



# Nachwachsende Rohstoffe

**S. Warwel**

- ehemals -

**Institut für Lipidforschung,**

**Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung,**

**Münster**

# Rohstoffe im historischen Wandel

um 1800:

**Holz**

Energie:

Brennmaterial

Werkstoff:

Haus- und Schiffsbau, allgem. Werkstoff

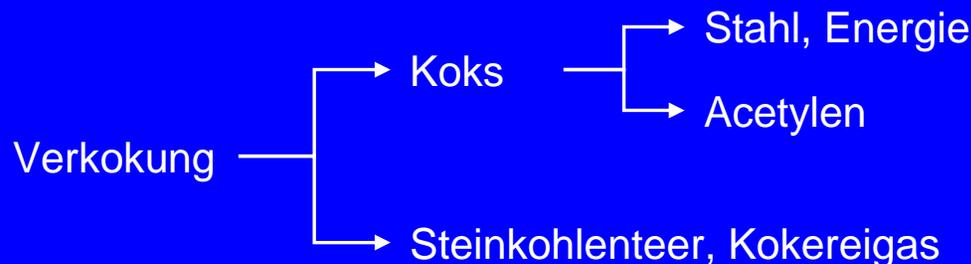
Chemie / Technik:

Holzkohle (→ Reduktion von Fe-Erzen)

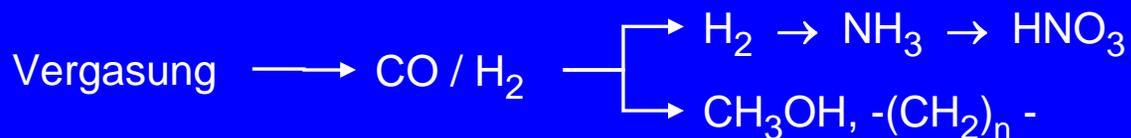
Pottasche ( $K_2CO_3$  → Glas, Seife)

1850-1950:

**Kohle**



Vergasung



Hydrierung



ab 1950:

**Erdöl**

Energie:

leichtes Heizöl (private Haushalte)

schweres Heizöl (Industrie)

Kraftstoff:

Benzin, Diesel, Kerosin

Chemie (7 %):

Leichtbenzin ("Naphta")

# Biomasse und fossile Rohstoffe

## Biomasse

Jährlich nachwachsend durch Photosynthese: 170 Mrd t  
(75 % Kohlenhydrate, 20 % Lignin, 5 % Fette, Proteine, etc.)

Jährliche Nutzung: 6 Mrd t (3,5 %)  
(Holz, Getreide, Sonstiges: je 2 Mrd t)

Fossile Rohstoffe Jährlicher Verbrauch (insgesamt) 7,3 Mrd t

	<u>jährlicher Verbrauch</u>	<u>bekannte Vorräte</u>
Erdöl	3,2 Mrd t	135 Mrd t
Edrgas	1900 Mrd m <sup>3</sup>	140.000 Mrd m <sup>3</sup>
Kohle	3,4 Mrd t	850 Mrd t

(1 t Öl = 1,1 t Gas = 1,5 t Kohle = 2-2,5 t trockene Biomasse)

Quelle: M. Eggersdorfer (BASF), 1993

# Motivation für den Einsatz nachwachsender Rohstoffe

- Alternativen zu Erdöl, Ressourcen-Schonung
- Abbau von Agrarüberschüssen in der EU
- Verbesserung der Einkommen in der Landwirtschaft und Sicherung von Arbeitsplätzen, Anbaumöglichkeiten auf stillgelegten Flächen
- Umweltschutz: CO<sub>2</sub>-Neutralität, umweltfreundliche Produkte (z.B. biologische Abbaubarkeit)
- Erweiterung der Rohstoffbasis der chemischen Industrie, Innovationspotential für neue Produkte und Prozesse
- Der Einsatz ist besonders attraktiv, wenn die Syntheseleistung der Natur genutzt wird

# Naturprodukte für Non-Food-Anwendungen

Holz

Kork

Naturfasern

Kautschuk

Wachse

Harze

Farbstoffe

Duftstoffe

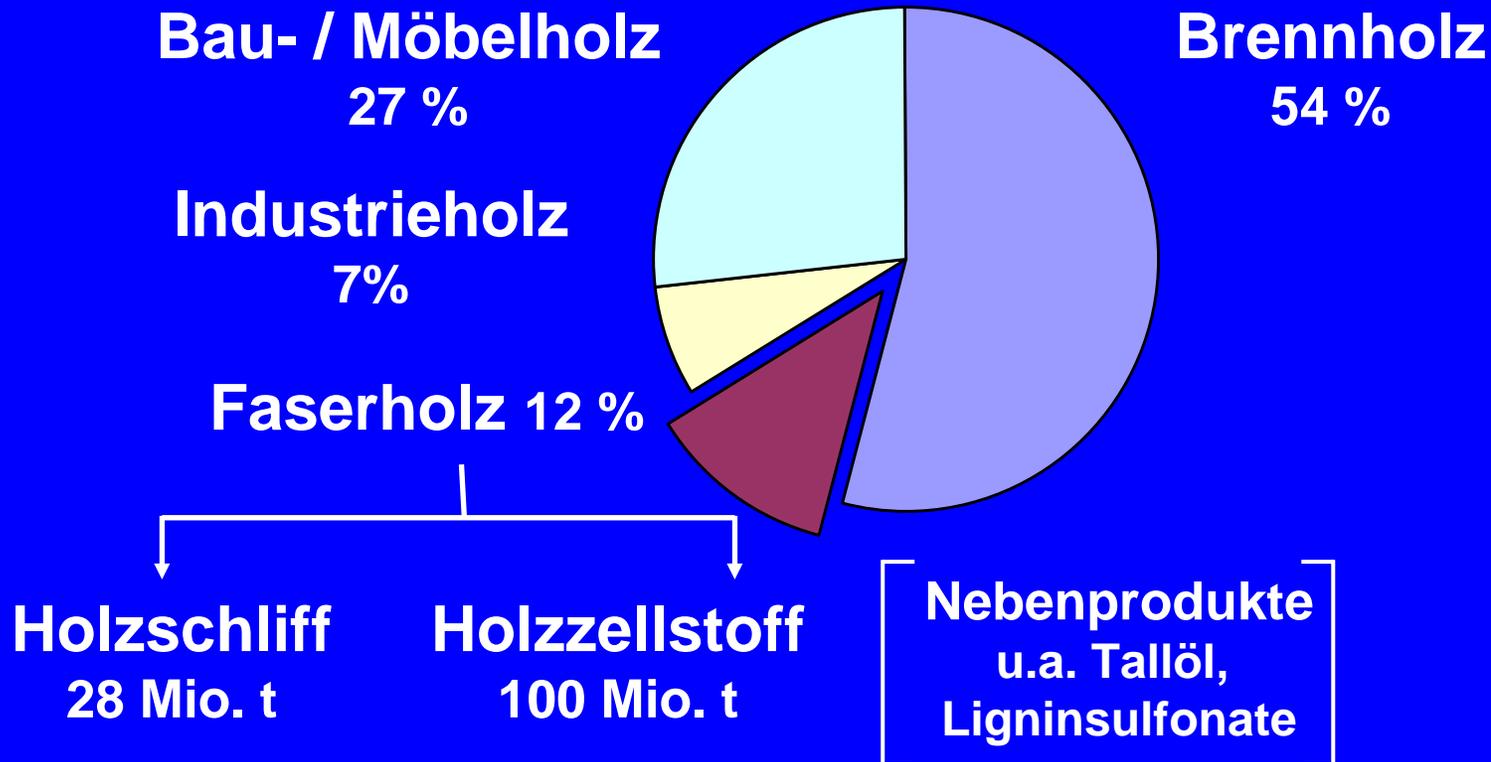
Heilmittel

sonst. Pflanzensekrete und -extrakte

# Holz

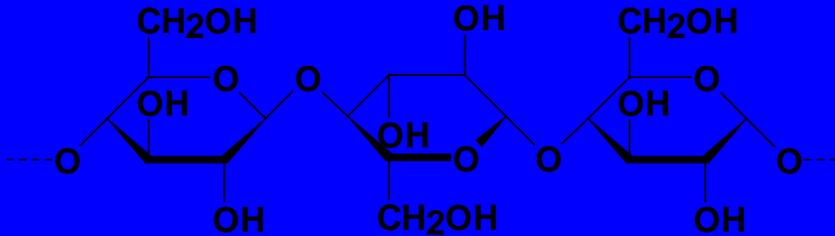
Weltproduktion 1983 (12 Mrd t)

Holzeinschlag (2 Mrd t / a)



# Holz

## 40 – 50 % Cellulose

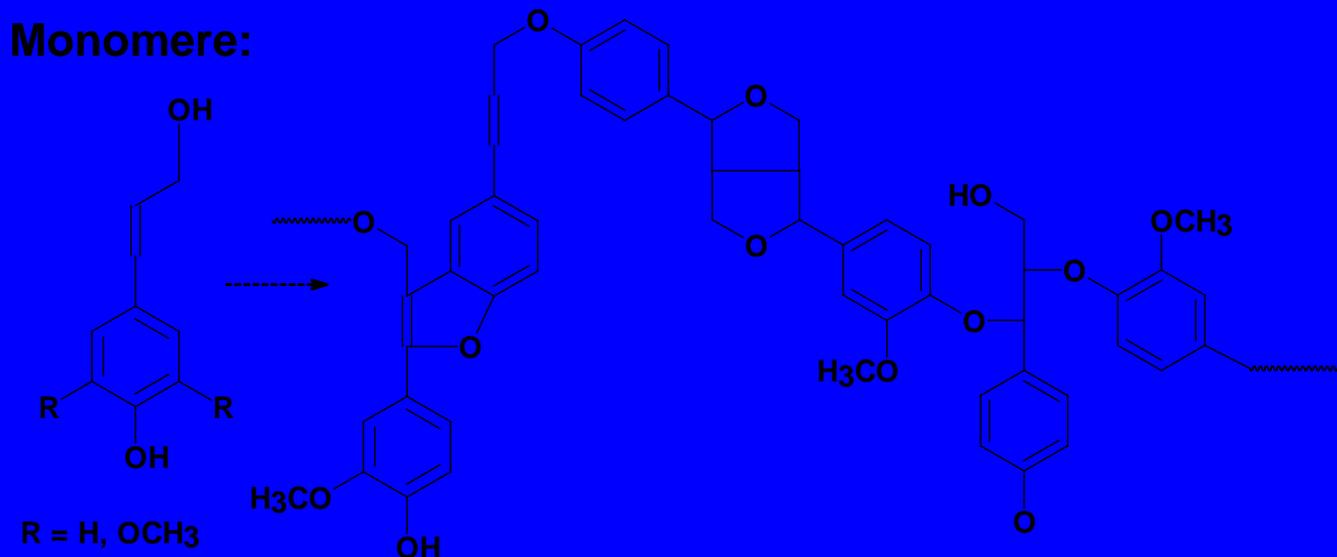


## 20 - 30 % Hemicellulose

Polysaccharide uneinheitlicher Zusammensetzung (Hexosen, Pentosen u.a.)

## 20 – 30 % Lignin

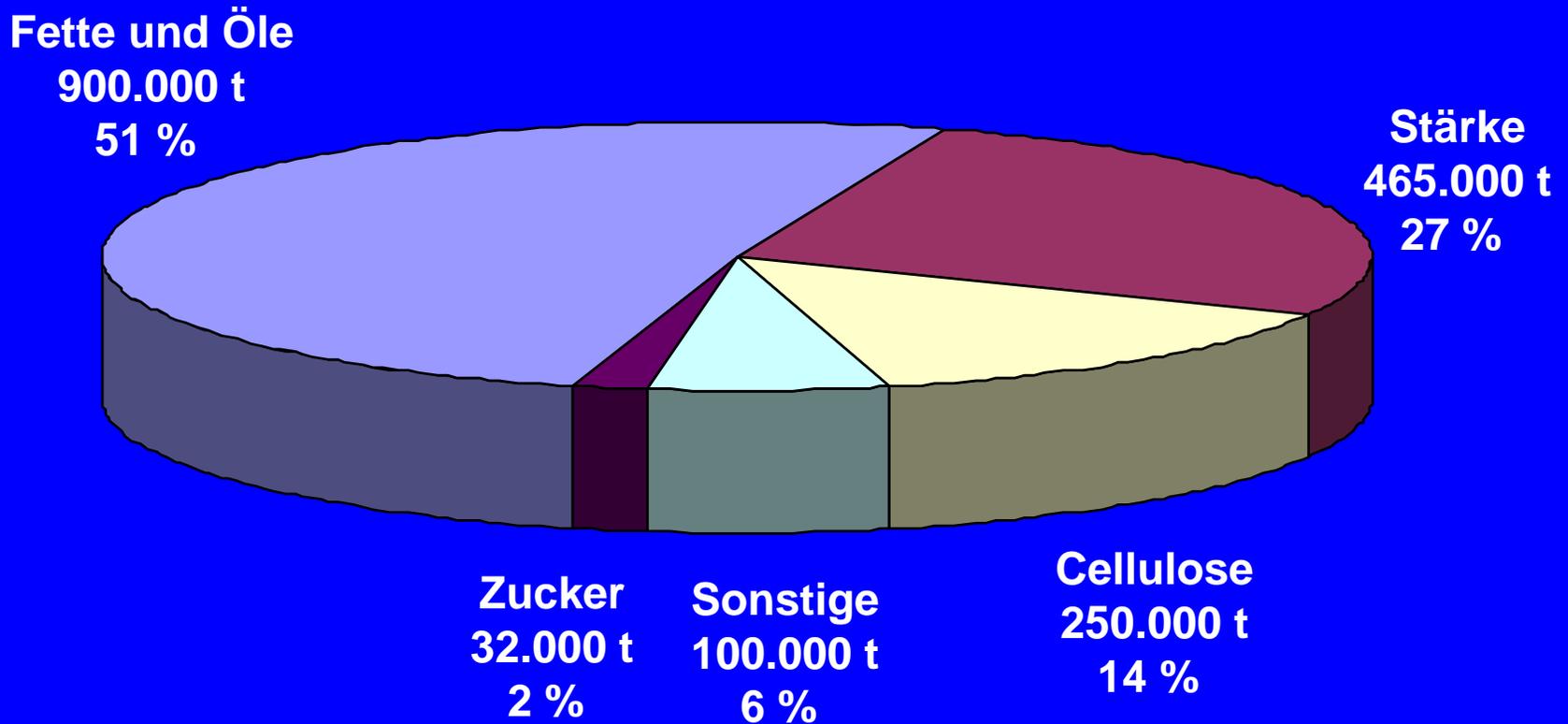
dreidimensional vernetztes Polymer aus Cumar-, Coniferyl- und Sinapinalkohol



# Nachwachsende Rohstoffe

- Kohlenhydrate
- Fette und Öle
- Proteine
- Polymere (Lignin)

# Nachwachsende Rohstoffe in der deutschen Chemischen Industrie 1991



# Kohlenhydrate

## Monosaccharide

Glucose

Fructose

Galactose

Mannose

u. andere

## Disaccharide

Saccharose

Lactose

Maltose

## Oligosaccharide

Inulin

Cyclodextrin

## Polysaccharide

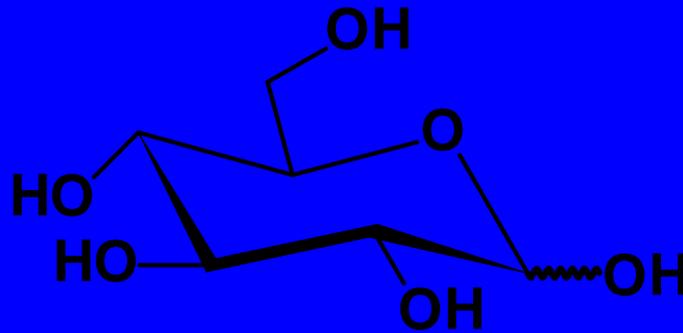
Stärke

Chitin

Cellulose

# Monosaccharide

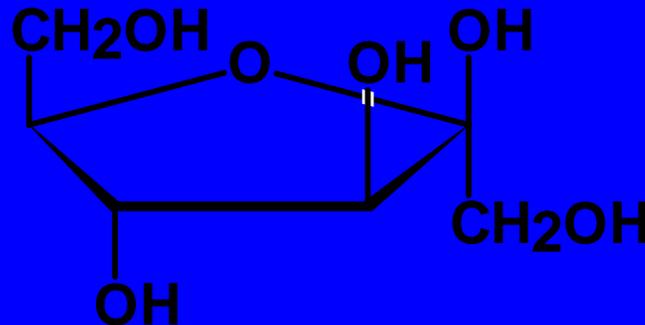
**D-Glucose**



Herkunft

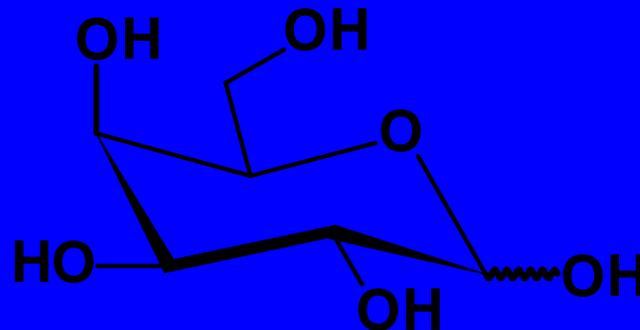
**Stärke, Zucker**

**Fructose**



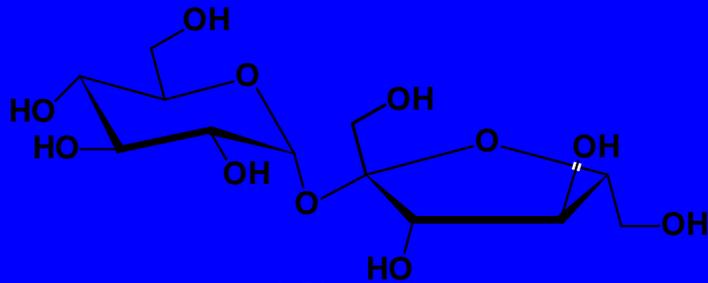
**Inulin, Zucker,  
Glucose**

**Galactose**



**Milch (Lactose)**

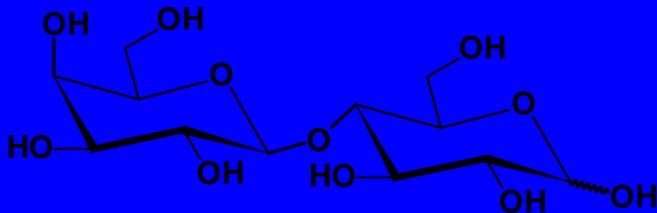
# Disaccharide



**Saccharose (Glucose-Fructose)**

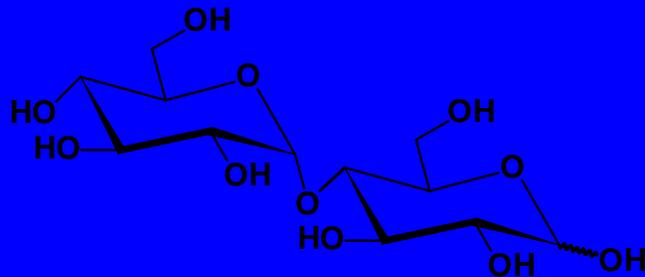
Herkunft

**Rohr- u. Rübenzucker**



**Lactose (Glucose-Galactose)**

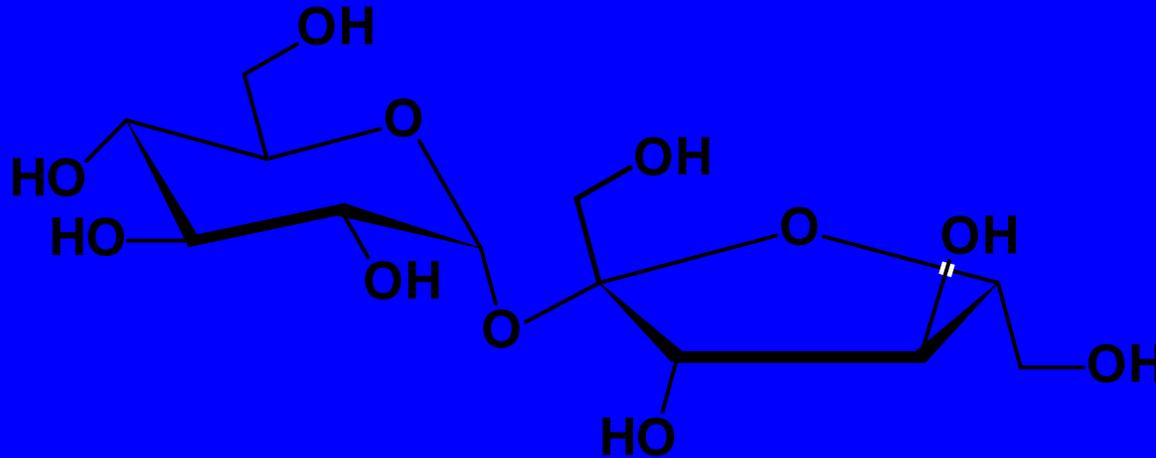
**Milch / Molke**



**Maltose (Glucose-Glucose)**

**Malz, Stärke**

# Zucker



**Saccharose**

**70 % aus Zuckerrohr, 30 % aus Zuckerrüben**

## Produktion (1993)

**Welt: 114 Mio t**

**EU: 16,1 Mio t**

**BRD: 4,3 Mio t**

## Techn. Verwendung

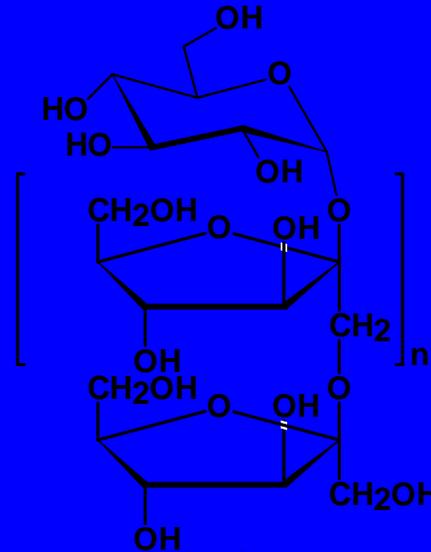
**Ethanol (Brasilien)**

**C-Quelle für Biotechnologie**

**Polyurethane**

# Oligosaccharide

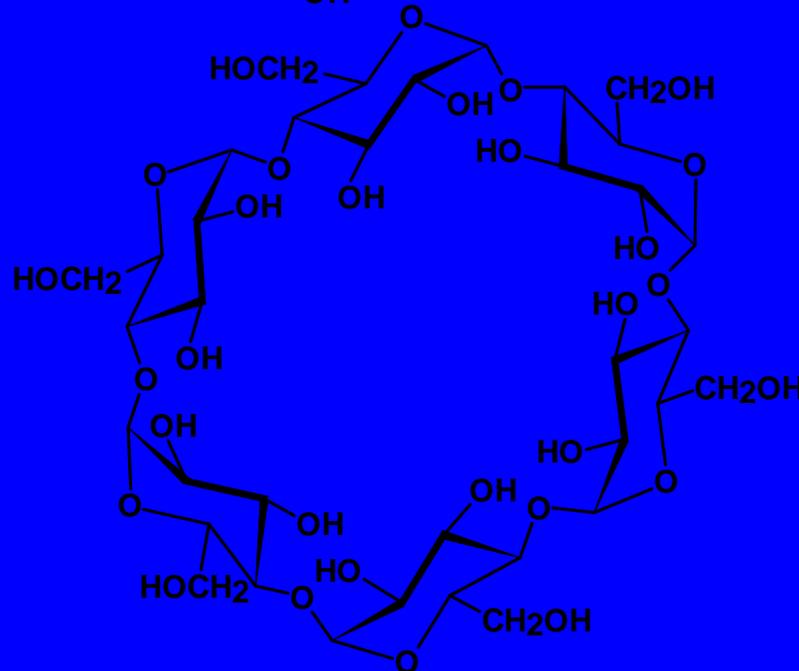
**Inulin**  
**(30 Fructose)**



**Herkunft**

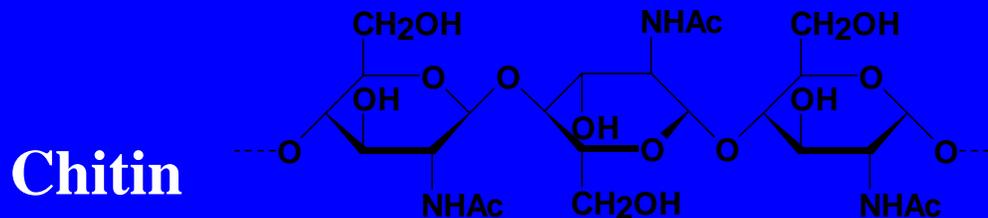
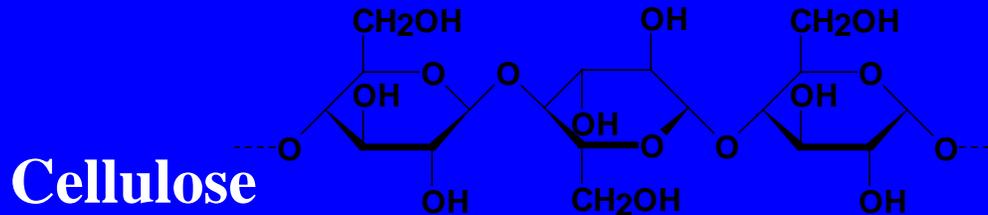
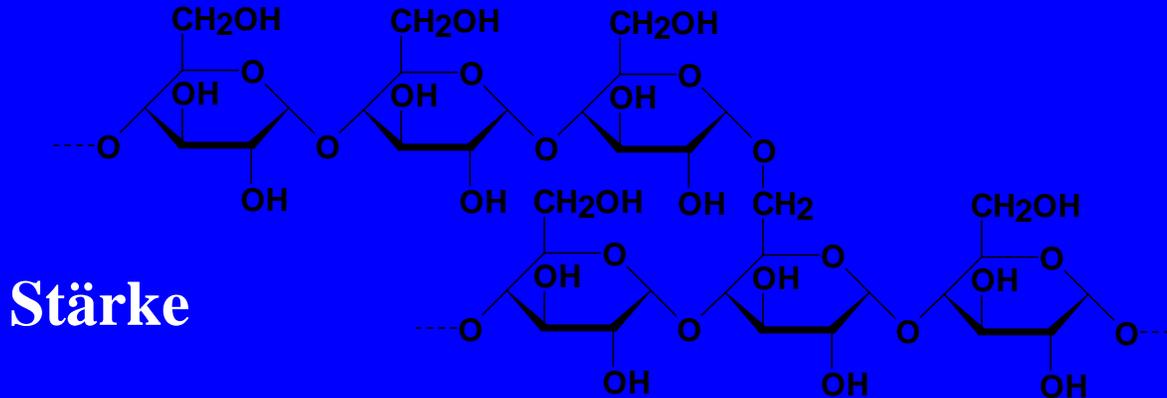
**Artischocke,**  
**Topinambur**

**Cyclodextrin**  
**(Glucose;**  
**6,7,8-Ring)**



**Stärke**

# Polysaccharide



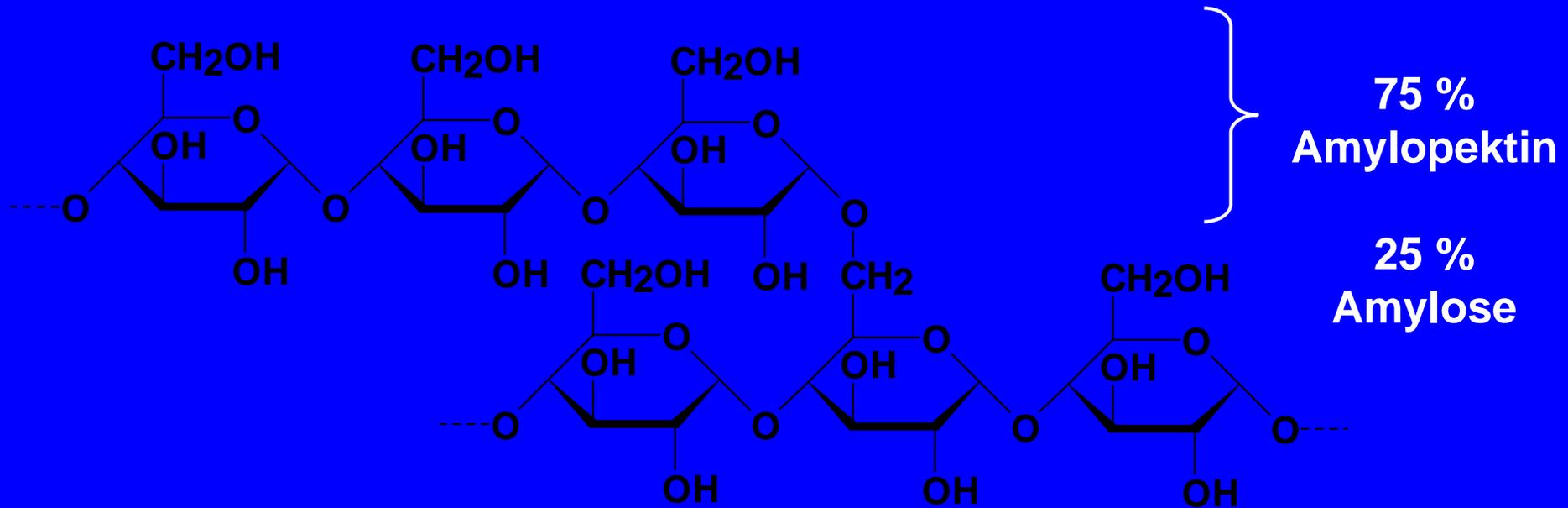
## Herkunft

**Mais, Kartoffeln,  
Weizen, Topioka,  
Reis**

**Holz (90%),  
Baumwolle**

**Krabben, Krill  
(Insekten, Pilze)**

# Stärke 1995



Produktion	Welt	EU	BRD
Mais	74%	52%	36%
Kartoffeln	7%	24%	36%
Weizen	8%	24%	28%
Menge [Mio. t]	37,0	6.6	1.4

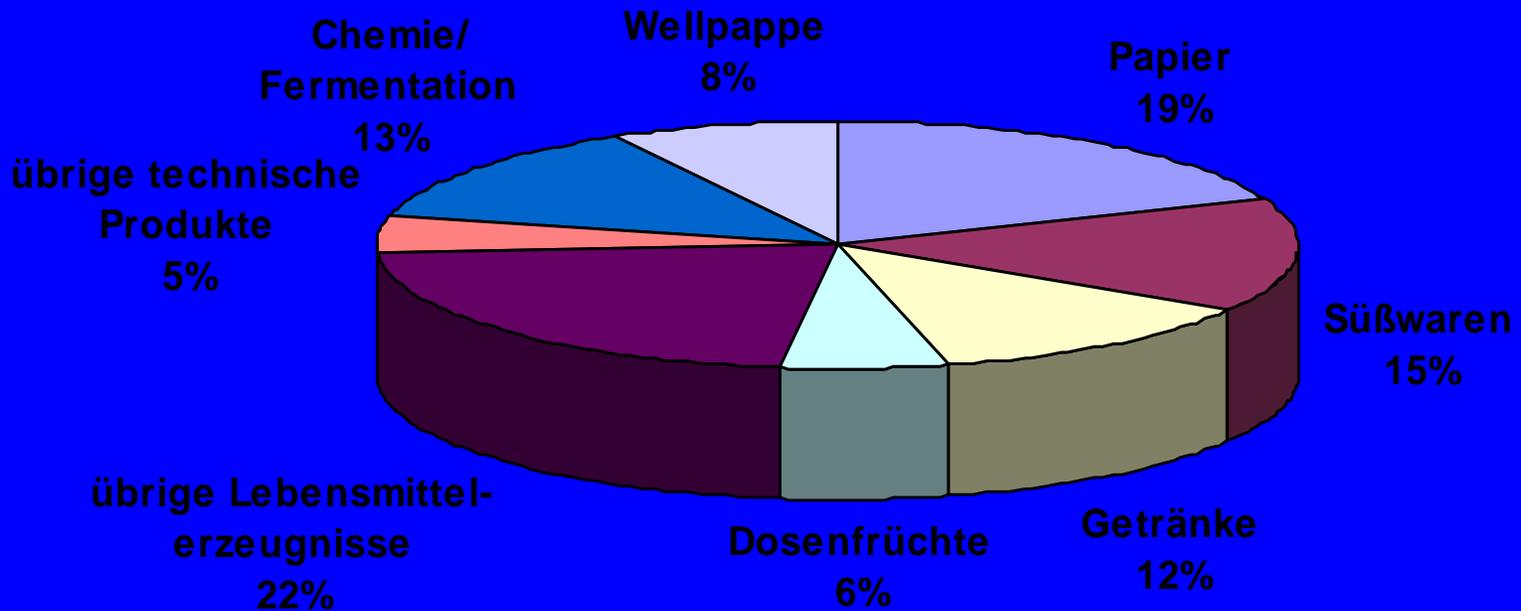
# Stärke-Verbrauch, EU, 1995

Gesamtverbrauch: 6 Mio. t

29 % native Stärke

16 % modifizierte Stärke

55 % Biotechnologieprodukte



55 % Nahrungsmittel; 45 % Technische Produkte

# Wichtige industrielle Einsatzmöglichkeiten von Stärke

## Industriezweig

Papier und Pappe

Baustoffe

Klebstoffe

Kunststoffe

Chemie

Kosmetik

Pharmazie

## Produkte

Pack-Papiere, Zeitungspapiere  
Graphische Papiere, Wellpappen  
laminierter Papiere

Gips-Karton-Platten  
Mineralfaser-Platten

Tapetenkleister  
Leime für Holzplatten

Verpackungen und Folien

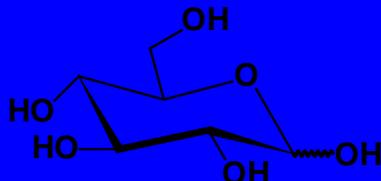
Wäsche-Seifen, Wasch-Pulver  
Wasch-Rohstoffe

Zahn-Pasten, Trockenshampoo  
Gesichtspuder

Tabletten, Antibiotika  
Vitamin C

# Stärke

[ $\alpha$ -Amylase]  
[Glucoamylase]



**Glucose**

(Glucose-Sirup; 95% Glucose)

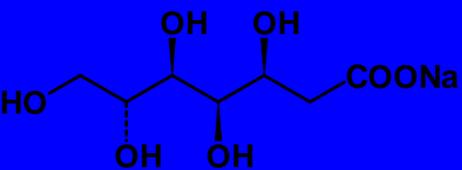
Fermentation

Fermentation

$\text{NH}_3 / \text{H}_2$ , [Kat.]

$\text{H}_2$ , [Kat.]

Isomerase



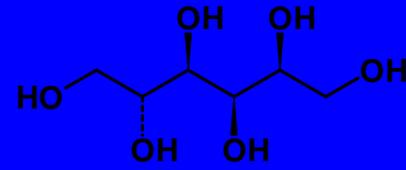
**Na-Gluconat**



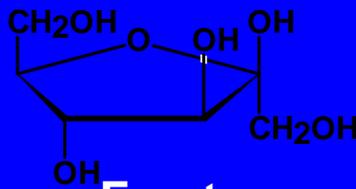
**Erytritol**



**Glucamin**

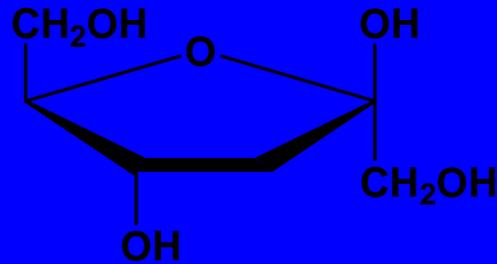


**Sorbitol**

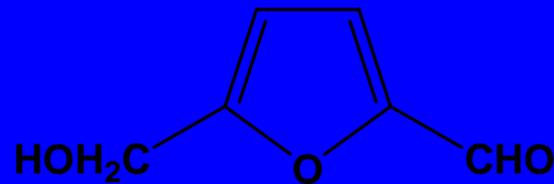


**Fructose**

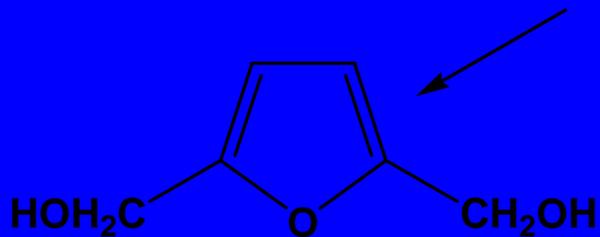
# Polyester- und Polyamid-Bausteine aus Fructose



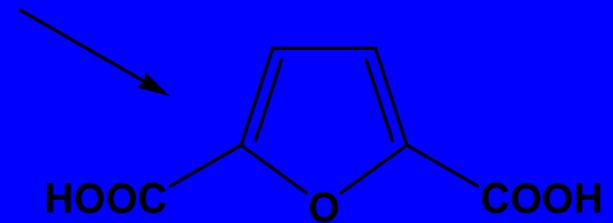
Fructose



Hydroxymethylfurfural  
(HMF)

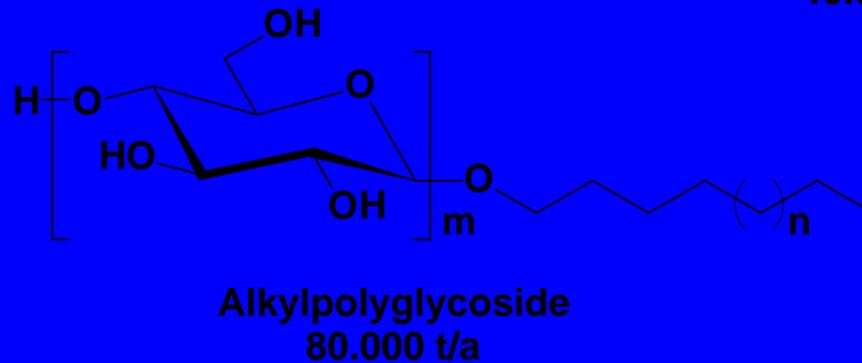
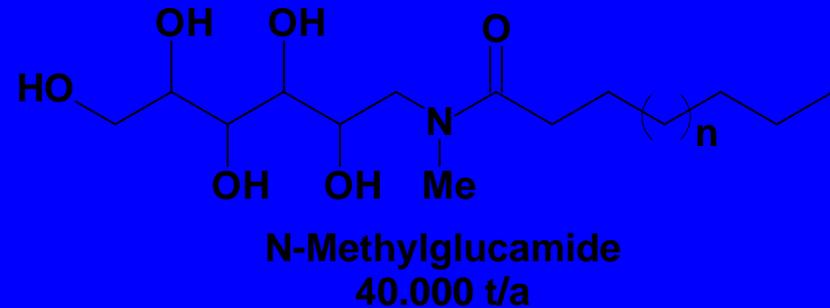
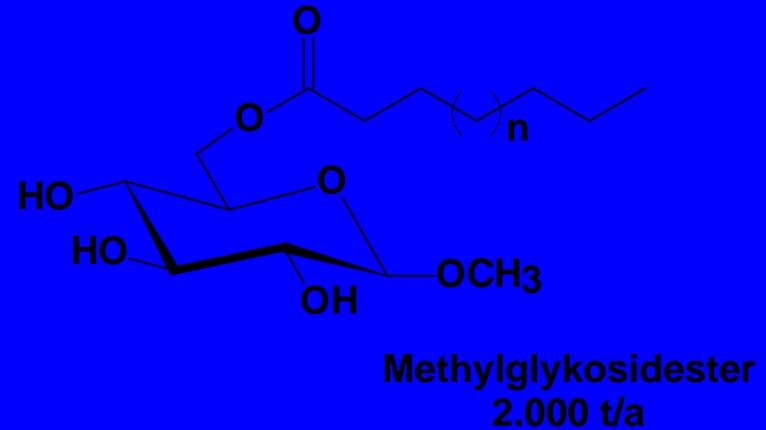
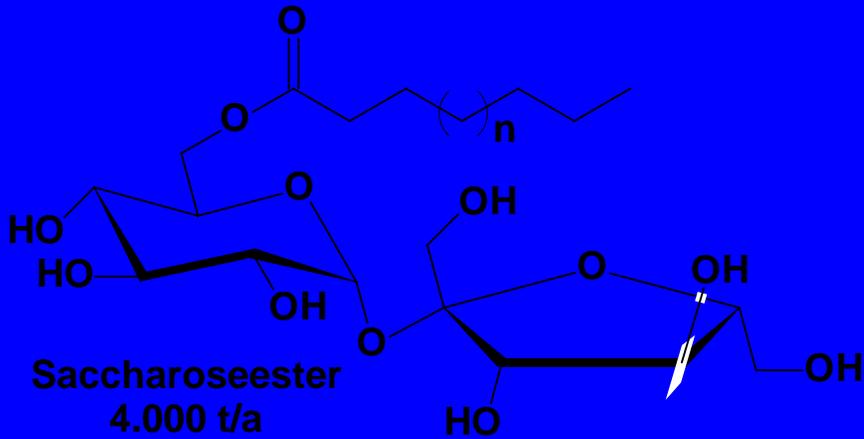


Di(Hydroxymethyl)-furan

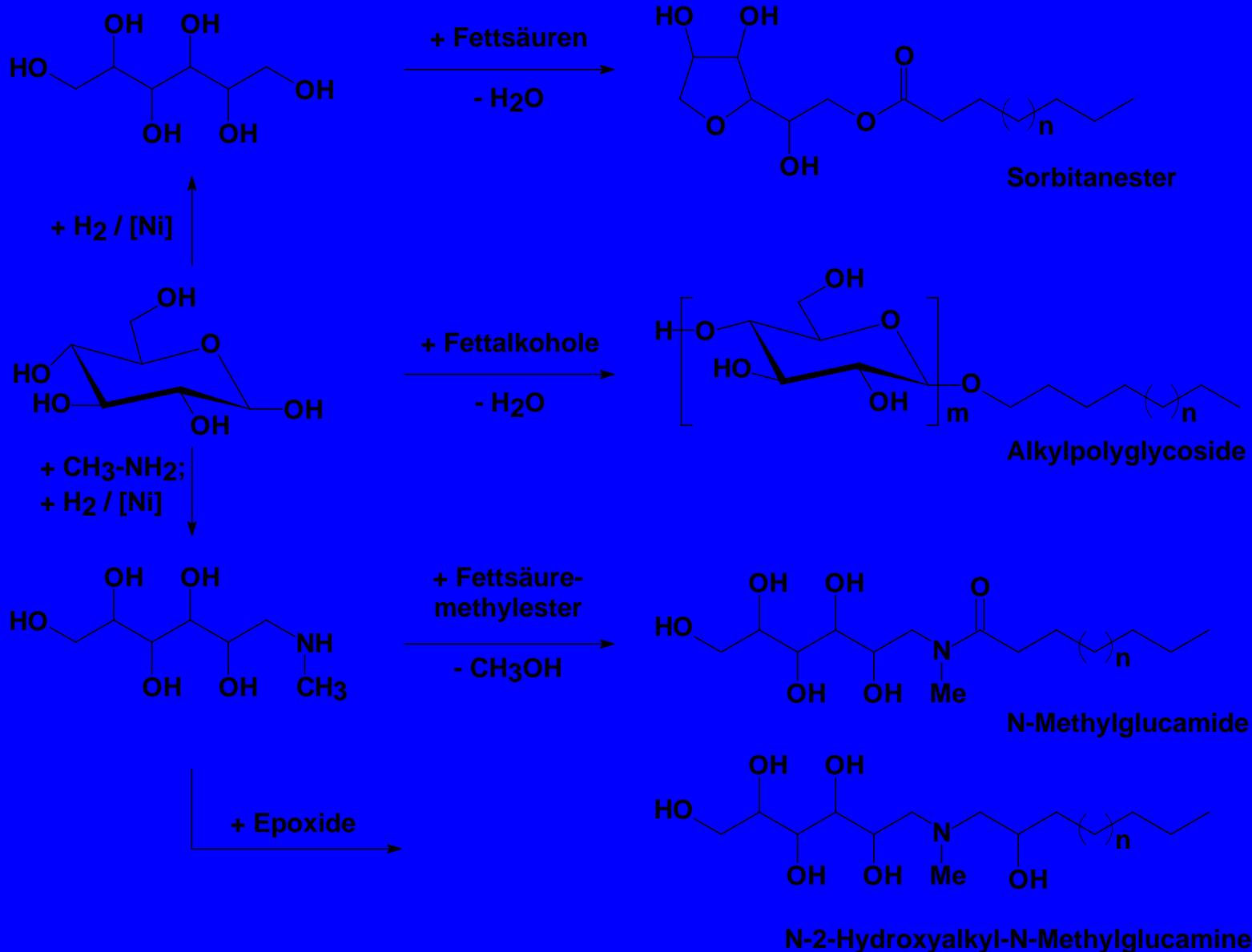


Furandicarbonsäure

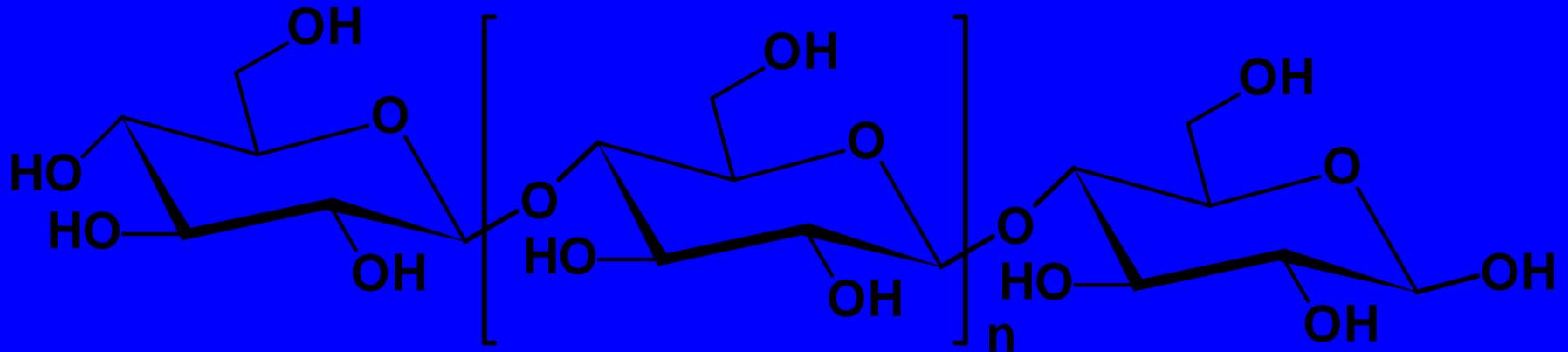
# Technische Kohlenhydrat - Tenside



# Kohlenhydrat - Tenside auf Basis von Glucose und fettchemischen Bausteinen



# Cellulose

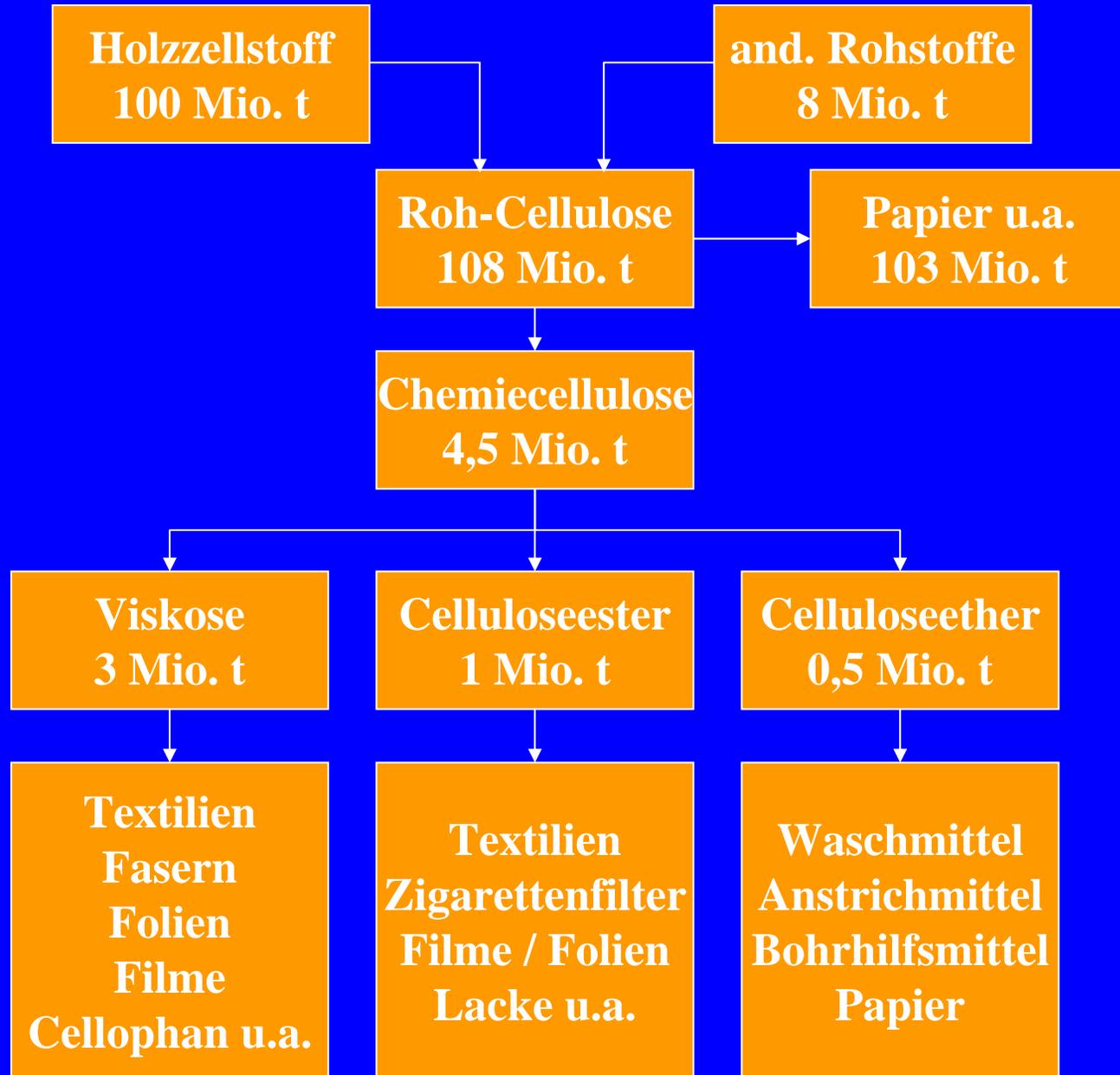


Rohstoffe: Holz (90 %), Baumwolle u.a.

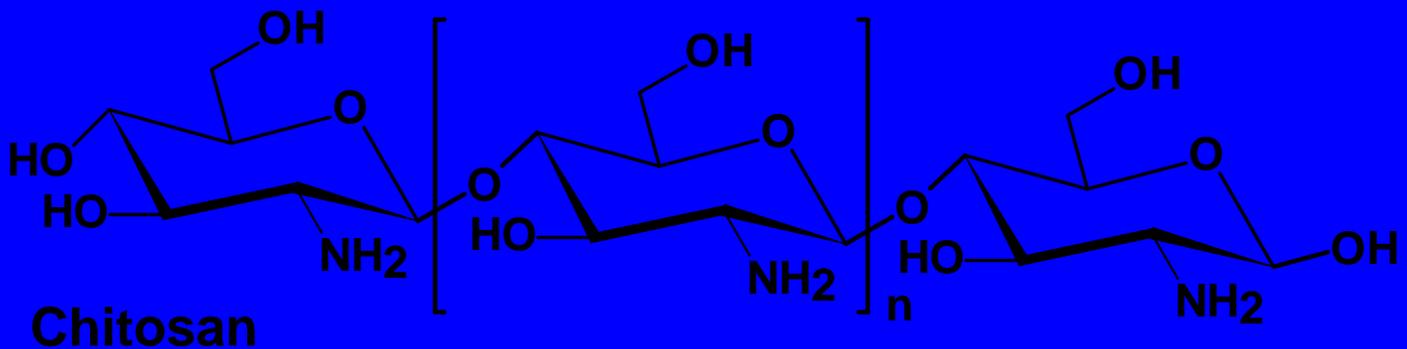
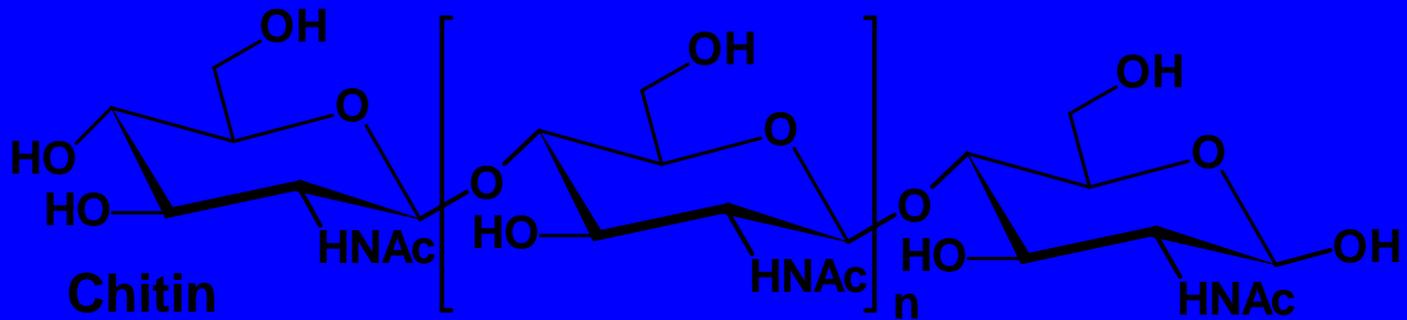
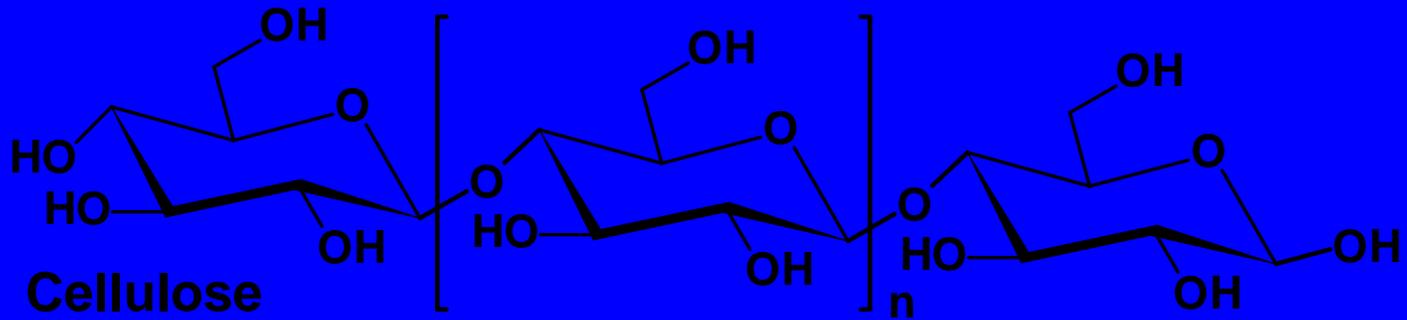
Produktion (Welt, 1983): 108 Mio t Zellstoff

Verwendung: 103 Mio t für Papier, 5 Mio t Chemiecellulose:  
Fasern, Vliese, Folien, techn. Additive

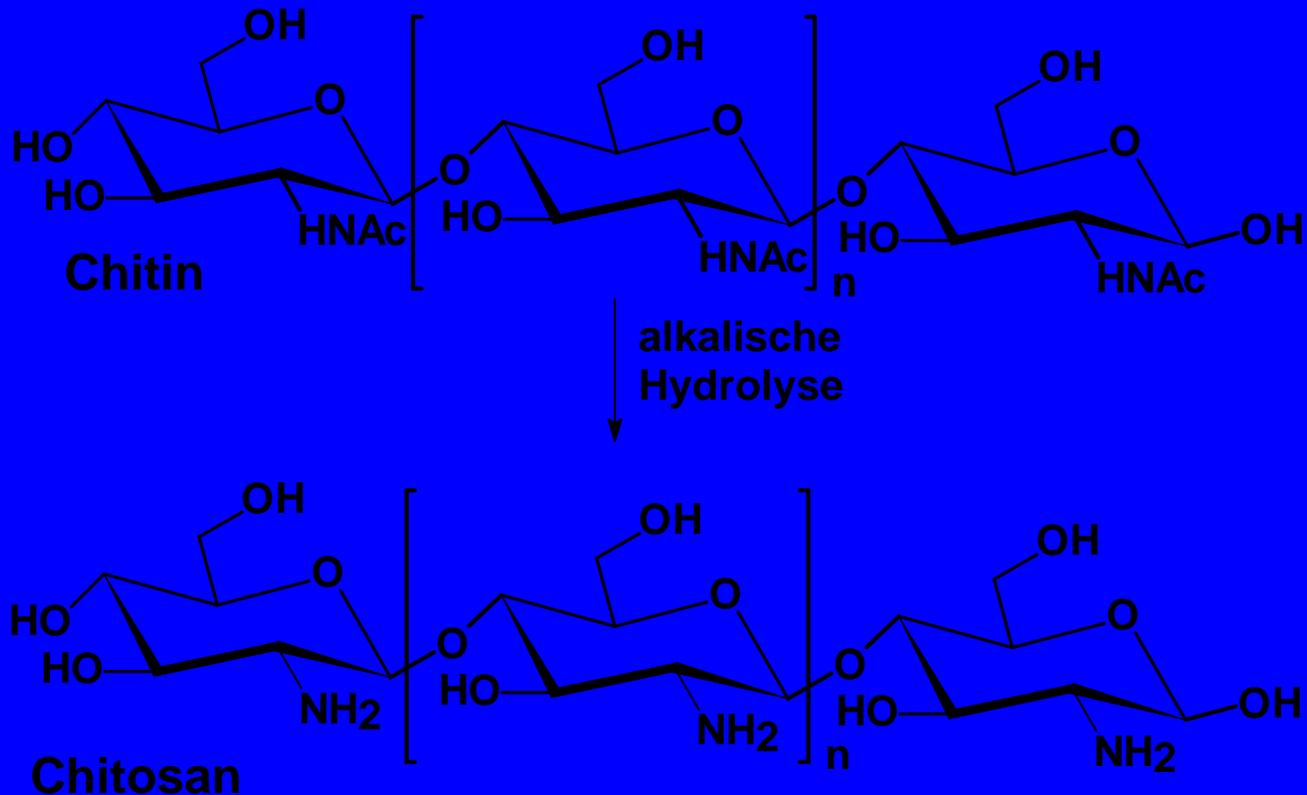
# Verwendung von Cellulose; 1983, weltweit



# Cellulose, Chitin und Chitosan



# Chitin und Chitosan



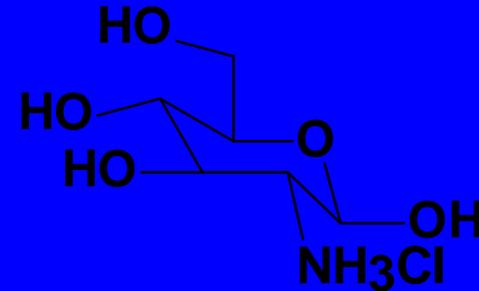
## Verwendung:

medizinisches Wundverbände, Dialysemembranen,  
Flockungsmittel für Schwermetalle aus Abwassern (Japan)  
Nahrungsmittel-Beschichtung (antibakteriell)

# 2-Glucamin, aus Chitin

Chitin  
(z.B. aus  
Krabbenschalen)

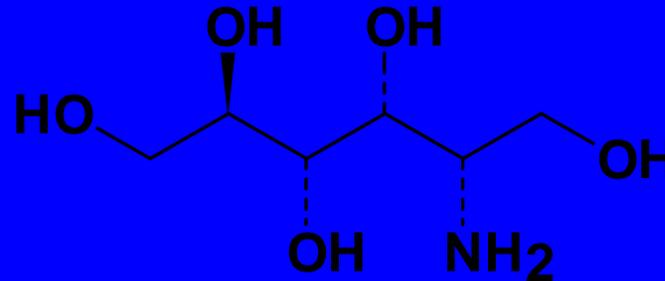
Hydrolyse



Glucosamin

1)  $H_2 / [Ni]$

2) Anionen-  
tauscher



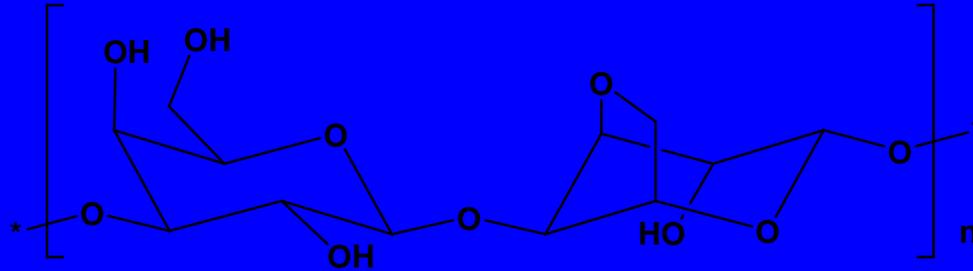
2-Glucamin

# Polysaccharide aus Algen

Aus Rotalgen:

## Agar

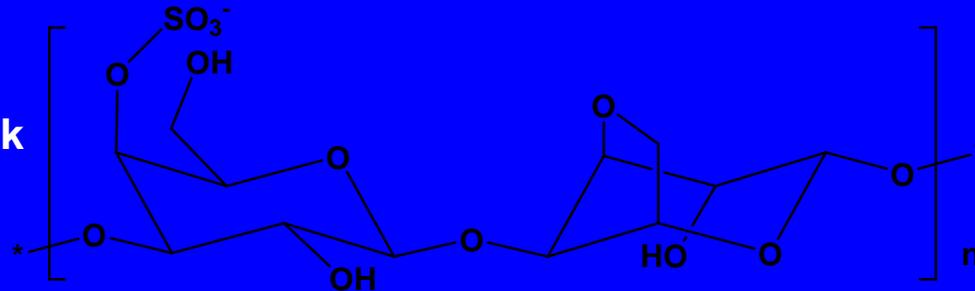
Geliermittel,  
Chromatographie



D-Galaktose /  
3,6-Anhydro-  
L-Galaktose

## Carrageenan

Kosmetik, Textildruck

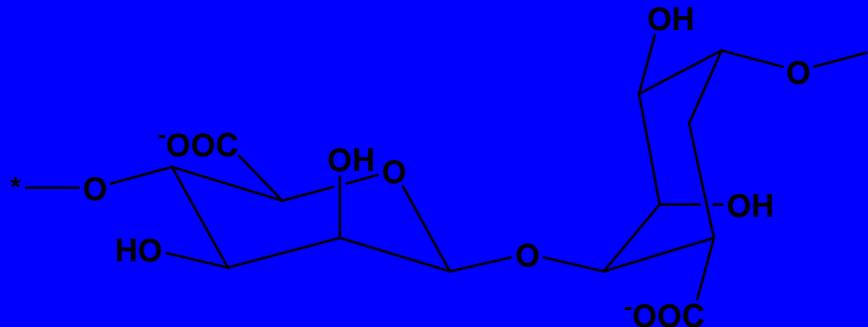


analog mit  
sulfatierter  
Galaktose

Aus Braunalgen:

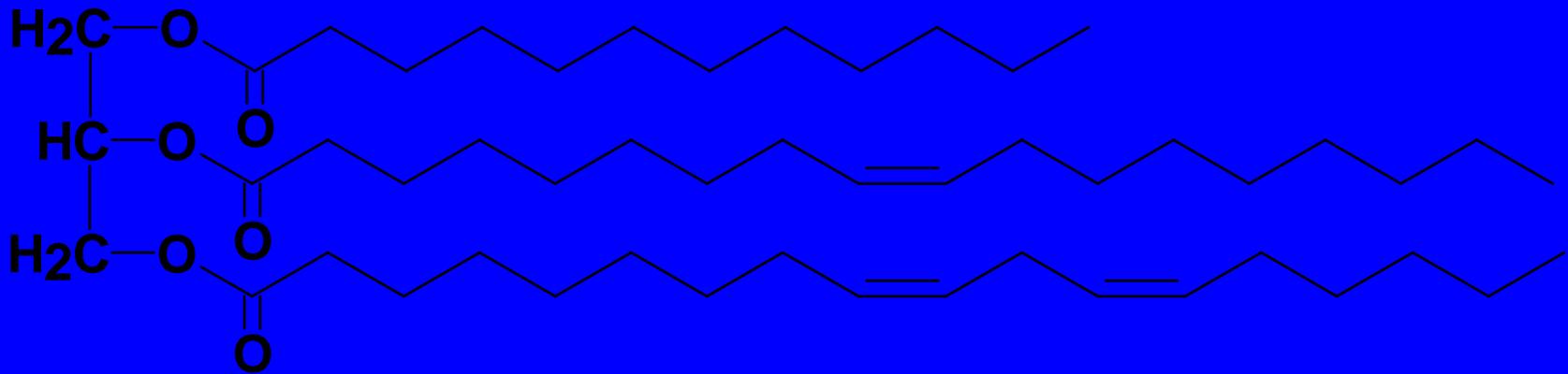
## Alginate

Wundauflagen  
Dentalmaterial



β-D-Mannuron-  
α-L-Guluronsäure

# Öle und Fette

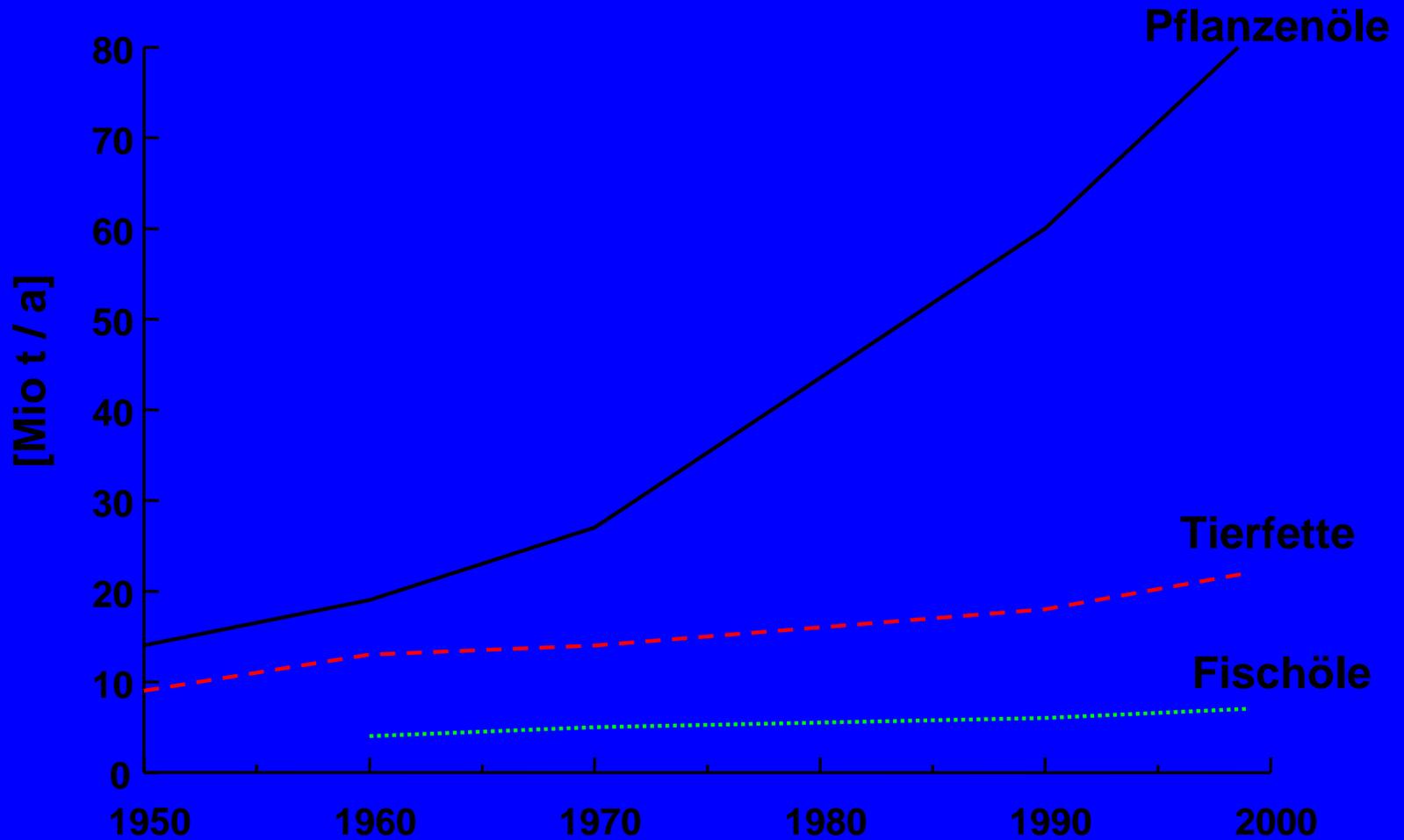


Herkunft: 80 % Pflanzenöle, 20 % Tierfette

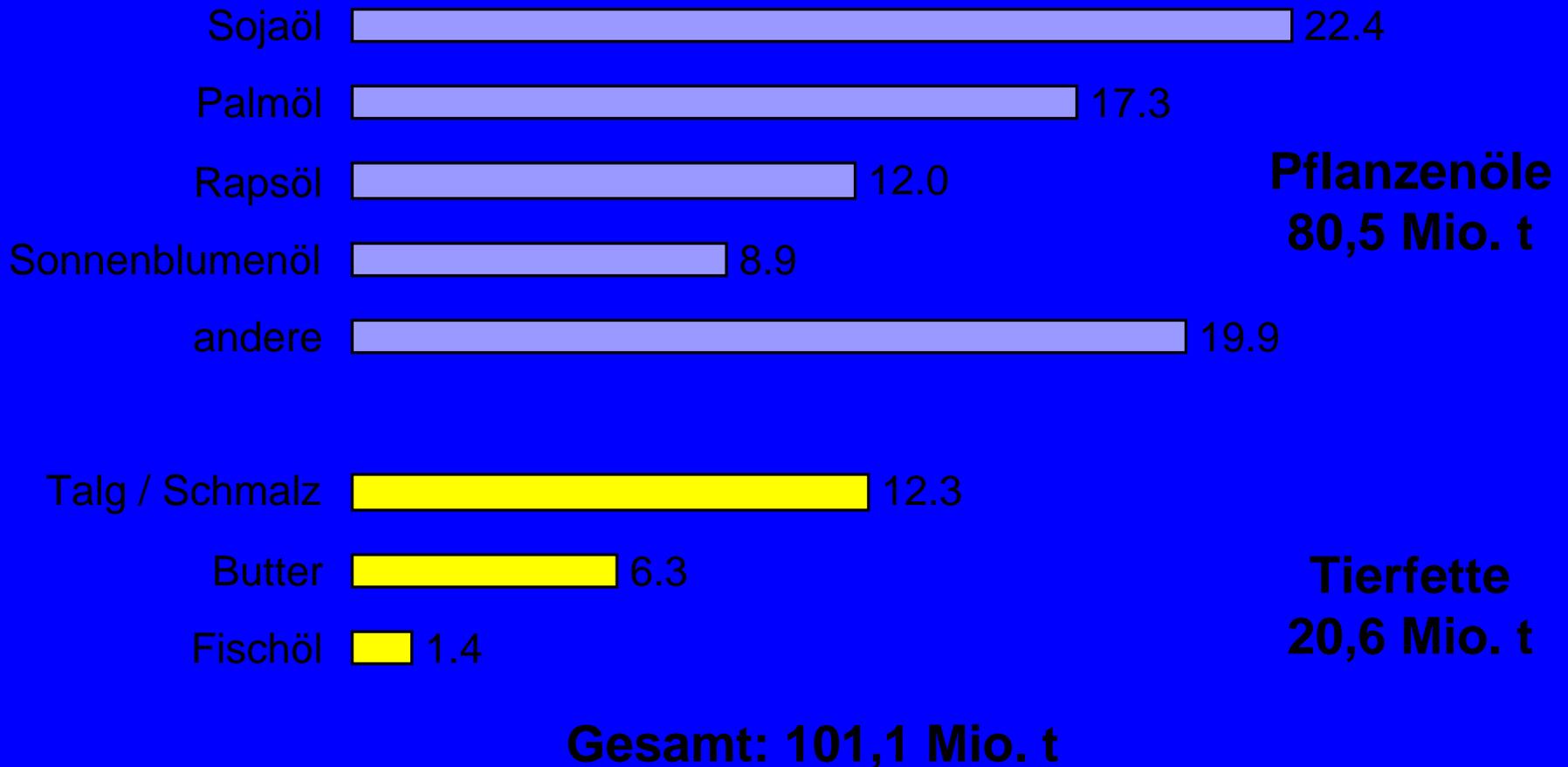
Produktion: 101 Mio t (1998)

Verwendung: 81 % Nahrungsfette  
5 % Futtermittel  
14 % Chemie und Technik

# Weltfettproduktion 1950 - 2000



# Weltweite Fetterzeugung 1998



# Typische Fettsäuren

Laurinsäure		C <sub>12</sub> :0
Myristinsäure		C <sub>14</sub> :0
Palmitinsäure		C <sub>16</sub> :0
Stearinsäure		C <sub>18</sub> :0
Ölsäure		C <sub>18</sub> :1
Linolsäure		C <sub>18</sub> :2
Linolensäure		C <sub>18</sub> :3

**Pflanzenöle: ungesättigte C18-Fettsäuren**

**Tierfette: 50 % ungesättigte C18-Fettsäuren**

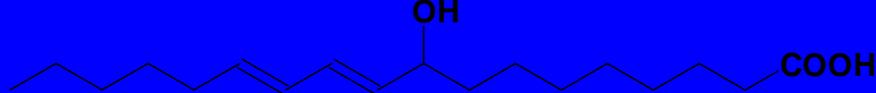
**50 % gesättigte C16-/C18-Fettsäuren**

# Fettsäuremuster von Talg und Pflanzenölen

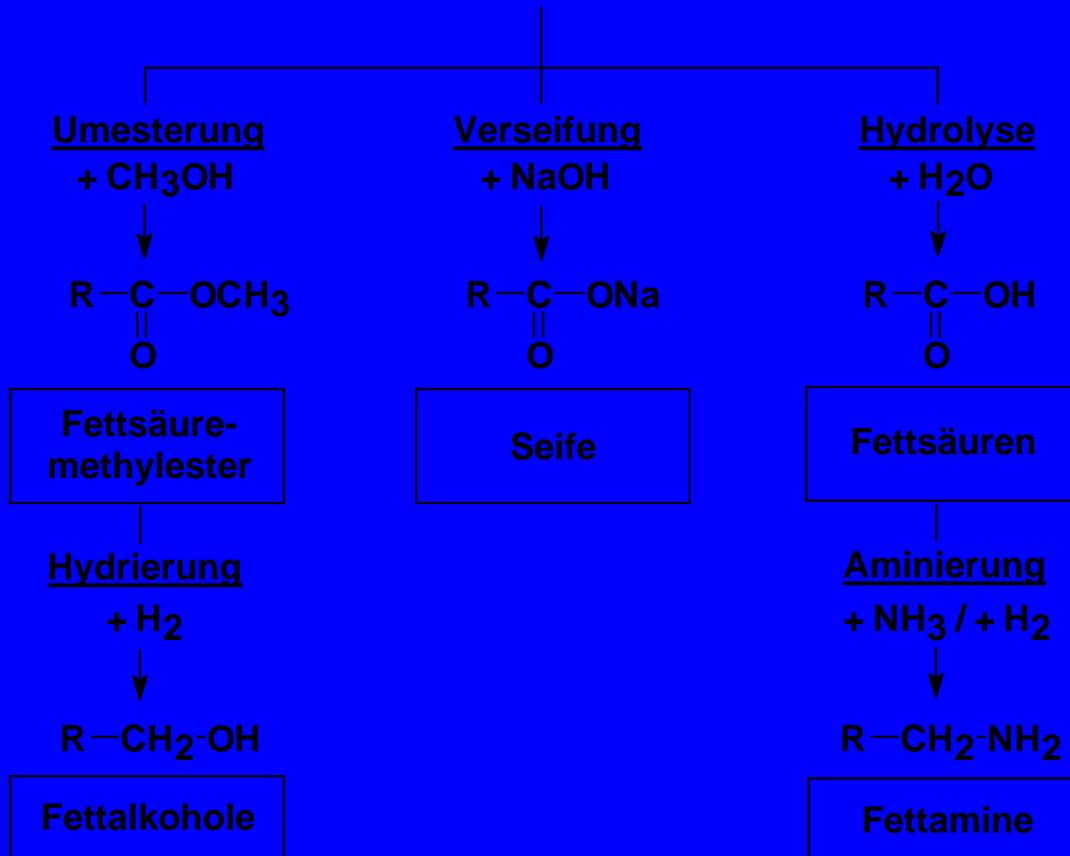
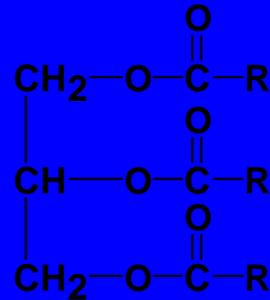
Fett / Öl	Fettsäurezusammensetzung [Gew. %]						
	C <sub>12:0</sub>	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	Sonstige
Talg	---	3	25	19	40	4	9
Sojaöl	---	---	8	4	28	53	7
Palmöl	---	2	42	5	41	10	---
Rapsöl	---	---	4	1	60	20	15
SB-Öl	---	---	6	4	28	61	1
Kokosöl	48	17	9	2	7	1	16
Palmkernöl	50	15	7	2	15	1	10

C<sub>12:0</sub> = Laurinsäure, C<sub>14:0</sub> = Myristinsäure, C<sub>16:0</sub> = Palmitinsäure, C<sub>18:0</sub> = Stearinsäure, C<sub>18:1</sub> = Ölsäure, C<sub>18:2</sub> = Linolsäure, SB = Sonnenblume

# Ölpflanzen mit ungewöhnlichem Fettsäuremuster

<u>Botanische Bezeichnung</u>	<u>Fettsäure</u>	<u>[%]</u>	<u>Formelbild</u>
Coriandrum sativum	Petroselinsäure	80	
Limnathes alba	5-Eicosensäure	62	
Calendula officinalis	Calendulasäure	55	
Crepis alpina	Crepeninsäure	50	
Ricinus communis	Ricinolsäure	85	
Dimorphotheca pluvialis	Dimorphecols.	60	
Euphorbia lagascae	Vernolsäure	62	

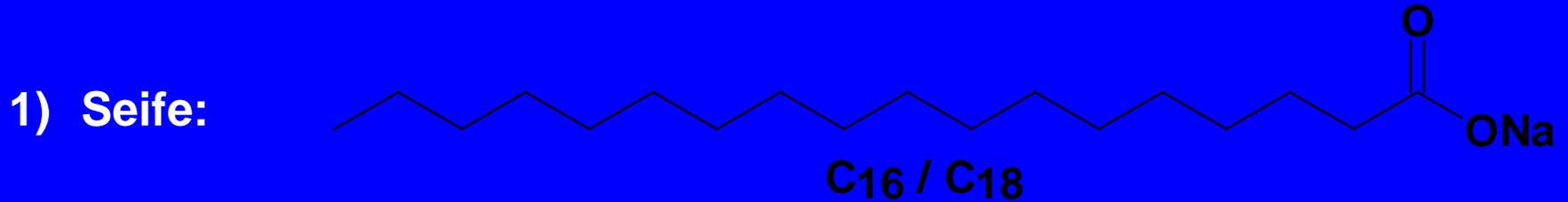
# Oleochemische Grundprozesse und Basisprodukte der industriellen Fettchemie



# Fettchemische Endprodukte (Auswahl) und ihre Einsatzgebiete

<b>Körperpflege u. Kosmetik</b>	<b>:</b>	<b>Seifen, Cremes, Pasten, Shampoos etc.</b>
<b>Waschen und Reinigen</b>	<b>:</b>	<b>Tenside, Weichspüler</b>
<b>Pharmazie u. Nahrungsmittel</b>	<b>:</b>	<b>Emulgatoren, Feuchthaltemittel, Trennwachse, Suppositorienmassen</b>
<b>Textil- und Lederherstellung</b>	<b>:</b>	<b>div. Hilfsmittel</b>
<b>Kunststoffe und Lacke</b>	<b>:</b>	<b>Alkydharze, Monomere, Weichmacher, Gleitmittel, Druckfarben, Linoleum</b>
<b>Bergbau, Metall-, Erdöl- und Papierindustrie</b>	<b>:</b>	<b>Flotationshilfsmittel, Fließverbesserer, Spülöle, Korrosionsschutz, Schmierstoffe, Bohr- u. Schneidöle etc.</b>

# Fettchemische Tenside



Rohstoffe: Talg, Palmöl



X = SO<sub>3</sub>Na → Fettalkoholsulfate

= (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H → Fettalkoholpolyglykoether

= (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-SO<sub>3</sub>Na → Fettalkoholethersulfate

= (Glucose)<sub>n</sub> → Alkylpolyglukoside (APG)

Rohstoffe: Kokos- und Palmkernöl

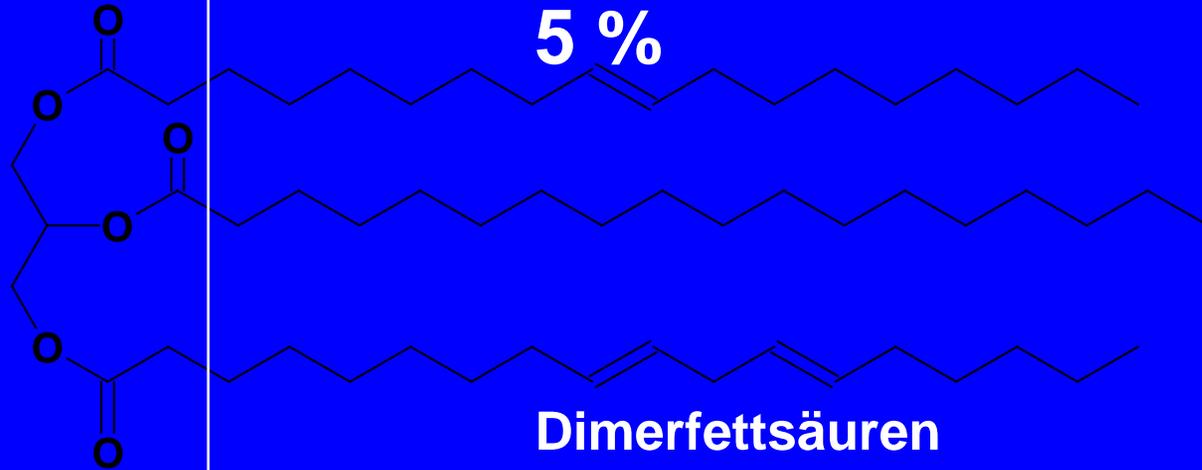
# Produkte der industriellen Fettchemie

Carboxylgruppe

Kette (Doppelbindung)

95 %

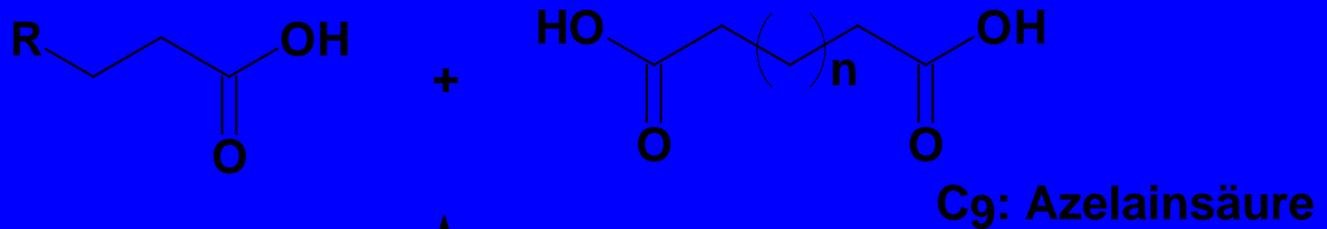
5 %



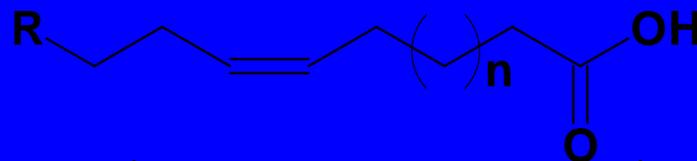
Seifen  
Säuren  
Alkohole  
Sulfate  
Ethersulfate  
Nonionics  
Ester  
Qav's  
Amine  
Amide

Dimerfettsäuren  
Epoxide  
Ozonolyseprodukte

# Technische Produkte aus ungesättigten Fettsäuren

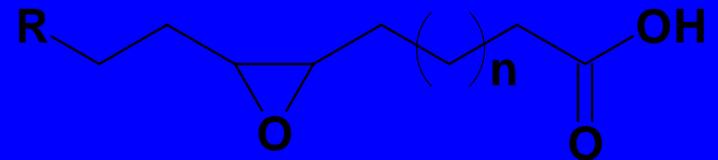
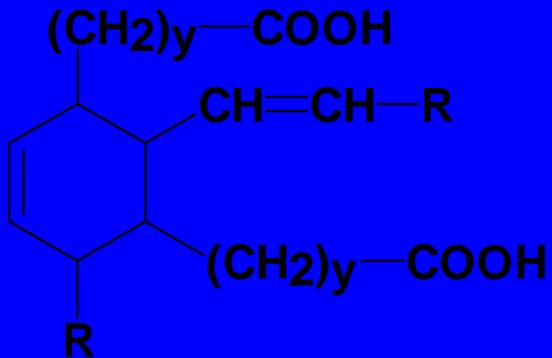


Ozonolyse  
O<sub>3</sub>



Dimerisierung  
200-250°C  
[Si-Kat]

Epoxidation  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / HCOOH [H<sup>+</sup>]

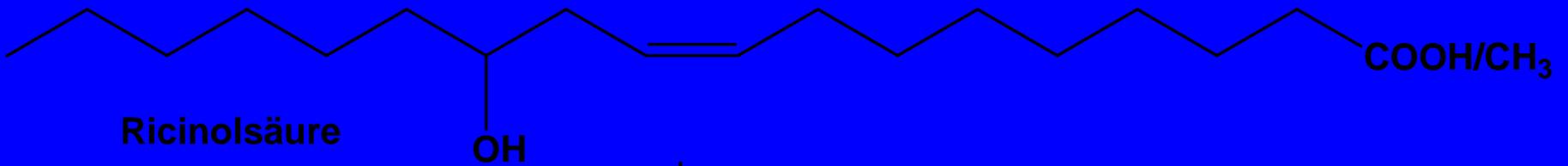


# Polymerbausteine aus Ricinusöl



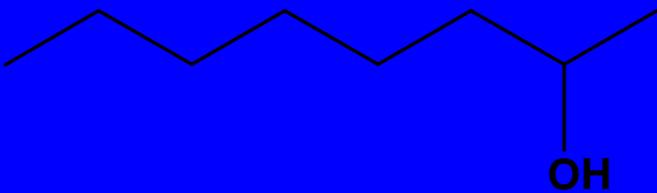
Undecensäure (C11)

↑  
500-600°C



Ricinolsäure

↓  
NaOH  
180-270°C



Sebazinsäure (C10)

# Pflanzenöle für Polymere

## Polymerbausteine

Tallöl, Sojaöl	: Dimerfettsäuren	→	Polyamide (Klebstoffe, Epoxidharz-Härter)
Sojaöl	: Etherpolyole	→	Polyurethane
Rizinusöl	: 10-Undecensäure	→	Nylon 11
	: Sebacinsäure	→	Polyamid
Talg, C <sub>18:1</sub> -SB-Öl	: Azelainsäure	→	Polyester, Polyamide, Esteröle

## Polymere Materialien

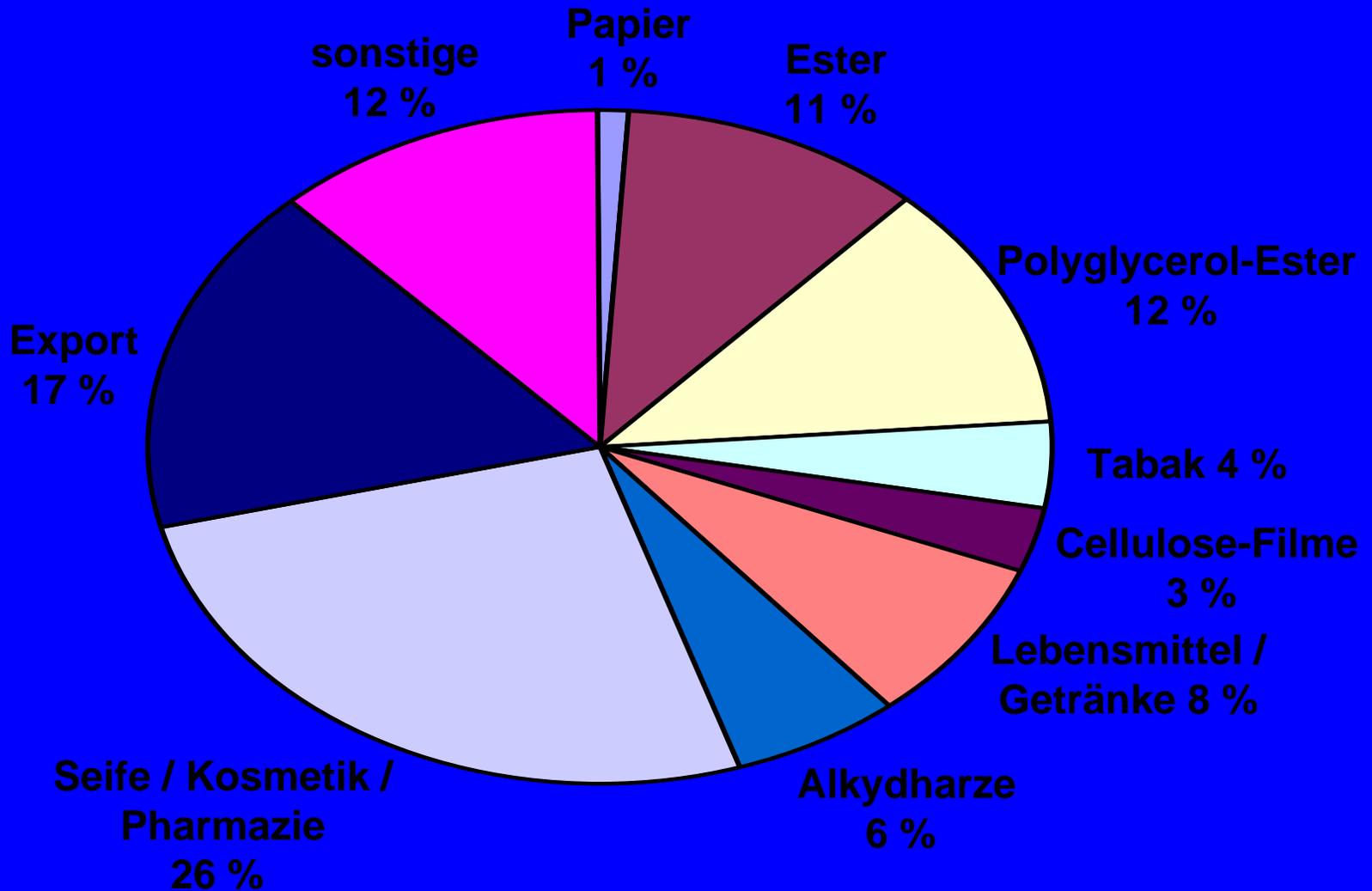
Sojaöl, Rizinusöl und div. andere Leinöl	: Alkydharze, Lacke
	: Bodenbeläge ("Linoleum"), Druckfarben

## Hilfsstoffe

Sojaöl	: Epoxide	→	PVC-Weichmacher und Stabilisatoren
C <sub>22:1</sub> -Rapsöl	: Erucasäureamide	→	Polymeradditive, Gleitmittel

# Glycerin - Verwendung

Europa 1997



# Pflanzenöle im Schmierstoffsektor

**Motoren- und Getriebeöle**

**Hydrauliköle**

**Kühlschmiermittel**

**Schneid- und Bohröle**

**Sägekettenöle**

**Gatterfütterungsöle**

**Betonschalöle und Staubbinderöle**

**Korrosionsschutzöle**

**Weichenschmiermittel**

---

**Verbrauch an Schmierstoffen / Hydraulikölen**

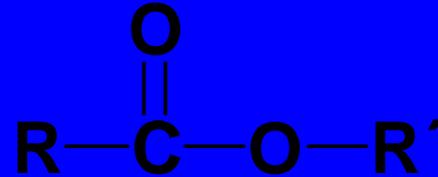
**in der BRD: ca. 1,5 Mio t /Jahr**

# Ester-Schmieröle I

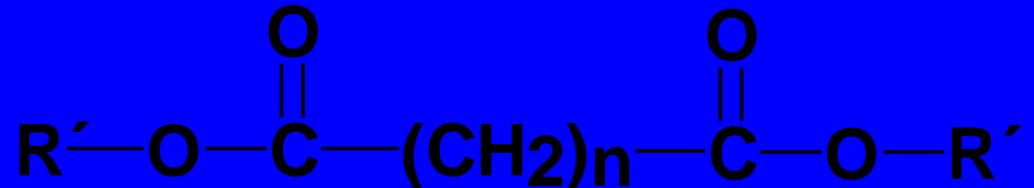
## Monoester:

C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> – Fettsäuren

C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> - Alkohole, Fettalkohole



## Diester:



Adipinsäure (C<sub>6</sub>): petrochem.

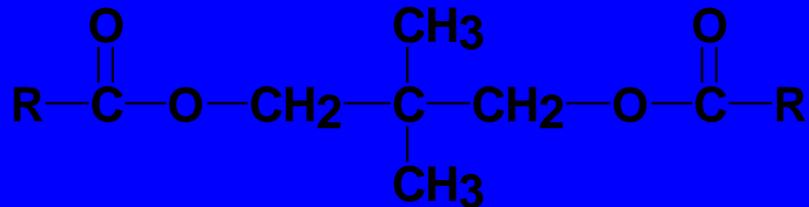
Azelainsäure (C<sub>9</sub>): aus Ölsäure

Sebazinsäure (C<sub>10</sub>): aus Ricinolsäure

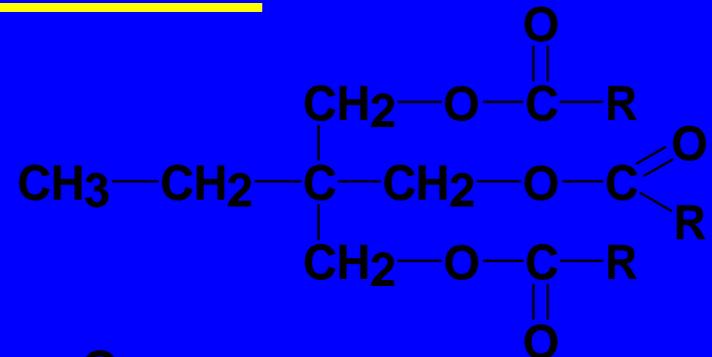
C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> - Alkohole, Fettalkohole

# Ester-Schmieröle II

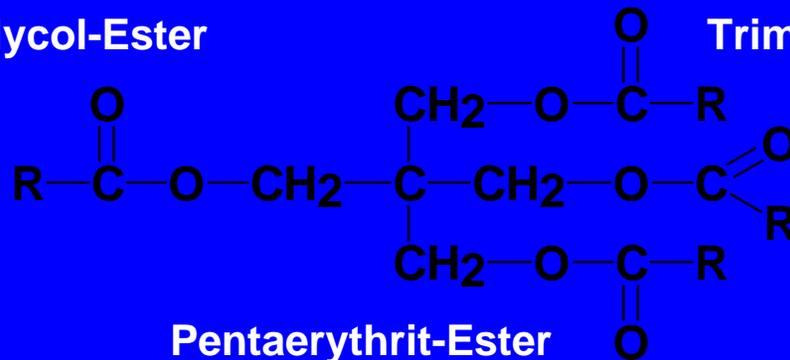
## Polyolester:



Neopentylglycol-Ester

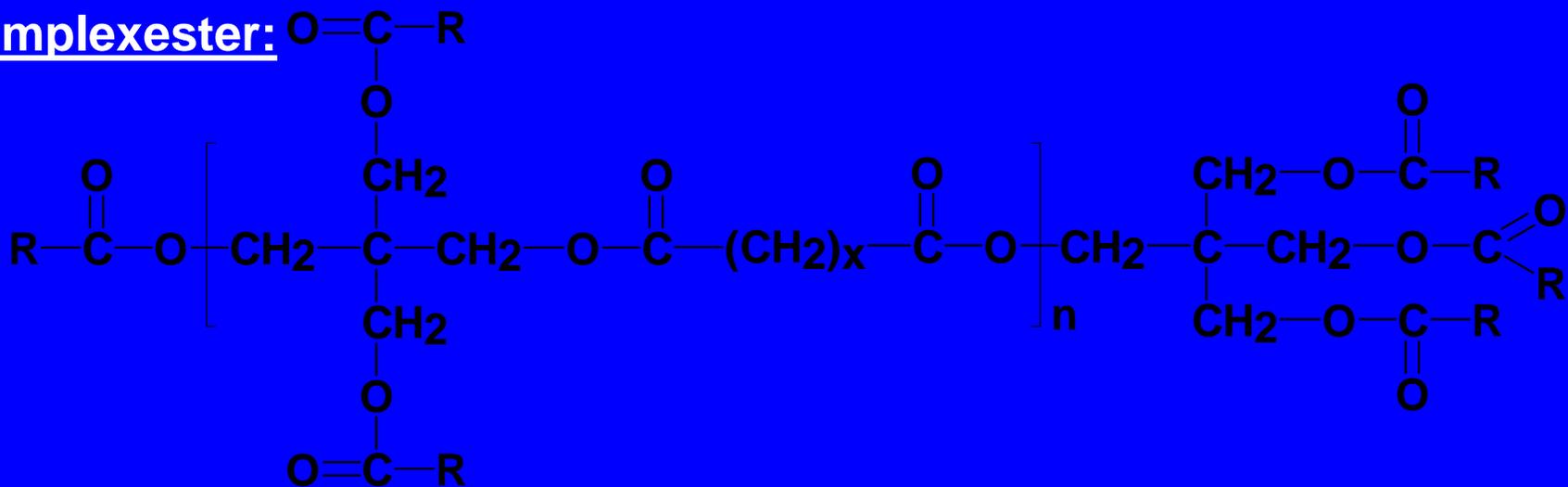


Trimethylolpropan-Ester



Pentaerythrit-Ester

## Komplexester:



# Proteine

## tierische Proteine:

Proteinfasern:

Häute, Felle:

Knochen, Knorpel:

Milch, Molke:

## Verwendung

Wolle, Seide

Leder

Gelatine (Foto, Verkapselung)

Casein (Klebstoffe)

## pflanzliche Proteine:

Weizen-, Mais-, Soja-, Rapsproteine: Leime, Papierbeschichtung,  
Klebstoffe, Kosmetika

## pfl./tier./mikrob. Proteine:

Enzyme

# Enzyme

## >> Katalysatoren der Natur <<

griechisch: "en zyme" = in Sauerteig

= Proteine (Polykondensate von Aminosäuren)

Aufgebaut aus ca 20 unterschiedlichen Aminosäuren

MG: 10.000 – 4.000.000 Da.

20.000 – 70.000 Da. (techn. Enzyme)

- Bestandteil der Nahrung
- Steuerung aller Stoffwechsel-Vorgänge

Rohstoffe: Pflanzen, Tiere, Pilze, Microorganismen

techn. Herstellung: mikrobielle Verfahren / Gentechnik

Verwendung: Biokatalysatoren in der Lebensmittelindustrie (Backwaren, Milchprodukte), der Getränkeindustrie (Säfte, Bier), der Pharmaindustrie, der organischen Synthese sowie Komponenten in Waschmitteln

# Enzyme

## Vorkommen

~ 25.000	Enzyme in der Natur
2.500	Enzyme sind bekannt
300	Enzyme sind kommerziell erhältlich
50	Enzyme in industriellen Mengen

## Eigenschaften

- hohe Substratspezifität
- hohe Umsatzraten
- regio- und enantioselektiv, chiral
- milde Temperaturen
- physiologische pH-Werte
- biologisch abbaubar
- immobilisierbar

Weltmarkt für industrielle Enzyme: 2,3 Mrd. DM (1996)

# Biokonversion nachwachsender Rohstoffe

**„Technische Produkte durch Umwandlung  
von Stoffen der Natur mit Methoden der Natur“**

# Biotechnologische Konversion

## 1. Biologischer Abbau

Abfall- und Reststoffe

Kläranlagen

Kompostierungen

Biogas-Anlagen

$\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$

$\text{CH}_4$

## 2. Bioethanol

Zucker, Stärke

Fermentation

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

## 3. Wirkstoffe

Zucker, Fette

Biokatalyse

Vitamine,

Antibiotika

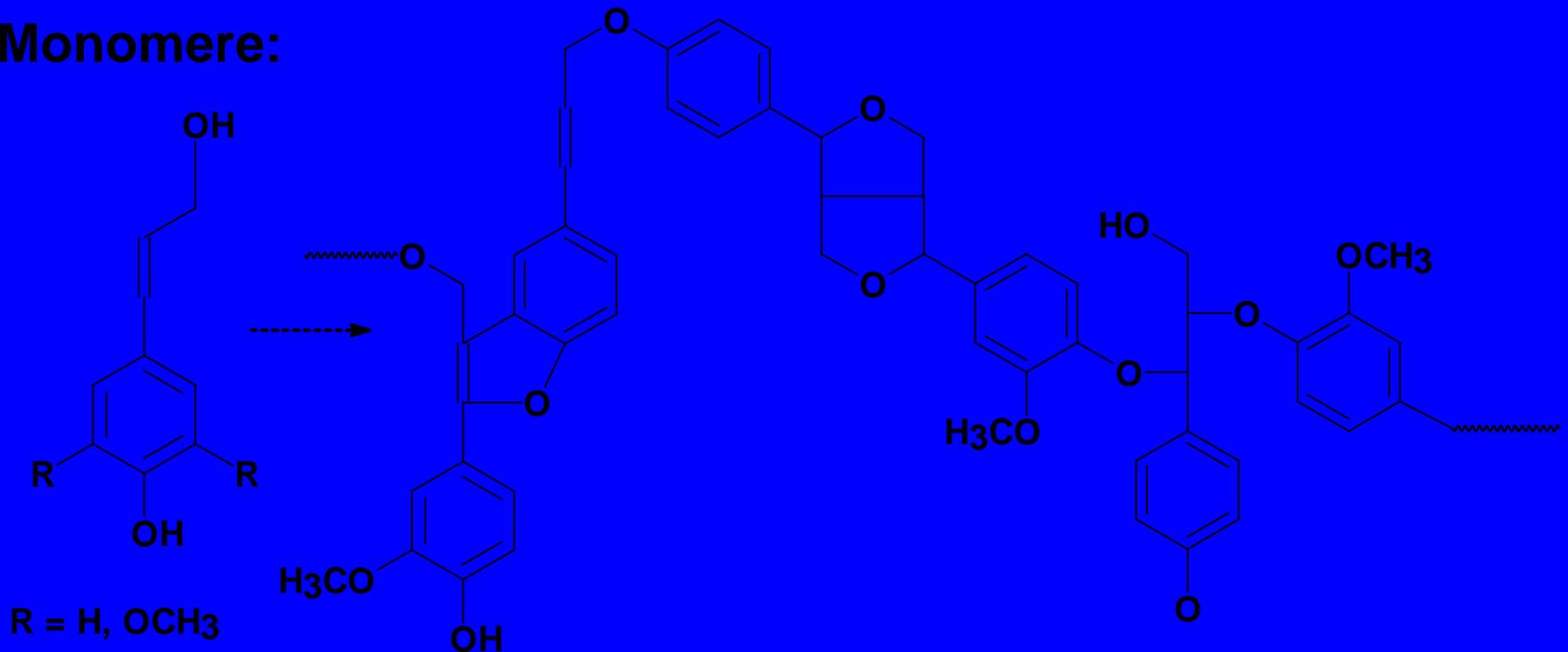
# Lignin

„Zement der Natur“,

Bestandteil von Holz: 20-30%

Vernetztes Polymer aus Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapinalkohol

Monomere:



Verwendung: Ligninsulfonate (= techn. Tenside)