



FCI
FONDS DER
CHEMISCHEN
INDUSTRIE

Themengebiet: Schule, Ausbildung, Bildung

Informationsserie

Nachwachsende Rohstoffe



Vorwort

Die chemische Industrie nutzt zur Herstellung ihrer Produkte seit langem nachwachsende Rohstoffe. Sie werden hauptsächlich bei der Herstellung von Waschmitteln und Kosmetikprodukten sowie in der Klebstoff- und Faserproduktion eingesetzt. Beispielsweise basieren oberflächenaktive Substanzen (Tenside) für Waschmittel auf Kokos- und Palmkernöl. Ethylamine sind ein weiteres gutes Beispiel. Sie werden unter anderem für die Produktion von Pflanzenschutzmitteln und Arzneimitteln benötigt und basieren auf Bioethanol, der aus Zuckerrohr gewonnen wird. Nachwachsende Rohstoffe haben sich überall dort durchgesetzt, wo technische und ökonomische Vorteile gegenüber fossilen Ressourcen bestehen. Mehr als zwei Millionen Tonnen nachwachsende Rohstoffe werden jährlich in der organisch-chemischen Produktion in Deutschland eingesetzt. Das entspricht etwa zehn Prozent des Rohstoffeinsatzes in der deutschen chemischen Industrie.

Allerdings gibt es auch Grenzen für den Einsatz nachwachsender Rohstoffe. Für viele Anwendungen haben nachwachsende Rohstoffe eine unzureichende Qualität oder es fehlen technische Verfahren für ihre Verarbeitung. Zudem müssen die neuen Verfahren wirtschaftlich konkurrenzfähig sein. Eine wichtige Frage ist auch die langfristige Versorgungssicherheit. Denn die Chemie tritt bei der Nutzung der Biomasse mit den sehr viel größeren Sektoren Energieerzeugung und Treibstoffe in Konkurrenz.

In der vorliegenden Informationsserie „Nachwachsende Rohstoffe“ geben wir einen aktuellen Überblick, wo die Syntheseleistung der Natur bereits heute genutzt und an welchen Themen geforscht wird. Wir erläutern, wie so genannte Plattformchemikalien auf Basis nachwachsender statt auf Basis fossiler Rohstoffe gewonnen werden können. Auch technische,

ökologische und ökonomische Grenzen beziehungsweise Probleme werden jeweils im Zusammenhang mit dem vorgestellten Produkt diskutiert. Wir hoffen so, die chemische Sicht rund um die Diskussion der Nutzung nachwachsender Rohstoffe anschaulich und für den naturwissenschaftlichen Unterricht verwertbar aufbereitet zu haben.

Die Informationsserie „Nachwachsende Rohstoffe“ wird, ebenso wie die anderen Unterrichtsmaterialien des Fonds der Chemischen Industrie, Schulen und Bildstellen kostenlos zur Verfügung gestellt. Dem Textheft beigelegt ist eine CD-ROM, auf der Vorschläge für Schülerarbeitsblätter und -versuche gemacht werden. Sie enthält zudem die Abbildungen des Textheftes als Powerpointdateien. Das Textheft und die Powerpointdateien stehen auch im Internet unter <http://fonds.vci.de> zum Download bereit.

Frankfurt am Main, im Juli 2009

Der Herausgeber

Arbeitsblätter und Versuche



Die Arbeitsblätter und Versuchsbeschreibungen finden Sie auf der beiliegenden CD

Arbeitsblatt	Thema	Sekundarstufe I	Sekundarstufe II
1	Nachwachsende Rohstoffe im Alltag	X	X
2	Textanalyse von Zeitschriftenartikeln	X	X
3	Die Erdölraffinerie	X	X
4	Von der Fischer-Projektion zur Haworth-Formel		X
5	Die Gewinnung von Zellstoff aus Holz		X
6	Zur chemischen Struktur von Fetten und Ölen		X
7	Gewinnung von Öl aus Raps		X
8	Grundlagen der Chromatographie		X
9	Trivialnamen		X
10	Funktionelle Gruppen der organischen Chemie		X
11	Mechanismus der alkoholischen Gärung		X
12	Spiegelbild-Isomere der Milchsäure		X
13	Darstellung von Sorbit und Mannit		X
14	Rätsel	X	X

Versuch	Versuchsreihe Holz
1	Gewinnung von Zellstoff durch Aufschluss mit Wasserstoffperoxid und Ameisensäure
2	Gewinnung von Zellstoff nach dem Acetosolv-Verfahren
3	Darstellung von Vanillin aus Ligninsulfonsäure
4	Vergasung von Holz
	Versuchsreihe Kohlenhydrate
5	Polyester auf Basis von Sorbit
6	Darstellung eines Polyurethanschaums auf der Basis von Glucose, Saccharose oder Sorbit
7	Herstellen eines Kunststoffs aus Milchsäure
8	Herstellen einer Folie aus Chitosan
9	Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften von Chitosan
10	Darstellung von Ethen aus Ethanol
	Versuchsreihe Oleochemie
11	Gewinnung von Sojaöl aus Sojaschrot
12	Epoxidation von Sojaöl
13	Darstellung eines Polyesters auf Basis von Sojaölepoxid
14	Darstellung eines Polyurethanschaums auf der Basis von Ricinusöl
15	Dünnschichtchromatographie von Fetten und Fettsäuremethylestern
15a	Allgemeine Anleitung zur Dünnschichtchromatographie
15b	Dünnschichtchromatographie von Fetten
15c	Die Umesterung von Fetten
15d	Dünnschichtchromatographie von Fettsäuremethylestern

Inhalt

Vorwort >3

1 Einleitung >6

2 Methodisch-didaktische Einführung >10

3 Die Vielfalt der industriellen organischen Chemie >14

3.1 Erdöl – das Lebenselixier der Chemie >15

3.2 Mehr als Fett und Stärke >16

3.3 Zukunft Bioraffinerie? >20

4 Rohstoffe vom Acker – die Natur sinnvoll nutzen >22

4.1 Stabil: Cellulose und Cellulosederivate >22

4.2 Auf dem Holzweg: Lignin >26

4.3 Als Rohstoff universell einsetzbar: Stärke >28

4.4 Fette und Öle >32

4.5 Terpene und Kautschuk >37

5 Chemische Bausteine aus der Natur >44

5.1 Klein, aber oho – die C1-Synthesebausteine >44

5.2 Wahre Multitalente – die C2-Synthesebausteine >45

5.3 Chemie mit Bakterien – C3-Synthesebausteine >48

5.4 C4-Synthesebausteine >56

5.5 C5-Synthesebausteine >57

5.6 Spitzenplatz für C6-Synthesebausteine >57

5.7 Synthesebausteine aus dem Wald: Die andere Seite des Lignins >60

Impressum >63



1 Einleitung

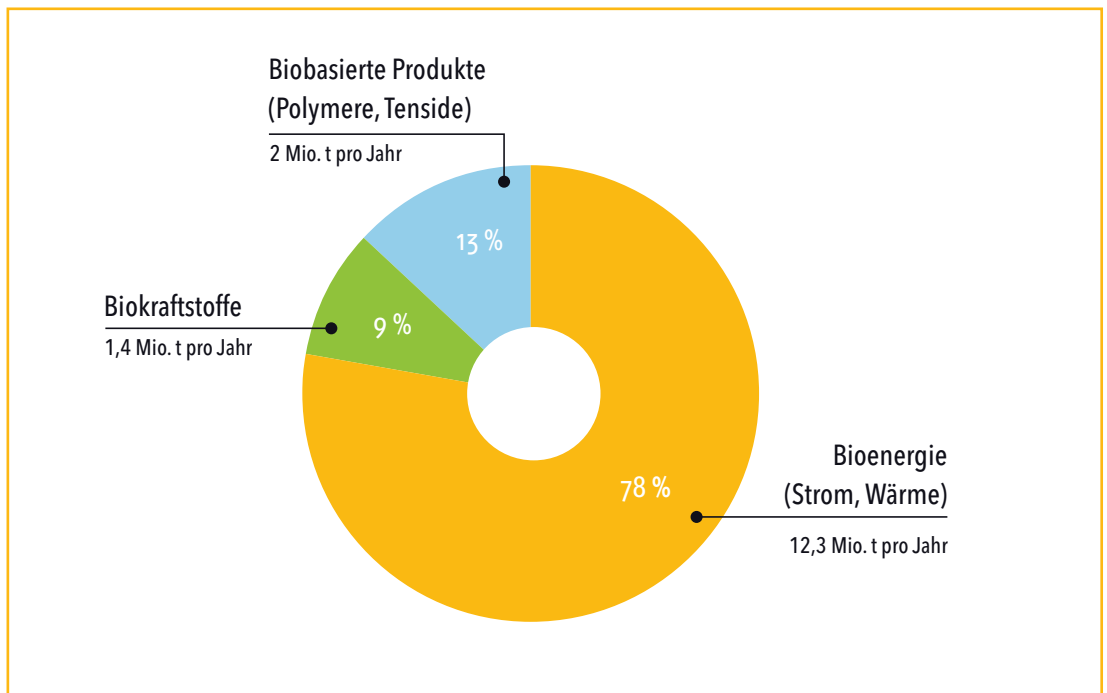
Biodiesel aus Raps, Färbepflanzen für Naturfarben oder Tenside aus pflanzlichen Ölen fürs Shampoo: Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen gehören schon lange in vielfältiger Weise zu unserem Alltag.

Doch woher kommen nachwachsende Rohstoffe eigentlich? Der Begriff wurde bereits während der Ölkrise in den 1970er-Jahren geprägt. Damals zeichnete sich

erstmalig eine Verknappung fossiler Rohstoffe ab, die Forderung nach alternativen Energiequellen aus nachwachsenden Rohstoffen wuchs. Kaum war die Ölkrise überwunden, verschwand das Thema aus der öffentlichen Wahrnehmung. Der Begriff blieb aber bestehen. Nachwachsende Rohstoffe sind definiert als land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die nicht als Nahrungsmittel verwendet werden.

ABBILDUNG 1-1

Verwendung nachwachsender Rohstoffe in Deutschland 2007

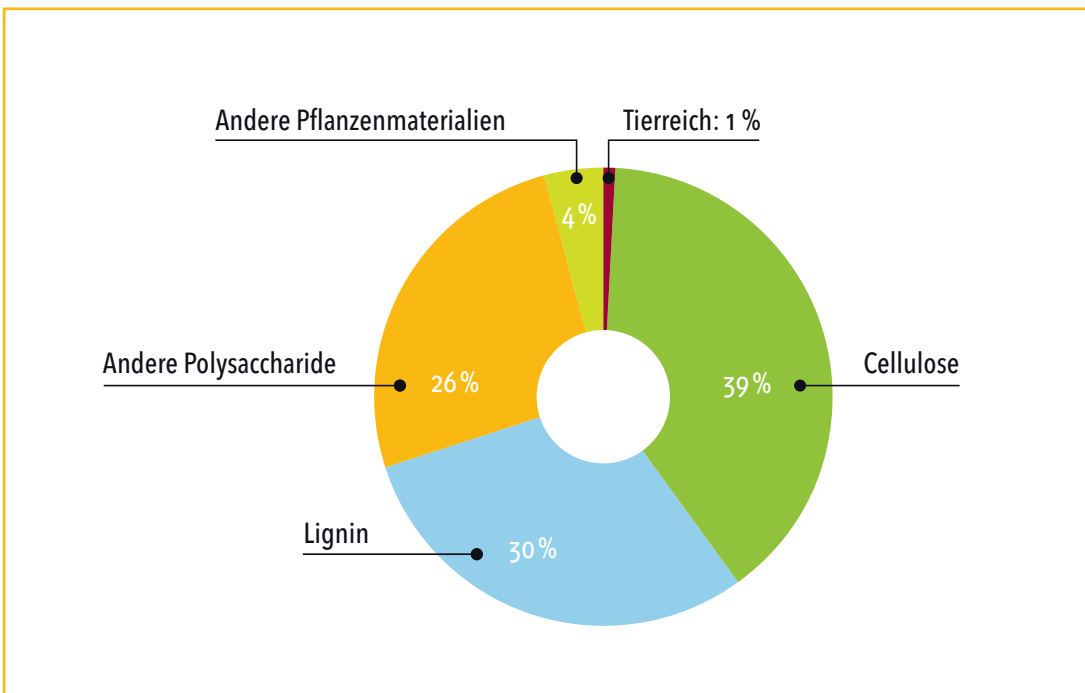


Je nach Anwendung unterscheidet man zwischen Energie- und Industriepflanzen. Energiepflanzen sind Pflanzen, die als Energieträger für die Herstellung von Kraftstoffen und für die Wärme- und Stromgewinnung eingesetzt werden. Industriepflanzen sind ein- oder mehrjährige Pflanzen, aus denen gezielt Rohstoffe für die Industrie erzeugt werden. Die Natur wird als chemische Fabrik genutzt (siehe Abbildung 1-1).

Mehr als 90 Prozent dieser Rohstoffe sind Polysaccharide, besonders Cellulose und Lignin (Abbildung 1-2). Beide sind Hauptbestandteile von Holz, dem mit weltweit 1,2 Milliarden Tonnen pro Jahr am häufigsten industriell genutzten nachwachsenden Rohstoff. Zum Vergleich: Die produzierte Stahlmenge liegt bei 1 Milliarde Tonnen pro Jahr, die Kunststoffmenge bei 200 Millionen Tonnen pro Jahr.

≡ ABBILDUNG 1-2

Hauptbestandteile der Biomasse





Renaissance der nachwachsenden Rohstoffe?

In der Chemie- und Pharmaindustrie hat die Verwendung nachwachsender Rohstoffe wie Zucker, Stärke, Cellulose oder Öl eine lange Tradition. Doch durch den verstärkten Einsatz von Kohle, Erdöl und Erdgas im Industriezeitalter wurden sie – mit wenigen Ausnahmen – weitgehend verdrängt.

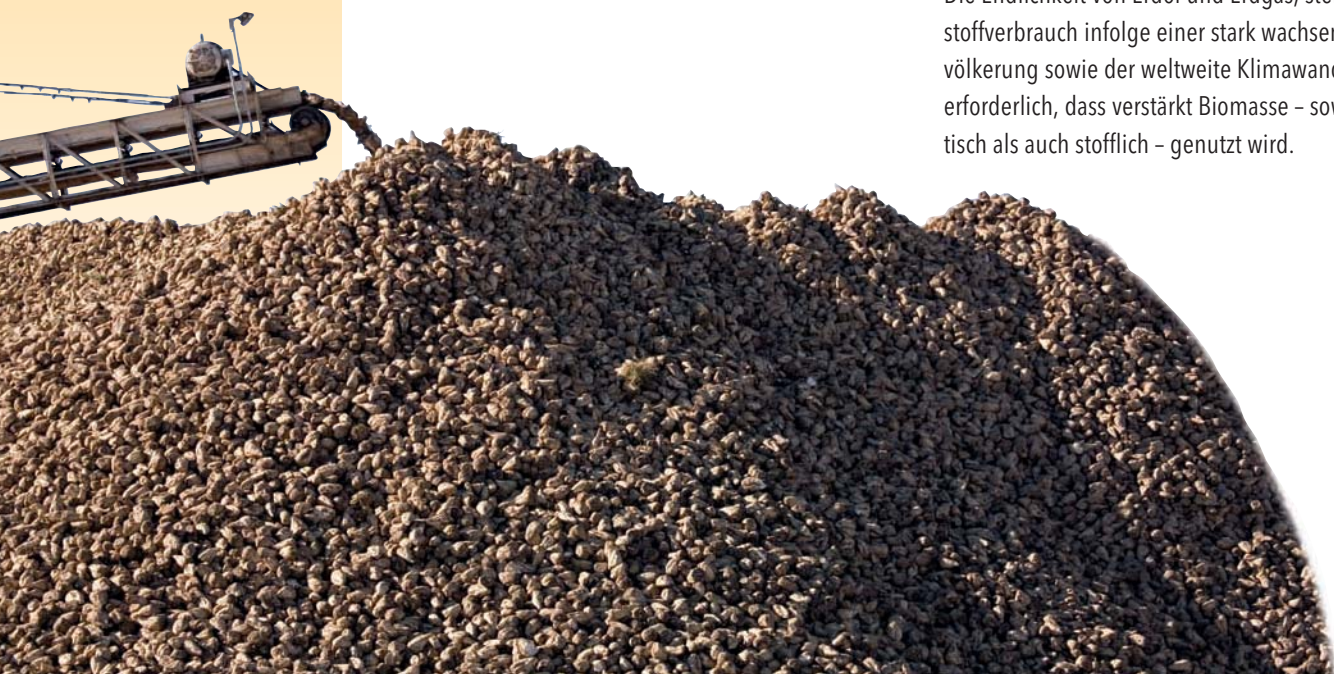
Diese Entwicklung verlief allerdings langsam und in mehreren Schritten, von denen hier nur drei exemplarisch dargestellt werden:

■ Gegen Ende des 19. Jahrhunderts eroberten synthetische Farbstoffe („Teerfarben“) den Markt. Weiterhin gelang es den Chemikern, Naturfarbstoffe wie Indigo und Alizarin preisgünstig zu synthetisieren. Basis waren Rohstoffe, die aus dem Steinkohlenteer gewonnen wurden, der bei der Herstellung von Koks aus Kohle anfällt.

■ Auch lange nach Beginn der industriellen Nutzung der Kohle diente insbesondere Holz als Quelle für Chemierohstoffe. Noch zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde aus Holz Kohle, aber auch Gas und Chemikalien wie Essigsäure und Methanol erzeugt. Besonders das Methanol war wertvoll, bis schließlich dessen großtechnische Synthese aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff entwickelt wurde.

■ Bis etwa 1950 war Kohle der meistgenutzte Rohstoff für die Herstellung organisch-chemischer Produkte. Seitdem werden zunehmend Erdöl und Erdgas eingesetzt, um Grundstoffe wie Synthesegas (eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid), Ethen, Propen, Benzol, Toluol oder Xylol zu gewinnen. In unterschiedlichsten chemischen Verfahren entstehen daraus nach etlichen Zwischenschritten Produkte, die in vielen Industriebereichen verwendet werden.

Die Endlichkeit von Erdöl und Erdgas, steigender Rohstoffverbrauch infolge einer stark wachsenden Weltbevölkerung sowie der weltweite Klimawandel machen es erforderlich, dass verstärkt Biomasse – sowohl energetisch als auch stofflich – genutzt wird.



Nachwachsende Rohstoffe bilden sich immer wieder neu und sind dank ihrer Aufnahme von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre klimafreundlich. Das Interesse an nachwachsenden Rohstoffen und den Syntheseprozessen der Natur ist in Industrie und Forschung damit neu entflammt.

“ METHODISCHE ANMERKUNG

Als lebensnaher Einstieg in das Thema „Nachwachsende Rohstoffe“ dient Arbeitsblatt 1, in dem die Schüler zusammenstellen sollen, welche Gegenstände aus ihrer Alltagswelt aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt sind oder sein könnten. Arbeitsblatt 14/3 ist ein Suchsel (Wörtersuche) zum Thema „Nachwachsende Rohstoffe“ im Allgemeinen.

“ METHODISCHE ANMERKUNG

Die stoffliche Verwertung nachwachsender Rohstoffe ist auch Thema in den Medien. Mittels Textanalyse ausgewählter Zeitschriftenartikel sollen Argumente (pro und kontra) aus der gesellschaftlichen und wissenschaftlichen Diskussion erarbeitet werden (Arbeitsblatt 2).

■ 2 Methodisch-didaktische Einführung

Nachwachsende Rohstoffe können einen bedeutenden Beitrag für ein nachhaltiges und in weiten Teilen klimaneutrales Wirtschaften leisten. Bei der zukünftigen Versorgung der Menschheit mit Materialien und Energie werden sie ein unverzichtbarer Bestandteil sein. Sie sind somit nicht nur für Spezialisten aus Forschung und Wirtschaft interessant, sondern sind ein wichtiges Thema auch in den naturwissenschaftlichen Unterrichtsfächern, besonders im Chemieunterricht.

Die Diskussion um die Endlichkeit fossiler Rohstoffe und steigende Kohlenstoffdioxidemissionen lenkt den Blick der Öffentlichkeit besonders auf alternative Treibstoffe und Heizmaterialien auf pflanzlicher Basis. Dadurch wird die Nutzung nachwachsender Rohstoffe in der Chemie nur in geringem Umfang wahrgenommen, obwohl

besonders hier ein zukunftssträchtiges und innovatives Feld mit steigender wirtschaftlicher Bedeutung liegt.

Die vorliegende Informationsserie stellt gerade den letztgenannten Bereich in das Zentrum ihrer Betrachtungen: Welche Möglichkeiten bieten sich für die chemische Industrie, wenn petrostämmige Produkte durch solche auf der Basis nachwachsender Rohstoffe ersetzt werden sollen? Die daraus resultierende Struktur dieser Informationsserie geht dabei von einer von der Frage aus, wie die Syntheseleistung der Natur geschickt genutzt werden kann, zum anderen davon, wie wichtige in der industriellen organischen Chemie verwendete Plattformchemikalien auf der Basis nachwachsender Rohstoffe gewonnen werden können. Damit orientiert sich die Erarbeitung des Themas sehr dicht an einem realitätsnahen Szenarium.



Unter methodisch-didaktischen Gesichtspunkten ist dieser chemisch gesehen produktorientierte Ansatz ungewohnt. Zwar sind nachwachsende Rohstoffe in der chemiedidaktischen Literatur bereits seit etwa zwanzig Jahren Gegenstand zahlreicher vorrangig schulexperimenteller Veröffentlichungen, übergreifender Gesichtspunkt der Strukturierung war jedoch meist die Systematik der organischen Chemie, also eine Einteilung in Produkte ausgehend von Fetten, Kohlenhydraten, Terpenen und weiteren Verbindungsklassen.

Auch wenn wie hier der Schwerpunkt auf die Erzeugung chemischer Zwischen- und Endprodukte gelegt wird, ist das gesamte Thema der nachwachsenden Rohstoffe so umfangreich und teilweise so komplex, dass im naturwissenschaftlichen Unterricht eine Beschränkung

auf ausgesuchte Aspekte erfolgen muss. Somit wird nicht versucht, einen erschöpfenden Überblick über die gesamte Thematik zu geben. Vielmehr werden grundlegende Vorgehensweisen – wie etwa die Aufarbeitung pflanzlicher Materialien in einer „Grünen Raffinerie“ – dargestellt und wichtige Produktgruppen, beispielsweise C2-Plattformchemikalien, anhand einfacher Beispiele erarbeitet. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Inhalten, die in den gängigen Lehrplänen für das Fach Chemie abgebildet sind. In der folgenden Tabelle 1-1 wird dies in kurzer Form dargestellt.

☰ TABELLE 1-1

BEZUG DES THEMENBEREICHS NACHWACHSENDE ROHSTOFFE ZU DEN INHALTEN GÄNGIGER LEHRPLÄNE

Industriepflanzen (Beispiele)	Nachwachsender Rohstoff	Verwendung	Lehrplanbezug Sekundarstufe I	Lehrplanbezug Sekundarstufe II
Nutzwald	Holz, Cellulose	Schnittholz, Plattenwerkstoffe, Zellstoff, Papier	Kohlenhydrate, Holz, Cellulose, Papier	Kohlenhydrate
	Lignin	Vanillin, Betonadditiv, Kunststoffe		evt. Naturstoffe
	Terpene	Lösungsmittel		evt. Naturstoffe
Sonnenblume, Raps, Öllein	Fette und Öle	Naturfarben, Lacke, Tenside, Schmierstoffe	Fette und Öle	Fette und Öle, Waschmittel
Zuckerrübe	Zucker	Tenside, Kunststoffe, Kosmetika, Arzneimittel	Kohlenhydrate, Kunststoffe, Waschmittel, Kosmetik	Kohlenhydrate, Kunststoffe, Waschmittel, Arzneimittel
Kartoffeln, Mais, Weizen	Stärke	Papier, Klebstoffe, Kunststoffe, Textil-Hilfsmittel	Kohlenhydrate, Kunststoffe	Kohlenhydrate, Klebstoffe, Kunststoffe
Hanf, Flachs	Pflanzenfasern	Verbundwerkstoffe, Dämmstoffe, Textilien	Kunststoffe	Kunststoffe, Papier, Baumwolle und Wolle
Saffor, Waid, Krapp	Farbstoffe	Farben, Lacke		Farbstoffe
Arzneipflanzen	Extrakte	pharmazeutische Wirkstoffe		Arzneimittel

Versuche zu nachwachsenden Rohstoffen

Das Experiment ist ein zentraler und unverzichtbarer Bestandteil des Chemieunterrichts. Aus diesem Grund ist auch in dieser Informationsserie eine Auswahl von Schulversuchen passend zum Thema aufgenommen worden.

Soweit möglich, sollte im Experiment der gesamte Weg vom pflanzlichen oder tierischen Rohstoff bis zu einem Produkt erarbeitet werden. Ein Beispiel zeigt die Versuchsreihe zur Gewinnung und Umsetzung von Sojaöl, die aufeinander aufbauen:

- Aus Sojaschrot wird im ersten Schritt das Öl extrahiert.
- Durch Reaktion der Doppelbindungen der Fettsäurereste mit Essigsäure/Wasserstoffperoxid erhält man daraus ein epoxidiertes Öl.
- Das „Sojaölepoxid“ wird mit einem Diisocyanat zu einem Polyurethan umgesetzt.

Hier besteht methodisch ein deutlicher Vorteil gegenüber der Erarbeitung der Petrochemie im Unterricht, da dort ein vergleichbarer Weg, also vom Rohöl bis zu einem Kunststoff, mit schulischen Mitteln experimentell nicht gezeigt werden kann.

Ist es aus Zeitgründen oder anderen Gründen nicht möglich, den gesamten Weg vom Rohstoff zum Produkt aufzuzeigen, kann vielfach auf käufliche Chemikalien als Edukte zurückgegriffen und so zumindest ein Ausschnitt der Reaktionsfolge erarbeitet werden.



Einige Hinweise zur Behandlung des Themas im Unterricht

Nachwachsende Rohstoffe können im Chemieunterricht einmal als gesondertes Thema behandelt werden, wobei Kenntnisse der organischen Chemie Voraussetzung sind. In diesem Fall handelt es sich um eine Anwendung, Vertiefung und Erweiterung vorangegangenen Unterrichtsstoffs.

Das Thema kann aber auch dazu dienen, Reaktionen und Stoffgruppen der organischen Chemie zu erarbeiten. Beispiele sind Carbonsäuren, Alkohole und Ester anhand der Chemie der Triglyceride.

In beiden Fällen sollten drei wichtige Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

- Das Ziel der Nachhaltigkeit: Die Nutzung eines nachwachsenden Rohstoffs ist nur dann sinnvoll, wenn dadurch kein Raubbau getrieben wird, der die Möglichkeiten zukünftiger Generationen einschränkt.
- Die historische Entwicklung: Die Basis der organischen Chemie waren ursprünglich tierische und pflanzliche Ausgangsstoffe. Dies änderte sich erst mit der Erforschung der bei der Verkokung von Kohle erhaltenen Produkte („Teerchemie“), dem Zugang zu organischen Substanzen aus Acetylen (Ethin) oder aus Kohle durch Hydrierung bzw. über Synthesegas (Kohlenstoffmonoxid/Wasserstoffgemische) und in den letzten 60 bis 80 Jahren auch über die Petrochemie. Bei einigen chemischen Erzeugnissen haben nachwachsende Rohstoffe nie ihre Bedeutung verloren, so bei der Herstellung von Tensiden und von Gummiprodukten (Einsatz von Naturlatex).

■ Die fachübergreifende Bedeutung: Nachwachsende Rohstoffe sind ein fachübergreifendes Thema, in das wichtige Aspekte der Biologie, der Geografie und der Sozialwissenschaften einfließen. Die Frage, welche Auswirkungen der großflächige Anbau von Nutzpflanzen ökologisch und ökonomisch hat, besonders welche Vor- und Nachteile daraus Entwicklungsländern erwachsen können, darf nicht vernachlässigt werden.

Zum Aufbau der Informationsserie

Didaktische Hinweise zu den Fachtexten finden sich in den gelb unterlegten Kästen auf nahezu jeder Doppelseite. Darin sind sowohl methodische Anregungen aufgenommen als auch Verweise auf Arbeitsblätter und Versuche. Die Arbeitsblätter und Versuchsvorschriften befinden sich auf der beiliegenden CD.



■ 3 Die Vielfalt der industriellen organischen Chemie



An jedem Tag des Jahres, gleich ob im Beruf oder in der Freizeit, nutzen wir direkt oder indirekt Produkte der chemischen Industrie. Frischhaltefolien aus Kunststoff, Schalenkoffer, atmungsaktive Outdoor-Jacken, Medikamente, Wandfarben oder Autolacke sind nur einige von unzähligen Beispielen. Die Erzeugnisse der chemischen Industrie kommen vielen anderen Industriezweigen zugute und sind dort ein Motor des Fortschritts. Obwohl die Vielfalt der Produkte beinahe unüberschaubar ist, bestehen sie nur aus einigen wenigen gleichen Grundstoffen, die man heutzutage fast ausschließlich aus Erdöl und Erdgas gewinnt – z. B. Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Ethen, Propen, Benzol, Toluol oder Xylol.

Über viele Zwischenschritte werden diese Grundstoffe zu Produkten veredelt.

Mit dem Schwinden der Erdgas- und Erdölreserven werden langfristig jedoch die wichtigsten Rohstoffquellen für organische Produkte versiegen. Bei der Energieerzeugung kann man auf andere Quellen wie Wind- und Wasserkraft zurückgreifen. Für die Herstellung organischer Erzeugnisse aber sind kohlenstoffhaltige Grundstoffe unverzichtbar. Als einzige alternative Kohlenstoffquelle für organische chemische Produkte bleiben also nur die nachwachsenden Rohstoffe. Gänzlich neu sind nachwachsende Rohstoffe in der

kohlenstoffbasierten Chemie nicht. Viele Industrieprodukte werden bereits heute daraus hergestellt. In erster Linie nutzt man pflanzliche Öle und Kohlenhydrate wie Zucker, Stärke und Cellulose. In Deutschland beträgt ihr Anteil an der Gesamtmenge der organischen Rohstoffe in der chemischen Industrie etwa 10 Prozent, was einer Menge von etwa zwei Millionen Tonnen entspricht. In den USA und im übrigen Europa hingegen ist der Anteil der industriell genutzten nachwachsenden Rohstoffe geringer, jedoch nimmt ihre Nutzung derzeit überall zu.

HINWEIS

Plattformchemikalien bilden die Grundlage dafür, zentrale Gruppen (sogenannte Stammbäume) von Industriechemikalien zu synthetisieren. Von besonderem Interesse sind Bausteine mit einem (Kohlenstoffmonoxid, Methan) bis sechs Kohlenstoffatomen (beispielsweise Benzol). Man spricht von C1- bis C6-Bausteinen. Über Folgereaktionen entstehen aus den Plattformchemikalien dann Produkte wie beispielsweise Kunststoffe, Farbstoffe, Arzneimittel oder Lackrohstoffe.

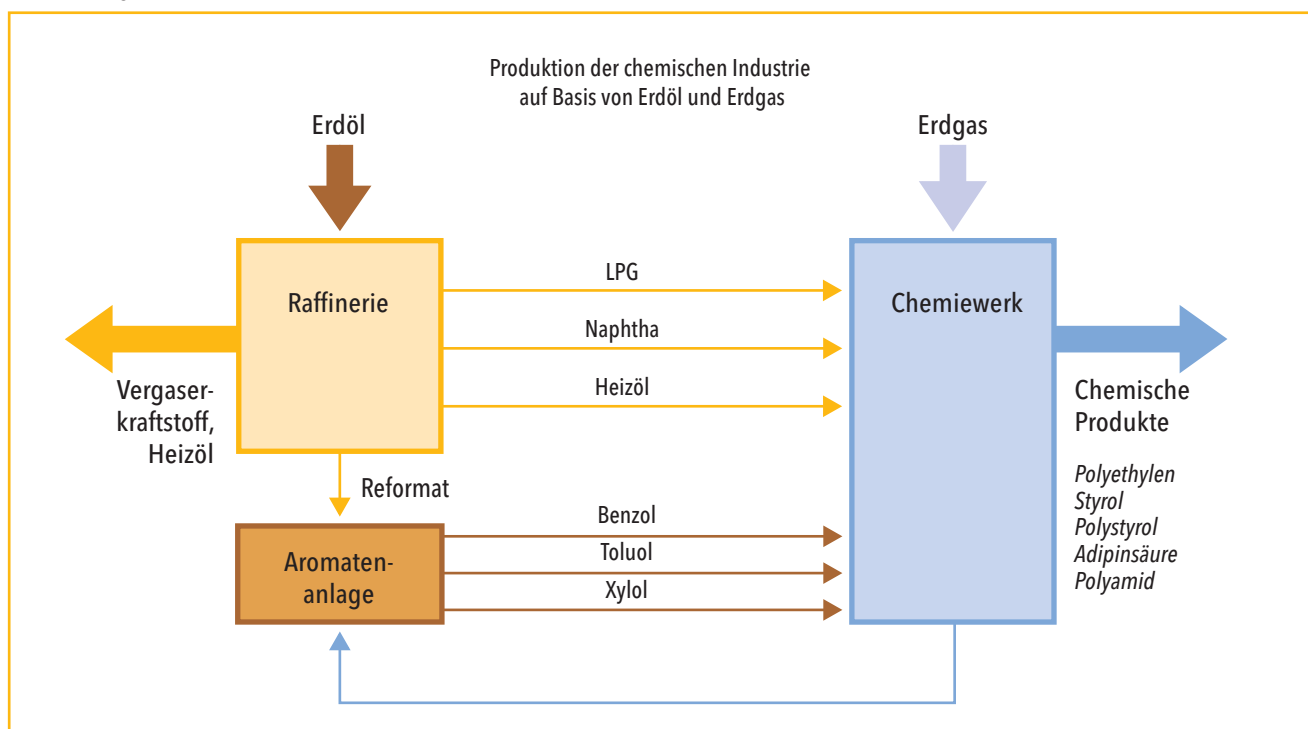
3.1 Erdöl – das Lebenselixier der Chemie

Noch aber stellt die chemische Industrie ihre organisch-chemischen Erzeugnisse überwiegend aus Erdgas und aus den Raffinationsprodukten des Erdöls her. Zu ihnen gehören LPG (Liquified Petroleum Gas, Flüssiggas), Heizöl, Benzin und das sogenannte Naphtha, das auch Rohbenzin genannt wird. Hinzu kommen verschiedene Aromaten (siehe Abbildung 3-1). Aus dem

Destillationsrückstand des Erdöls gewinnt man durch Vakuumdestillation Motor- und Schmieröle. Durch verschiedene Prozesse entstehen aus den Raffinationsprodukten Grundstoffe wie Ethen, Propen, Benzol, Toluol, Xylol oder Synthesegas, ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Angesichts der Menge und Vielfalt der daraus hergestellten organischen Produkte überrascht es kaum, dass jedes Jahr weltweit Millionen Tonnen dieser Grundstoffe hergestellt und verarbeitet

ABBILDUNG 3-1

Herstellung von Grundstoffen der chemischen Industrie



werden. Zwischenprodukte wie Synthesegas, Ethen und Benzol sind zweifellos die Basis der chemischen Industrie. Experten nennen sie daher treffend Plattformchemikalien: Sie sind die Substanz-Plattform, von der aus man tausende anderer Produkte aufbaut (siehe Hinweis und Abbildung 3-2).

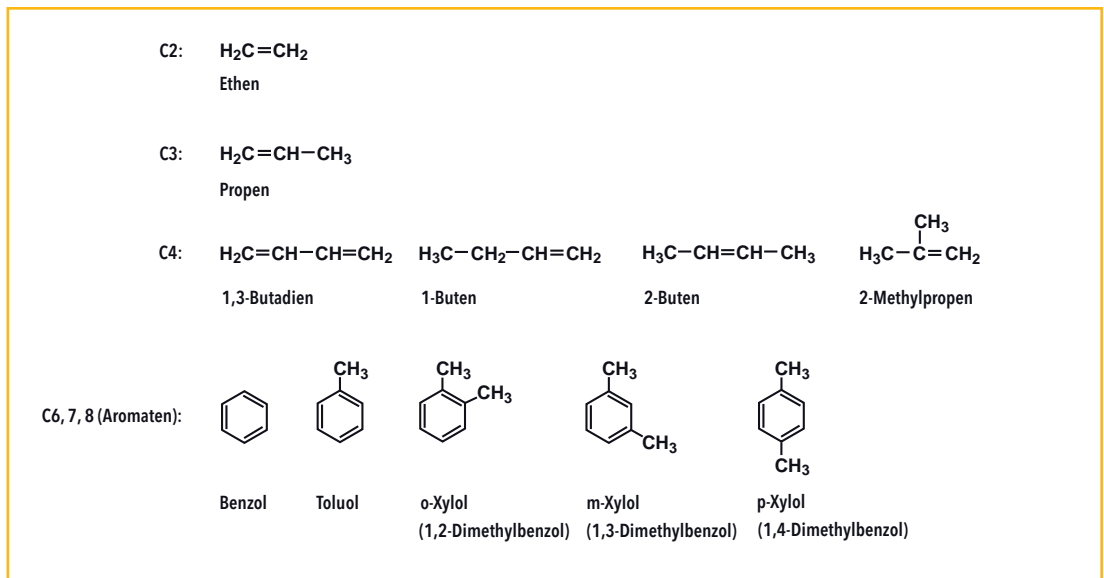
Die bedeutendste Plattformchemikalie ist das Ethen. Weltweit werden derzeit pro Jahr etwa 100 Millionen Tonnen dieses Bausteins hergestellt. Propen bringt es jährlich auf 64 Millionen Tonnen, Benzol auf immerhin 23 Millionen Tonnen. Alle drei Substanzen werden bislang aus Naphtha und damit aus Erdöl erzeugt.

METHODISCHE ANMERKUNG

Entstehung, Gewinnung und Weiterverarbeitung von Erdöl sind chemisches Grundlagenwissen. Arbeitsauftrag: Die Schüler können die Darstellung des Themas in einem Lehrbuch oder Schulbuch mit der in der Online-Enzyklopädie Wikipedia vergleichen. Sie sollen dabei an einem fachlichen Beispiel Vor- und Nachteile von Buch und Online-Enzyklopädie kennenlernen und sich im Unterricht bewusst und kritisch mit Neuen Medien auseinandersetzen (siehe Arbeitsblatt 3, Erdölraffinerie).

ABBILDUNG 3-2

Beispiele für wichtige Plattformchemikalien der chemischen Industrie



Die Gewinnung solcher Rohstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen ist bislang noch in vielen Bereichen unwirtschaftlich. Derzeit steigen die Preise für landwirtschaftliche Produkte und damit auch für nachwachsende Rohstoffe parallel zu den Energiepreisen. Deshalb müssen effiziente und wirtschaftliche Verarbeitungsprozesse für nachwachsende Rohstoffe entwickelt werden, damit diese wettbewerbsfähiger gegenüber fossilen Rohstoffen werden.

3.2 Mehr als Fett und Stärke

Wie bereits oben gesagt, stammt rund ein Zehntel aller in der chemischen Industrie verarbeiteten Rohstoffe von Pflanzen und Tieren. Den Löwenanteil machen pflanzliche Öle (circa 800.000 Tonnen) und tierische Fette (circa 350.000 Tonnen) aus. Genauso wichtig sind Kohlenhydrate wie Stärke (circa 300.000 Tonnen), Cellulose (circa 320.000 Tonnen) und Zucker (circa 240.000 Tonnen).

Die Natur liefert nicht nur Öle, Fette und Kohlenhydrate, sondern noch eine ganze Reihe weiterer Rohstoffe.

Industriepflanzen für die stoffliche Nutzung

<p>Ölpflanzen</p> <p>Raps, Öllein, Soja, Sonnenblume, Ölpalme, Mohn</p>	<p>Zuckerpflanzen</p> <p>Zuckerrübe, Zuckerhirse, Zuckerrohr, Topinambur, Zichorie</p>	<p>Färbepflanzen</p> <p>Waid, Indigo, Krapp, Färberdistel, Färberwau, Henna</p>	<p>Pestizid liefernde Pflanzen</p> <p>Neembaum, Chrysantheme</p>	<p>Cellulose liefernde Pflanzen</p> <p>ein- und mehrjährige Pflanzen</p>
<p>Stärkepflanzen</p> <p>Kartoffel, Körnermais, Markerbsen, Tapioka</p>	<p>Faserpflanzen</p> <p>Hanf, Flachs, Baumwolle, Ramie, Brennnessel, Sisal</p>	<p>Heilpflanzen</p> <p>Baldrian, Johanniskraut, Ringelblume, Sonnenhut, Ginseng, Kamille</p>	<p>Gummi liefernde Pflanzen</p> <p>Gummibaum</p>	<p>Kork liefernde Pflanzen</p> <p>Korkeiche</p>

Die Spannweite reicht von Farbstoffen bis zu pharmazeutischen Wirkstoffen. Abbildung 3-3 zeigt einige Beispiele.

Bereits heute werden die unterschiedlichsten Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugt (siehe Abbildung 3-4 und Stammbaum auf beiliegendem Poster). Deren Anteil dürfte nach Einschätzung von Experten

künftig deutlich steigen; zum einen, weil die Nachfrage nach Biokraftstoffen wächst. Zum anderen wird die chemische Industrie in Zukunft wahrscheinlich auch vermehrt Bausteine für organische Synthesen aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen.

Wo nachwachsende Rohstoffe in der chemischen Industrie tatsächlich zum Einsatz kommen, hängt von

Biobasierte Rohstoffe und Produkte

	<p>Nachwachsende Rohstoffe</p>		<p>Biobasierte Produkte</p>	
	<p>Lignin Cellulose Chitin Hemicellulose</p>		<p>Polymere Tenside Lösungsmittel Farbstoffe</p>	
	<p>Zucker Stärke Öle und Fette</p>		<p>Geruchsstoffe Pharmawirkstoffe Kosmetika Kraftstoffe Schmierstoffe Klebstoffe Fasern</p>	
				



mehreren Faktoren ab. Zu berücksichtigen sind sowohl technische als auch wirtschaftliche Aspekte. Dabei sind folgende Fragen zu beantworten:

- Gibt es ausreichend nachwachsende Rohstoffe, um die Nachfrage zu decken?
- Lassen sich die Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen kostengünstig herstellen und zu wettbewerbsfähigen Preisen verkaufen?
- Stehen geeignete Verarbeitungsverfahren zur Verfügung?
- Kann trotz schwankender Qualität der natürlichen Rohstoffe eine konstante Qualität der Produkte gewährleistet werden?
- Wie stark unterscheidet sich die elementare Zusammensetzung (Verhältnis der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff) der nachwachsenden Rohstoffe von der der etablierten Rohstoffe Erdgas und Erdöl?
- Wie stark schwankt die stoffliche Zusammensetzung – der Gehalt bestimmter Inhaltsstoffe?
- Wie stark unterscheidet sich die Molekülstruktur der Biosubstanzen von der etablierter Rohstoffe?
- Was könnten Zielprodukte sein, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können?

Sichere Nachfrage bei günstigen Preisen?

Ganz gleich ob es sich um Laub, Stroh, Bioabfall oder Holzreste dreht – nachwachsende Rohstoffe gibt es in vielen Ländern der Erde in großen Mengen. Genaue Abschätzungen der in Zukunft technisch verwertbaren Biomasse-Mengen sind sehr unsicher, da deren Verfügbarkeit von einer Vielzahl von Faktoren abhängig ist. Vor allem der zunehmende Bedarf an Nahrungsmitteln und die künftigen Ernährungsgewohnheiten, aber auch Faktoren wie Wasserverfügbarkeit werden sich entscheidend auf das künftige Angebot an nachwachsenden Rohstoffen auswirken. Es ist davon auszugehen, dass

TABELLE 3-1

ELEMENTARE ZUSAMMENSETZUNG VERSCHIEDENER ROHSTOFFE

	Erdöl	Öle/Fette	Lignocellulose (Holz)
C	85 – 90 %	76 %	50 %
H	10 – 14 %	13 %	6 %
O	0 – 1,5 %	11 %	43 %

langfristig keine großen Preisunterschiede zwischen petrochemischen und nachwachsenden Rohstoffen existieren werden.

Allerdings wächst mit dem steigenden Bedarf an nachwachsenden Rohstoffen auch der Bedarf an landwirtschaftlicher Anbaufläche. Schon heute wachsen auf vielen Äckern Raps und Mais einzig deswegen, um zu Treibstoffen verarbeitet oder in Biogastanks vergoren zu werden. Die Konkurrenz zwischen Industriepflanze und Nahrungspflanze nimmt also zu. Letztlich kommt es darauf an, hier eine sinnvolle Strategie zu finden, etwa indem nachwachsende Rohstoffe auf nicht für die Nahrungsmittelproduktion geeigneten Flächen angebaut werden.

Konstante Qualität?

Grundsätzlich gilt: Damit chemische Prozesse optimal ablaufen können, sollte das eingesetzte Material stets von gleichbleibender Qualität sein. Ob sich eine Substanz für chemische Prozesse eignet, hängt also vor allem von ihrer konstanten Zusammensetzung ab. Bei pflanzlichen und tierischen Produkten aber schwankt die stoffliche Zusammensetzung oder der Gehalt an bestimmten Inhaltsstoffen. Dies ist unter anderem abhängig von den Wachstumsbedingungen oder der Erntezeit. Auch Verunreinigungen wie Pilz- oder Insektenbefall beeinflussen die Qualität des Materials.

Ganz elementar: die Zusammensetzung!

Wie Tabelle 3-1 zeigt, unterscheidet sich die elementare Zusammensetzung nachwachsender Rohstoffe deutlich von der des Erdöls. So haben Öle und Fette oder Lignocellulose einen geringeren Kohlenstoffgehalt, dagegen einen höheren Sauerstoffgehalt. Aber auch der chemische Aufbau – die Molekülstruktur – unterscheidet sich. Während Erdöl sich überwiegend aus aliphatischen und

≡ TABELLE 3-2

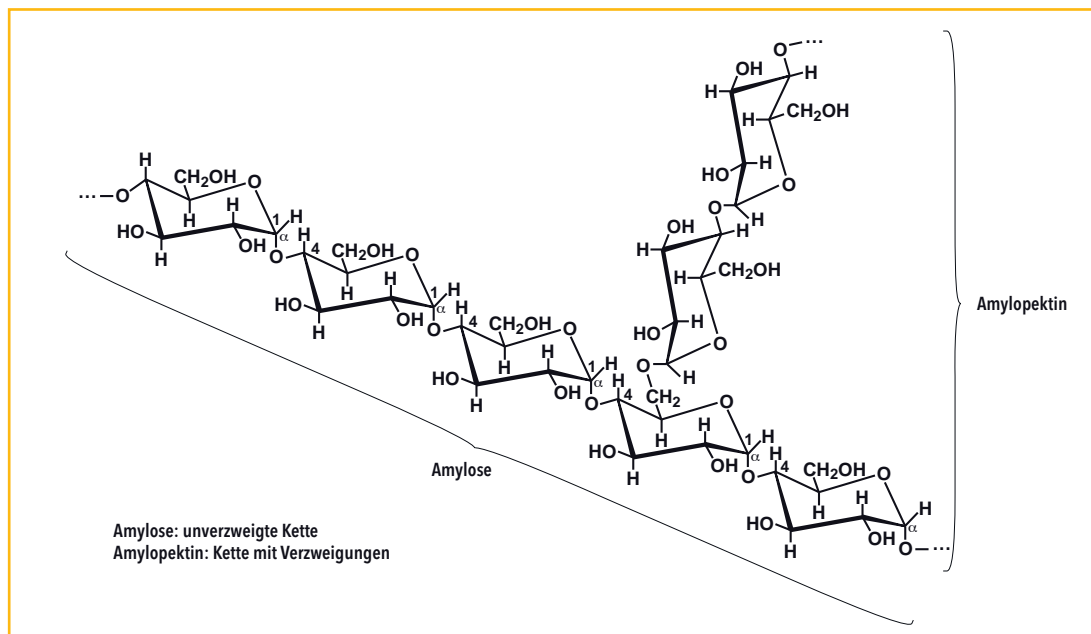
STOFFLICHE ZUSAMMENSETZUNG NACHWACHSENDER ROHSTOFFE AM BEISPIEL VON LIGNOCELLULOSE

	Gehalt	Aufbau	Funktion
Cellulose	40 - 55 %	langkettiges Makromolekül aus Cellobiose-einheiten	Gerüstsubstanz der Zellwand
Hemicellulose	15 - 35 %	kurzkettiges, verzweigtes Makromolekül aus Pentosen	Gerüstsubstanz der Zellwand
Lignin	28 - 41 % (Nadelholz) 18 - 25 % (Laubholz)	dreidimensionales Makromolekül aus Methoxyphenylpropan-einheiten	Füllsubstanz im Zellgerüst, verursacht die Verholzung

aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammensetzt, besteht etwa Lignocellulose aus Komponenten, die eine hohe Anzahl funktioneller Gruppen tragen (siehe Tabelle 3-2). Erdöl und Erdgas lassen sich also nicht ohne Weiteres durch nachwachsende Rohstoffe ersetzen. Wenn nicht die Syntheseleistung der Natur direkt genutzt werden kann (siehe Kapitel 4), müssen neue Verfahren entwickelt werden, um nachwachsende Rohstoffe tatsächlich einsetzen zu können. Betrachten wir zum Beispiel Stärke und Cellulose: Zwar sind beide aus Glucoseeinheiten aufgebaut, sie unterscheiden sich aber in der Art der Verknüpfung der Zuckermoleküle zu Ketten und darin, wie stark diese verzweigt sind (siehe Abbildung 3-5 und 3-6). Möchte man Cellulose und Stärke enzymatisch spalten, benötigt man deshalb unterschiedliche Enzyme.

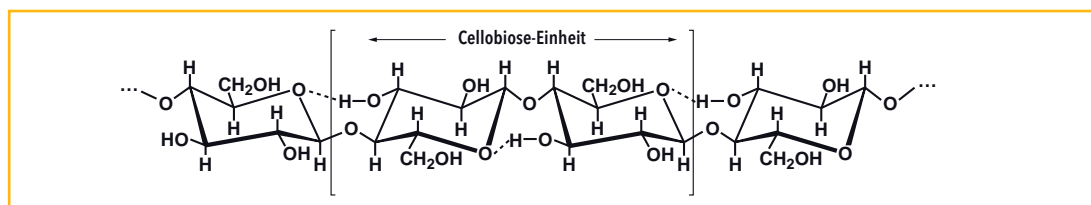
≡ ABBILDUNG 3-5

Molekülstruktur von Stärke



≡ ABBILDUNG 3-6

Molekülstruktur von Cellulose





Doch egal welches Verfahren zum Einsatz kommt, entscheidend ist es, das Naturmaterial in möglichst wenigen Schritten und mit guter Ausbeute in Chemierohstoffe zu verwandeln. Nur so wird man organische Chemieprodukte zu günstigen Preisen aus nachwachsenden Rohstoffen herstellen können.

3.3 Zukunft Bioraffinerie?

Nachwachsende Rohstoffe sind für die chemische Industrie im Grunde nichts Neues. Schon 1910 lagerte der Kaufmann Fritz Henkel Hunderte Tonnen Palmkerne und Sojasaat in seinen backsteinernen Speicherhäusern in Düsseldorf, um aus dem Öl Seife und Waschmittel herzustellen. Henkel gehörte zu jenen Pionieren, die das Biomaterial erstmals in großem Maßstab verarbeiteten.

Heute verfolgt man bei der industriellen Nutzung nachwachsender Rohstoffe zwei Strategien, die in den Kapiteln vier und fünf vorgestellt werden:

Bei Strategie eins (Kapitel 4) wird die Vielfalt der Substanzen genutzt, die die Natur selbst hervorbringt. Pflanzen und Tiere liefern diverse chemische Verbindungen, die sich – abgesehen von Aufbereitungs- und Reinigungsprozessen – direkt nutzen lassen. Von Pflanzen erzeugte Cellulose wird beispielsweise direkt

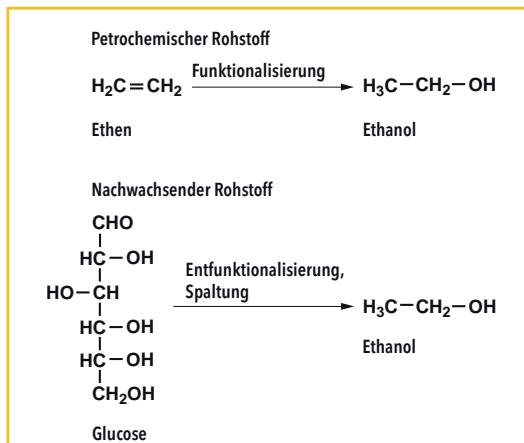
für die Herstellung von Celluloseethern oder Cellulosefasern verwendet. Strategie eins macht sich also weitgehend die Syntheseleistungen zunutze, die von der Natur schon erbracht wurden.

Bei Strategie zwei (Kapitel 5) wird die Biomasse in kleinere Einheiten und chemische Bausteine gespalten. Genutzt werden also Grundeinheiten der pflanzlichen oder tierischen Rohstoffe, um daraus Synthesebausteine für die industrielle organische Chemie herzustellen (Plattformchemikalien oder Synthesegas).

Will man aus nachwachsenden Rohstoffen künftig in größeren Mengen und im industriellen Maßstab Chemikalien herstellen, erscheint vor allem Strategie zwei vielversprechend. Denn mit den Grundbausteinen aus Pflanze und Tier lassen sich vielfältige organische Verbindungen erzeugen. Die Herstellung von Plattformchemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen unterscheidet sich allerdings deutlich von der Gewinnung aus petrochemischen Rohstoffen. Die in Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe müssen durch entsprechende Synthesen beispielsweise in Alkene, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Nitroverbindungen oder Amine umgewandelt werden. Das heißt, dass die Rohbausteine aus dem Erdöl mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen ausgestattet werden. Bei nachwachsenden Rohstoffen wie Zucker ist das Problem oft genau umgekehrt: Sie müssen „entfunktionalisiert“ werden. Nicht benötigte funktionelle Gruppen muss man dafür gezielt umwandeln oder abspalten (Abbildung 3-7).

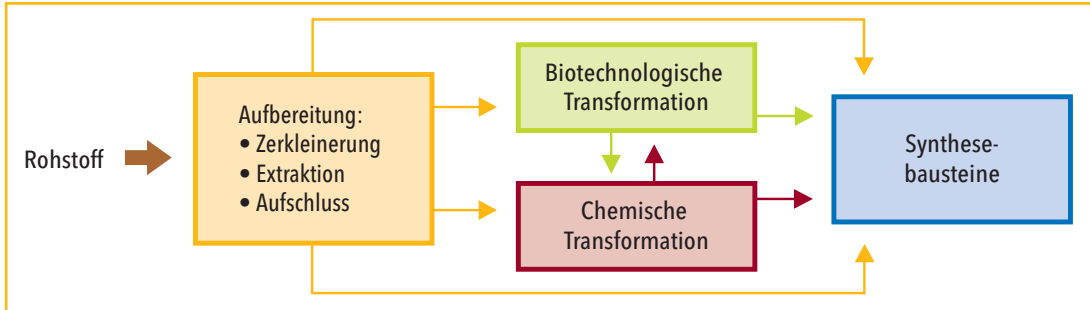
ABBILDUNG 3-7

Synthese von Ethanol aus petrochemischem und nachwachsendem Rohstoff



Kohlenhydrate wie Zucker, Stärke oder Cellulose sind für die Synthese von Plattformchemikalien besonders interessant. Biomasse enthält jedoch nicht nur Kohlenhydrate, sondern auch andere Grundprodukte wie Lignin, Proteine und Fette. In einem ersten Schritt (Abbildung 3-8) muss daher die gesamte Biomasse aufbereitet und in die für die chemische Industrie geeigneten Rohstoffe umgewandelt werden. Hier könnte zukünftig die sogenannte Bioraffinerie an die Stelle der Erdölraffinerie treten. In einer Bioraffinerie sind die nötigen Technologien vereint, um biologische Rohstoffe in industriell nutzbare Synthesebausteine zu verwandeln. Daran schließen sich dann wieder die Prozesse der chemischen Industrie an.

Aufbereitung und Konversion der nachwachsenden Rohstoffe



Die gewünschten Synthesebausteine gewinnt man durch biotechnologische Prozesse, wie die enzymatische Spaltung von Polysacchariden in einzelne Zuckermoleküle, oder durch chemische Prozesse, sogenannte Transformationen wie etwa hydrolytische Reaktionen. Biotechnologische und chemische Verfahren können auch kombiniert werden.

Ausgehend von Glucose lassen sich auf diese Weise zum Beispiel C1- bis C6-Synthesebausteine herstellen. Das sind Moleküle, deren Gerüst aus einem bis zu sechs Kohlenstoffatomen besteht (Abbildung 3-9).

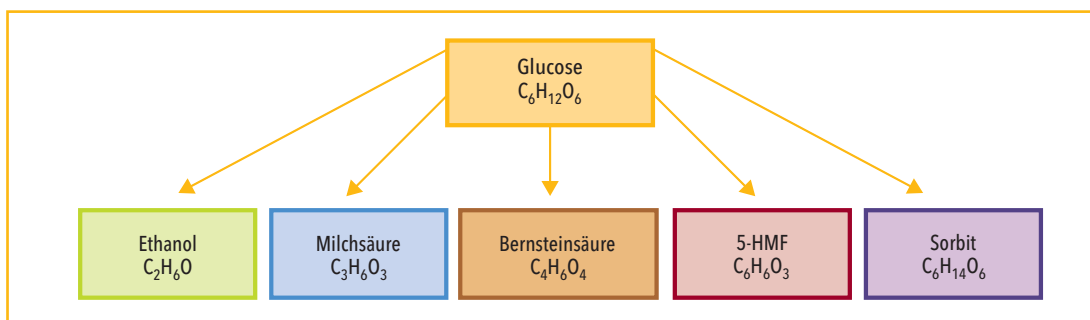
Bereits heute werden weltweit mehr als 30 Millionen Tonnen Ethanol durch biotechnologische Verfahren aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. Bei solchen Verfahren produzieren Bakterien in großen Tanks, den Fermentern, die gewünschte Substanz. Stünde dieses so produzierte Ethanol ausschließlich für die stoffliche Nutzung zur Verfügung, könnte man 20 Prozent der weltweit benötigten Ethenmenge daraus synthetisieren.

Eines ist sicher: Bevor nachwachsende Rohstoffe Erdöl- und Erdgas-Produkte in der chemischen Industrie im großen Stil ersetzen können, ist noch einiges zu tun. Derzeit gibt es deutschlandweit viele Forschungs- und Entwicklungsprojekte, in denen neue Synthesestrategien und Produktionsverfahren für die Nutzung von Biomasse erdosen werden. Die Ergebnisse sind ermutigend.

METHODISCHE ANMERKUNG

Nachwachsende Rohstoffe wie Raps, Sonnenblumen, Mais oder Kartoffeln werden in vielen Regionen Deutschlands angebaut und weiterverarbeitet. Arbeitsauftrag der Schüler: Sie sollen herausfinden, wo sich zum Beispiel die nächste Ölmühle oder Zuckerfabrik befindet. Hierfür kann die lokale Presse genutzt werden oder man wendet sich an die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), die online Kartenmaterial zur Verfügung stellt. Es bietet sich an dieser Stelle auch eine Exkursion zu einem landwirtschaftlichen Betrieb oder einer Fabrik, die nachwachsende Rohstoffe verarbeitet, als außerschulischem Lernort an.

Plattformchemikalien auf Basis von Glucose



■ 4 Rohstoffe vom Acker – die Natur sinnvoll nutzen



Gummireifen, Seifen, Papier oder Shampooflaschen – dieses Kapitel zeigt, wie sich bestimmte nachwachsende Rohstoffe für die Herstellung von Produkten unseres Alltags nutzen lassen. Den Anfang machen Cellulose und Lignin als wichtigste Inhaltsstoffe des Holzes. Weiter geht es mit dem Polysaccharid Stärke. Anschließend stehen die Fette im Mittelpunkt, die unentbehrlich für die Kosmetik-, Pharma- und Waschmittelbranche sind. Beispiele weiterer nachwachsender Rohstoffe sind: Terpene, Kautschuk und Polyhydroxyalkanoate. Sie werden am Ende des Kapitels vorgestellt.

Holz hingegen besteht nur zu etwa 40 bis 55 Prozent aus Cellulose.

Cellulose wird vor allem für die Papier- und Pappherstellung benötigt. Man setzt hierfür Holz als Rohstoff ein. Dies muss zunächst aufgeschlossen werden, um die Bestandteile Cellulose, Lignin und Polyosen (Hemicellulosen) voneinander zu trennen. Das heute dominierende technische Verfahren ist der Sulfatprozess (Abbildung 4-1). Dieser basiert auf

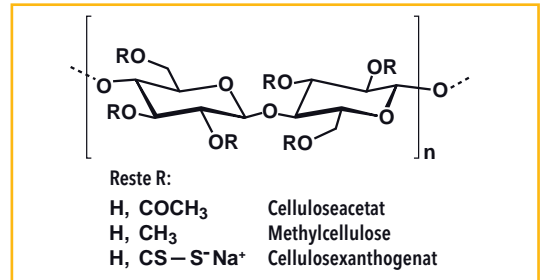
■ 4.1 Stabil: Cellulose und Cellulosederivate

Cellulose ist das häufigste und bedeutendste Biopolymer in der Natur. Bei der Photosynthese entstehen jährlich rund 1,3 Milliarden Tonnen Cellulose. Sie kommt in unterschiedlichen Anteilen in allen höheren Pflanzen, in vielen Pilzen und in Algen vor. Die Naturfaser Baumwolle beispielsweise enthält 95 Prozent Cellulose.



ABBILDUNG 4-2

Struktur von Cellulosederivaten



Hydrosulfiten unter Überdruck gekocht. Auch hier wird das Lignin chemisch angegriffen, es entstehen durch Aufspaltung von Etherbrücken und Substitutionsreaktionen Ligninsulfonsäuren. Der so hergestellte Zellstoff ist nicht so reißfest wie der mit dem Sulfatverfahren gewonnene. Die Papierindustrie benötigt aber sowohl langfaserigen Zellstoff – etwa für Verpackungspapiere und als Zusatz zu Recyclingpapieren –, als auch kurzfasriges Material für Schreib- und Büropapiere.

Für die Herstellung weißer Papiere müssen die Zellstoffe – ganz gleich nach welchem Prozess sie hergestellt wurden – zum Abbau restlicher Ligninanteile gebleicht werden. Aus Gründen des Umweltschutzes verzichtet man dabei mehr und mehr auf den Einsatz von Chlor und chlorhaltigen Chemikalien und setzt stattdessen Sauerstoff, Ozon und Peroxide wie Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxid ein.

Eine Alternative zu den beiden vorgestellten Verfahren des Holzaufschlusses stellt das Acetosolv-Verfahren dar, eine schadstoffarme Technologie. Das Holz wird ohne schwefelhaltige Zusätze aufgeschlossen. Alternativ werden Essigsäure und Salzsäure eingesetzt. Dadurch stellt dieses Verfahren jedoch auf Dauer auch einen hohen Anspruch an die Belastbarkeit oder die Kosten des Reaktormaterials (Edelstähle) und hat sich daher derzeit noch nicht durchgesetzt.

Neben der direkten Verwendung von Zellstoff kann die Cellulose auch chemisch modifiziert werden. Man nennt diese Produkte allgemein Cellulosederivate (Abbildung 4-2). Beispiele hierfür sind:

- Cellulosenitrat: Versetzt man Zellstoff mit einer Mischung aus Schwefel- und Salpetersäure, erhält man Cellulosenitrat (Nitrocellulose), die beim Entzünden spontan und ohne Rauchentwicklung

verbrennt (Schießbaumwolle). Cellulosenitrat wird für die Herstellung von Lacken (Nitrolacken) oder Klebstoffen verwendet.

- Celluloseacetat: zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit, Schlagzähigkeit, Lichtdurchlässigkeit, Oberflächenglanz und Kratzunempfindlichkeit aus. Es wird beispielsweise zur Herstellung von Filmen, Schaltknöpfen, Zierleisten und Leuchten in der Automobilindustrie verwendet.
- Celluloseether: Die wichtigsten sind Methyl- und Benzylcellulose. Celluloseether werden unter anderem als Filmbildner, Klebstoffe, Schutzkolloide, Stabilisatoren, Waschhilfsmittel und als Plastifizierungsmittel eingesetzt.

- Cellulose ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Möchte man jedoch Textilfasern aus diesem Rohstoff herstellen, gibt es einen Trick: Cellulose reagiert in einer Mischung aus Natronlauge und Schwefelkohlenstoff zum Xanthogensäureester, wobei eine Lösung entsteht. Spritzt man diese hochviskose Lösung in Schwefelsäure ein, entstehen unter Rückbildungen von Cellulose Fäden, die zu Textilien verarbeitet werden.





≡ METHODISCHE ANMERKUNG

Erfahrungsgemäß bereitet es Schülern große Schwierigkeiten, sich zweidimensional gezeichnete Strukturen (zum Beispiel Cellobiose- oder Glucosemoleküle) dreidimensional vorzustellen. Es gibt jedoch verschiedene Möglichkeiten, dies im Chemieunterricht zu üben. Ausgehend von der Fischer-Projektion, über den Ringschluss zur Haworth-Formel bis hin zur Sesselform am einfachen Beispiel Glucose kann das räumliche Vorstellungsvermögen trainiert werden (siehe Arbeitsblatt 4). Unterstützend können auch Chemie-Zeichenprogramme eingesetzt werden, die es Schülern erlauben, Moleküle selbst zu zeichnen. Eine weitere Möglichkeit sind Molekülbaukästen, die Schülern über die haptische Wahrnehmung einen anderen Zugang zum Thema ermöglichen.

≡ METHODISCHE ANMERKUNG

Ziel eines Holzaufschlusses ist es, die gewünschte Cellulose von den übrigen Bestandteilen im Holz abzutrennen. Für den Chemieunterricht existieren zwei stark vereinfachte Aufschlussverfahren (siehe Versuche 1 und 2). Die Gewinnung von Zellstoff aus Holz ist in Arbeitsblatt 5 dargestellt.

Erhitzt man Holz unter Luftabschluss, erhält man ein Gemisch verschiedener Produkte (Holzkohle, Holzessig und Holzgas). Bei Holzkohle handelt es sich um ein komplexes Gemisch organischer Verbindungen mit einem Kohlenstoffanteil bis zu 90 Prozent. Holzessig besteht vor allem aus Wasser, daneben enthält er auch Essigsäure sowie in geringen Mengen Methanol und Aceton. Holzgas enthält vor allem Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Methan, in kleineren Anteilen auch Ethen und Wasserstoff (siehe Versuch 4).

Holz ist eine komplexe organische Substanz aus Cellulose, Hemicellulosen und Lignin. Wie Holz entsteht und der genaue makro- und mikroskopische Aufbau gehen weit über die Lehrplaninhalte des Chemieunterrichts hinaus. Eventuell ergeben sich jedoch Möglichkeiten zur fachübergreifenden Behandlung des Themas zusammen mit dem Biologie- und Geografie-Unterricht.

■ 4.2 Auf dem Holzweg: Lignin

Holz ist uns so vertraut wie kein anderes Material: als Werkzeug, Werkbank, Werkstoff, Brennstoff und Rohstoff. Massiv, gespalten, zerspannt, zerrieben und verbrannt ist Holz bis heute einer der wichtigsten Rohstoffe der Menschen. Umgesetzt in Papier trägt und bewahrt es Informationen, wir essen und trinken von hölzernen Tischen, sitzen auf Holzstühlen und schlafen in hölzernen Betten.

Die Gerüstsubstanz des Holzes ist das Lignin. Es wird in die pflanzlichen Zellwände eingebaut und macht sie dadurch steifer und fester. Man spricht auch von Verholzung. Neben Cellulose ist Lignin der häufigste organische Stoff der Erde. Chemisch gesehen ist das Lignin ein aus aromatischen Einheiten aufgebautes Makromolekül. Sein Aufbau ist derart komplex, dass lediglich statistisch wahrscheinliche Strukturen angegeben werden können.

Reines Lignin ist wasserunlöslich und farblos bis ockerfarben. Es kann aus lignocellulosehaltiger Biomasse nur mithilfe chemisch-technischer Prozesse isoliert werden (siehe auch Kapitel 5.7).

In der Zellstoffindustrie fallen jährlich weltweit etwa 50 Millionen Tonnen Lignin als Nebenprodukt an. Derzeit werden noch 98 Prozent dieser sogenannten technischen Lignine in den Zellstoffwerken verbrannt, um Energie in Form von Heißdampf und Strom zu erzeugen und Chemikalien für den Holzaufschluss zurückzugewinnen. Tatsächlich sind manche moderne Anlagen heute in der Lage, eventuell entstehende

Energieüberschüsse in das öffentliche Elektrizitätsnetz einzuspeisen.

80 Prozent der gewonnenen Lignine stammen aus dem Sulfatverfahren. Lediglich sechs Prozent entstehen bei dem Sulfitverfahren und werden als Ligninsulfonate bezeichnet, sind also chemisch gesehen sulfonierte Lignine. Sie stellen aber 90 Prozent der derzeit stofflich genutzten, technischen Lignine dar. Etwa eine Million Tonnen werden weltweit jährlich produziert, allein 50 Prozent davon in Westeuropa.

Ligninsulfonat: fast schon ein Allrounder

Eine Zementmischung mit Ligninsulfonaten fließt deutlich besser als eine reine Zementmischung. Dieser Effekt wird beim Gießen von Betonteilen ausgenutzt. Die Zementmischungen fließen so auch in die letzte Ecke der Form. Ob in der Baustoffindustrie, für Futter- und Düngemittel oder um Farben herzustellen:



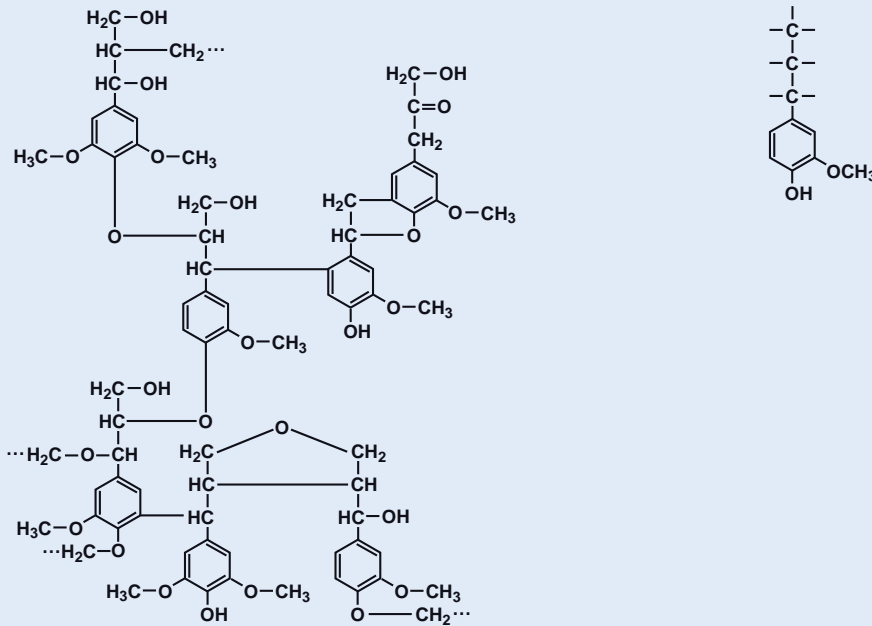
Aufbau von Holz:

Die wichtigsten Bestandteile von Holz sind Cellulose, Polyosen (Hemicellulosen), und Lignin. Weiterhin finden sich Inhaltsstoffe wie Harze, Terpene und Wachse. Bei den Hemicellulosen handelt es sich ebenfalls um Polysaccharide. Sie sind mehr oder weniger verzweigt, haben aber eine kürzere Kettenlänge als Cellulose. Lignin kann als eine hochmolekulare aromatische Verbindung betrachtet werden, bestehend aus unterschiedlichen Phenylpropaneinheiten.

ABBILDUNG 4-3

Struktur eines Fichtenholzlignins

Phenylpropaneinheit

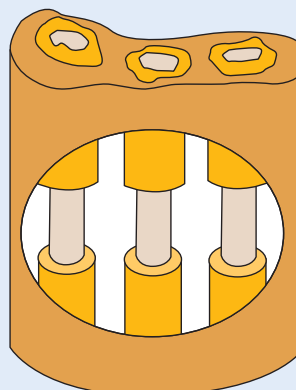


Der Phenylring ist mit bis zu zwei Methoxy-Gruppen und der Propan-Rest mit Hydroxy-Gruppen substituiert. Die Alkohole sind zu einer dreidimensionalen Struktur verbunden (Abbildung 4-3). Die aromatischen Strukturen des Lignins sind mit der Cellulose und der Hemicellulose über van-der-waalsche Bindungen (Wasserstoffbrücken) und kovalent über Etherbrücken (-C-O-C-) vernetzt. Cellulose, Polyosen und Lignin sind in der pflanzlichen Zellwand zu einem übermolekularen System miteinander verknüpft (Abbildung 4-4).

ABBILDUNG 4-4

Vereinfachte Darstellung einer Holzfaser im Querschnitt

- Lignin
- Hemicellulose
- Cellulose





Die Anwendungspalette von Ligninsulfonaten ist extrem breit gefächert (Tabelle 4-1). Eigenschaften wie die hohe Adsorptionsfähigkeit, die Ionentauschewirkung, die gesundheitliche Unbedenklichkeit und insbesondere die Polymereigenschaften machen diese Ligninsulfonate zu „Allroundern“ (Abbildung 4-5).

Sogar Computer-, Fernseh- und Handygehäuse aus „Holz“ sind möglich. Das liegt an den thermoplastischen Eigenschaften von Ligninsulfonat. Mischt man dieses mit Naturfasern wie Flachs oder Hanf und erwärmt das Gemisch, erhält man einen Faserwerkstoff, den herkömmliche Kunststoffverarbeitungsanlagen wie einen synthetisch hergestellten Thermoplast zu Formteilen, Tafeln oder Platten verarbeiten können. Obwohl es nun so viele Möglichkeiten gibt, Ligninsulfonate zu verwenden, sind sie wegen ihrer komplexen und uneinheitlichen Zusammensetzung und wegen der aus dem Sulfidverfahren stammenden Verunreinigungen nicht wirklich konkurrenzfähig gegenüber Kunststoffen.

TABELLE 4-1

BEISPIELE FÜR VERWERTUNGSMÖGLICHKEITEN VON LIGNINSULFONATEN

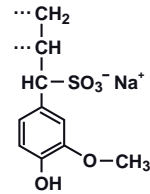
Wirkung	Anwendungsgebiete
Verzögert das Abbinden von Beton	Baustoffindustrie
Bindemittel	Futtermittel, Düngemittel und Agrochemikalien, Gussformen
Emulgier- und Dispergiermittel	Farben und Pigmente

4.3 Als Rohstoff universell einsetzbar: Stärke

Stärke ist im Pflanzenreich weit verbreitet. Man findet sie vor allem in den Reserveorganen: Samenkörnern, Knollen, Wurzeln, Früchten und Mark. Auf diese Weise speichern Pflanzen überschüssige Energie – und zwar unlöslich und deshalb osmotisch unwirksam. Ob in Kartoffeln oder Reis, Brot oder Pfannkuchen – als verdauliches Kohlenhydrat ist Stärke für den Menschen sehr wichtig. Stärke ist chemisch gesehen ein aus D-Glucose-Molekülen aufgebautes Polysaccharid

ABBILDUNG 4-5

Schematisierte Darstellung von Ligninsulfonat



Ligninsulfonate entstehen beim Sulfid-Aufschluss von Holz zur Gewinnung von Cellulose. Bei diesem Aufschlussverfahren wird Lignin an den C3-Seitenketten der Phenylpropan-Grundeinheiten sulfoniert. Je nach den beim Aufschlussverfahren verwendeten Basen resultieren wasserlösliche Natrium-, Ammonium-, Calcium- oder Magnesium-Salze der Ligninsulfonsäure. Die Angaben zum Molekulargewicht der Ligninsulfonsäuren variieren mit Werten von circa 10.000 bis 200.000. Die Anzahl der Sulfonsäuregruppen beträgt etwa 2 pro 5 bis 8 Phenylpropan-Einheiten.

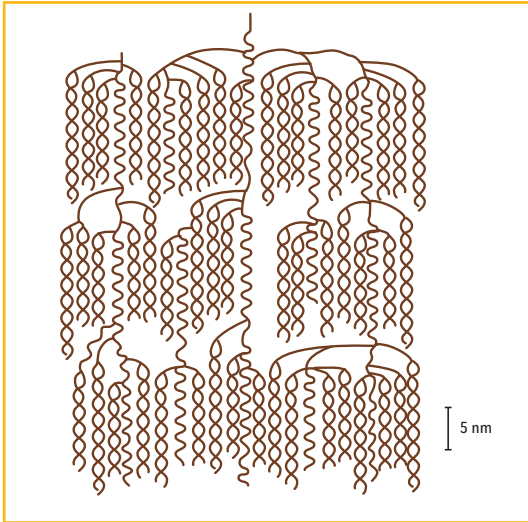
und besteht hauptsächlich aus zwei verschiedenen D-Glucose-Polymeren, der Amylose (10 bis 30 Prozent) und dem Amylopektin (70 bis 90 Prozent). Diese bilden zusammen mit Wasser das Stärkekorn. Die Amylose ist kettenförmig aus α -1,4-glycosidisch verknüpften D-Glucose-Einheiten aufgebaut (Abbildung 3-5). Die linearen Amylosemoleküle haben allerdings die Tendenz, sich spiralförmig in einer Helixstruktur anzuordnen.

Das Amylopektin ist verzweigt (siehe Seite 19). Es enthält im Gegensatz zur Amylose neben den α -1,4-glycosidischen Verknüpfungen auch α -1,6-glycosidische Bindungen (circa vier bis sechs Prozent). Die Verzweigungen sind derart über das Molekül verteilt, dass sich eine Büschelstruktur mit relativ kurzen Seitenketten entwickelt (Abbildung 4-6).

Außer Amylose und Amylopektin enthält Stärke Wasser (etwa 20 Prozent, je nach Sorte und Lagerungsbedingungen) und kleinere Mengen an Eiweiß, Fetten, Proteinen, mineralischen Bestandteilen und esterartig gebundener Phosphorsäure. Kartoffelstärke, Maisstärke oder Weizenstärke – die Eigenschaften der unterschiedlichen Stärkearten hängen unter anderem davon ab, in

ABBILDUNG 4-6

Büschelstruktur des Amylopektins.



zeigt schematisch das Verfahren zur Gewinnung von Weizenstärke. Weizenmehl wird mit Wasser vermischt. Der entstandene Teig ruht einige Zeit. Um die Stärke abzutrennen, wird er mit Wasser gewaschen. Das Gluten (pflanzliches Eiweiß, sogenanntes Klebereiweiß) bleibt zurück und wird getrocknet. Das restliche Gluten und die restliche Kleie werden durch Sieben von der Rohstärkesuspension abgetrennt. Dann wird die Stärkesuspension zentrifugiert und damit weitgehend von Wasser befreit. Die erhaltene Stärke wird schließlich getrocknet.

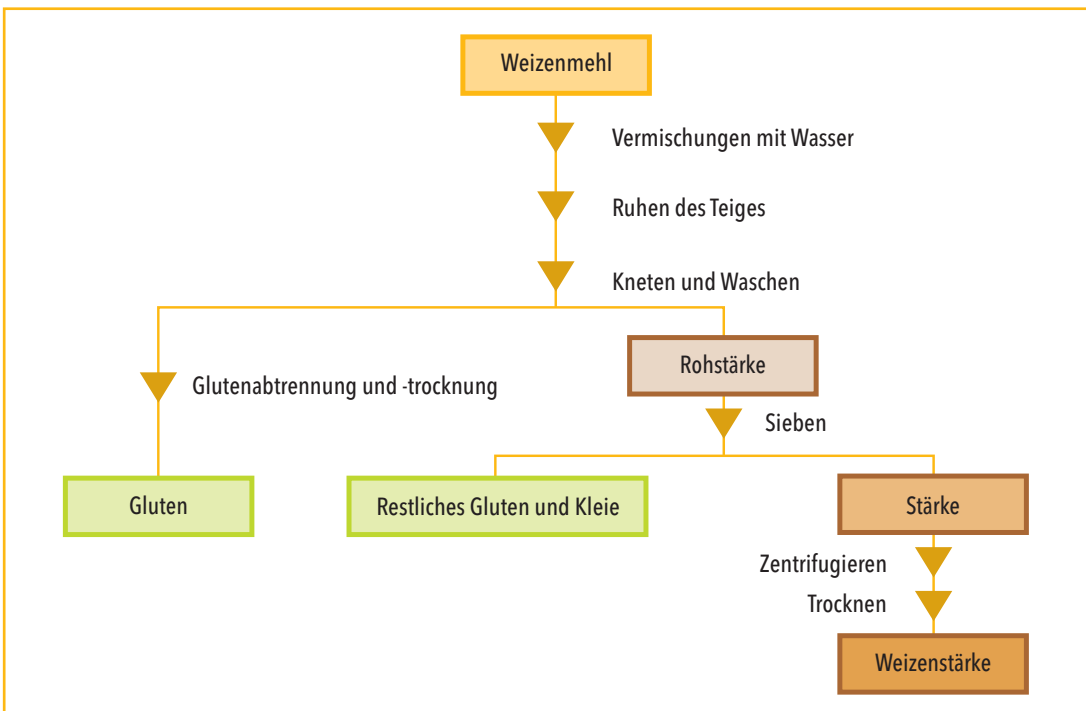
Ungleiche Schwestern: Amylose und Amylopektin

Die Stärkeproduktion steigt kontinuierlich – und zwar sowohl für den klassischen Lebensmittelbereich wie auch für den technischen Sektor. 2005 wurden weltweit circa 58 Millionen Tonnen Stärke produziert; 54 Prozent für Lebensmittel und 46 Prozent für technische Anwendungen. Haupterzeuger sind die USA und Asien. Weit- aus begehrt als die Amylose ist das Amylopektin. Die Amylopektin-Stärke eignet sich für Kleister, Kleb- und

welchem Mengenverhältnis Amylose und Amylopektin von der Pflanze gebildet werden. Die industrielle Stärkegewinnung erfolgt hauptsächlich aus Mais, Weizen, Kartoffeln, Reis und Maniok (Kassava). Abbildung 4-7

ABBILDUNG 4-7

Gewinnung von Weizenstärke



Schmierstoffe, aber auch für Lebensmittel. Die Amylose wiederum hat sehr gute Film- und Bindeeigenschaften: Sie wird beispielsweise als Soßen- und Puddingbinder oder für die Herstellung von Filmen und Folien eingesetzt. Die „ungleichen Schwestern“ lassen sich nur durch aufwendige Verfahren voneinander trennen, die das Abwasser stark belasten. Die Lösung des Problems ist aber ganz einfach: Es werden Pflanzen gezüchtet, die entweder besonders viel Amylose oder besonders viel Amylopektin enthalten, sodass weitere Trennverfahren entfallen – beispielsweise gibt es genetisch veränderte Mais- und Kartoffelvarianten, die fast amylosefrei sind.

große Rolle. Wichtige Anwendungsfelder der Stärke in unmodifizierter oder modifizierter Form zeigt die Abbildung 4-8.

Vernetzen von Stärke – zwei Beispiele

Vernetzt man Stärke (Crosslinking), entstehen neben den natürlich vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen kovalente Bindungen zwischen den Molekülen. Die vernetzte Stärke kann nun nicht mehr so gut quellen, ist aber mechanisch stabiler.

Echt stark: Papier

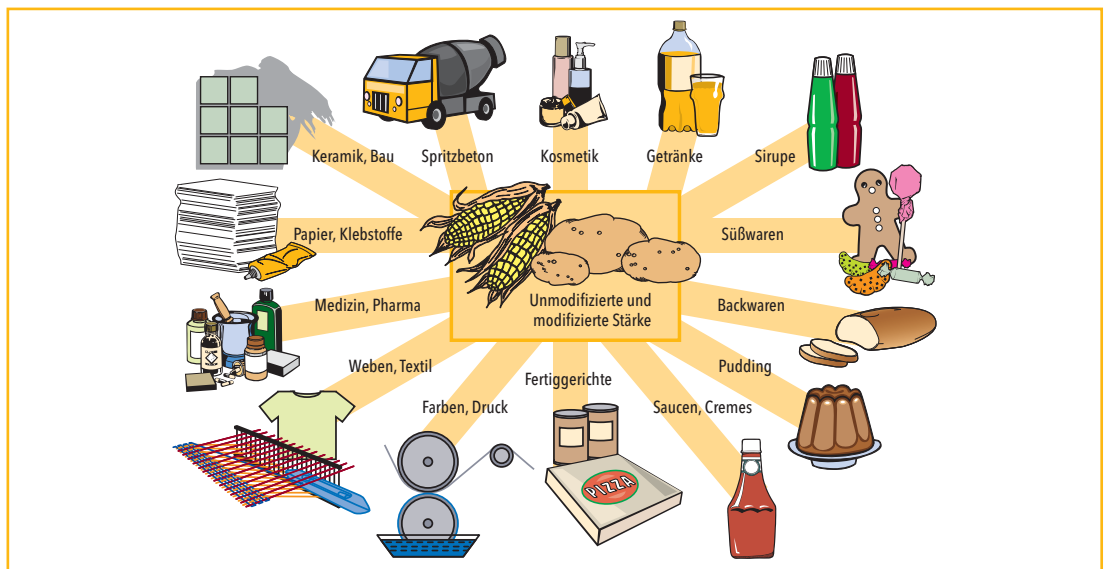
Stärke ist ein „klassischer“ nachwachsender Rohstoff von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Vor allem die Papierindustrie nutzt die Stärke. Besprüht man feuchtes Papier mit Stärke, lässt sich äußerst kostengünstig die Papierfestigkeit verbessern: Hat die Stärke das Papier durchdrungen, wird es stärker und steifer. Auch die Beschreibbarkeit mit Tinte wird verbessert, sie verläuft nicht mehr so stark wie bei unbehandeltem Papier.



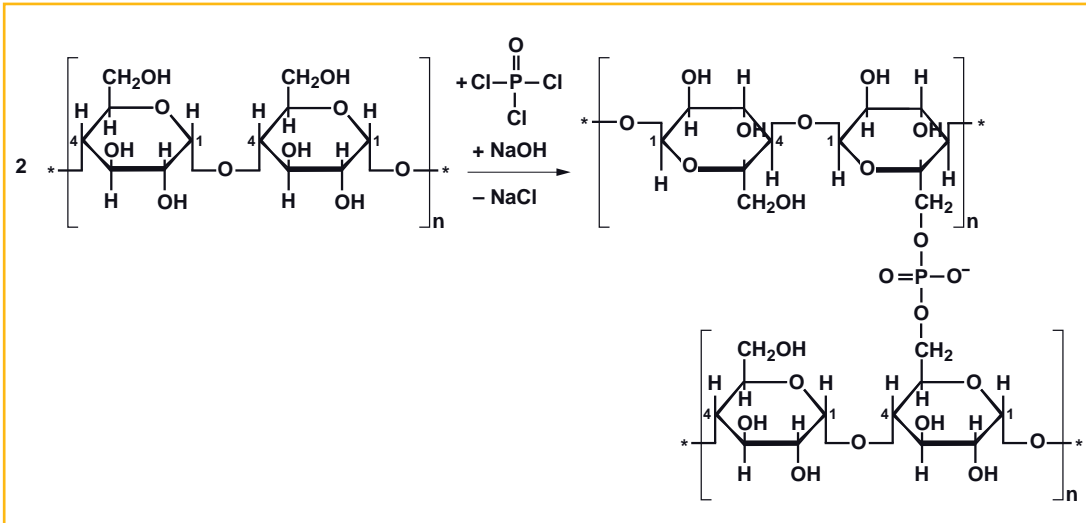
Stärke ist ein äußerst vielseitiger nachwachsender Rohstoff: Über die bisher genannten direkten Verwendungsmöglichkeiten hinaus spielen auch chemisch veränderte, sogenannte modifizierte Stärken, eine

ABBILDUNG 4-8

Anwendungsgebiete von Stärke



Stärkevernetzung mit POCl_3



Vernetzte Stärken werden im großen Maßstab in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Neuerdings versucht man, Superabsorber (siehe Kapitel 5.3) auf Basis fossiler Rohstoffe durch vernetzte Stärken zu ersetzen. Leicht vernetzen lässt sich Stärke mit Phosphorychlorid (Abbildung 4-9).

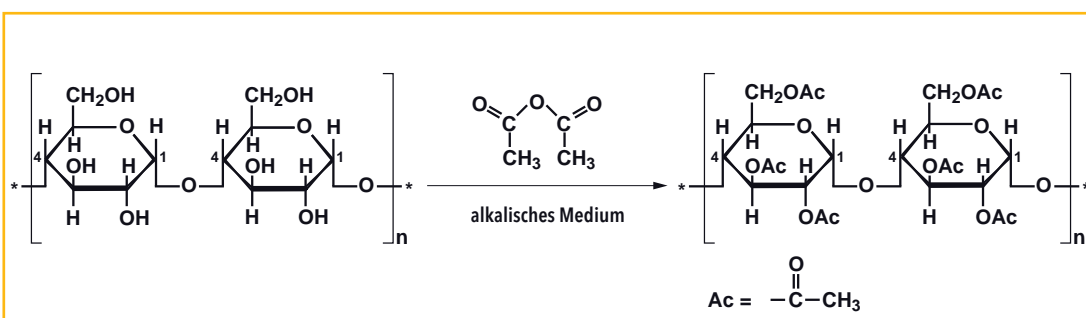
Stärken können auch mit Säureanhydriden (zum Beispiel Acetanhydrid) oder Säurechloriden oder anorganischen Säuren wie Phosphorsäure verestert werden (Abbildung 4-10). Mit teilweise acetylierter Stärke lassen sich Filme und Folien herstellen.

In den vergangenen Jahren wurden immer wieder neue Anwendungsgebiete entdeckt: So werden heute

kompostierbare Folien angeboten, die zum größten Teil aus Stärke bestehen, ebenso gibt es kompostierbares Essgeschirr und Lebensmittelverpackungen zu kaufen.

Ein Blick in die Zukunft: „Stärke wird immer stärker“
Mittel- bis längerfristig wird Stärke im Bereich der nachwachsenden Rohstoffe immer wichtiger, da sich neben den klassischen Anwendungen ein neues Spektrum ergibt. Die chemische Industrie hat Stärke für die Gewinnung von Basischemikalien durch biotechnologische Verfahren entdeckt. Allerdings wird in diesem Falle die Syntheseleistung der Natur nicht weiter genutzt: Die Stärke wird in ihre Glucose-Bausteine zerlegt.

Veresterung von Stärke mit Acetanhydrid





4.4 Fette und Öle

Von jeher spielen Fette und Öle eine wichtige Rolle für die Ernährung des Menschen. Auch in der chemischen Industrie haben sie eine hohe Bedeutung. Dort gelten Fette und Öle heute als die wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe, deren Bedeutung künftig noch weiter wachsen wird.

Chemisch betrachtet sind Öle und Fette Ester des Glycerins mit überwiegend langkettigen Carbonsäuren, den sogenannten Fettsäuren. Diese Verbindungen werden auch Triglyceride (siehe Abbildung 4-11 und Kapitel 5.3) genannt. Produkte, die bei Raumtemperatur fest sind, werden als Fette bezeichnet, die flüssigen Produkte werden Öle genannt.

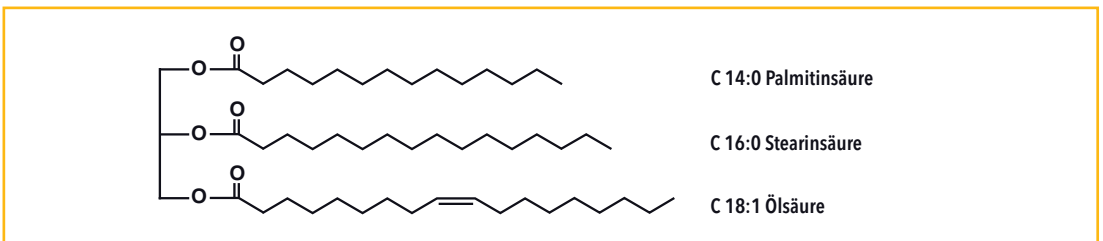
Je nach Herkunft des Triglycerids unterscheiden sich die Fettsäuren in Kettenlänge und Anzahl der Doppelbindungen (X:Y-Darstellung: X Kohlenstoffatome mit Y Doppelbindungen). Tierische und pflanzliche Fette und Öle enthalten unterschiedliche Fettsäuren, sodass man

nur den durchschnittlichen Gehalt angeben kann. Es wird deshalb von einem „Fettsäuremuster“ gesprochen. Abbildung 4-12 zeigt häufig vorkommende Fettsäuren, Tabelle 4-2 führt typische Fettsäuremuster auf.

Die Industrie interessiert sich meist für Triglyceride mit möglichst hohen Anteilen bestimmter Säuren. Es liegt auf der Hand, dass auch hier wieder eine gezielte Pflanzenzüchtung zum Erfolg führt: Der „alte Raps“ beispielsweise durfte von Mensch und Tier nicht gegessen werden, da die darin enthaltene Erucasäure ernährungsphysiologisch bedenklich ist. Diese „alte“ Rapsorte wird deshalb heute ausschließlich als Rohstoff für die chemische Industrie eingesetzt. Man züchtet sogar Rapsorten, bei denen der prozentuale Anteil an Erucasäure weiter gesteigert wurde, um größere Mengen dieser ungewöhnlichen, aber hochinteressanten ungesättigten C₂₂-Fettsäure für Synthesezwecke zur Verfügung zu haben. So gibt es inzwischen eine Rapsorte mit Erucasäureanteilen (22:1) von über 50 Prozent. Die bekannteste Züchtung ist allerdings der Doppel-Null-Raps (00-Raps). Hier wurde der Erucasäuregehalt aus ernährungsbedingten Gründen besonders niedrig gehalten (siehe Hinweis).

ABBILDUNG 4-11

Beispiel für ein Triglycerid



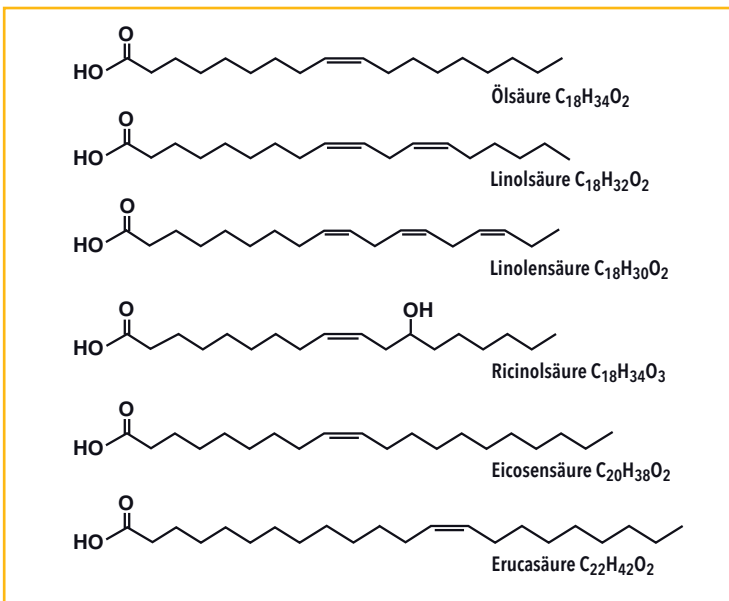
HINWEIS

Was ist Doppel-Null-Raps?

Das früher aus Raps hergestellte Öl hatte einen hohen Anteil an Erucasäure. Es enthielt außerdem Gondosäure und Nervonsäure – alle drei Säuren sind gesundheitsschädlich – und einen Bitterstoff, ein sogenanntes Glucosinolat. Mittels Züchtung gelangte man zum Doppel-Null-Raps (00- oder low-erucic-Raps), der nur noch sehr wenig Erucasäure und Glucosinolate besitzt, jedoch einen hohen Gehalt an Ölsäure (50 bis 65 Prozent), Linolsäure (15 bis 30 Prozent) und Linolensäure (5 bis 13 Prozent).

ABBILDUNG 4-12

Beispiele für häufig vorkommende Fettsäuren



METHODISCHE ANMERKUNG

Natürliche Fette und Öle sind Mischungen unterschiedlicher Triglyceride. Eine direkte Dünnschicht-Chromatographie von Fetten und Ölen erlaubt keine Zuordnung einzelner Triglyceride. Dennoch lassen sich zumindest verschiedene Fette und Öle unterscheiden.

Will man herausfinden, welche Fettsäuren in einem Triglycerid vorhanden sind, kann man diese durch Umesterung zunächst in ihre Methyl ester überführen. Anschließend ist eine chromatografische Auftrennung möglich (siehe Versuch 15). Arbeitsblatt 8 dient zum Üben und Wiederholen der Grundlagen der Chromatographie.

TABELLE 4-2

PROZENTUALE FETTSÄUREZUSAMMENSETZUNG EINIGER ÖLPFLANZEN

Fett/Öl	Gehalt [%]									
	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:1	22:1
Rapsöl (low erucic)	-	-	-	1-5	1-4	50-65	15-30	5-13	1-3	0-2
Rapsöl (high erucic)	-	-	-	2-3	1-4	12-24	12-16	7-10	4-6	45-53
Sonnenblumenöl (alte Sorte)	-	-	-	3-10	1-10	14-65	20-75	-	-	-
Sonnenblumenöl (high oleic)	-	-	-	3-4	1-2	90-91	3	-	-	-
Leinöl	-	-	-	5-8	2-4	15-25	12-16	50-60	-	-
Kokosfett	5-10	45-53	15-21	7-11	2-4	6-8	1-3	-	-	-
Palmkernöl	3-5	40-52	14-18	6-10	1-4	9-16	1-3	-	-	-
Palmöl	-	-	0-2	38-48	3-6	38-44	9-12	-	-	-
Sojaöl	-	-	-	7-14	1-5	19-30	44-62	4-11	0-1	-
Erdnussöl	-	-	0-1	6-16	1-7	36-72	13-45	0-1	0-2	-

METHODISCHE ANMERKUNG

Am Beispiel des Sojaöls kann die Ölgewinnung aus pflanzlichem Material durch Extraktion mit einem Lösemittel gut gezeigt werden (siehe Versuch 11). Das im oben genannten Versuch gewonnene Sojaöl enthält etwa zur Hälfte ungesättigte Fettsäuren. Die dort vorhandenen Doppelbindungen können epoxidiert und das Produkt schließlich zu einem Polyester umgesetzt werden (siehe Versuche 12 und 13). Die Gewinnung von Öl aus Raps (oder Sonnenblumen) ist in Arbeitsblatt 7 dargestellt.

„Ölbedarf“ steigt

Öle und Fette werden großtechnisch durch Pressung und Extraktion gewonnen. Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass auch Press- und Extraktionsrückstände gut verwertet werden können: Entöltes Soja- und Rapsschrot eignet sich beispielsweise als Viehfutter.

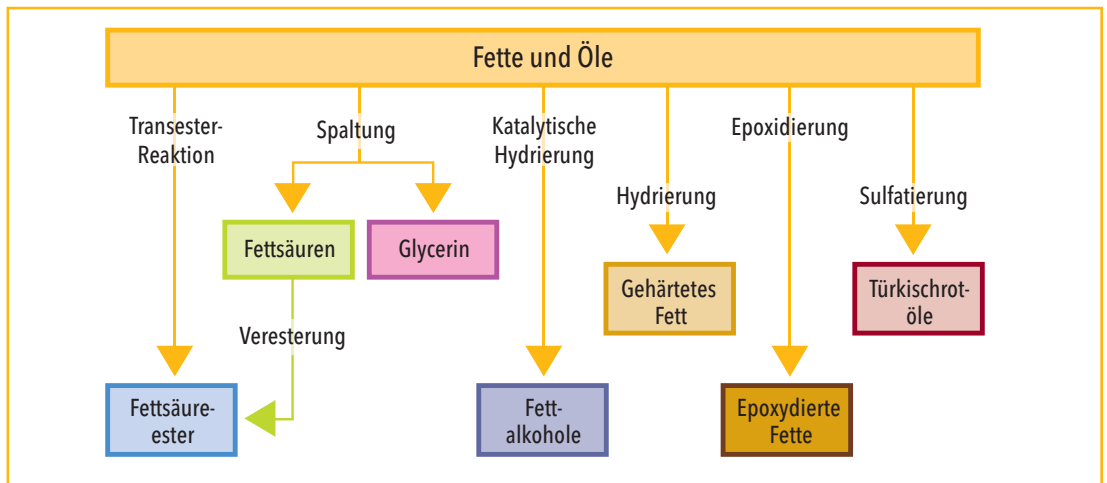
Triglyceride werden heutzutage als Rohstoff für Kosmetika, Schmierstoffe, Seifen und Lacke genutzt. Tatsächlich werden europaweit fast 50 Prozent der Tenside auf der Basis natürlicher Fette und Öle hergestellt. Durch neue Produkte wie Biodiesel steigt der Bedarf weiter.

Ob Kosmetik, umweltneutrale Schmiermittel für Sägen oder Hydrauliköle – mit wenigen chemischen Reaktionen entsteht aus Fetten und Ölen eine Vielzahl von Folgeprodukten. Abbildung 4-13 zeigt einige dieser Reaktionen, die für die chemische Industrie wichtig sind, in einer Übersicht. Die Abbildungen 4-14 und 4-15 geben genauere Informationen über die Produkte, die durch Reaktionen der Doppelbindungen bzw. der Carboxylgruppe ungesättigter Triglyceride entstehen:

- Hydrolysiert man Triglyceride unter Druck, entstehen Fettsäuren und Glycerin. Die Fettsäuren können mit Laugen zu Seifen umgesetzt werden.
- Reaktion der Säuren mit Alkoholen führt zu Fettsäureestern, die jedoch auch direkt durch Umesterung der Fette (Transester-Reaktion) erzeugt werden können (Beispiel Biodiesel, „Rapsölmethylester“).
- Durch katalytische Hydrierung lassen sich aus den Triglyceriden direkt Glycerin und Fettalkohole herstellen. Diese lang gestreckten Moleküle werden als Rohstoffe für Tenside – etwa durch Reaktion mit Schwefelsäure und anschließende Neutralisation zu Alkylsulfonaten – eingesetzt.
- Epoxidierung der Doppelbindungen führt zu Epoxiden, die etwa mit Dicarbonsäuren zu Polymeren umgesetzt werden können.

ABBILDUNG 4-13

Reaktionen der Triglyceride



Mögliche Reaktionen an der Doppelbindung

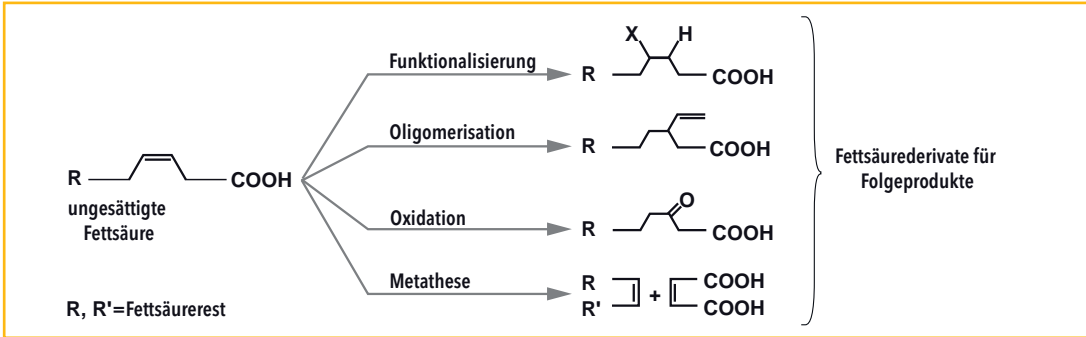


TABELLE 4-3

BEISPIELE FÜR DIE INDUSTRIELLE VERWENDUNG VON FETTSÄUREDERIVATEN

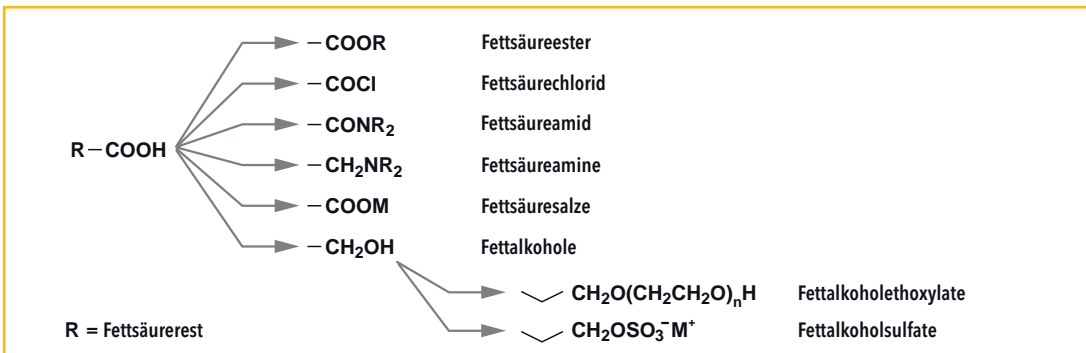
Fettsäurederivat	Anwendung
Fettsäureester	Weichmacher in der Lackindustrie
Fettsäureethoxylate	Emulgatoren in der Kosmetik und Textilindustrie
Fettsäureamide	Löslichkeit und Pigmentbenetzung in der Farbenindustrie; Korrosionsschutz in der Metallbearbeitung

- Reaktion der Triglyceride mit Schwefelsäure führt zu partiell sulfonierten Produkten – Türkischrotölen –, die früher in der Färberei als Tenside eingesetzt wurden.
- Durch Reaktionen der Carboxylgruppe können weiterhin Fettsäurehalogenide, Fettsäureamide und -amine sowie Fettsäuresalze gewonnen werden.

Die aus den Reaktionen der Fettsäuren entstehenden Fettsäurederivate werden benötigt, um Seifen, Tenside, Schmierstoffe, Epoxid- und Alkydharze, Anstrichmittel, Weichmacher, Pharmazeutika, Insektizide, Kunststoffe und Gleit- sowie Textilhilfsmittel (Tabelle 4-3) herzustellen.

ABBILDUNG 4-15

Bevorzugte Reaktionen an der Carboxylgruppe



Vorteil von Ölen und Fetten: kürzere Wege zum Endprodukt

Weshalb wurden und werden in bestimmten Bereichen Fette und Öle oder Fettsäuren aus nachwachsenden Rohstoffen eingesetzt? Die Petrochemie stellt Grundchemikalien wie Ethen, Propen und Aromaten auf Erdölbasis her, die über mehrere Syntheschritte in Zwischen- und Endprodukte umgewandelt werden. Einige Produkte sind allerdings auf wesentlich kürzeren Weg zugänglich, wenn man fettchemische Rohstoffe einsetzt. So werden langkettige Carbonsäuren in einem Schritt durch Fettverseifung gewonnen. Hingegen hat sich die Möglichkeit, aus petrostämmigen langkettigen Paraffinen durch Oxidation die gewünschten Carbonsäuren zu erhalten, in vielen Fällen als unwirtschaftlich erwiesen. Die synthetische Route beschränkt sich deshalb auf Spezialprodukte, die nicht über ursprüngliche Fette und Öle zu erhalten sind.

Ein Blick in die Zukunft:

Wie neue biotechnologische Verfahren zukünftig neue Wege eröffnen, soll am Beispiel der Fettspaltung erläutert werden. Die Spaltung von Ölen und Fetten erfolgt großtechnisch mittels Dampfspaltung. Die Biotechnologie bietet hierzu eine interessante Alternative: die enzymatische Spaltung von Ölen/Fetten durch geeignete Enzyme, den sogenannten Lipasen – bekannt aus der menschlichen Fettverdauung. Es handelt sich um ein prozesstechnisch einfaches Verfahren, das bei Umgebungsbedingungen arbeitet und daher Energie einspart. Es zeigt außerdem eine hohe Produktselektivität, das heißt, es lassen sich gezielt bestimmte Produkte (hier Fettsäuren) gewinnen.

Bisher konnte sich dieses biotechnologische Verfahren allerdings noch nicht großtechnisch durchsetzen. Das liegt zum Beispiel daran, dass die enzymerzeugenden Bakterienstämme noch keine hohen Edukt- und/oder Produktkonzentrationen vertragen oder dass die Enzyme unter den nötigen Bedingungen nicht lange genug stabil sind. Auch können sich zudem bei der Fermentation unerwünschte Nebenprodukte anreichern, die die Mikroorganismen vergiften. In beiden Fällen käme die Produktion zum Erliegen. Dazu kommt, dass

METHODISCHE ANMERKUNG

Komplizierte Moleküle werden in der Chemie meist als Skelettformel gezeichnet. Für Schüler gerade der unteren Klassen ist dies wenig anschaulich. Arbeitsauftrag für die Schüler: Lassen Sie diese zunächst ein beliebiges Fett mit drei unterschiedlichen Fettsäureresten als Skelettformel und als ausführliche Strukturformel zeichnen, um einen Eindruck von der räumlichen Dimension zu vermitteln. Je nach Jahrgangsstufe können an diesem Beispiel grundlegende Begriffe der Chemie wie gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Einfach- und Doppelbindung, cis-trans- oder (Z)-(E)-Isomerie sowie Veresterung, Fettsäure und mehrwertiger Alkohol wiederholt werden (siehe Arbeitsblatt 6, Struktur von Fetten und Ölen).

die Bakterienstämme sowie die notwendigen Nährmedien für die Fermentationen noch zu teuer sind.

Biotechnologen, Chemiker und Verfahrenstechniker arbeiten daher eng zusammen um neue technische Prozesse zu entwickeln, mit denen durch tolerantere Stämme oder Enzyme höhere Produktkonzentrationen erreicht werden können. Auch wird daran geforscht, die Aufreinigung während der Produktionsphase zu verbessern, um so die Vergiftung der Organismen zu minimieren.

METHODISCHE ANMERKUNG

Rizinusöl besteht zu etwa 80 Prozent aus dem Glycerid der Ricinolsäure. Aufgrund der enthaltenen OH-Gruppe kann es als Polyol-Komponente für die Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden (siehe Versuch 4).

4.5 Terpene und Kautschuk

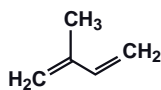
Zitronenöl vertreibt angeblich schlechte Laune. Ob das wirklich stimmt, weiß niemand. Sicher aber ist, dass das für den Duft verantwortliche Citronellol zu den Terpenen gehört. Terpene sind eine Gruppe von meist angenehm riechenden Naturstoffen. Hauptsächlich sind sie Bestandteile der ätherischen Pflanzenöle. Neben Citronellol gibt es weitere bekannte Beispiele wie das Menthol, das im Pfefferminzöl vorkommt, oder das Cuminal in Kreuzkümmel und Eukalyptus. Terpene setzen sich aus sogenannten Isopren-Einheiten zusammen (Abbildung 4-16). Da Isopren aus fünf Kohlenwasserstoffatomen besteht, lässt sich die Kohlenstoffanzahl der Terpene immer durch fünf teilen (sogenannte C5-Regel von Leopold Ruzicka, 1922). Aus einer einzigen Isopren-Einheit bestehende Verbindungen sind in der Natur selten. Da Terpene aus zwei, drei oder mehr Isopren-Einheiten weit verbreitet sind, wurden ihnen im Laufe der Jahrzehnte oftmals Trivialnamen

gegeben, einige Beispiele sind in Tabelle 4-4 dargestellt. Von den etwa 40.000 beschriebenen Terpenen kennt man zwar die Strukturen, aber ihre biologische Bedeutung und Funktion nur teilweise. Bei manchen Tieren sind sie beispielsweise Pheromone, die abgegeben werden, um mit Artgenossen zu kommunizieren. Oder sie dienen als Lockmittel: Der Borkenkäfer folgt den Fichten-Terpenen, einem Duftstoff, den kranke Bäume abgeben.

In der Parfüm- und Lebensmittelindustrie werden bestimmte Terpene seit vielen Jahren genutzt. Beispiele sind Menthol, Geraniol und Nerol.

≡ ABBILDUNG 4-16

Chemische Struktur von Isopren
2-Methyl-buta-1,3-dien



≡ TABELLE 4-4

BEISPIEL FÜR IN DER NATUR VORKOMMENDE TERPENE

Name	Anzahl Isopren-Einheiten	Beispiel	Chemische Struktur	Bemerkung
Monoterpene	2	Geraniol	<chem>CC(=C)CC=CCO</chem>	ist ein Bestandteil des Rosenöls
Sesquiterpene	3	Farnesol	<chem>CC(=C)CC=CC=CCO</chem>	hat einen blumigen Duft
Diterpene	4	Retinal	<chem>CC1=C(C)C=CC(=C)C=C1C=CC=CC=O</chem>	ist ein Vertreter aus der Vitamin-A-Gruppe

Terpene zur Krebsbekämpfung

Auch die Pharmaindustrie hat die Terpene für sich entdeckt: So basiert das für die Krebsforschung erfolgreich verwendete Medikament Taxol auf einem Diterpen. Ferner dienen Terpene als Lösemittel für Farben und Lacke (meist als Ersatz für halogenierte Lösungsmittel), als Ausgangsstoffe für die Synthese von Vitaminen, Pharmazeutika und Terpenharzen (Tabelle 4-5).

TABELLE 4-5

TERPENE UND IHRE ANWENDUNG

Industriezweig	Anwendung
Lebensmittelindustrie	Geschmacks- und Aromastoffe
Pharmazeutische Industrie	Ätherische Öle, Pharmazeutika; Vitamine
Kosmetikindustrie	Geruchs- und Aromastoffe
Farben- und Lackindustrie	Häufiger Ersatz für Lösemittel
Landwirtschaft	Pestizide

Kautschuk bewegt die Welt

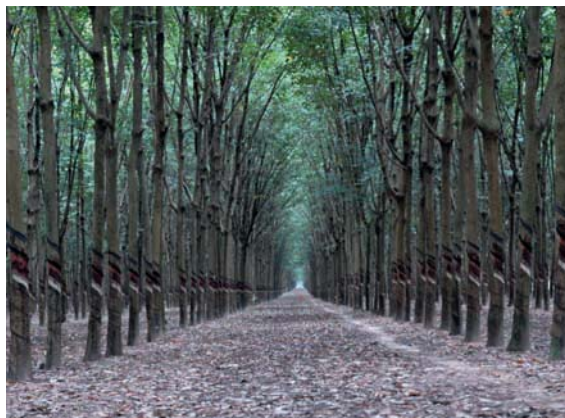
„Cahuchu“ heißt Kautschuk in der peruanischen Indianersprache und bedeutet „trägender Baum“: Ritzt man die Rinde des Kautschukbaumes *Hevea brasiliensis* an, fließt eine Milch, die Kautschuk enthält (Abbildung 4-17).

Kautschuk ist ein Sammelbegriff für unvernetzte, aber vernetzbare (vulkanisierbare) Polymere mit

elastischen Eigenschaften, aus denen Gummi und Elastomere hergestellt werden können. Vor allem in der Reifenindustrie spielt der nachwachsende Rohstoff eine große Rolle. Die Hersteller betreiben in Ländern wie Brasilien Forschungsprojekte, um die Qualität des „grünen Werkstoffs“ stetig zu verbessern. Seit knapp 100 Jahren kann man Kautschuk und Gummi aber auch synthetisch herstellen – je nach spezieller Verwendung und gewünschten Eigenschaften wählt die Gummiindustrie die Rohstoffbasis.

Pflanzen produzieren Naturkautschuk, auch Latex genannt, als Emulsion von Naturkautschuktröpfchen in Wasser. Wer einmal durch Thailand reist, kommt an den Kautschukbäumen gar nicht vorbei: Ganze Plantagen bedecken riesige Flächen. Ein mittelgroßer Kautschukbaum liefert täglich mehrere Gramm Latex, der meistens noch vor Ort mit verschiedenen Mitteln (zum Beispiel Essigsäure) zur Gerinnung gebracht wird. Der Kautschuk wird als feste Masse vom Wasser getrennt. Walzen arbeiten die geronnene Masse, auch als Koagulat bezeichnet, zu etwa ein Millimeter dicken Schichten auf, die in beheizten Räumen bei etwa 50 °Celsius trocknen. Am Ende wird der Latex pulverisiert, da er sich in dieser Form am besten transportieren lässt.

ABBILDUNG 4-17

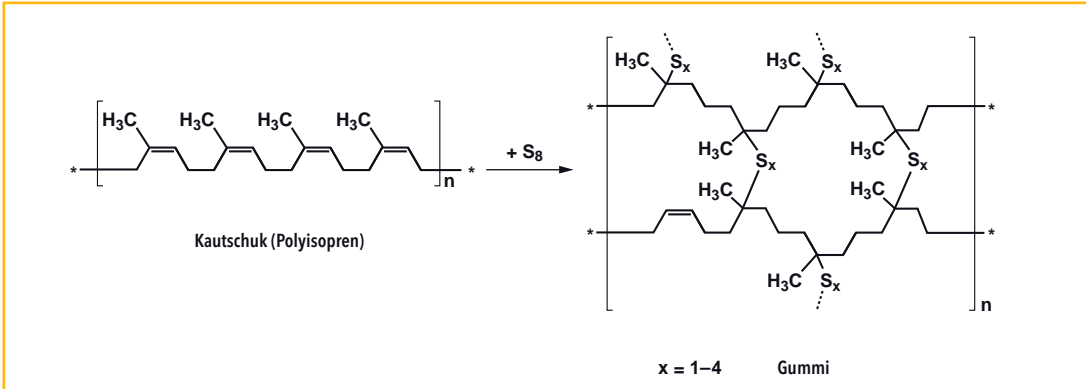


Kautschukplantage



Latexgewinnung durch Anritzen der Rinde des Kautschukbaumes

Vulkanisation von Kautschuk



Chemisch gesehen besteht Kautschuk aus polymerisiertem Isopren mit einer mittleren Molmasse von 2×10^6 g/mol. Abbildung 4-18 zeigt einen Strukturausschnitt.

Es lebe die Vulkanisation!

Naturkautschuk lässt sich mit gutem Gewissen als „traditioneller“ nachwachsender Rohstoff bezeichnen, der bis zum heutigen Tag eine große Rolle spielt. Das war nicht immer so: Lange wusste man mit den Eigenschaften des Kautschuks nichts anzufangen. Der Schotte Charles Macintosh fand um 1823 heraus, dass sich Kautschuk in organischen Lösungsmitteln löst, und brachte diese Lösung auf Gewebe auf. War das Lösungsmittel verdunstet, erhielt man einen regendichten Stoff, der allerdings bei Wärme verklebte und langsam durch Reaktion mit Luftsauerstoff spröde wurde. In England werden Regenmäntel noch heute „Macintosh“ genannt.

1839 entdeckte der Amerikaner Charles Goodyear die Vulkanisation. Bei der Vulkanisation werden plastische, kautschukartige Polymere durch die Vernetzung mit Schwefel in den gummielastischen Zustand umgewandelt (Abbildung 4-18). In der Vernetzungsreaktion werden zwischen den einzelnen Makromolekülen Schwefelbrücken aufgebaut. So entsteht schließlich ein unlösliches und thermoplastisch nicht mehr verarbeitbares Produkt, das als Gummi bezeichnet wird. Über die Schwefelmenge kann die Konsistenz festgelegt werden. Je nach Kautschuk-Beschaffenheit und nach Verwendungszweck des Gummis braucht man für die

Kautschukverarbeitung zahlreiche weitere Hilfsstoffe wie Füllstoffe (Ruße, Kieselgele), Pigmente und Farbstoffe, Weichmacher, Alterungsschutzmittel, Flammschutzmittel und andere Zusätze (Abbildung 4-19).

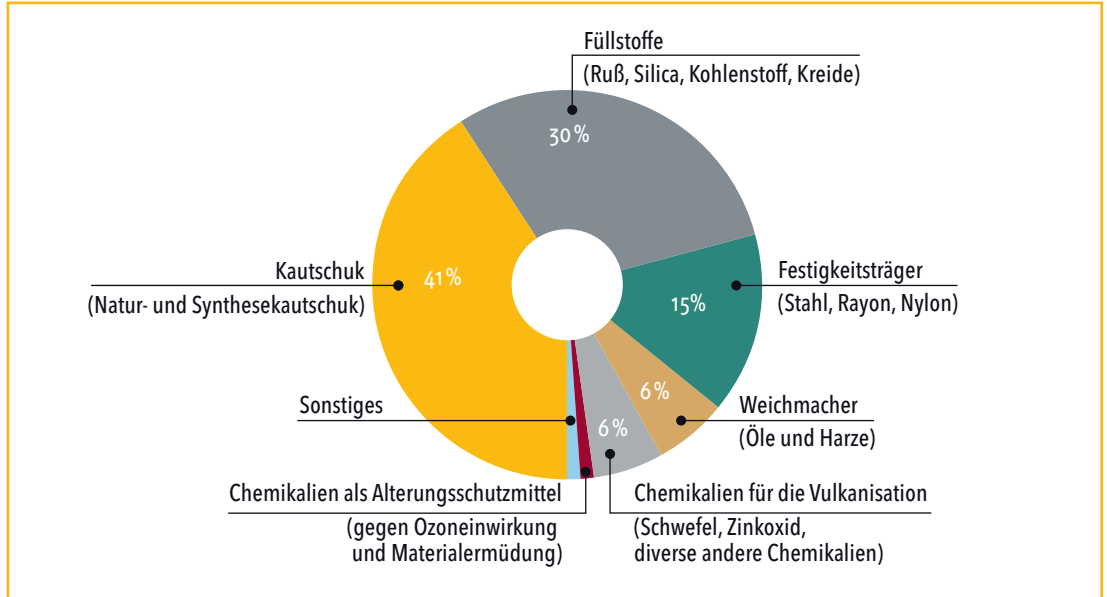
Da aber Naturkautschuk auch Nachteile hat, beispielsweise seine Verfügbarkeit und seine mangelnde Altersbeständigkeit, wurde – wie bereits oben erwähnt – eine synthetische Route für die Herstellung von Kautschuk entwickelt: Eine herausragende Rolle spielt in diesem Zusammenhang der Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR). SBR macht etwa 50 Prozent der Synthesekautschuk-Weltproduktion aus. Polybutadien-Kautschuk (BR) und Nitrilkautschuk sind weitere wichtige Synthesekautschuke. Die Herstellung von Styrol-Butadien-Kautschuk beruht großtechnisch auf der Polymerisation von Styrol und Butadien.

Die weltweite Produktion von Kautschuk beträgt rund 20 Millionen Tonnen. Der Anteil des natürlichen Kautschuks liegt immerhin bei etwa 40 Prozent. Diese Zahl verdeutlicht die immense wirtschaftliche Bedeutung dieses nachwachsenden Rohstoffs.



ABBILDUNG 4-19

Zusammensetzung eines Autoreifens



Der Löwenanteil des weltweit produzierten Kautschuks geht mit ungefähr 70 Prozent in die Herstellung von Autoreifen. Ferner produziert man aus Gummi Handschuhe, Dichtungen, Luftballons, Schläuche, Gummistiefel, Schuhsohlen und Transportbänder.

4.6 Polyhydroxyalkanoate

Weltweit haben Forscher diese Substanzen im Visier: Die besonders vielseitigen Polyhydroxyalkanoate (PHA). Seit Jahrtausenden entstehen PHA im Stoffwechsel von Bakterien (zum Beispiel *Alcaligenes eutrophus*). Sie dienen den Einzellern als Energiereserve, die in Form von wasserunlöslichen, stark lichtbrechenden Einschlüssen in der Zelle vorliegen (Abbildung 4-20). Chemisch gehören die PHA zu den Polyestern. Für viele Forscher sind sie deshalb die „Biokunststoffe“ (siehe Hiweis S.43) der Zukunft und die aussichtsreichste Alternative für die Polyolefine. Mikroorganismen produzieren diese Polyester meist unter Mangelbedingungen (beispielsweise Stickstoff-, Phosphor- oder Sauerstoffmangel) – bei einem gleichzeitigen Kohlenstoffüberschuss.

Verschiedene Bedingungen beeinflussen den Prozess: welche Art Mikroorganismen eingesetzt wird, welche Kohlenstoffquelle ihnen zur Verfügung steht und welche Kultivierungsbedingungen herrschen. All das bestimmt die Ausbeute, das Molekulargewicht und die Zusammensetzung der PHA. So können Polyester mit unterschiedlichen Eigenschaften aus verschiedenen Hydroxyalkansäuren von den Bakterien erzeugt werden. Technisch werden Polyhydroxyalkanoate durch Fermentation gewonnen. Anschließend wird das Polyhydroxyalkanoat – meist durch Extraktion – aus den Mikroorganismen isoliert.

ABBILDUNG 4-20



Elektronenmikroskopische Aufnahme von Bakterien, die Poly(3-hydroxybutyrat) in den weißen Granulen gelagert haben

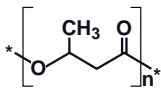
Vom Plastikhandschuh bis zum Becher

Vom flexiblen Plastikhandschuh über den festen Becher bis zur starren Flasche – Polyhydroxyalkanoate sind vielfältig verwendbar. Diese Gruppe von biologisch abbaubaren Kunststoffen ist auch interessant, wenn es um Lebensmittelverpackungen geht: Einige PHA sind annähernd so sauerstoffdicht wie Polypropylen oder Polyethylen.

PHA-Kunststoffe lassen sich bei hohen Temperaturen verformen, gießen und durch Düsen pressen – sie sind vielseitig verarbeitbar und vor allem: Sie lassen sich an der Luft wie unter Wasser biologisch wieder abbauen. Auch der Mensch baut viele der PHA biologisch wieder ab. So müssen Implantate wie Schrauben, die nach Knochenbrüchen eingesetzt werden, nicht durch eine weitere Operation entfernt werden. Die biologische Abbaubarkeit kann auch zur gezielten Freisetzung von Medikamenten im Körper genutzt werden. Hierzu werden Wirkstoffe z.B. in eine Matrix aus PHA oder in eine Hülle aus PHA eingearbeitet. Im menschlichen Körper löst sich die Matrix langsam auf und der Wirkstoff wird freigesetzt.

≡ ABBILDUNG 4-21

Struktur von Poly(3-hydroxybutyrat)



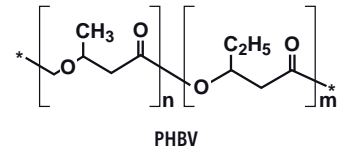
Der einfachste Polyhydroxyalkanoat-Vertreter ist die Polyhydroxybuttersäure (PHB) (Abbildung 4-21). Technisch bedeutsamer sind jedoch die Copolymere der Polyhydroxybutyrate, weil sie für technische Anwendungen die besseren Eigenschaften mitbringen.

Um 1960 wurde in den USA ein Fermentations- und Extraktionsverfahren entwickelt, um PHB als thermoplastischen Kunststoff kommerziell zu gewinnen. Doch das reine PHB ist spröder als Polypropylen, was die Anwendungsmöglichkeiten des PHB stark einschränkt. Erst mit der biochemischen Synthese von Copolymeren, zum



ABBILDUNG 4-22

Struktur eines Polyhydroxyalkanoats



Poly(3-hydroxybutyrat)-co-poly(3-hydroxyvalerat)

Beispiel Poly(3-hydroxybutyrat)-co-poly(3-hydroxyvalerat) (PHBV; Abbildung 4-22), die weniger spröde sind, gelang ein wichtiger Fortschritt. In den 1990er-Jahren wurde schließlich erstmals in Deutschland eine biologisch abbaubare Shampooflasche aus PHBV hergestellt. Da ihr Preis aber etwa 50 Cent über dem in PET-Flaschen abgepackten Produkt lag sowie aufgrund fehlender Entsorgungsmöglichkeiten (Kompostierung) konnte sich die PHBV-Flasche am Markt nicht durchsetzen.

Bis heute haben die hohen Produktionskosten für die Herstellung der Polyhydroxyalkanoate eine breite Anwendung dieser Polymere verhindert. Es wird jedoch auf diesem Gebiet viel geforscht und die Produktionskapazitäten werden derzeit ausgebaut.



Was sind Biokunststoffe?

Die bisher vorgestellten Gruppen nachwachsender Rohstoffe – besonders die Cellulose- und Stärkederivate, die Polyhydroxyalkanoate – sowie die Polymilchsäure (siehe Kap. 5.3) eignen sich für die Herstellung sogenannter Biokunststoffe. Momentan gibt es aber keine einheitliche Definition des Begriffs Biokunststoff.

Nach der allgemeinen Auffassung werden Biokunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt und sind biologisch abbaubar (z. B. im Boden oder im menschlichen Körper). Ganz so einfach ist es nicht. Man fasst zwei Klassen von Kunststoffen zusammen: zum einen Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe, zum anderen Kunststoffe mit der Materialeigenschaft „biologisch abbaubar“.

Unter Biokunststoffen werden somit erstens Kunststoffe verstanden, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Solche biobasierten Kunststoffe können biologisch abbaubar sein (z. B. auf Basis von Stärke), müssen es aber nicht (z. B. diverse Polyester und Polyamide).

Zweitens werden unter Biokunststoffen verschiedene biologisch abbaubare Kunststoffe zusammengefasst, gleichgültig woher die Rohstoffe stammen. Beispielsweise werden Polymilchsäure, PHA und PHB auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt und sind zudem biologisch abbaubar. Aber auch ein Kunststoff auf petrochemischer Basis kann biologisch abbaubar sein (z. T. unter Zusatz von Additiven). Für das Kriterium der biologischen Abbaubarkeit gibt es standardisierte, normierte Tests.

Biokunststoffe werden als Folien, Fasern, Spritzguss oder in extrudierter Form bereits in einer Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen eingesetzt. Dabei sind viele Biokunststoffe auch Mischungen aus Komponenten nachwachsender und erdölbasierter Rohstoffe. Die erdölbasierten Komponenten werden gebraucht, um die funktionellen Eigenschaften des fertigen Produkts zu verbessern und so die Anwendungspalette zu erweitern.

TABELLE 4-6

EINIGE EINSATZFELDER VON BOKUNSTSTOFFEN		
Bereich	Anwendung	Eigenschaft und Auswirkung
Medizin	chirurgisches Nahtmaterial	Faser, im Körper abbaubar
	Wirkstoffträger	Tabletten und Dragees, im Körper abbaubar
	Implantate	im Körper abbaubar
Verpackung/Folie	Shampooflaschen	kompostierbar
	Tragetaschen	kompostierbar
	Folienbeete (Frühgemüse)	Frostschutz und Wärmerückhaltung, biologisch abbaubar und daher im Feld kompostierbar
Gebrauchsartikel	Einweggeschirr	kompostierbar
	Kleidung	guter Wassertransport, gute Verträglichkeit

5 Chemische Bausteine aus der Natur

Ohne Erdöl und Erdgas geht in der chemischen Industrie nichts. Die Rohstoffe liefern die nötigen chemischen Bausteine, die sogenannten Plattformchemikalien (siehe Kapitel 3.1), aus denen man verschiedenste Substanzen und Produkte aufbaut. Doch die Erdöl- und Erdgasvorkommen gehen langsam, aber sicher zur Neige. Weltweit sucht man deshalb fieberhaft nach alternativen Rohstoffquellen. Eine solche Quelle sind die nachwachsenden Rohstoffe. Dieses Kapitel zeigt, wie wichtige Synthesebausteine der chemischen Industrie aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können. Je nachdem wie viele C-Atome diese Synthesebausteine enthalten, spricht man zum Beispiel von C1-, C2- und C3-Bausteinen.

5.1 Klein, aber oho – die C1-Synthesebausteine

Methanol und Formaldehyd

Sie gehören zu den wichtigsten chemischen Bausteinen, den C1-Verbindungen, die man in vielen chemischen Produktionsverfahren benötigt. Doch nicht nur das: Seit Langem arbeiten Forscher an der Entwicklung kleiner Brennstoffzellen für Laptops und handliche Elektrogeräte, die sich mit Methanol betreiben lassen. Inzwischen gibt es erste Prototypen: Eine kleine Kartusche mit Methanol bringt sie zum Laufen. Oxidiert man

Methanol mit Sauerstoff, entsteht daraus das Formaldehyd.

Historisch gesehen war die bedeutendste Verwendung von Formaldehyd die Herstellung des Kunststoffs Bakelit durch Reaktion mit Phenol. Seit den 1930er-Jahren formte man daraus die eleganten schwarzen Bürotelefone oder Radiogehäuse in Klavierlack-Anmutung. Zwar braucht man heute keine schweren Bakelit-Apparate mehr. Doch Formaldehyd ist

weiterhin eine wichtige Grundchemikalie, die unter anderem in großen Mengen für die Herstellung von Lacken und Kunststoffen verwendet wird.

Die Herkunft der C1-Bausteine

C1-Verbindungen stellt man industriell aus Synthesegas her – einem Gasgemisch aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Ausgangsstoffe für das Synthesegas sind derzeit zum großen Teil Erdgas und Naphtha. Durch Reaktion mit Wasserdampf entsteht bei Temperaturen von 800 – 900 °C und Drücken von bis zu 40 bar in einer endothermen Reaktion das Gasgemisch, wie das folgende Beispiel zeigt:



Die Industrie besitzt eine reiche Erfahrung bei der Herstellung von Synthesegas. Unterschiedliche verfahrenstechnische Varianten sind seit mehr als 80 Jahren bekannt, auch mit Kohle als Rohstoff:



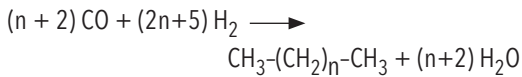
Auf diese Erfahrung kann jetzt zurückgegriffen werden, wenn man nach Wegen sucht, bei der Synthesegaserzeugung von Biomasse anstelle von Erdgas und Erdölprodukten auszugehen.

Wird Biomasse unter Luftausschluss auf Temperaturen von etwa 550 °C erhitzt, man spricht hier von einer Pyrolyse, zersetzt sie sich. Es entsteht ein brennbares Gas, das Verbindungen wie Kohlenstoffmonoxid und Methan enthält, weiterhin eine Flüssigkeit – das aus vielen organischen Verbindungen zusammengesetzte Pyrolyseöl – und ein mit Koks vergleichbarer Feststoff. Der Koks und ein Teil des Öls werden mit Wasserdampf zu Synthesegas umgesetzt. Das Gas und das restliche Pyrolyseöl dienen dazu, die notwendige Energie für die Pyrolyse und die Synthesegaserzeugung bereitzustellen.

Das gereinigte Gemisch aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff kann zu C1-Verbindungen wie Methanol umgesetzt werden.



Aber auch längerkettige Kohlenwasserstoffe oder Alkohole lassen sich aus Synthesegas gewinnen – es kommt nur auf die Reaktionsbedingungen an. Folgende Gleichung gilt für die Synthese von Kohlenwasserstoffen:



Grundlegend erforscht wurde die Reaktion von Franz Fischer und Hans Tropsch bereits in den 1920er-Jahren. Sie eröffnete seinerzeit die Möglichkeit, aus Kohle Motortreibstoffe herzustellen. Und auch heute noch spricht man von der Fischer-Tropsch-Synthese.

Derzeit arbeiten Forscher in zahlreichen Entwicklungsprojekten daran, die Verwandlung von nachwachsenden Rohstoffen in Synthesegas zu optimieren. Sie testen verschiedene Kombinationen von Pyrolyse und Vergasung, variieren die Prozessbedingungen und versuchen so, die Biomasse so gut wie möglich zu nutzen.

5.2 Wahre Multitalente – die C2-Synthesebausteine

Ethen und Ethanol

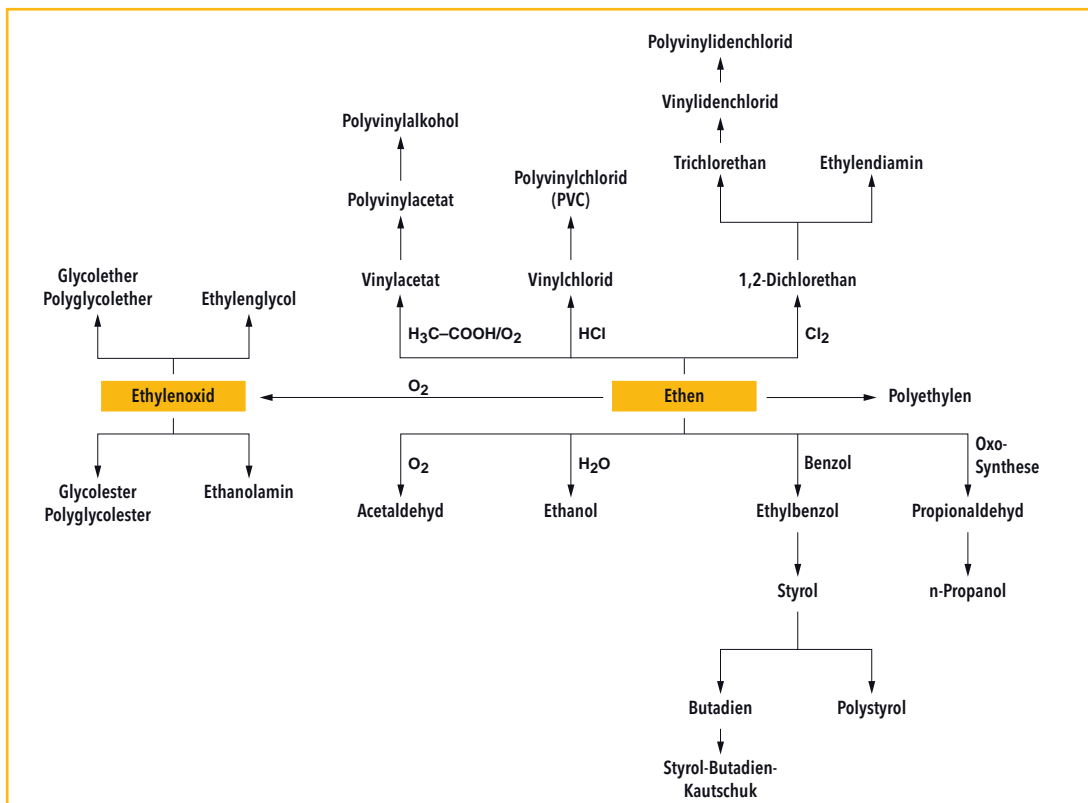
Ethen ist die wichtigste C2-Verbindung der chemischen Industrie. Es lässt sich in eine erstaunliche Fülle verschiedener Substanzen verwandeln. Die folgende Übersicht verdeutlicht dies eindrucksvoll (Abbildung 5-1). Weltweit werden jährlich rund 120 Millionen Tonnen Ethen (Stand 2007) produziert. Gut die Hälfte verarbeitet man zu Polyethylenen.

Im Laufe der Jahrzehnte hat man die Produktionsverfahren für Polyethylene immer weiter variiert und verbessert. Es stehen heute maßgeschneiderte Polyethylentypen für unterschiedliche Einsatzzwecke zur Verfügung. Plastiktüten sind heute leichter und reißfester als noch vor 20 Jahren. Und längst gibt es Frischhaltedosen, die sowohl Frost als auch Backofentemperaturen überstehen.



ABBILDUNG 5-1

Verblüffend vielseitig: Folgeprodukte des C2-Bausteins Ethen

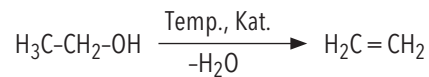




Der Ethenbedarf wächst ständig. Das dürfte auch in Zukunft so bleiben. Ethen ist ein organisches Multitalent – Grund genug für die Forscher, intensiv nach alternativen Rohstoffquellen für die Synthese von Ethen zu suchen.

Die Herkunft von Ethen ...

Ethen wird heutzutage immer noch hauptsächlich durch das thermische Cracken von Erdöl und Erdgas gewonnen. Zunehmend nimmt aber die Synthese von Ethen aus Ethanol an Bedeutung zu. Hierbei handelt es sich um eine säurekatalysierte Dehydratisierung, die endotherm abläuft:



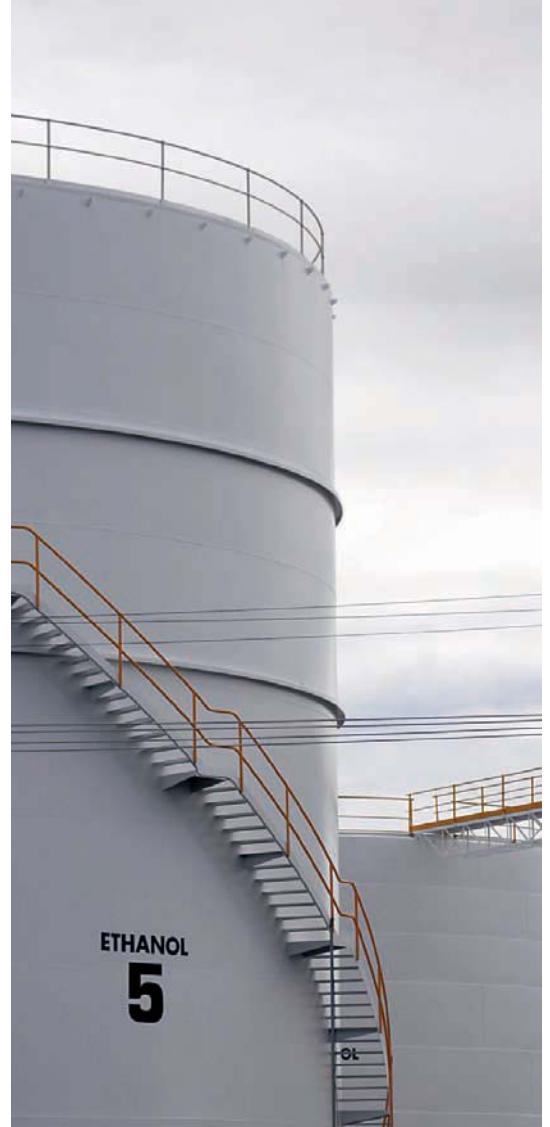
In heutigen Anlagen kann Ethen mit einer Ausbeute von etwa 99 Prozent erzeugt werden.

... und Ethanol

Mit der steigenden Nachfrage nach Ethen wird zukünftig auch der Ethanolbedarf wachsen. Die Forscher suchen also nach neuen Herstellungswegen für Ethanol. In Deutschland gewinnt man etwa die Hälfte der jährlich produzierten 220 Millionen Liter Ethanol aus fossilen Rohstoffen; allerdings mit stark abnehmender Tendenz. Die andere Hälfte wird durch Fermentation, also die alkoholische Gärung von Stärke, Zucker oder Melasse (einem Rückstand aus der Zuckerproduktion) gewonnen. Weltweit lag die gesamte Ethanolproduktion 2006 bei rund 50 Milliarden Litern. Die größten Produzenten von Bioethanol sind Brasilien und die USA.

Die alkoholische Gärung ist in Abbildung 5-2 vereinfacht dargestellt. Dieser Mechanismus läuft so in jedem Bierbraukessel ab. Bestimmte Hefen bauen dabei mit ihren Enzymen die Zuckermoleküle (Hexosen) zu Ethanol und Kohlenstoffdioxid ab. Aus einem Kilogramm Glucose entstehen unter optimalen Bedingungen je etwa 0,5 Kilogramm Ethanol und Kohlenstoffdioxid.

Das mithilfe der Hefen biotechnologisch in großen Fermentern gewonnene Ethanol wird anschließend aufkonzentriert. Experten bezeichnen diesen Vorgang



als Rektifikation oder „Brennen“ – ein Begriff, den man von der „Schnapsbrennerei“ kennt.

Neue Wege zu mehr Ethanol

Obwohl die Ethanolgewinnung ein vergleichsweise altes Verfahren ist, gab es in der letzten Zeit viele verfahrenstechnische Neuerungen, um die Produktion zu optimieren. Ein Problem ist zum Beispiel die während der Fermentation steigende Ethanolkonzentration, die einen inhibierenden (hemmenden) Effekt auf den Prozess hat. Mögliche Lösung ist die „kontinuierlich betriebene Fermentation“. Bei diesem Verfahren wird der entstehende Alkohol, das Ethanol, ständig aus dem Prozess entfernt – durch Methoden wie die simultane Vakuumdestillation, durch die Extraktion des Ethanols mit Lösungsmitteln oder durch Abtrennen aus dem Fermentationsgemisch mithilfe von Membranen. Solche Verbesserungen geben der weltweit wachsenden Ethanolproduktion zusätzlichen Schwung. So steigt die erzeugte Bioethanolvorgang ständig. 2007 haben die USA Brasilien als größten Bioethanolproduzenten abgelöst. Und es wurden weitere ehrgeizige Ziele gesetzt: Bis 2017 soll rund ein Drittel des Erdölimports der USA durch selbst produziertes Bioethanol ersetzt werden.

Dies kann aber nur durch Nutzung neuer Technologien gelingen, da hierfür ansonsten die gesamte US-Mais-ernte verwendet werden müsste.

Der wachsende Bioethanolbedarf wird sich langfristig nicht allein mit der Fermentation von Stärke und Zucker decken lassen. Statt nur den stärkehaltigen Teil der Pflanzen zu verwenden, erforschen Wissenschaftler, inwieweit sich auch Stiel und Blätter oder solche Pflanzen eignen, die der Mensch nicht als Nutzpflanze verwendet. Das könnte besonders gut in Bioraffinerieanlagen funktionieren: Dort werden Lignocellulosen aus holzartigen Rohstoffen in ihre Bestandteile Cellulose, Hemicellulosen und Lignin zerlegt. Die Cellulose und die Hemicellulosen könnte man dann als Substrate für die Bioethanolherstellung nutzen. Doch vor der Vergärung müssen Cellulose und Hemicellulosen zunächst zu Einfachzuckern aufgespalten werden. Entsprechende Verfahren, bei denen biotechnologisch veränderte Enzyme, Cellulasen, diese robusten Naturrohstoffe wirksam knacken können, werden derzeit entwickelt.

Ethanol kann noch viel mehr

Der C2-Baustein Ethanol ist allerdings deutlich mehr als nur Grundstoff für die Ethenherstellung. Ethanol lässt sich, zum Beispiel als Lösungsmittel, für pharmazeutische Präparate oder als Rohstoff für die chemische Industrie nutzen. Derzeit wird Ethanol auch als Kraftstoffzusatz diskutiert. Will man dem Benzin mehr als fünf Prozent beimischen, muss allerdings der Motor angepasst werden. Dass das im großen Stil möglich ist, zeigt Brasilien. In diesem Land wird dem Kraftstoff zurzeit etwa 25 Prozent Bioethanol zugesetzt. Damit ist Brasilien weltweit Spitzenreiter.

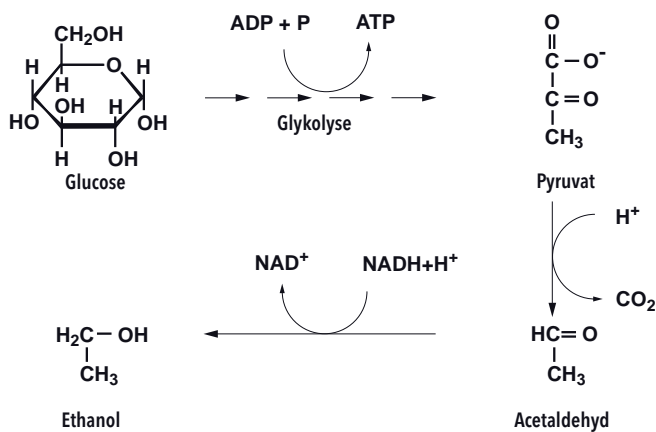
Ein Blick in die nahe Zukunft

In den 40er-Jahren des 19. Jahrhunderts gewann man Ethen vorwiegend aus Ethanol. Später wurde dieses Verfahren allerdings durch das thermische Cracken von Kohlenwasserstoffen aus Erdöl verdrängt.



ABBILDUNG 5-2

Ablauf der alkoholischen Gärung



Bei der Glycolyse wird über mehrere Stufen ein Molekül Glucose in zwei Moleküle Pyruvat umgewandelt und zwei Moleküle ATP gebildet. Anschließend erfolgt die Decarboxylierung des Pyruvats (es wird CO₂ abgespalten). Zuletzt reduziert NADH das Acetaldehyd zu Ethanol. Alle Schritte werden durch Enzyme katalysiert.

Erläuterung der Abkürzungen:

ADP, ATP: Adenosindi- bzw. -triphosphat (Energieträger)

NAD⁺, NADH+H⁺: Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid (Cosubstrat für enzymatische Redox-Reaktionen)

Mit steigendem Erdölpreis und aufgrund der sehr hohen Investitionskosten für eine Ethenfabrik könnte die Nachfrage nach Ethen aus Bioethanol aber in nächster Zeit wieder steigen. Wie hoch der Anteil sein wird, hängt jedoch auch stark von der Entwicklung des Ethanolpreises ab. Der wächst in jüngster Zeit parallel mit dem Erdölpreis, da die Nachfrage nach Ethanol als Kraftstoffersatz steigt. Vor allem in Afrika, Asien und Südamerika aber könnte sich die Ethanolherstellung und -nutzung verstärkt zu einem lohnenden Geschäft entwickeln, da Ethanol in diesen Regionen relativ preisgünstig aus Zuckerrohr gewonnen wird. Die ersten Polyethylen- und PVC-Fabriken in Brasilien, die Bioethanol als Ausgangsstoff nutzen wollen, sind im Jahre 2007 angekündigt und im Falle des Polyethylen mittlerweile umgesetzt worden. Bio-PVC steht kurz vor der Markteinführung. Nachteilig ist allerdings, dass bei der Vergärung nur ein kleiner Teil des zur Verfügung stehenden pflanzlichen Rohstoffs stofflich genutzt werden kann, denn der Zuckeranteil in Zuckerrohr beträgt nur knapp 20 Prozent. Es werden daher große Anbauflächen benötigt.

5.3 Chemie mit Bakterien – die C3-Synthesebausteine

Milchsäure und ihre Folgeprodukte

Milchsäure ist ein C3-Baustein und lässt sich ähnlich wie Ethen zu vielen chemischen Folgeprodukten umsetzen. Auch die Milchsäure dürfte für die chemische Industrie daher künftig von großer Bedeutung sein. Die Säure ist ein Produkt des anaeroben Abbaus von Zuckern im Stoffwechsel fast aller Lebewesen. Auch dies ist ein Gärungsprozess. Milchsäure wurde 1780 vom schwedischen Chemiker Scheele in saurer Milch entdeckt.



METHODISCHE ANMERKUNG

In der Chemie wurden schon immer einfache und griffige Trivialnamen genutzt. Diese haben sich trotz der Einführung systematischer IUPAC-Nomenklaturregeln bis heute gehalten. Denn oft sind systematische Bezeichnungen für größere Moleküle recht kompliziert. Die unsystematischen und deswegen nicht aus Regeln herleitbaren Trivialnamen bereiten Schülern jedoch oftmals Schwierigkeiten und müssen wie Vokabeln gelernt werden. Einen Vorschlag für eine solche Liste mit Trivialnamen organischer Verbindungen (sowie mit IUPAC-Namen und Strukturformel) gibt es auf Arbeitsblatt 9.

Zur Ergänzung von Arbeitsblatt 9 gibt Arbeitsblatt 10 eine Kurzübersicht über die funktionellen Gruppen der organischen Chemie. Auf Arbeitsblatt 14/1 und 14/2 finden sich zwei Kreuzworträtsel, mit denen spielerisch die IUPAC-Nomenklatur sowie Trivialnamen geübt werden können.

Den Mechanismus der alkoholischen Gärung zeigt Arbeitsblatt 11.

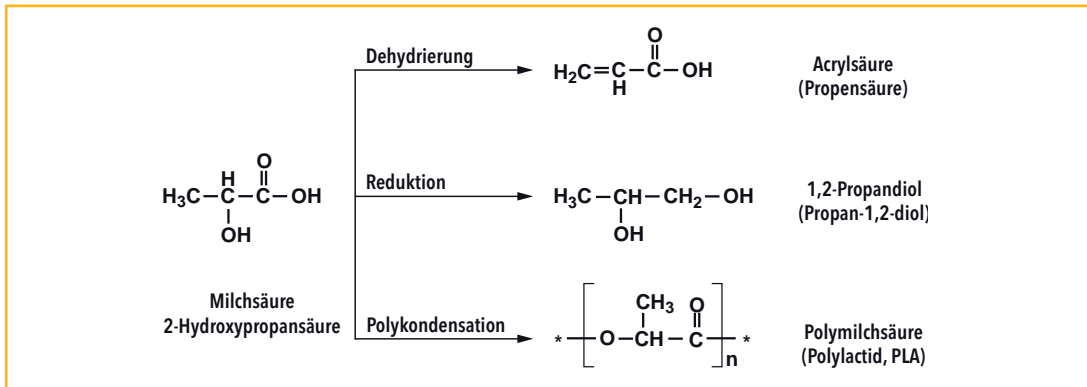
Die Darstellung von Ethen aus Ethanol zeigt Versuch 10.

Vielseitig verwendbar

Milchsäure wird heutzutage häufig als Lebensmittelzusatzstoff E 270 verwendet – etwa als Säuerungsmittel in Süßwaren oder Limonade. Auch die Kosmetikindustrie setzt Milchsäure ein. Und Gerbereien entkalken damit ihre Häute. Außerdem ist sie wichtiger Grundstoff für die Produktion von Polymilchsäure (Polylactid, PLA; siehe Abbildung 5-3), einem biologisch abbaubaren Kunststoff. Aus PLA werden schon seit längerem Implantate und Nahtmaterialien für die Medizintechnik hergestellt. Da PLA durchsichtig ist und sich gut verarbeiten lässt, wird es auch zur Produktion kurzlebiger Lebensmittelverpackungen wie Folien und Becher eingesetzt. Forscher arbeiten daran, neue Anwendungsgebiete für PLA zu erschließen, indem sie Füllstoffe zusetzen bzw. Copolymere mit anderen Monomeren synthetisieren.

Aus Milchsäure lassen sich noch viele andere Basischemikalien für die chemische Industrie synthetisieren. Abbildung 5-3 zeigt Produktbeispiele und bereits

Verschiedene Reaktionswege zu Milchsäure-Folgeprodukten



untersuchte und in der Literatur beschriebene Reaktionswege. Abgesehen von der Polylactid-Herstellung wird bislang allerdings keines dieser Verfahren im industriellen Maßstab eingesetzt, da sie noch nicht ausgereift und damit unwirtschaftlich sind. Von den möglichen Folgeprodukten der Milchsäure sind die Acrylsäure und das 1,2-Propanediol am interessantesten, da diese Substanzen Vorstufen für die Herstellung hochpreisiger Kunststoffe sind. Aus Erdöl werden heutzutage jährlich weltweit allein mehr als 2,4 Millionen Tonnen Acrylsäure als Basis für Polyacrylate hergestellt. Der alternative Syntheseweg, über die Milchsäure zu Acrylsäure zu gelangen, ist ein aktuelles Forschungsthema, bei dem es noch sehr vieler Arbeit bedarf, um industriell umsetzbare Konzepte zu schaffen.

Herstellung der Milchsäure

Bereits 1813 berichtete der Franzose Braconnot von der Möglichkeit, Milchsäure mithilfe von Bakterien in großen Mengen zu produzieren. Die industrielle Herstellung auf biotechnologischem Weg begann 1881.

Auch heute noch wird der Großteil der jährlich weltweit produzierten Milchsäuremenge von 450.000 Tonnen biotechnologisch mittels Bakterien gewonnen. Fachleute gehen davon aus, dass diese Menge wegen der bedeutenden Rolle der Milchsäure als organischer Synthesebaustein in den nächsten Jahren drastisch zunehmen wird. Nach einer vom amerikanischen Energieministerium in Auftrag gegebenen Studie gehört sie gar zu den Top-30-Kandidaten der weltweit wichtigsten Synthesebausteine.

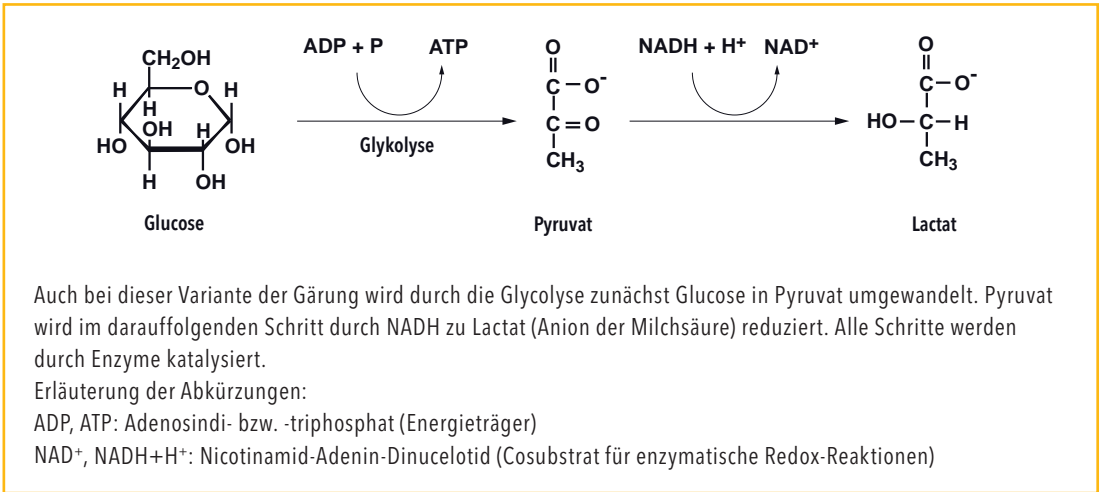
Großtechnisch wird Milchsäure heute in der Regel durch Vergärung von Glucose oder anderen Sechsfachzuckern (Hexosen) hergestellt, die wiederum aus Kartoffel- oder Getreidestärke, Melasse, zuckerhaltigen Rohstoffen oder Molke gewonnen werden. Zur Vergärung können dabei zwei Arten von Bakterienstämmen eingesetzt werden. Entweder die sogenannten homofermentativen Stämme, die ausschließlich Milchsäure erzeugen, oder die heterofermentativen Stämme, die außer Milchsäure auch noch andere Produkte wie Essigsäure oder Ethanol und Kohlenstoffdioxid erzeugen. In der Molkereindustrie wird beispielsweise das homofermentative Bakterium *Lactobacillus casei* eingesetzt.

Forschung für eine bessere Produktion

Derzeit laufen viele Forschungsaktivitäten, um die Milchsäureherstellung noch weiter zu verbessern:

- Viele Arbeitsgruppen verfolgen das Ziel, nicht Zucker oder Melasse, sondern kostengünstigere Lignocellulosen als Ausgangsmaterial für die Fermentation einzusetzen.
- Andere Forschungsarbeiten befassen sich mit den Nährstoffen, die für die Mikroorganismen während der Fermentation benötigt werden. Hier will man von den momentan eingesetzten löslichen Peptiden, Aminosäuren, Phosphaten, Vitaminen und Ammoniumsalzen auf kostengünstigere Alternativen umsteigen.

Reaktionsschema der Milchsäuregärung



Probleme bereitet die Abtrennung der bei der Milchsäureherstellung anfallenden Abfallprodukte: Während der Fermentation muss der pH-Wert der Reaktionslösung zwischen 5 und 6 liegen. Ist die

Gärung abgeschlossen, neutralisiert man mit Kalk, Ammoniumhydroxid oder Natriumhydroxid. Um die Milchsäure schließlich aus dem Gemisch freizusetzen, gibt man Schwefelsäure zu. Die dabei entstehenden Sulfate wie Natrium-, Ammonium- oder Calciumsulfat werden abgetrennt und entsorgt. Um die großen Abfallmengen deutlich zu reduzieren und das Entsorgungsproblem zu lösen, suchen Fachleute nach effektiveren Produktionsverfahren. Eine Lösung sind genetisch veränderte Bakterien, die in der Lage sind, Milchsäure im neutralen oder niedrigeren pH-Bereich zu bilden.

METHODISCHE ANMERKUNG

(S)-Milchsäure	(R)-Milchsäure
<p>Von der Milchsäure (2-Hydroxypropansäure) existieren zwei Strukturen, die nicht durch Drehen zur Deckung gebracht werden können. Sie ist chiral. Das C*-2-Atom ist asymmetrisch, da es vier unterschiedliche Substituenten besitzt. Das Beispiel Milchsäure eignet sich dank seines einfachen Aufbaus gut, die Grundlagen der optischen Aktivität, die Fischer-Projektion sowie die Cahn-Ingold-Prelog-Konvention (CIP-Regeln) im Unterricht zu wiederholen (siehe Arbeitsblatt 12, Spiegelbild-Isomere der Milchsäure).</p> <p>Milchsäure besitzt pro Molekül eine Hydroxy- und eine Carboxylgruppe und ist somit bifunktionell. Über eine intermolekulare Veresterung entsteht Polymilchsäure (siehe Versuch 7).</p>	

Molekulare Spiegelbilder

Manche Moleküle kommen in zwei spiegelbildlichen Varianten vor, sogenannte Enantiomere. Das Phänomen der Spiegelbildlichkeit heißt Chiralität (siehe Hinweis). Mikroorganismen stellen meist bevorzugt eines von zwei Enantiomeren her – das gilt auch für die Milchsäure. Manche Bakterien erreichen eine besonders hohe Reinheit, sie produzieren enantioselektiv. Aktuelle biochemische Verfahren für die Milchsäureproduktion erreichen eine optische Reinheit von 85 bis 95 Prozent – abhängig vom eingesetzten Zucker.

HINWEIS

Von Chiralität, optischer Aktivität und Enantiomeren:

Hände oder Füße lassen sich durch Drehen und Wenden nicht mit ihrem jeweiligen Spiegelbild zur Deckung bringen.



Bei einigen Molekülen ist das ganz ähnlich. Dieses Phänomen bezeichnet man als Chiralität und die „Spiegelbilder“ als Enantiomere.

Chiralität (griech., Händigkeit) tritt in einem Molekül dann auf, wenn es mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom mit vier unterschiedlichen Substituenten. Ein Beispiel für eine chirale Verbindung ist die Milchsäure.

Enantiomere haben die Eigenschaft, linear polarisiertes Licht in der Drehachse zu verändern. Damit sind sie optisch aktiv. Das kann mit einem sogenannten Polarimeter gemessen werden. Liegen beide Enantiomere in der gleichen Konzentration vor, so ist die Probe optisch inaktiv und wird Racemat genannt.

Enantiomere werden nach der „Cahn-Ingold-Prelog-Konvention“ (CIP-Regeln) benannt.

Dass nur ein Enantiomer entsteht, ist z. B. für die pharmazeutische Industrie zur Herstellung von Arzneimitteln sehr nützlich, da der menschliche Körper oftmals nur ein bestimmtes Enantiomer verwerten kann. Die andere Form ist entweder als Medikament wirkungslos oder sogar schädlich.

Glycerin – der C3-Baustein-Lieferant

Glycerin ist ein chemisches Multitalent, das sich in verschiedene C3-Bausteine wandeln lässt und deshalb in vielen Industriezweigen Verwendung findet (Tabelle 5-1).

Glycerin kommt außerdem als Edukt für die Herstellung von Polyurethanen, Alkydharzen oder auch als Grundstoff für die Synthese von Epoxidharzen zum Einsatz.

Reines Glycerin – eine schwere Geburt

All diese Einsatzgebiete benötigen hochreines Glycerin. Die großtechnische Verarbeitung natürlicher Fette und Öle liefert jedoch vor allem wässriges Rohglycerin, das sich nicht direkt verwenden lässt und aufwendig aufbereitet werden muss. Bei der Biodieselherstellung beispielsweise entsteht je neun Kilogramm Biodiesel ein Kilogramm wässriges Rohglycerin als Nebenprodukt. Dessen Glyceringehalt ist mit weniger als 15 Prozent sehr gering. Die Menge des wässrigen Rohglycerins dürfte mit Zunahme der weltweiten Biodieselproduktion in den kommenden Jahren jedoch noch deutlich wachsen.

TABELLE 5-1

ANWENDUNGSBEREICHE VON GLYCERIN

Industriezweig	Anwendung
Pharmazeutische Industrie	Bestandteil von Salben
Kosmetikindustrie	Bestandteil von Cremes, Zahnpasta
Textilindustrie	Einsatz bei der Appretur - der Fein- und Nachbearbeitung gewebter Stoffe
Automobilindustrie, Maschinenbau	Einsatz als Brems- und Kühlflüssigkeit
Kunststoffverarbeitende Industrie	Einsatz als Weichmacher
Sprengstoffindustrie	Herstellung von Nitroglycerin





Nach Expertenschätzungen wird sich die jährlich erzeugte Biodieselmenge bis zum Jahr 2015 allein in den USA von derzeit 160 Millionen Litern auf 1,6 Milliarden Liter verzehnfachen. Fachleute suchen deshalb intensiv nach neuen Prozessen, mit denen man billiges Rohglycerin zu wertvolleren Produkten, wie zum Beispiel 1,3-Propandiol, Acrylsäure oder Epichlorhydrin, weiterverarbeiten kann (Abbildung 5-5).

C3-Bausteine – nicht aus Erdöl?

1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, Acrylsäure und Epichlorhydrin sind die wohl wichtigsten Abkömmlinge des Glycerins. Alle vier C3-Bausteine sind von herausragender wirtschaftlicher Bedeutung:

- 1,3-Propandiol ist ein Grundstoff für Polyester, die in der Textil- und Teppichindustrie eingesetzt werden.
- 1,2-Propandiol ist mischbar mit Wasser und vielen organischen Lösungsmitteln, was es technisch sehr interessant macht.

HINWEIS

Ein Kunststoff auf Erfolgskurs: 1,3-Propandiol in der Polyesterherstellung

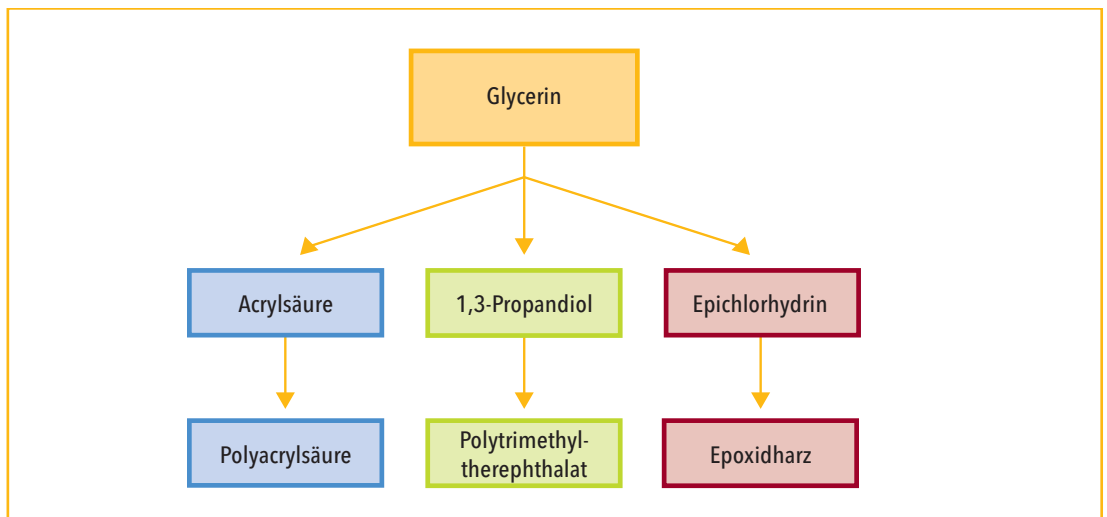
Ein wichtiges Einsatzgebiet von 1,3-Propandiol ist die Polyester-Herstellung. Dank seiner hervorragenden Eigenschaften erfreut es sich wachsender Beliebtheit. Folgendes Beispiel macht das deutlich: Einer der wichtigsten und mengenmäßig bedeutendsten Polyester ist das Polyethylenterephthalat (PET), das aus Terephthalsäure und Ethandiol (Glycol) hergestellt wird.

Seit Kurzem ist nun mit Polytrimethylenterephthalat (PTT) ein hochwertiger Polyester auf dem Markt, der nicht auf Ethandiol, sondern auf 1,3-Propandiol basiert. PTT weist im Vergleich zu herkömmlichem Polyethylenterephthalat bessere Verarbeitung- und Anwendungseigenschaften auf und findet als Teppich- und Textilfaser breite Verwendung. Dank der neuen Herstellungsverfahren und der Einführung des neuen Polyesters ist ein rapider Anstieg des 1,3-Propandiol-Verbrauchs zu beobachten.

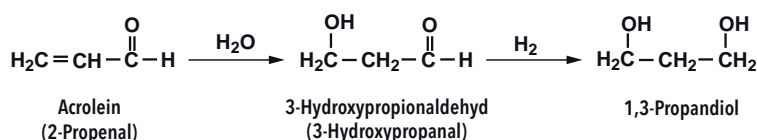
- Acrylsäure und ihre Ester sind wichtige Monomerbausteine zur Herstellung von unterschiedlichen Polymeren. Ohne Acrylsäure säßen Säuglinge zum Beispiel nicht im Trockenen. Polyacrylsäure kann nämlich das Tausendfache ihres Eigengewichts an

ABBILDUNG 5-5

Aus Glycerin gewonnene C3-Synthesebausteine



Herstellung von 1,3-Propandiol aus Acrolein



Wasser aufnehmen. Aufgrund dieser Eigenschaft wird sie als Füllstoff für Babywindeln und Hygieneartikel verwendet, sie ist ein sogenannter Superabsorber. Acrylpolymerer werden aber auch für die Herstellung von Anstrichen („Acryllacke“), Klebstoffen sowie in der Papier- und Textilveredelung eingesetzt.

- Epichlorhydrin ist für die Produktion von Epoxidharzen unverzichtbar. Diese Harze sind das Bindemittel für faserverstärkte Kunststoffteile, wie sie z. B. im Fahrzeug-, Schiffs- und Flugzeugbau verwendet werden.

Bisher werden die genannten C3-Chemikalien noch auf petrochemischer Basis hergestellt. Wie sie sich auf der Basis von Glycerin oder – im Falle des 1,2-Propandiols aus Milchsäure oder Zucker – synthetisieren lassen, wird im Folgenden erläutert.

Synthese von 1,3-Propandiol und 1,2-Propandiol

Die kommerzielle chemische Herstellung von 1,3-Propandiol erfolgt derzeit über zwei Verfahren:

- Durch Anlagerung von Wasser an Acrolein entsteht als Zwischenprodukt 3-Hydroxypropionaldehyd. Dieser wird hydriert, wobei als Nebenprodukt 1,2-Propandiol entsteht (Abbildung 5-6).

- Beim zweiten Verfahren gewinnt man 1,3-Propandiol durch Carbonylierung von Ethylenoxid.

Alternativ lässt sich 1,3-Propandiol biotechnologisch aus Glycerin durch sogenannte Biokonversion herstellen. Das Verfahren wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. Es beruht darauf, Rohglycerin mithilfe von Mikroorganismen zu 1,3-Propandiol umzuwandeln. Um die Wirtschaftlichkeit des Prozesses zu steigern, wird daran geforscht, die Toleranz der eingesetzten Organismen gegenüber dem Edukt Glycerin und dem Produkt 1,3-Propandiol zu erhöhen. Ein Vorteil der Biokonversion und der neu isolierten Mikroorganismen ist, dass auch preisgünstiges Rohglycerin genutzt werden kann. Dadurch lassen sich die Produktionskosten ebenfalls senken. Zurzeit ist das Verfahren wirtschaftlich jedoch noch nicht konkurrenzfähig.

Forscher arbeiten außerdem an einem weiteren Verfahren zur Herstellung von Propandiol, das von wässrigem Rohglycerin ausgeht. Dabei handelt es sich um eine Hochdrucksynthese bei 250 bar und 300 bis 350 °Celsius, bei der durch Dehydroxylierung 1,2-Propandiol in lohnender Menge entsteht. Außer der Biokonversion von Glycerin zu 1,3-Propandiol wird auch untersucht, ob und wie 1,3-Propandiol mithilfe gentechnisch veränderter Mikroorganismen direkt aus Zuckern herzustellen ist.



Hier setzt die Industrie Zeichen: Ein Unternehmen plant bereits eine biotechnologische Produktionsanlage zur Herstellung von 1,3-Propandiol aus Getreide. Wie 1,3-Propandiol kann auch 1,2-Propandiol biotechnologisch hergestellt werden. Hierbei unterscheidet man zwei verschiedene Synthesewege:

- Gärung von Zuckern zu Milchsäure und anschließende Hydrierung.
- Direkte Fermentation von Zuckern.

HINWEIS

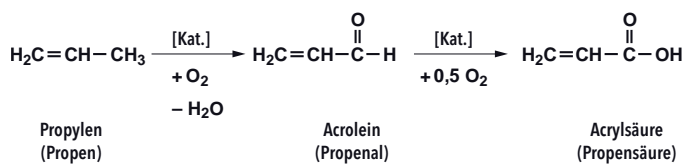
Für Kunststoff und Kosmetika: 1,2-Propandiol

1,2-Propandiol wird vor allem bei der Herstellung von Alkyd- und Polyesterharzen und als Weichmacher für Vinylharze verwendet. Außerdem wird es als Starter zur Herstellung von Polyurethanen und als Vernetzer für Polymere genutzt.

In der Nahrungsmittelindustrie dient es als Konservierungsmittel sowie als Lösemittel für Gelatine, Farbstoffe und Aromen, Emulgator und als Feuchthaltemittel für Tabak. In Kosmetika wird es als Trägersubstanz in verschiedenen Salben, Cremes und Arzneimitteln eingesetzt. Durch Veresterung und/oder Veretherung einer oder beider Hydroxy-Gruppen lassen sich aus 1,2-Propandiol Lösemittel, Weichmacher, Verdickungsmittel oder Emulgatoren gewinnen. Mit Propylenoxid entstehen Di-, Tri- und höhere Propylenglycole. Die Polyaddition liefert Polypropylenglycole.

ABBILDUNG 5-7

Industrielle Herstellung von Acrylsäure

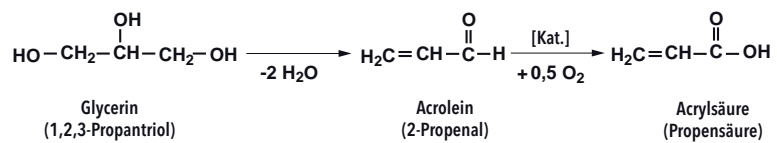


Die biologische Route hat den Vorteil, reine Enantiomere des 1,2-Propandiols zu produzieren, was bei der derzeit genutzten industriellen Synthese durch Wasseranlagerung an Propylenoxid nicht möglich ist.

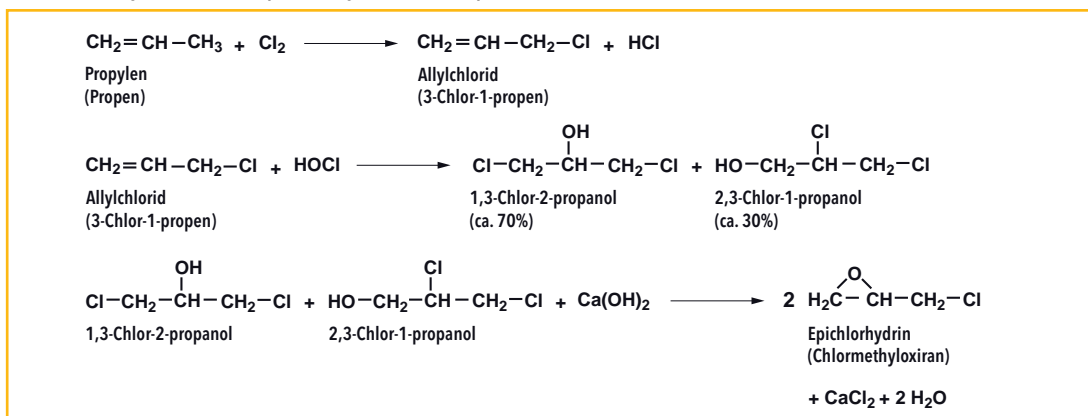
Mengenmäßig gehören die Propandirole zwar nicht zu den Bulkchemikalien, doch immerhin zur zweiten Liga, zu den „Major Commodity Chemicals“, von denen jährlich bis zu mehrere hunderttausend Tonnen hergestellt

ABBILDUNG 5-8

Darstellung von Acrylsäure aus Glycerin



Klassische Synthese von Epichlorhydrin aus Propen



werden. Im Jahre 2004 lagen allein die deutschen Produktionskapazitäten für 1,2-Propanediol bei 350.000 Jahrestonnen.

Acrolein und Acrylsäure aus Rohglycerin

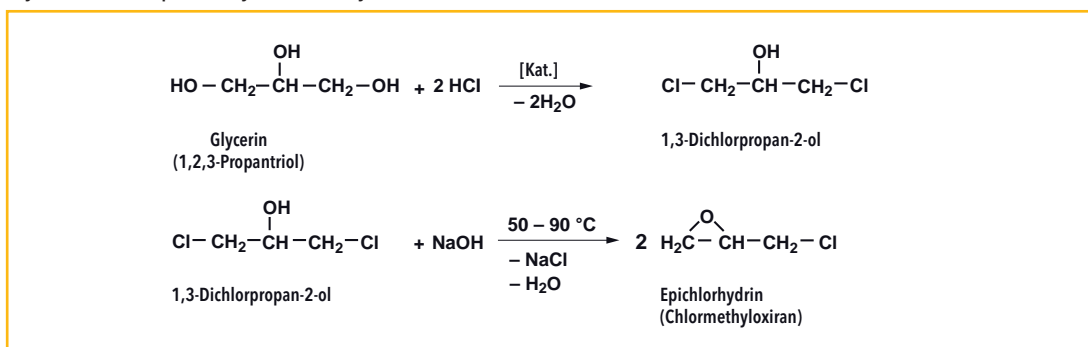
Das heute dominierende Syntheseverfahren für Acrylsäure ist die katalytische Oxidation von Propen (Abbildung 5-7). Da Acrylsäure ein bedeutendes Zwischenprodukt für die chemische Industrie darstellt, ist es von Interesse, sie auch auf der Basis nachwachsender Rohstoffe herstellen zu können.

Als Ausgangsstoff bietet sich Glycerin an, das zunächst durch Erhitzen auf 250 bis 350 °Celsius in Gegenwart dehydratisierender Katalysatoren zu Acrolein umgesetzt wird. Dieses lässt sich in einem weiteren Schritt zu Acrylsäure oxidieren (Abbildung 5-8).

Glycerinbasierte Synthese von Epichlorhydrin

Der klassische Prozess zur Gewinnung von Epichlorhydrin basiert auf Propylen, welches mit Chlor zu 1-Chlorpropen (Allylchlorid) reagiert. Dieses wird dann mit Hypochlorit zu einem Gemisch der zwei isomeren Dichlorhydroxypropane umgesetzt. Das Rohprodukt wird anschließend mit Calciumhydroxid in Epichlorhydrin überführt (Abbildung 5-9). Nachteilig ist, dass viele Nebenprodukte entstehen und der Einsatz von Chlor hoch ist. Neue Prozesse versuchen, wässriges Rohglycerin direkt weiter zu Epichlorhydrin zu verarbeiten. Hierbei wird das Glycerin mit Salzsäure zu den entsprechenden Chlorhydrinen (Chlorglycerinen) und anschließend über die klassische Alkalibehandlung zu Epichlorhydrin umgesetzt (Abbildung 5-10). Bei diesem Prozess gibt es wenig Nebenprodukte. Zudem ist auch der Wasserverbrauch geringer als bei der Synthese auf Propenbasis und der Einsatz von Chlor entfällt.

Synthese von Epichlorhydrin aus Glycerin





5.4 C4-Synthesebausteine

Bernsteinsäure

Wollte man Bernsteinsäure heute noch so herstellen wie ihr Entdecker Georgius Agricola vor fast 500 Jahren, wäre das eine teure Angelegenheit. Er erzeugte sie durch Erhitzen echter Bernsteine. Bernsteinsäure kommt aber auch in Früchten, Algen und Pilzen vor. Aus ihr lassen sich biologisch abbaubare Polyester für den Massenmarkt wie etwa kompostierbare Müllbeutel, aber auch teure Spezialchemikalien und umweltfreundliche Lösungsmittel gewinnen, die in den Bereichen Polymere, Lebensmittel, Pharmazeutika und Kosmetika eingesetzt werden. In der Lebensmittel- und Getränkeherstellung wird Bernsteinsäure als Säuerungsmittel, Geschmacksstoff und Konservierungsmittel verwendet.

Die Salze und Ester der Bernsteinsäure heißen Succinate. Mit der Bernsteinsäure steht der chemischen Industrie ein interessanter, vielseitig einsetzbarer C4-Synthesebaustein zur Verfügung, aus dem viele andere Verbindungen zugänglich sind (Abbildung 5-11).

Die Pyrrolidone sowie Tetrahydrofuran werden bereits großtechnisch als Lösungsmittel eingesetzt. Butandiol

dient als Vernetzer und Lösungsmittel bei Polymerisationsreaktionen. Diaminobutan spielt in der Polyamid-synthese eine zunehmend wichtigere Rolle.

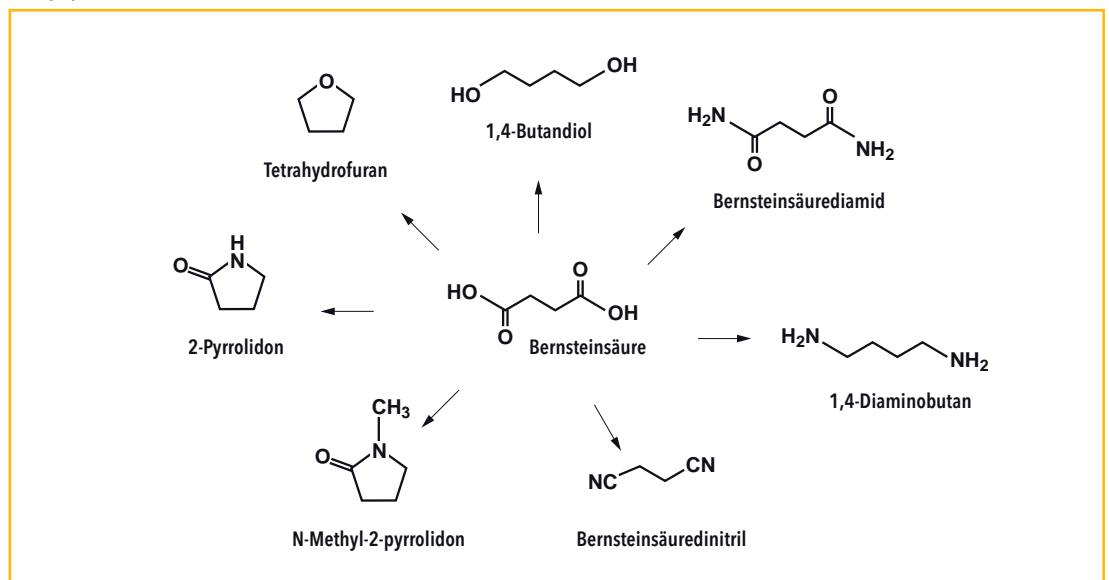
Chemisch oder biotechnologisch?

Großtechnisch wird Bernsteinsäure bisher noch ausschließlich auf erdölbasiertem Weg, zum Beispiel durch Hydrierung von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid oder durch Oxidation von 1,4-Butandiol, hergestellt.

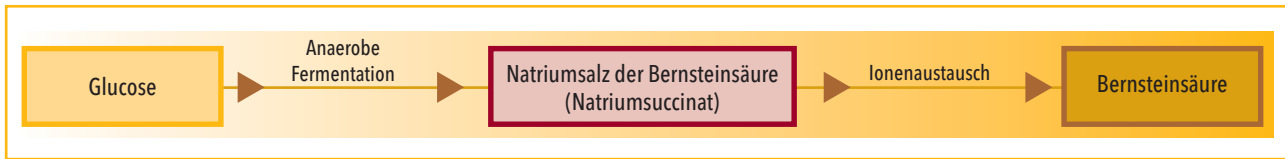
Doch bereits heute lässt sich sehr reine Bernsteinsäure auch biotechnologisch durch Fermentation gewinnen. So können verschiedene Mikroorganismen Bernsteinsäure aus Kohlenhydraten oder Proteinen synthetisieren – allerdings nur in kleinen Mengen. Um künftig mit den etablierten petrochemischen Synthesen mithalten zu können, muss die Ausbeute der Fermentation erhöht und die Bildung von Nebenprodukten wie Milchsäure und Ethanol verringert werden. Trotz der Hindernisse wächst das Interesse daran, die Grundchemikalie Bernsteinsäure biotechnologisch zu produzieren (Abbildung 5-12).

ABBILDUNG 5-11

Folgeprodukte auf Bernsteinsäure-Basis



Biotechnologische Herstellung von Bernsteinsäure



5.5 C5-Synthesebausteine

C5-Bausteine aus nachwachsenden Rohstoffen spielen bisher eine eher untergeordnete Rolle. Das liegt daran, dass die Verfahren zu ihrer Gewinnung aufwendig und die Ausbeuten noch nicht zufriedenstellend sind. Zudem sind in manchen Fällen auch eine eingeschränkte Verfügbarkeit und schwierige Handhabung der geeigneten Rohstoffe Faktoren, die eine wirtschaftliche Gewinnung der C5-Bausteine erschweren. Die Anwendung von C5-Bausteinen liegt derzeit vorwiegend im Bereich von Spezialprodukten.

Ein Vertreter der C5-Bausteine, der in vergleichsweise großem Maßstab aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wird, ist das Furfural (Abbildung 5-14). Diese Verbindung leitet sich vom Furan, einem heterocyclischen aromatischen Fünfring mit einem Sauerstoff im Ring ab. Es kann zum Beispiel in Kondensationsreaktionen mit Formaldehyd,



Phenol, Aceton oder Harnstoff zu Harzen umgesetzt werden.

5.6 Spitzenplatz für C6-Synthesebausteine

„Unkaputtbar“ – damit warb die Getränkeindustrie Anfang der 1990er-Jahre für die neuen Getränkeflaschen aus Kunststoff. Nicht zuletzt wegen des griffigen Schlagwortes wurden Flaschen aus Polyethylenterephthalat, sogenanntem PET (Abbildung 5-13), zum Erfolg. Sie sind leicht und – verglichen mit der Glasflasche – tatsächlich nahezu „unkaputtbar“. PET ist ein Polyester aus Terephthalsäure und Ethylenglycol und ein ausgesprochen vielseitiger Kunststoff, aus dem sich auch schnell trocknende Sportkleidung oder atmungsaktive Lebensmittelverpackungen herstellen lassen. Bislang wird PET aus fossilen Rohstoffen

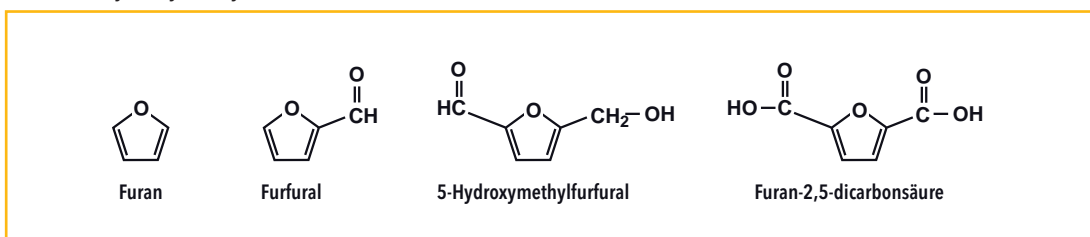
ABBILDUNG 5-13

Polyethylenterephthalat (PET)



ABBILDUNG 5-14

Furan, 5-Hydroxymethylfurfural und Furan-2,5-dicarbonsäure



gewonnen. Doch es gibt eine Alternative auf der Basis nachwachsender Rohstoffe.

Polyester auf der Basis von Furan-dicarbonsäure

Durch Dehydratisierung von Hexosen (Zuckern mit einem C6-Gerüst) lässt sich 5-Hydroxymethylfurfural gewinnen. Es besitzt mit der Hydroxy- und der Aldehydgruppe zwei funktionelle Gruppen mit unterschiedlicher Reaktivität. Durch Oxidation des 5-Hydroxymethylfurfurals erhält man beispielsweise die Furan-2,5-dicarbonsäure (Abb. 5-14).

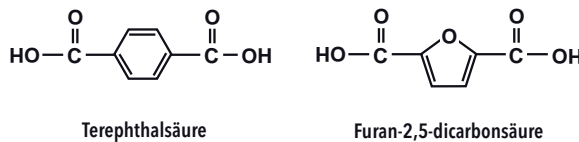
Vergleicht man die Strukturen der Furan-2,5-dicarbonsäure mit der im PET enthaltenen Terephthalsäure

re, werden entscheidende Ähnlichkeiten deutlich (Abbildung 5-15). Beide sind aromatische Dicarbonsäuren. Sie besitzen auch vergleichbare physikalische Eigenschaften, zum Beispiel ähnliche Schmelzpunkte. Um zu prüfen, ob die Furan-2,5-dicarbonsäure die Terephthalsäure ersetzen kann, muss man unterschiedliche aus Furan-2,5-dicarbonsäure hergestellte Polymere mit auf petrochemischer Basis erzeugten Polymeren vergleichen. Abbildung 5-16 führt einige dieser interessanten, aus Furan-2,5-dicarbonsäure hergestellten Verbindungen auf.

Das aus Furan-2,5-dicarbonsäure und Ethylenglycol bestehende Polymer (Polyethylenfuranat, Abbildung 5-16) besitzt einen Schmelzpunkt von 205 bis 210 °Celsius. Dieser liegt zwar etwas niedriger als der von PET, befindet sich aber immer noch in einem für viele Anwendungen interessanten Bereich. Fachleute gehen deshalb davon aus, dass sich Polyethylenfuranat aufgrund seiner Eigenschaft, ähnlich wie PET Fasern zu bilden, durchaus für vergleichbare Anwendungsbereiche, wie der Herstellung von Kunstfasern für Textilien, eignet.

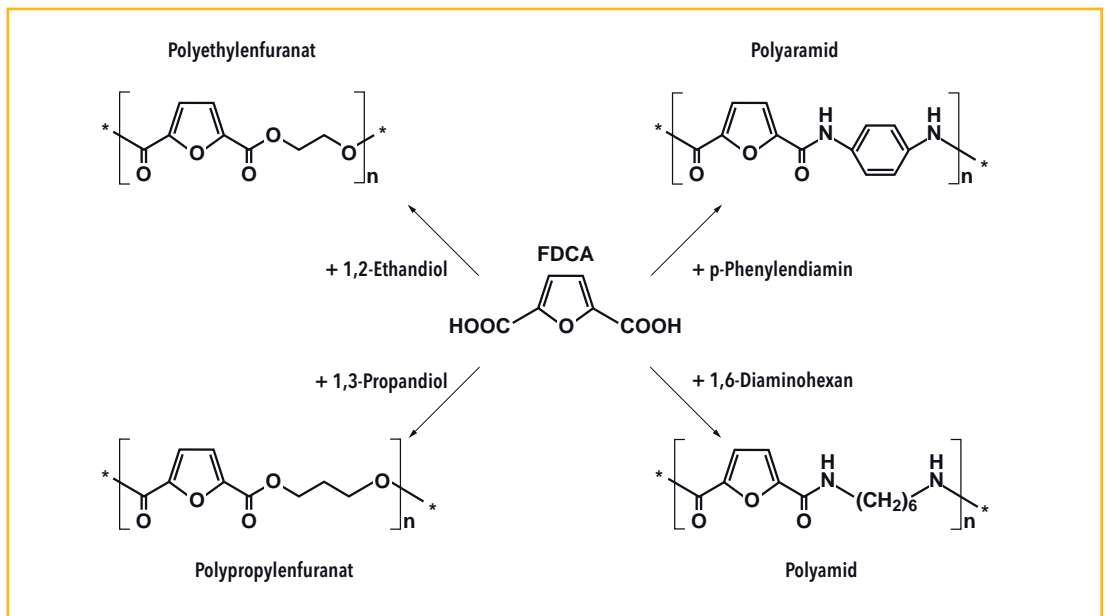
≡ ABBILDUNG 5-15

Struktur der Terephthalsäure und der Furan-2,5-dicarbonsäure



≡ ABBILDUNG 5-16

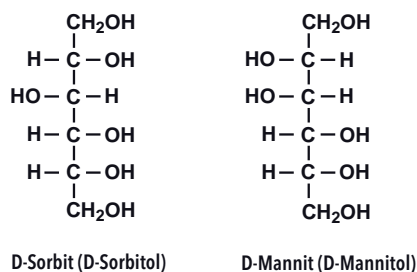
Polymere auf Basis von Furan-2,5-dicarbonsäure (FDCA)



Die Reaktion von Furan-2,5-dicarbonsäure mit einem aromatischen Diamin führt zu Polyamiden. Die zum Beispiel mit p-Phenylendiamin zugänglichen Polyamide haben sehr hohe Schmelzpunkte sowie eine hohe Stabilität. Somit könnten sie durchaus eine Alternative zu den auf Terephthalsäure basierenden analogen Kunststoffen wie z. B. Kevlar sein, deren besondere Eigenschaften sich in der Anwendung in schusssicheren Westen oder Hochleistungsseilen widerspiegeln.

ABBILDUNG 5-17

Strukturformel von Sorbit und Mannit



Das große Potenzial des C₆-Bausteins Furan-2,5-dicarbonsäure hat übrigens auch das amerikanische Energieministerium erkannt. Im Jahre 2004 veröffentlichte es einen Bericht, der sich mit der Auswahl interessanter Verbindungen auf Basis nachwachsender Rohstoffe befasst. Eine der vielversprechendsten Chemikalien ist die Furan-2,5-dicarbonsäure: Sie landete auf Listenplatz 12 der wichtigsten aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisierbaren Verbindungen.

Vom Zuckersersatz zum Plastikrohstoff

Sorbit und Mannit werden häufig als Zuckeraustauschstoffe eingesetzt und begegnen uns so tagtäglich – in Lebensmitteln oder Zahnpasta zum Beispiel. Wer einen Blick auf die Etiketten und Inhaltsstoffe von sogenannten Light-Lebensmitteln wirft, wird erstaunt sein, wie oft die beiden Stoffe mit im Spiel sind. Sorbit und Mannit (Abbildung 5-17) gehören zu den Hexitolen, 6-wertigen Zuckeralkoholen.

HINWEIS

Sorbit und Mannit

Sorbit kommt in der Natur in größeren Mengen vor, zum Beispiel in den Früchten der Eberesche und des Weißdorns. Ferner ist es in Kern- und Steinobst enthalten. Andere Früchte, wie Ananas oder Banane, enthalten kein Sorbit. Dadurch kann es als Indikator eingesetzt werden, um nachzuweisen, ob Beeren-säfte mit Säften anderer Früchte verfälscht wurden.

Bakterien der Mundflora greifen Sorbit fast gar nicht an, wodurch kaum kariesfördernde Polysaccharide und Säure gebildet werden. Daher findet Sorbit eine breite Anwendung im Bereich der Zuckeraustauschstoffe – unter anderem auch in kalorienreduzierten Lebensmitteln und in Lebensmitteln für Diabetiker. Sorbit ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Produktion von L-Ascorbinsäure (Vitamin C). Es wird für die Stabilisierung von Vitaminen, Enzymen, von kosmetischen und pharmazeutischen Präparaten und für die Synthese von Polyethern, Tensiden oder Lacken genutzt.

Mannit ist Bestandteil vieler Pflanzen. Im Manna, dem erstarrten Saft der Manna-Esche, stellt es den Hauptbestandteil dar. In Algen, Pilzen und Flechten wird es als Reservestoff gespeichert. Anwendung findet Mannit als Zuckeraustauschstoff und als Feuchthaltemittel in kosmetischen Produkten (zum Beispiel Zahnpasta). Die pharmazeutische Industrie verwendet es als Füllstoff und zur Synthese von Mannithexanitrat, das eine gefäßerweiternde Wirkung hat. In Anwendungen außerhalb der Lebensmittel- und Kosmetikindustrie dient Mannit zur Produktion synthetischer Harze sowie als Schmiermittel und Stabilisator.

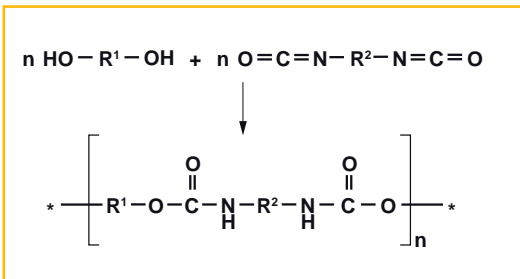


Vom Zucker zum Zuckeraustauschstoff

Der Großteil des Sorbits wird heutzutage noch auf chemischem Weg, durch katalytische Hydrierung von D-Glucose, erzeugt. Allerdings ist bei diesem Verfahren eine aufwendige Reinigung zur Abtrennung des Katalysators nötig. In einem Forschungsprojekt wurde deshalb ein neuer Prozess zur Synthese von Zuckeralkoholen entwickelt, der kontinuierlich arbeitet. Eine Reinigung nach Abschluss der chemischen Reaktion ist nicht mehr nötig. Das neue Verfahren wandelt Glucose in nur fünf Minuten sehr ergiebig in Sorbit um.

ABBILDUNG 5-18

Grundlegende Reaktion zur Herstellung von Polyurethanen



Mannit wird, analog zu Sorbit, durch Hydrierung des Fructose-Anteils von Invertzucker hergestellt. Da Invertzucker neben der Fructose noch geringe Glucoseanteile enthält, fällt Mannit großtechnisch immer im Gemisch mit Sorbit an.

Mannit und Sorbit eignen sich direkt oder nach chemischer Modifikation als Polyole für die Herstellung von Polyurethan. Diese werden allgemein durch eine

METHODISCHE ANMERKUNG

Im Chemieunterricht hat die Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden beziehungsweise Ketonen einen festen Platz. Da es sich bei Glucose um einen Aldehyd bzw. bei der Fructose um ein Keton handelt, müssen diese Stoffe entsprechend reduziert werden, um zu den Zuckeralkoholen zu gelangen. Am Beispiel der Zuckeralkohole Sorbit und Mannit lässt sich zeigen, dass Aldosen und Ketosen durch die gleichen Reduktionsmittel reduziert werden, die auch Aldehyde und Ketone zu Alkoholen reagieren lassen. D-Glucose (Aldohexose) kann zu Sorbit reduziert werden. Bei der Reduktion von D-Fructose (Keto-hexose) bilden sich zwei optisch aktive Produkte (D-Sorbit, D-Mannit, siehe Arbeitsblatt 13).

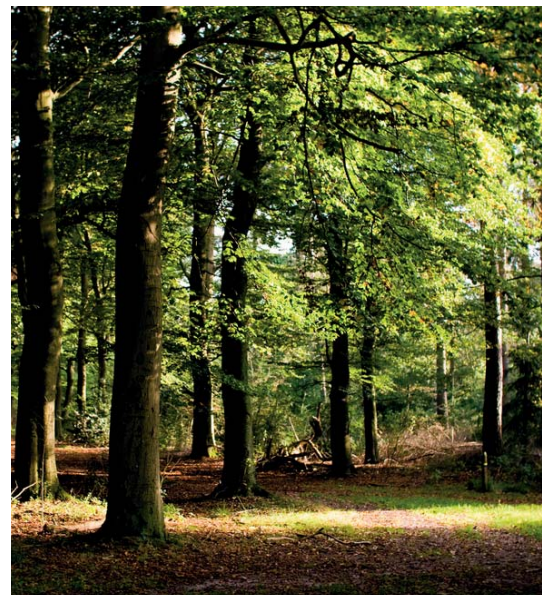
Auf Basis von Sorbit und Citronensäure beziehungsweise Sorbit und Phthalsäureanhydrid kann im Reagenzglas ein Polyester hergestellt werden (siehe Versuch 5).

Glucose, Saccharose und Sorbit lassen sich als Polyole mit Polyisocyanaten zu einem Polyurethan umsetzen (siehe Versuch 6).

Polyaddition von (Poly)Isocyanaten mit (Poly)Alkoholen hergestellt (Abbildung 5-18). Je nach eingesetzten Ausgangsverbindungen und Reaktionsbedingungen erhält man elastische oder harte Schäume für z. B. Isolationen oder Polsterungen oder weiche bis harte Thermoplaste für Schuhsohlen, Skistiefel und viele weitere Produkte.

5.7 Synthesebausteine aus dem Wald: Die andere Seite des Lignins

Kleber, Bremsbeläge und Anstrichfarben – aus Ligninbausteinen könnte man theoretisch eine Menge machen. Aber die Aufbereitung des Lignins ist wegen seiner komplexen Struktur knifflig – sowohl die Gewinnung von Monomerbausteinen durch chemisch-technische Prozesse wie Pyrolyse oder chemisch-katalytische Spaltung als auch die Erzeugung durch biotechnologische Prozesse (Abbau durch Pilze, Bakterien, Enzyme).



Hier steht die Frage im Vordergrund, wie man aus Lignin dennoch möglichst vielseitig verwendbare Synthesebausteine gewinnen kann.

Chemisch interessant ist Lignin vor allem, weil es ein aus phenolischen Bausteinen aufgebautes aromatisches Polymer ist, d. h. eine Phenolquelle aus nachwachsenden Rohstoffen darstellt. Ziel ist es, Phenolderivate,

die sich direkt durch den Abbau von Lignin gewinnen lassen, für die Produktion von Kunststoffen, Harzen, Klebern etc. einzusetzen.

Die Kunst der Aufbereitung

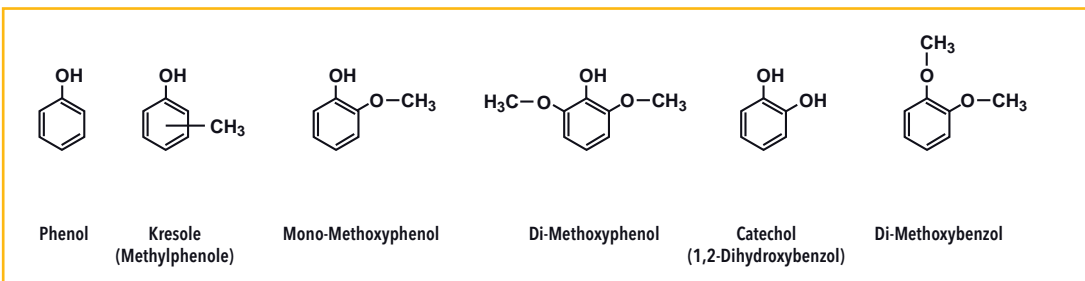
Bei der Spaltung von Lignin, zum Beispiel durch Pyrolyse oder durch Erhitzen wässriger Ligninsuspensionen in Gegenwart von Katalysatoren, erhält man ein öliges Gemisch aus vielen verschiedenen phenolischen Verbindungen. Eine Auftrennung dieses Öls in einzelne Substanzen erscheint nach dem heutigen Stand der

Technik nicht sinnvoll, da sie aufwendig und teuer wäre. Die nachfolgenden Abbildungen 5-19 und 5-20 geben einen kleinen Ausschnitt der vielen bei der Spaltung von Lignin entstehenden Verbindungen wieder.

Das Öl mit seiner Vielzahl von Spaltprodukten ist viskos und gelblich braun. Es riecht typischerweise nach Holzrauch (Räuchern). Die nach dem heutigen Stand der Technik erzielbaren Ölausbeuten betragen zwischen 20 und 30 Prozent des eingesetzten Lignins. Der Großteil des Lignins aber wandelt sich in flüchtige

≡ ABBILDUNG 5-19

Ausgewählte monomere Produkte aus der Lignin-Spaltung



≡ ABBILDUNG 5-20

Polyole auf Basis von Lignin zur Herstellung von Polyurethanen

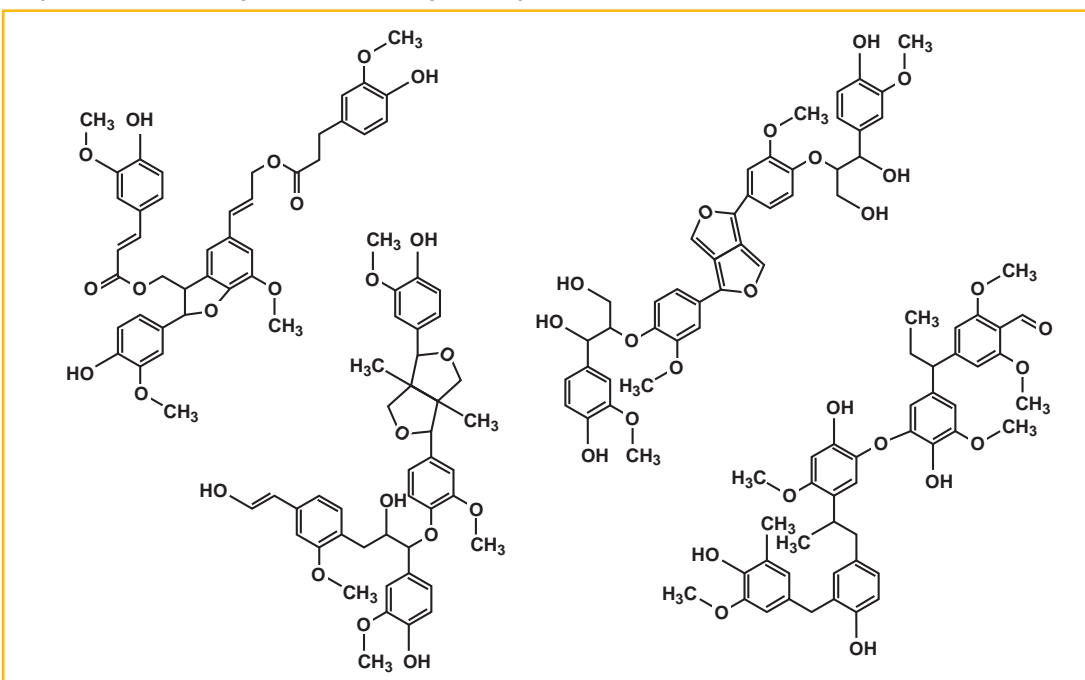
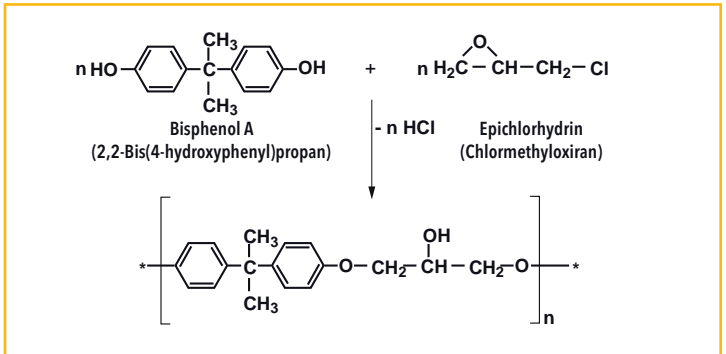


ABBILDUNG 5-21

Bildung eines Epoxidharzes (schematisch)



Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure), Alkohole (Methanol, Ethanol), Gase (Kohlenstoffdioxid, Alkane, Alkene) und kohleartige Feststoffe um.

Immerhin ist es inzwischen möglich, die Reaktion so zu steuern, dass vor allem Ölbestandteile entstehen – insbesondere o-Hydroxyphenyl-Derivate. Voraussetzung dafür ist allerdings der Einsatz von schwefelfreiem Lignin, das man zum Beispiel durch Organosolvprozesse (Aufschluss des Holzes mit Ethanol/Wasser) gewinnen kann.

Forscher arbeiten daran, Ligninspaltprodukte verstärkt als Grundstoff zum Beispiel für die Herstellung von Spezialprodukten (Kleber, Anstrichfarben, Bremsbeläge, Schleifscheiben, duroplastische Werkstoffe, Schäume) einsetzen zu können. Das Ziel ist auch hier, erdölbasierte Komponenten teilweise oder vollständig zu ersetzen. Dies soll am Beispiel der Epoxidharze näher dargestellt werden.

Neue Epoxidharze

Epoxidharze werden heute vor allem aus Erdöl hergestellt. Der bedeutendste Syntheseweg ist die Umsetzung von Bisphenol A mit Epichlorhydrin (Abbildung 5-21). Breite Anwendung finden Epoxidharze als hochbelastbare Zweikomponentenkleber und in Beschichtungssystemen. Epoxidharze sind ein wichtiger Bestandteil von faserverstärkten Bauteilen wie etwa in Kunststoffbooten oder Leichtbaukomponenten. Wie Forscher gezeigt

haben, lassen sich auch bestimmte Spaltprodukte des Lignins zu Harzen umsetzen, die den Epoxidharzen ähneln – sogenannte „erweiterte“ Harze (advanced resins). Voraussetzung dafür ist, dass die Ligninspaltprodukte im Mittel mehr als eine aromatisch gebundene Hydroxygruppe pro Molekül besitzen und damit eine dem Bisphenol A vergleichbare Reaktion eingehen können. So ist es beispielsweise möglich, ein niedermolekulares Epoxidharz, wie es in Abbildung 5-21 dargestellt ist ($n = 1$), mit solchen Ligninspaltprodukten reagieren zu lassen und damit neue Makromoleküle herzustellen. Welche Eigenschaften derartige aus Lignin erschaffene polymere Werkstoffe haben können, wird weiter intensiv erforscht. Erste Ergebnisse sind vielversprechend. Und es ist davon auszugehen, dass sich der Rohstoff aus dem Wald schon bald in vielen unserer Produkte wiederfinden wird – in Lacken und Oberflächenversiegelungen, Klebstoffen, Bauteilen wie Fensterrahmen, Armaturen und Verkleidungen, in Wärme- und Feuchtigkeitsisolierungen sowie in Präzisionsgehäusen und Fassungen.



Herausgeber

Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie e.V.,
Mainzer Landstraße 55, 60329 Frankfurt am Main

Erstauflage: August 2009

Alle Rechte vorbehalten

Das vorliegende Textheft zur Informationsserie „Nachwachsende Rohstoffe“ ist zusammen mit einer interaktiven CD-ROM erschienen. Auf dieser CD-ROM sind alle Abbildungen nochmals separat als ppt- und pdf-Dateien gespeichert. Außerdem enthält die CD-ROM Arbeitsblätter und Versuchsbeschreibungen.

Die gesamte Informationsserie ist außerdem über das Internet abrufbar (<http://fonds.vci.de>).

Autoren

Prof. Dr. Hans Joachim Bader,
Dr. Stefan Horn
Goethe-Universität Frankfurt am Main

Dr. Ulrich Fehrenbacher,
Otto Grosshardt,
Kristian Kowolik,
Ute Pohsner,
Dr. Detlef Schmiedel,
Rainer Schweppe,
Gerd Unkelbach
Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)

Prof. Dr. Thomas Hirth
Fraunhofer-Institut für Grenzflächen-
und Bioverfahrenstechnik (IGB) und Institut für
Grenzflächenverfahrenstechnik (IGVT)
der Universität Stuttgart

Redaktion

Dr. Corinne Benzing,
Dr. Annette Vielfort
Fonds der Chemischen Industrie

Dr. Jörg Rothermel
Verband der Chemischen Industrie

Tim Schröder, Oldenburg

Bildquellennachweis

Dreamstime (Seiten 8, 41, 42, 48, 53, 54)
Elektronenmikroskopiezentrum Graz (Seite 40)
European Bioplastics e.V. (Seite 41)
Fotolia (Seiten 5, 22, 41, 54)
Fonds der Chemische Industrie (Seiten 10, 13,
25, 51, 58)
istockphoto (Titelseite, Seiten 2, 6, 7, 8, 12, 14,
17, 18, 20, 22, 23, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 35,
37, 38, 39, 42, 44, 45, 46, 47, 51, 52, 54, 56,
57, 60, 62)
shutterstock images (Seiten 48, 59)

Gestaltung

Seippel & Weihe
Kommunikationsberatung GmbH
Bernardstraße 14-16
63067 Offenbach am Main
www.seippel-weihe.com

Druck

Frotscher Druck GmbH
Riedstraße 8
64295 Darmstadt
www.frotscher-druck.de

Der Fonds der Chemischen Industrie im Internet

<http://fonds.vci.de>

The screenshot shows the website 'Fonds der Chemischen Industrie' in a browser window. The browser address bar displays 'http://fonds.vci.de/'. The website header includes a navigation menu with 'Home', 'Chemische Industrie', 'Chemikalienliste', 'Impressum', and 'Kontakt'. A search bar is located in the top left. The main content area features a featured article titled 'Die neue Informationserie: **Nachwachsende Rohstoffe**' with a chemical structure diagram. A sidebar on the right contains a 'Hinweis' section with text about 'Bildungs- und Forschungspolitik' and a 'mehr' link. The website footer includes the text 'Informationsserie: **Nachwachsende Rohstoffe**'.

Auf den Internetseiten des Fonds der Chemischen Industrie (FCI) finden Sie alle zurzeit zur Verfügung stehenden Informationsmaterialien aufgelistet. Selbstverständlich können Sie sich dort auch über die weiteren Fördermaßnahmen informieren.

Besuchen Sie uns im Internet und senden Sie uns Ihre Fragen und Anmerkungen per Mail: fonds@vci.de