



Presse-Information

Press release • Information de presse

Kontakt/Contact:

Dr. Kathrin Rübberdt
Tel. ++49 (0) 69 / 75 64 - 2 77
Fax ++49 (0) 69 / 75 64 - 2 72
e-Mail: presse@dechema.de

Mai 2010

Trendbericht: Vom Biokraftstoff zur Bioraffinerie – Nachwachsende Rohstoffe ergänzen fossile Ressourcen

Der Klimawandel und die Endlichkeit nachwachsender Rohstoffe betreffen nicht nur die Zukunft unserer Energieversorgung. Die Industrie sucht auch nach Alternativen für die materielle Nutzung. Dieses Thema spielt eine wichtige Rolle bei der diesjährigen AchemAsia, die am 1. Juni 2010 im China National Convention Center in Beijing eröffnet wird.

Es gibt keine generell akzeptierte Definition für Bioraffinerien; das US Department of Energy formuliert sehr allgemein: „A biorefinery is an overall concept of a processing plant where biomass feedstocks are converted and extracted into a spectrum of valuable products.“ In Analogie zur petrochemischen Raffinerie werden chemisch „einfache“ Rohstoffe zu höherwertigen Stoffen und Produkten verarbeitet. Dabei stellen die Biokraftstoffe den Hauptproduktstrom dar, während komplexere Chemikalien und Polymere in erheblichem Umfang zur Wertschöpfung beitragen. Unterschiede zur Erdölraffinerie werden jedoch vermutlich immer bestehen bleiben; allein schon aus logistischen Gründen dürfte deren Anlagengröße nicht erreicht werden, denn während eine Erdölraffinerie nahe einer punktförmigen Quelle errichtet werden kann, sind die Rohstoffe einer Bioraffinerie flächig verteilt.

Erweiterung der Produktpalette von Biokraftstoffanlagen der 1. Generation

Eine naheliegende Möglichkeit zum Aufbau einer Bioraffinerie besteht darin, Stoffströme aus der Produktion von Biokraftstoffen der ersten Generation für die Produktion von Chemikalien zu nutzen. Biodiesel wird aus pflanzlichem Öl durch Umesterung mit Methanol in Gegenwart eines Katalysators (meist Alkoholate) gewonnen. Entwicklungstrends sind derzeit der Einsatz von heterogenen bzw. Biokatalysatoren sowie die unkatalysierte Umesterung bei hohen Drücken und Temperaturen. Ein ganz anderes Konzept sieht die vollständige Hydrierung des Pflanzenöls zu Propan und Alkanen vor, die anschließend zu Kohlenwasserstoffgemischen mit hohen Dieselqualitäten (Cetanzahlen bis zu 90) isomerisiert werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Erschließung neuer Rohstoffquellen: Ölpflanzen, die auf Flächen sehr minderer Qualität oder in ariden Zonen wachsen, wie beispielsweise *Jatropha* oder *Camelina*, die Nutzung von Tallöl (ein Nebenprodukt der Zellstoffproduktion) oder die Nutzung von Mikroalgen. Gelingt der Wechsel zu solchen Ausgangsmaterialien, ließe sich die Nahrungsmittelkonkurrenz vermeiden, die zu berechtigter Kritik an den Biokraftstoffen der 1. Generation geführt hat.

Bei der Produktion von Biodiesel fallen pro Tonne 200 kg Glycerin an. Dieses Glycerin trug früher zur Wertschöpfung in der Oleochemie bei, ist aber mittlerweile aufgrund der starken Ausweitung der Biodieselproduktion in den letzten Jahren zu einem Reststoff geworden, der einem starken Preisverfall unterlag. Neben den traditionellen Verwertungsformen als Frostschutzmittel, in Form von Estern (Acetine, Nitroglycerin etc.) oder nach Ethoxylierung oder Veretherung als Tenside und Emulgatoren gibt es eine ganze Reihe neuer Forschungsansätze zur wertschöpfenden Nutzung: Beispiele sind die Hydrolyse zu Acrolein, die Hydrierung zu Propandiol oder die Herstellung von Epichlorhydrin. Für diese Verwertungsschiene hat Solvay den sogenannten Epicerolprozess entwickelt und die Firma DOW jüngst angekündigt, in China eine Anlage mit 50.000 t/a zu errichten.

Die starke Abhängigkeit der Biodieselproduktion von steuerlichen Rahmenbedingungen lässt jedoch viele Firmen zögern, den Einstieg in die Produktion auf der Basis eines Stoffes zu wagen, dessen Verfügbarkeit nicht langfristig über Jahrzehnte gesichert ist.

Bioethanol als Plattformchemikalie

Bioethanol wird heute fermentativ aus Glukose unter Nutzung von Bäckerhefen hergestellt. Quellen sind Zuckerrüben und Zuckerrohr, Roggen, Weizen und Mais. Im Fall des Einsatzes von Getreide muss in einem vorgelagerten Schritt die Stärke enzymatisch in Glukose überführt werden. Die nachgeschalteten Prozessschritte Destillation, Rektifikation und Verabsolutierung sind notwendig, um das Ethanol in der benötigten Reinheit von über 99 % für den Einsatz als Kraftstoff (beimischung) zu erzeugen. Auch um die Destillationsrückstände zu Viehfutter aufzubereiten, wird viel Energie benötigt; das verschlechtert die CO₂-Bilanz heutiger Bioethanolanlagen signifikant. Neue Anlagen zielen deshalb auf eine bessere Energieeffizienz, z. B. durch Wärmeintegration unter Nutzung von Brüden-Verdichtern oder durch die Verwertung der Schlempe in der Biogaserzeugung. In Brasilien wird die Zuckerrohr-Bagasse schon lange in Heizkesseln verbrannt und trägt zur Wirtschaftlichkeit und zur sehr guten CO₂-Bilanz des Prozesses bei.

Bioethanol kann heute (zumindest auf Basis von Zuckerrohr) preislich mit Ethanol aus der Petrochemie konkurrieren. Auch an deutschen Produktionsstandorten ist die

Erzeugung von Ethyltertiärbutylether (ETBE) als Ersatz für Methyltertiärbutylether (MTBE) als Kraftstoffbeimischung bereits eingeführt.

Ethanol ist eine typische Plattformchemikalie, für die es eine ganze Reihe von möglichen Verwertungslinien gibt. Beispiele sind die Oxidation zu Essigsäure und nachfolgende Überführung in Keten, die Erzeugung von Acetaldehyd an Kupferkatalysatoren oder die Generierung von Butadien an Magnesiumsilikaten im Lebedew-Prozess. Ein weiteres interessantes Verfahren ist die Erzeugung von Ethylen an Aluminiumoxidkatalysatoren mit hoher Selektivität (über 99 %) und hohen Umsätzen (über 90 %). DOW ist kürzlich ein Joint Venture mit dem brasilianischen Zuckerhersteller Crystalsev zur Herstellung von „grünem Polyethylen“ eingegangen. Im Jahr 2011 soll eine Anlage mit 350.000 t/a in Betrieb gehen. Kleinere Anlagen existieren bereits.

Biokraftstoffe der zweiten Generation

Eine besondere Herausforderung bei der Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen besteht darin, nicht nur spezifische Pflanzeninhaltsstoffe zu nutzen, die in bestimmten Pflanzenteilen konzentriert sind, sondern den gesamten Vegetationskörper der Pflanze für eine stoffliche oder energetische Nutzung zugänglich zu machen. Dies bedeutet beispielsweise bei der Herstellung von Biokraftstoffen, dass man nicht nur die Stärke aus den Mais- oder Weizenkörnern für die Herstellung von Ethanol nutzen möchte, sondern ebenfalls die hauptsächlich aus Zellulose bestehenden Blätter und Stängel der gesamten Pflanze nach ihrer Verzuckerung zu Ethanol umsetzen möchte. Solche Ansätze werden unter dem Schlagwort „Biokraftstoffe der 2. Generation“ zusammengefasst. Mit ihnen könnte man die Ausbeute an Ethanol pro Hektar Anbaufläche deutlich erhöhen.

Das Konzept „Lignocellulose-Ethanol“ beruht auf der Erschließung des Hemicellulose- und Celluloseanteils der Pflanzen als Zuckerquelle zur fermentativen Gewinnung von Ethanol. Der Lignin-Anteil bleibt dabei für die Biokraftstoffproduktion ungenutzt. Derzeit gibt es zwei wesentliche Entwicklungslinien:

Bei der heutigen Zellstoffproduktion geht ein Teil der Hemicellulosen in Lösung. Diese können im Verlauf des Prozesses aus dem sogenannten „Black Liquor“, der außerdem noch Lignin enthält, extrahiert werden. Nach der Hydrolyse können die gewonnenen Hexosen und Pentosen fermentiert werden; allerdings benötigt man dafür teilweise modifizierte Mikroorganismen oder Hefen, da vor allem letztere normalerweise nicht in der Lage sind, Pentosen aufzunehmen und zu metabolisieren.

In der zweiten Variante wird die gesamte Lignocellulose-Biomasse aufgeschlossen und die Cellulose sowie die Hemicellulosen werden hydrolysiert. Man nutzt dafür

mineralische Säuren und greift auf Erfahrungen aus der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts zurück, als besonders auf Basis von Forschungsarbeiten in Deutschland in industriellem Maßstab Holz „verzuckert“ wurde, um Ethanol und Futterhefe zu produzieren. Probleme bestehen in der Korrosion der Anlagen und der säurekatalysierten Weiterreaktion der gebildeten Zucker zu unerwünschten Produkten, die die anschließende Fermentation behindern können. Außerdem sind die Abwässer stark belastet, denn bei der Neutralisation der Säuren entstehen hohe Salzfrachten. Die alternative Recycling von konzentrierten Säuren ist demgegenüber sehr energieaufwändig.

Viele Hoffnungen ruhen auch auf der Entwicklung enzymatischer Verfahren zur Verzuckerung der Cellulose-Anteile. Weltweit sind alle namhaften Enzymhersteller auf diesem Gebiet aktiv. In vielen Fällen kommt es auch zu Kooperationen mit dem Ziel, nicht nur die erforderlichen Enzyme zu liefern, sondern gleich die kompletten Anlagen zur Verzuckerung von Zellulose anbieten zu können: So arbeiten beispielsweise DuPont und Danisco zusammen, um integrierte Lösungen zur Herstellung von Ethanol aus Biomasse zu entwickeln. In Deutschland haben sich die Südchemie und Linde zusammengetan, um gemeinsam Anlagen zur Herstellung von „Cellulose-Ethanol“ zu realisieren.

Bisher bekannte Verfahren zur enzymatischen Verzuckerung erfordern allerdings eine aufwändige Vorbehandlung der Biomasse. Auch sind die eingesetzten Enzyme bisher sehr teuer. Der Preis ist in den letzten Jahren jedoch um mehr als eine Größenordnung zurückgegangen, so dass in der näheren Zukunft eine Reihe größerer Pilotanlagen errichtet werden sollen.

Auf Basis der Hemicellulosen bzw. der daraus gewonnenen C5- und C6-Zucker können unter Einsatz geeigneter Mikroorganismen im Prinzip analog zur heutigen „weißen Biotechnologie“ auf Glukosebasis eine Vielzahl von Chemikalien hergestellt werden.

Ein weiterer Ansatz besteht darin, die Hemicellulosen, die keine sehr hohen Polymerisationsgrade aufweisen, zu pfpfen bzw. querzuvernetzen. Dadurch lassen sich Biokunststoffe erzeugen („Xylophan“).

Biomass to Liquid: Nicht nur für Kraftstoffe interessant

Das „Biomass to Liquid“-Konzept setzt dagegen auf die Erzeugung von Synthesegas (CO und H₂) aus trockener Biomasse. Daraus wird im Fischer-Tropsch-Verfahren oder über die Methanol-Route Kraftstoff gewonnen. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit sind große Anlagen notwendig.

Die wichtigsten derzeit verfolgten Konzepte des Forschungszentrums Karlsruhe und der Choren GmbH sehen als vorgelagerten Schritt die Pyrolyse der trockenen Biomasse bei ca. 500 °C vor. Dabei entstehen Öl, Gas und Koks. Das Gas wird direkt als Energiequelle für die Pyrolyse eingesetzt, Koks und Öl dagegen führt man zu einem sogenannten „Bioslurry“ zusammen, der dann in einer zentralen Anlage vergast wird.

Bei der technologischen Entwicklung in diesem Bereich ist Deutschland derzeit führend. Bei der Vergasung von „black liquor“, der Ablauge von Zellstoffbetrieben, sind skandinavische Unternehmen wie Chemrec die Vorreiter.

Außer synthetischen Kraftstoffen lassen sich auf der Basis von Syngas mit bekannten Verfahren aber auch Alkohole, Aldehyde, oder kurzkettige Alkene erzeugen. Damit werden auch Polyolefine auf der Basis nachwachsender Rohstoffe zugänglich.

Integrierte Bioraffinerien als nächster Schritt

Die Verschiebung von der Kraftstoff- zur stofflichen Nutzung ist in integrierten Bioraffinerien am weitesten zu verwirklichen. Ein möglicher Ausgangsstoff ist Getreide:

Ausgehend von der Aufbereitung von Getreide zur Erzeugung reiner Stärke bzw. von Zucker durch enzymatische Hydrolyse wird mittlerweile von einer Reihe von Firmen die Integration darauf aufbauender weiterer Produktströme verwirklicht. Ein Beispiel ist die Produktion von Milchsäure bei der Firma Nature works, hervorgegangen aus einem Joint Venture von DOW Chemicals und Cargill. Die Anlage produziert jährlich ca. 100.000 t Polymilchsäure (Polylactic acid, PLA). Andere getreideverarbeitende Firmen setzen die Vorwärtsintegration um, indem fermentativ Produkte wie beispielsweise Zitronensäure oder Aminosäuren hergestellt werden (z.B. Arthur Daniels Midland, Decatur/USA).

Ein weiteres Konzept sieht die Nutzung bisher als organischer Abfallstrom anfallender Getreidespelzen bzw. des Stroh vor. In Analogie zur Bioethanolerzeugung der 2. Generation müssen Hemicellulosen und Cellulosen aufgeschlossen und hydrolysiert werden. Für die Produkterzeugung sind wiederum fermentative Verfahren vorgesehen. Daneben könnten auch Produkte wie beispielsweise Furfural hergestellt werden.

Lignocellulose-Raffinerien vermeiden Nahrungsmittelkonkurrenz

Um das Problem der Nahrungsmittelkonkurrenz zu umgehen, setzen viele Projekte gänzlich auf Lignocellulose als Ausgangsstoff. In integrierten Lignocellulose-Bioraffinerien wird ein möglichst großer Teil der natürlichen Syntheseleistung, also der komplexen molekularen Strukturen in Pflanzen, in Produkte konvertiert. Zunächst werden die Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin sowie ggf. zusätzlich enthaltene Extraktstoffe wie Terpene aufgetrennt bzw. extrahiert. Ein wesentlicher Faktor für die ökonomische Realisierbarkeit stellt die Nutzung des anfallenden Lignins dar. Es könnte entweder in Kunstharzen als Ersatz von Phenolen Verwendung finden oder aber zu niedermolekularen Phenolen konvertiert werden. Für diesen Weg sind jedoch noch erhebliche Entwicklungsanstrengungen notwendig, denn aufgrund der komplexen Struktur des Lignins fällt eine breite Produktvielfalt an. Die Bilanz der Lignocellulose-Raffinerie wird dadurch weiter verbessert, dass die anfallenden Abfallströme entweder thermisch zur Erzeugung von elektrischer Energie bzw. Prozessdampf genutzt oder zu Synthesegas umgewandelt werden.

Zusammenfassend lässt sich also sagen: Viele Wege führen nach Rom! Die Herausforderungen liegen in jedem Fall darin, einen möglichst großen Anteil der Biomasse stofflich oder energetisch zu nutzen und dabei mit maximaler Energieeffizienz zu arbeiten. Dabei lassen sich verschiedene Nutzungen gewinnbringend miteinander verbinden: So kann die Nutzung der Hemicellulose-Fraktion bei der Zellstoffverarbeitung ein wichtiger Faktor werden, damit europäische Zellstoff-Werke gegenüber der asiatischen Konkurrenz wettbewerbsfähig bleiben können. Neben der Entwicklung neuer Aufschlussverfahren sind dementsprechend intelligente Konzepte zur Anlagenintegration, die Beantwortung von

Standort- und Betreiberfragen die entscheidenden Voraussetzungen für den kommerziellen Erfolg der nachwachsenden Rohstoffe.

www.achemasia.de

(Dieser Trendbericht wurde von Experten und internationalen Fachjournalisten im Auftrag der DECHEMA zusammengestellt. Die DECHEMA ist nicht verantwortlich für unvollständige oder falsche Informationen.)