

aus der Masterarbeit von **Kathrin Ulbrich**, Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg: „Konversion von Nachwachsenden Rohstoffen in der Nachhaltigen Chemie: Mikrowellenunterstützte Umwandlung von Furfurylalkohol“, 2009

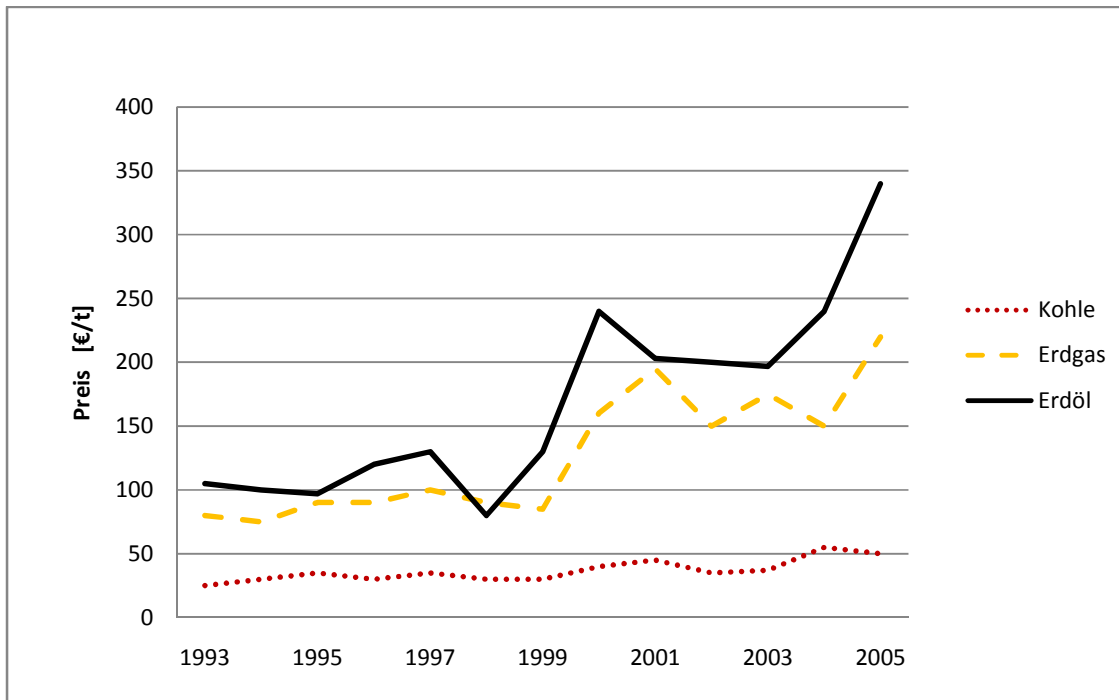
1. Einleitung

1.1. Motivationen und Perspektiven der Nachhaltigen Chemie

Seit Ende der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts begannen Wissenschaftler zu erforschen, welche Schädigungen der Eintrag von Chemikalienabfällen in die Umwelt am Ökosystem hervorrufen kann. Die Folge waren Verbote verschiedener Substanzen oder Gesetze zur Restriktion von Emissionen in die Natur, wie z. B. bei FCKWs¹ oder auch bei persistenten organischen Schadstoffen.² Anfang der 1990er Jahre entwickelten sich dann Bestrebungen im Bereich Chemie, darüber hinaus Rohstoff- und Energieverbrauch, Produktionsverfahren, Sicherheitsaspekte sowie auch sozioökonomische Argumente in den chemischen Forschungs- und Industriebetrieb mit einzubeziehen. Diese sogenannte Nachhaltige Chemie gründet sich auf einige Grundsätze, die für eine zukünftige Lösung vieler umwelttechnischer Problemstellungen in der chemischen Forschung und Industrie erforderlich sind.^{3,4}

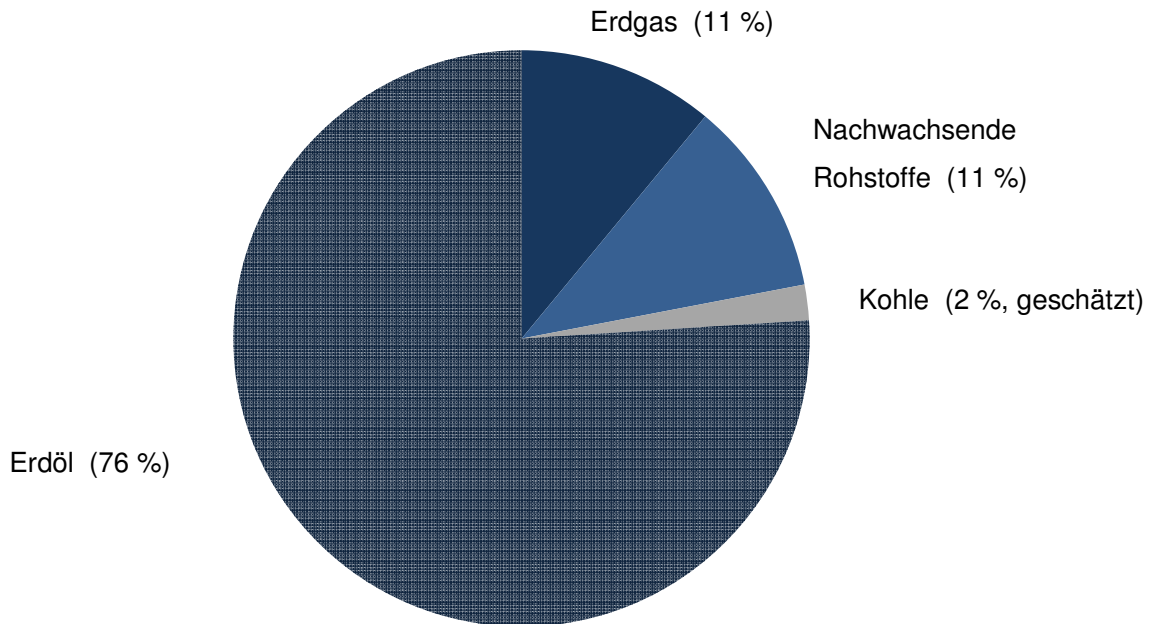
Ein wesentliches Konzept ist, den Rohstoffverbrauch so zu organisieren, dass er für die Zukunft „nachhaltig“ gesichert ist, d. h. Ressourcen zu verwenden, die nicht nur für einen begrenzten Zeitraum zur Verfügung stehen. Die Nutzung fossiler Rohstoffe war der Grundstein für den Aufbau der Industriegesellschaft und spielt auch heutzutage eine elementare Rolle für die Gewinnung von Energie, sowie für den Transport und die Produktion verschiedenster Materialien. Bis Anfang des 20. Jahrhunderts war Kohle der Wichtigste dieser Rohstoffe, doch auf Grund niedriger Preise und besserer Transport- und Verarbeitungsmöglichkeiten haben Erdöl, und zu einem kleineren Anteil Erdgas die Kohle als meistgeförderten Rohstoff abgelöst. Der Weltverbrauch lag 2005 bei 30 Milliarden Barrel Erdöl, und nach Angabe verschiedener Quellen ist das Ölfördermaximum schon 2010 erreicht, nach optimistischeren Schätzungen erst in 30 Jahren.⁵ Der Erdöl und Erdgaspreis ist in den letzten Jahren stark gestiegen, während der Kohlepreis auf relativ konstantem Niveau blieb (Abbildung 1) allerdings ist deren Verwendung im Transportwesen und in der chemischer Industrie unbedeutender und die Nachfrage geringer. Finanzielle Gründe werden ausschlaggebend sein in der Zukunft alternative Energie- und Antriebsquellen zu nutzen und Kohle und Nachwachsende Rohstoffe als Basis für die chemische Industrie zu verwenden.

Abbildung 1: Preisentwicklung Erdöl/-gas und Kohle 1993 – 2005.⁶



Weltweit werden 85 % des Rohöls für Transport und Energiezwecke verbraucht, und nur 10 % für die chemische Industrie.⁷ Im Transportwesen werden heute schon andere Kraftstoffe, z.B. Biodiesel, oder auch alternative Antriebstechniken erprobt.⁸ Auch in der chemischen Industrie wird Erdöl, welches dort hauptsächlich zu einigen wichtigen Basischemikalien verarbeitet wird (z.B. Methanol, Ethen, Propen, Butadien, Benzol, Toluol und Xylol), die z.B. als Lösungsmittel oder auch als Baustein für die Synthese weiterer Verbindungen dienen, durch nachwachsende Rohstoffe ersetzt. Diese auf Erdöl basierenden Chemikalien machten 1981 noch 95 % der weltweiten Produktion kohlenstoffhaltiger chemischer Substanzen aus.⁹ In Deutschland wurde 2003 in der chemischen Industrie 87 % des Verbrauchs an Rohstoffen durch Erdöl und -gas gedeckt und nur 11 % durch nachwachsende Rohstoffe (Abbildung 2).⁶

Abbildung 2: Anteilsmäßiger Verbrauch verschiedener Rohstoffe in der chemischen Industrie in Deutschland (2003).⁶



Bei steigendem Erdölpreis könnte die Produktion von Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen rentabel werden, ein guter Ansatz um die Versorgung auch in Zeiten von Erdölknappheit zu sichern. Das relativ neue Feld der Nachhaltigen Chemie soll Wege und Lösungen finden, um das Problem der Einbindung dieser Rohstoffe in die chemische Industrie in der Zukunft zu lösen. Dies wirft allerdings auch Probleme auf, da ein großer Teil der produzierten Biomasse für die Nahrungsmittelproduktion verwendet wird und so eine Konkurrenzsituation auftreten kann.¹⁰ Auch dieser Sachverhalt muss bei der Planung neuer Methoden miteinbezogen werden.

Die Nachhaltige Chemie soll aber nicht nur auf die Verwendung von Rohstoffen auf erneuerbarer Basis bestehen, sondern auch die Produktion von Basischemikalien und Folgeprodukten darf keinen schädlichen Einfluss auf die Umwelt haben. Das bedeutet grundsätzlich erst einmal möglichst wenig Abfall zu produzieren, um eine komplizierte Entsorgung oder Lagerung giftiger Substanzen gar nicht nötig werden zu lassen. Dies schließt das Prinzip der Atomökonomie¹¹ ein, d.h. das bei Reaktionen möglichst wenig Nebenprodukte anfallen und Startmaterialien möglichst komplett in das Produkt konvertiert werden sollten. Atomökonomische Reaktionen sind Additionen (z.B. Diels-Alder-Reaktionen) oder Umlagerungsreaktionen (z.B. Claisen- oder Cope-Umlagerungen), wohingegen andere Transformationen wie z.B. Wittig-Reaktionen schlechtere Bilanzen aufweisen. Auch der Verbrauch an Lösungsmitteln soll so weit wie möglich minimiert werden oder sie müssen durch umweltfreundliche Lösungsmittel ersetzt werden. Desweiteren soll der Gebrauch zusätzlicher Reagenzien oder auch Schutzgruppen so gering wie möglich gehalten werden, und natürlich sind katalytische Prozesse vorzuziehen.

Sicherheit für die Umwelt und den Menschen spielt auch eine große Rolle in der Nachhaltigen Chemie und sollte während der Produktion oder auch in der Forschung beachtet werden. Unfälle

wie in Seveso (Italien), Bophal (Indien), Toulouse (Frankreich) oder auch bei der BASF in Deutschland haben in der Öffentlichkeit ein breites Misstrauen gegenüber der chemischen Industrie hervorgerufen.¹² Ein Verzicht auf giftige, leicht entflammbare, explosive oder umweltgefährliche Reagenzien oder der Ersatz durch weniger schädliche Chemikalien ist angebracht. Auch Endprodukte müssen sicherer werden und dürfen sich nicht in der Umwelt anreichern, weil sie zu schlecht abbaubar sind, z.B. Plastik, und notfalls durch andere Materialien ersetzt werden.

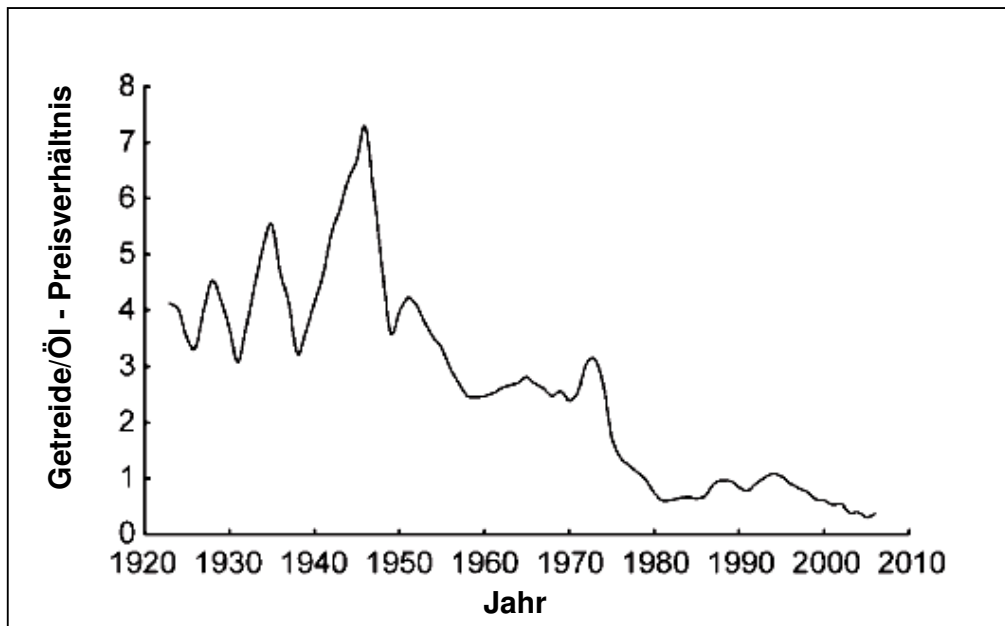
Ebenso ist die Einsparung von Energie während des kompletten Synthese bzw. Produktionszyklus eine wichtige Zielsetzung. Hierbei ist die Verwendung effektiver Katalysen und neuartiger Reaktionstechniken, wie z.B. Mikrowellen, Mikroreaktoren oder auch Photoreaktionen hilfreich, um Umsetzungen schneller und am besten bei Raumtemperatur und Normaldruck ablaufen zu lassen.

1.2. Verwendung nachwachsender Rohstoffe

Die bestehenden Verarbeitungswege fossiler Rohstoffe sind heutzutage stark optimiert und stellen preisgünstige und effiziente Methoden dar um vielfältige Verbindungen zu gewinnen. Zur Einbindung nachwachsender Rohstoffe als Basis in die chemische Industrie ist viel Forschungs- und Entwicklungsarbeit nötig, um vor Allem auch wettbewerbsfähige Methoden zu entwickeln.

Einerseits könnten petrochemische Produkte wie z.B. gewisse Polymere durch völlig neuartige, aus Biorohstoffen hergestellte Materialien, ersetzt werden, welche ähnliche oder auch bessere Eigenschaften aufweisen sollten. Das könnten z. B. Ethyllactat als biologisch abbaubares organisches Lösungsmittel sein¹³ oder auch Polymere aus Furanderivaten, die sehr vielversprechende Eigenschaften aufweisen.¹⁴ Andererseits kann man versuchen Wege zu finden die aus Erdöl produzierten Chemikalien auf neue Art und Weise aus nachwachsenden Rohstoffen herzustellen, z.B. 1,2-Propandiol durch Fermentation von Glycerin.¹⁵

Abbildung 3: Verlauf des Getreide/Öl – Preisverhältnisses der letzten 80 Jahre zeigt den Preisverfall bei Biomasse im Vergleich zu fossilen Rohstoffen.¹⁶



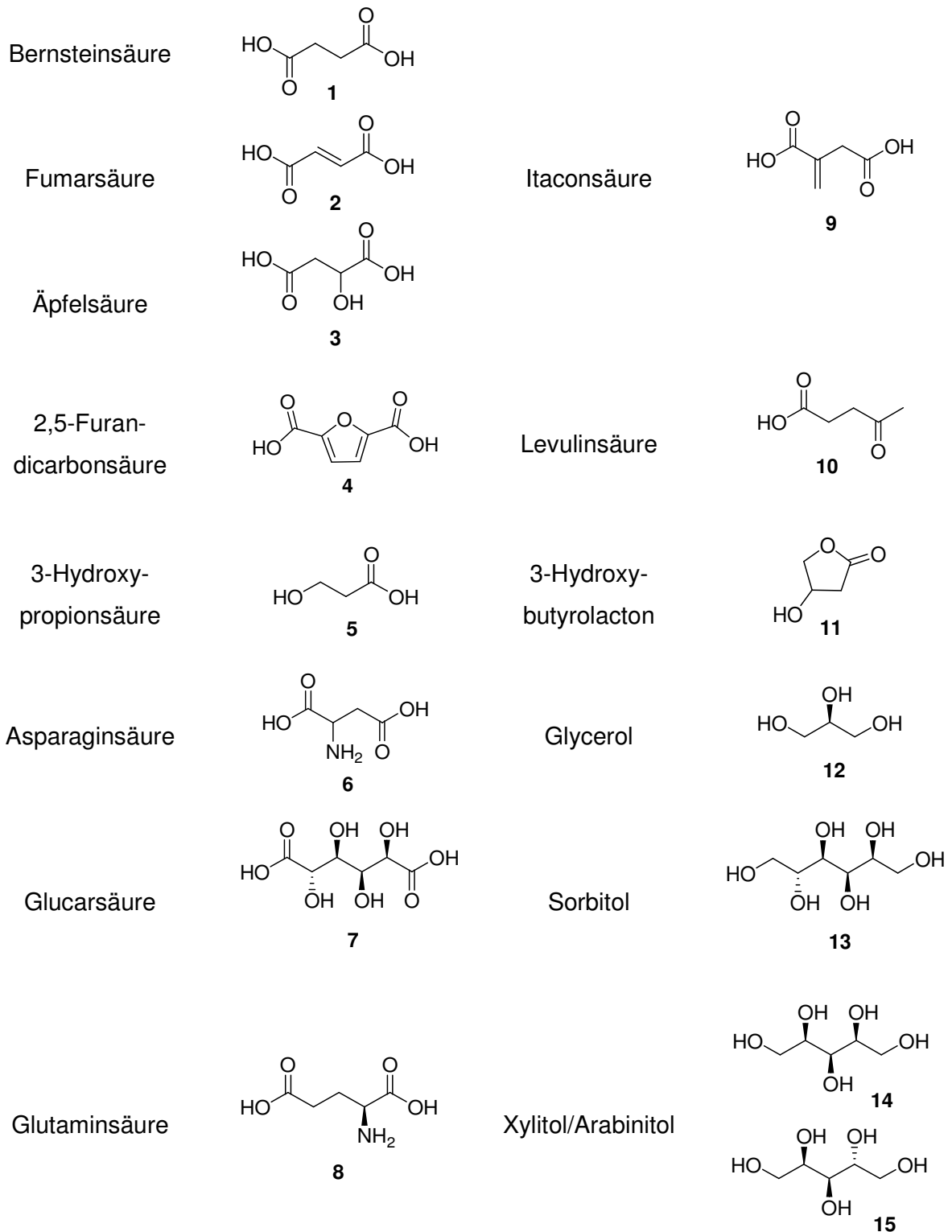
Ein Ansatz für die Einbindung von nachwachsenden Rohstoffen in die chemische Industrie geht davon aus, wie auch schon beim Erdöl, gewisse Basischemikalien herzustellen und mit diesen dann die Synthese der komplizierteren Moleküle durchzuführen. Anders als bei den aus Erdöl hergestellten hydrophoben Kohlenwasserstoffen handelt es sich bei nachwachsenden Rohstoffen wie z.B. Zuckern um hochfunktionalisierte und –oxidierte und auch sehr polare Moleküle, bei denen erst Wege gefunden werden müssen, um sie in für die Industrie brauchbare Chemikalien umzuwandeln. Dabei gibt es prinzipiell drei verschiedene Arten von Nachwachsenden Rohstoffen: Proteine, Lipide und Kohlenhydrate. Die jährliche Produktion der pflanzlichen Biomasse wird auf ungefähr 170 Milliarden Tonnen geschätzt und besteht zu 75 % aus Kohlenhydraten (hauptsächlich Cellulose, Stärke, Sucrose), zu 20 % aus Lignin und zu 5 % aus Lipiden, Proteinen und anderen Stoffen.

Einerseits kann die Biomasse direkt verbrannt werden zur Energieerzeugung, wie z.B. Holz zum Heizen, oder man kann aus ihr auch Methan herstellen. Dies kann wiederum zur Energiegewinnung oder auch zur Herstellung von Chemikalien benutzt werden.

Aus den Fettsäuren, die z.B. aus Rapsöl gewonnen werden, kann man Biodiesel herstellen oder diese auch als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Tensiden, Schmierstoffen oder anderen Chemikalien benutzen.

Ein neuer Ansatz beschäftigt sich mit der Herstellung von Basischemikalien aus Kohlehydraten, was sinnvoll ist, da der größte Anteil der Biomasse aus diesen besteht. Die Zucker-Polymere werden erst hydrolysiert und dann in verschiedene chemische Grundsubstanzen umgewandelt, aus denen eine große Vielfalt anderer Stoffe gewonnen werden kann.¹⁷

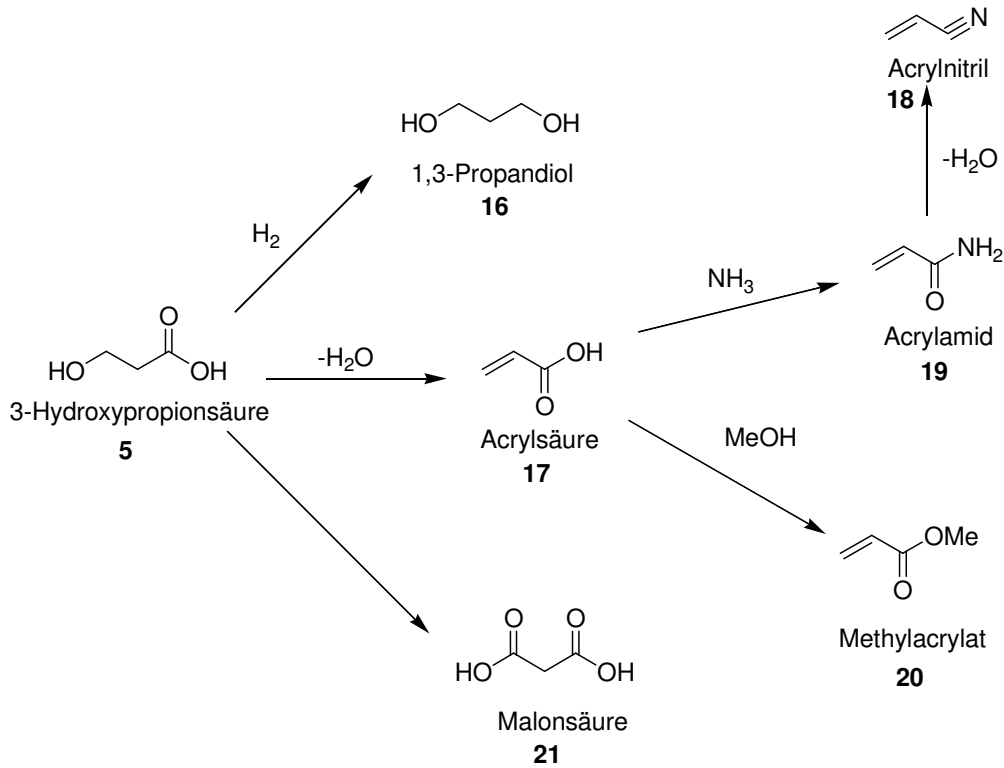
Abbildung 4: Tabelle der Plattformchemikalien nach dem US Department of Energy.



Das US Department of Energy hat 12 sogenannte Plattformchemikalien ausgewählt, die die vielversprechendsten Eigenschaften aufweisen und die ebenfalls aus Kohlenhydraten gewonnen werden und als Basischemikalien dienen können. Diese sind Asparaginsäure, 1,4-Dicarbonsäuren

(Bernsteinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure), Glucarsäure, Glutaminsäure, 2,5-Furandicarbonsäure, 3-Hydroxypropionsäure, 2-Hydroxypropionsäure Itaconsäure, Levulinsäure, 3-Hydroxybutyrolacton, Glycerol, Sorbitol und Xylitol/Arabinitol (Abbildung 4).¹⁸

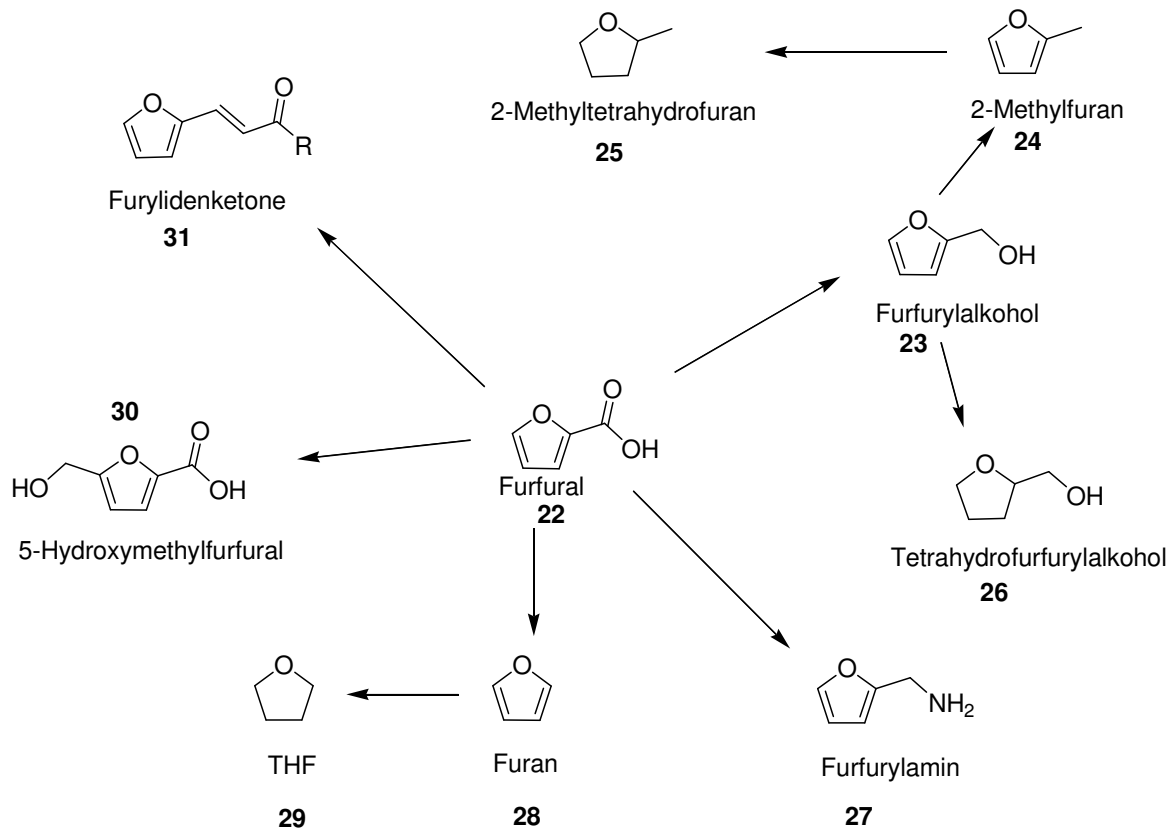
Abbildung 5: 3-Hydroxypropionsäure als Beispiel für die Nutzung als Plattformchemikalie.¹⁹



1.3. Verwendung von Furfurylalkohol als nachwachsender Rohstoff

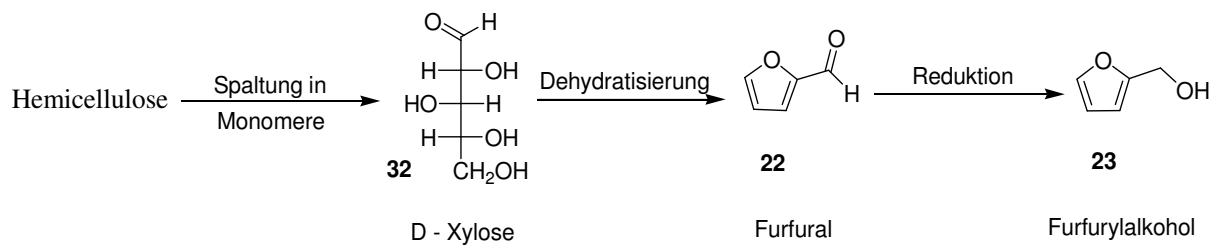
Auch bei Furanen wird angenommen dass man sie als eine Basischemikalie zur Herstellung von Feinchemikalien verwenden kann, dies wird als sogenannte Furanplattform beschrieben.

Abbildung 6: Furfural-Plattform.¹⁹



Wichtig bei der Auswahl eines geeigneten nachwachsenden Rohstoffs als Ausgangssubstanz für die Synthese von den üblicherweise aus Erdöl gewonnenen Verbindungen waren einige Punkte. Erstens sollte er kostengünstig und in großem Maßstab verfügbar sein. Zweitens sollte er nicht aus Materialien gewonnen werden, die sonst für die Nahrungsmittelproduktion verwendet werden, so wie z.B. Glucose. Diese Anforderungen erfüllt Furfurylalkohol, welcher aus Furfural gewonnen wird. Döbereiner berichtete 1831 als Erster über die Herstellung und Abtrennung von Furfural durch Destillation von Kleie in verdünnter Schwefelsäure. Der Name „Furfural“ stammt vom lateinischen Wort für Kleie „furfur“.²⁰ Er wird heutzutage hergestellt aus landwirtschaftlichen Abfallprodukten, hauptsächlich aus Bagasse (auch aus Haferschalen, Maiskolbenrückständen, Holzabfällen und Stroh).²¹ Dies sind die Überreste die bei der Zuckerrohrverarbeitung anfallen und bestehen aus Cellulose (43 %, Glucose – Polymer), Xylan (25 %, Hemicellulose, zum großen Teil Xylose – Polymer) und Lignin (23 %). Die Hemicellulose wird mit verdünnter Säure in Wasserdampf in die Xylose – Monomere (eine Pentose) gespalten und danach mit Schwefelsäure zu Furfural dehydratisiert.²² Furfural wird dann durch katalytische Hydrierung reduziert zu Furfurylalkohol.¹⁹

Abbildung 7: Herstellung von Furfurylalkohol



Furfural findet Anwendung als Lösungsmittel, als Baustein für die Synthese von Pharmazeutika, Duftstoffen oder auch Polymeren und außerdem wird es für die Produktion von Furan verwendet, welches selbst ein wichtiges Lösungsmittel in der organischen Chemie darstellt. Furfurylalkohol ist ein Baustein für die Synthese von Furan-Polymeren die sehr gute thermische Stabilität aufweisen. Auch in der Produktion von Kunstharzen, Klebstoffen und Tensiden verwendet man Furfurylalkohol.¹⁹

Literaturverzeichnis

- ¹ Aufhammer, M.; Morzuch, B. J.; Stranlund, J. K. *Environmental Resource and Economics*, **2005**, *30*, 377.
- ² Weber, R.; Gaus, C.; Tysklind, M.; Johnston, P.; Forter, M.; Hollert, H.; Heinisch, E.; Holoubek, I.; Lloyd-Smith, M.; Masunaga, S.; Moccarelli, P.; Santillo, D.; Seike, N.; Symons, R.; Torres, J. P. M.; Verta, M.; Varbelow, G.; Vijgen, J.; Watson, A.; Costner, P.; Woelz, J.; Wycisk, P.; Zennegg, M. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2000**, *15*, 363.
- ³ Böschen, S.; Lenoir, D.; Scheringer, M. *Naturwissenschaften*, **2003**, *90*, 93.
- ⁴ Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- ⁵ Kerr, R. A. *Science*, **2005**, *310*, 1106.
- ⁶ Diercks, R.; Arndt, J.-D.; Freyer, S.; Geier, R.; Machhammer, O.; Schwartz, J.; Volland, M. *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, *31*, 631.
- ⁷ Goldemberg, J. *Science*, **2007**, *315*, 808.
- ⁸ MacLean, H. L.; Lave, L. B. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2003**, *29*, 1–69.
- ⁹ Lipinsky, E. S. *Science*, **1981**, *212*, 1465.
- ¹⁰ Sills, J. *Science*, **2007**, *318*.
- ¹¹ Trost, B. *Science*, **1991**, *254*, 1471.
- ¹² Becky Allen, *Green Chem.*, **2000**, *2*, G56.
- ¹³ Engin, A.; Haluk, H.; Gurkan, K. *Green Chemistry*, **2003**, *5*, 460.
- ¹⁴ Moreau, C.; Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Topics in Catalysis*, **2004**, *27*, 1–4.
- ¹⁵ Witt, U.; Müller, R.-J.; Augustaa, J.; Widdecke, H.; Deckwer, W.-D. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 793.
- ¹⁶ Christensen, C. H.; Rass-Hansen, J.; Marsden, C. C.; Taarning, E. ; Egeblad, K. *ChemSusChem*, **2008**, *1*, 283.
- ¹⁷ Muffler, K.; Ulber R. *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, *31*, 638.
- ¹⁸ T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals From Biomass, US Department of Energy*, **2004**.
- ¹⁹ Corma, A.; Iborra, S.; Velty A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411.
- ²⁰ Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M. *Biorefineries – Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions. Vol. 1.*, **2006**.
- ²¹ Zeitsch, K. J. DE 38 42 825 A1 **1988**.
- ²² Rodrigues, F. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 883.