

Grüne Chemie mit Kohlehydraten wird effizienter

Als biobasierte Alternative zu PET hat sich Polyethylenfuranoat (PEF) in letzter Zeit immer mehr angeboten – am Thünen Institut haben Wissenschaftler ein neues Verfahren zur Erzeugung der Basischemikalie HMF entwickelt.

Biökonomie Das Thünen-Institut hat ein besonders effizientes Verfahren zur Herstellung der biobasierten Basischemikalie HMF aus Zucker entwickelt. HMF ist unter anderem Ausgangsbasis für die biobasierte PET-Alternative PEF. Eine Schlüsselrolle spielt dabei das Lösemittel HFIP, das sich auch für weitere Synthesen biobasierter Chemikalien eignet.

Auf dem Weg in die Nachhaltigkeit

Die Bundesregierung hat den Wandel zur Bioökonomie beschlossen. Die Wirtschaft soll zunehmend auf nachwachsenden und erneuerbaren Ressourcen beruhen. Auch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) leistet seinen Beitrag zur Rohstoffwende, es unterstützt im „Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe“ unter anderem Projekte der „Grünen Chemie“. In einem dieser Vorhaben wurde am Thünen-Institut in Braunschweig ein neues Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Kohlenhydraten entwickelt. Dr. Ulf Prüße und seinem Team vom Institut für

ester PET. FDCA kann die petrochemisch hergestellte Terephthalsäure im PET ersetzen. Der so entstehende neue Kunststoff Polyethylenfuranoat (PEF) könnte vollständig biobasiert sein, da das zweite für die PET-Herstellung nötige Monomer, das Ethylenglycol, bereits biobasiert auf dem Markt verfügbar ist. Es wird aus Bioethanol hergestellt.

PEF kann auch mit besseren Materialeigenschaften punkten. So ist es bis zu zehnmal weniger durchlässig für Sauerstoff und Kohlendioxid als PET – kohlenstoffhaltige Getränke in PEF-Flaschen wären also länger haltbar. Berichtet wird auch von einer besseren mechanischen Festigkeit, dies könnte den Materialaufwand bei Verpackungen reduzieren. Ein weiterer Vorteil ist, dass PEF auf den bestehenden PET-Anlagen bei niedrigerer Temperatur verarbeitet werden kann, da es einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als PET hat.

Als Rohstoff für die HMF-Herstellung eignet sich nach aktuellem Stand Fructose am besten, die typischerweise durch Isomerisierung aus Glucose gewonnen wird, die man wiederum aus Stärke



Dr. Ulf Prüße im Labor am Thünen-Institut. Foto: Thünen-Institut

Venture zwischen Avantium und BASF, sicher nicht existieren“, meint der Chemiker. Nicht zuletzt

Diese Vorteile haben das TI zu einer internationalen Patentanmeldung bewegt.

Nächster Schritt Bilanzierung

Noch ist HFIP ein Nischenprodukt und entsprechend teuer. Es dient vor allem als Speziallösemittel für Polymere und Laufmittelzusatz für chromatografische, analytische Anwendungen. Prüße schätzt, dass HFIP ab einem Preis von 3 bis 5 USD/kg für die HMF-Herstellung attraktiv wird. Ausschlaggebender als der Preis ist jedoch die Frage, wie oft es sich im Prozess recyceln lässt. Im Labor am TI gab es dabei keine Probleme, für eine sichere Bilanzierung ist jedoch ein größerer Maßstab erforderlich. Diesen Schritt strebt das TI als Nächstes an. Das Institut sucht dazu aktuellen Industriepartnern, der die HMF- und gegebenenfalls auch die Furfuralsynthese (siehe Kasten) mittels HFIP in den Pilot- und optional in den Demonstrationsmaßstab skaliert. „Dabei sind wir für alle Konstellationen offen – vom Unternehmen der chemischen Industrie, gerne auch mit Feinchemikaliensparte, über den Anlagenbau bis hin zu kleineren Firmen. Wir bringen unser umfassendes Know-how des Verfahrens und natürlich die Schutzrechte ein“, erklärt Prüße.

Raffinerien zur Produktion

Als Schlüsselemente der Bioökonomie gelten Bioraffinerien, sie wandeln Biomasse in ein breites Spektrum an Zwischen- und Endprodukten um und integrieren dazu verschiedene Verfahren. Wären die am TI entwickelten Synthesen in eine Bioraffinerie integrierbar? Prüße hält dies grundsätzlich für möglich und entwirft

das folgende Szenario: Für die Substanzen HMF und Furfural käme im ersten Schritt eine Bioraffinerie auf Getreidebasis infrage. Die Getreidestärke würden nach Isomerisierung zu Fructose zur HMF-Herstellung dienen, die Hemicellulosen der Spelzen zur Furfural-Produktion. Der Output könnte zunächst bei einigen 1.000 bis 10.000 t/jato liegen. Für ein Upscaling müsste man perspektivisch Non-Food-Rohstoffe in Betracht ziehen. Die Nutzung solcher Rohstoffe wie Holz oder Stroh führt beim derzeitigen Stand der Technik aber noch zu deutlich höheren Verfahrenskosten.

Für eine Bioökonomie im breiten Maßstab ist also noch Entwicklungsarbeit nötig. Im Institut für Agrartechnologie am TI verfolgt man das Thema Grüne Chemie auf jeden Fall intensiv weiter. Aktuell laufen unter anderem Arbeiten zur Herstellung von Itacon-, Bernstein-, Milch- und Fumarsäure durch fermentative Verfahren, zur Herstellung von Butanol und Glycolsäure durch chemisch-katalytische Verfahren und zur Produktion von Polymeren, biobasierten Hotmelts und Bindern für die

Batterieproduktion. Auch das Thema HMF/FDCA/PEF bleibt auf der Agenda, momentan konzentrieren sich die Forscher hier vor allem auf die Aufarbeitung. Ulf Prüße liegt dabei nicht nur die Forschung am Herzen, die neuen Verfahren sollen auch in die Praxis gelangen. „Wir sind generell an Kooperationen mit Partnern aus Wissenschaft und Industrie interessiert“, betont der Chemiker deshalb. Schließlich darf die Bioökonomie kein rein akademisches Konzept bleiben, sie soll auch in der Wirtschaft Fuß fassen.

Das Projekt „Herstellung der Basischemikalie 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Zuckern als Ausgangsstoff für biobasierte Mehrweggetränkeflaschen und Weichmacher“ wurde vom BMEL über den Projektträger Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNRR) gefördert, der Abschlussbericht steht auf fnr.de unter dem Förderkennzeichen 22003813 zur Verfügung. Dr. Ulf Prüße/Thünen-Institut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei (TLR) & Nicole Paul/Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNRR) e.V.

www.fnr.de
www.thuenen.de



Weizen kann eine Basis für die benötigte Stärke sein. Foto: FNR / Pohlen

Agrartechnologie gelang es, die Effizienz des bisherigen Synthesewegs deutlich zu erhöhen.

Vielfältige Anwendungsmöglichkeiten

Kohlenhydrate wie Stärke und Cellulose sind die auf der Erde am häufigsten vorkommenden biobasierten Verbindungen. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) wiederum ist eine biobasierte Basischemikalie, die aufgrund ihrer vielen Funktionalitäten eine breite Folgechemie eröffnet, bislang aber noch nicht wirtschaftlich herstellbar ist. HMF-Folgeprodukte eignen sich als Monomere für Kunststoffe, als Basis für Weichmacher oder als Kraftstoffzusatz. Ein HMF-Produkt von besonderer Bedeutung ist die Furanedicarbonsäure (FDCA), denn auf ihrer Basis ließe sich ein biobasiertes Produkt für einen Massenmarkt herstellen: Ein Ersatz für den Poly-

herstellt. Alternativ ist auch Saccharose zur Fructoseherstellung nutzbar. Grundsätzlich attraktiv, aber derzeit noch zu teuer sind Verfahren zur Celluloseverzuckerung oder die direkte Verwendung von Cellulose ohne vorhergehende Verzuckerung.

Mittelfristig gute Aussichten

Niedrige Ölpreise, wie sie in den letzten Jahren mit phasenweise deutlich unter 50 USD/bl. vorherrschten, erschweren eine preisliche Konkurrenz für HMF wie generell für biobasierte Chemieprodukte. Dennoch sieht Projektleiter Ulf Prüße gute Aussichten für die HMF-Vermarktung. Dafür sprechen die verbesserten Eigenschaften des Endprodukts PEF und die Tatsache, dass der Ölpreis nicht dauerhaft niedrig bleiben wird. „Ohne diese Aussichten würde Synvina, das Joint

dürfte aber auch das am TI entwickelte, deutlich effizientere Herstellungsverfahren für HMF dessen künftige Marktchancen erhöhen. Herzstück des neuen Verfahrens ist die Chemikalie Hexafluorisopropanol (HFIP), die sich zu einem wichtigen Werkzeug der Bioökonomie entwickeln könnte (siehe Kasten). HFIP erlaubt eine 10- bis 100-fach bessere Extraktion von HMF als andere bislang beschriebene Extraktionsmittel. Mit Mineralsäuren als Katalysator erzielten die Forscher sehr hohe HMF-Ausbeuten von, je nach Reaktionsbedingungen, über 70 bis zu 90 %. Der andere Vorteil von HFIP ist dessen niedriger Siedepunkt von knapp 60 °C, der eine einfache und schonende HMF-Isolierung und Wiedergewinnung des Extraktionsmittels ermöglicht. Alternativ kann man aber auch Wasser-HFIP-Gemische als Lösemittel und saure Ionenaustauscher als Katalysator einsetzen.

Biomasse in der chemischen Industrie

Synthese 2016 waren in der chemischen Industrie 13 % von insgesamt 20,6 Mio. t Rohstoffen biobasiert (ohne Holz). Ein Drittel der Rohstoffe stammt aus der deutschen Landwirtschaft. Bei den biogenen Chemierohstoffen dominieren mit 43 % die Fette und Öle, gefolgt von Chemiezellstoff (14 %), Stärke (11 %), Zucker (6 %) und Proteinen (4 %). Hinter den „Sonstigen“ verbergen sich vor allem Naturkautschuk, Glycerin sowie Wachse und Harze.

Mit Hexafluorisopropanol (HFIP) lässt sich auch Xylose zu Furfural, 3-Hydroxypropionaldehyd zu Acrolein, 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran und 2,3-Butandiol zu Methyltetrahydrofuran synthetisieren – und dies ist nur eine kleine Auswahl möglicher Reaktionen. Genauer untersucht hat das Thünen-Institut bislang erst – neben der HMF-Gewinnung aus Fructose – die Umsetzung von Xylose zu Furfural mittels HFIP. Hier erzielten die Forscher mit Ausbeuten von bis zu 99 % sogar noch deutlich bessere Ergebnisse als bei der HMF-Herstellung.