Kohlenhydrate als org. Rohstoffe für die Chemische Industrie

Berlin
13. September *2007*

Übersicht

Einleitung

- Stammbäume
- Rohstoffe im Wandel der Zeit

Nachhaltige Strategien zur Chemikalienherstellung

- Schlüsseltechnologien (Katalyse, Green Solvents)

Beispiele

- Fructose zu Milchsäure
- Fructose zu Hydroxymethylfurfural
- Zucker zu Polyolen zu Aldehyden oder Furanen

The ChemisTree

Wirkstoffe, Feinchemikalien,

NaWaRos	Erdöl
Zwischenprodukte Acetaldehyd, Acrylsäure, Furandicarbonsäure	**Zwischenprodukte** Ethylenoxid, Acrylsäure, Terephthalsäure
Bio-Grundchemikalien sekundär Ethanol, Milchsäure, Glycerin, Propylenglycol, HMF	**Grundchemikalien** Ethylen, Propylen, p-Xylol
Bio-Grundchemikalien primär Kohlenhydrate, Lignin, Fette/Öle, Protein	***Raffinerie, Steam Cracker***
Rohstoffe Holz, Mais, Zuckerrübe, Raps	**Rohstoffe** Erdöl

Die Rohstoffbasis im Wandel der Zeit

bis *1800* **Holz** als

Brennstoff, Werkstoff,

Chemie (Reduktion von Eisenerz)

18 th. Jahrhundert: **Kohle**

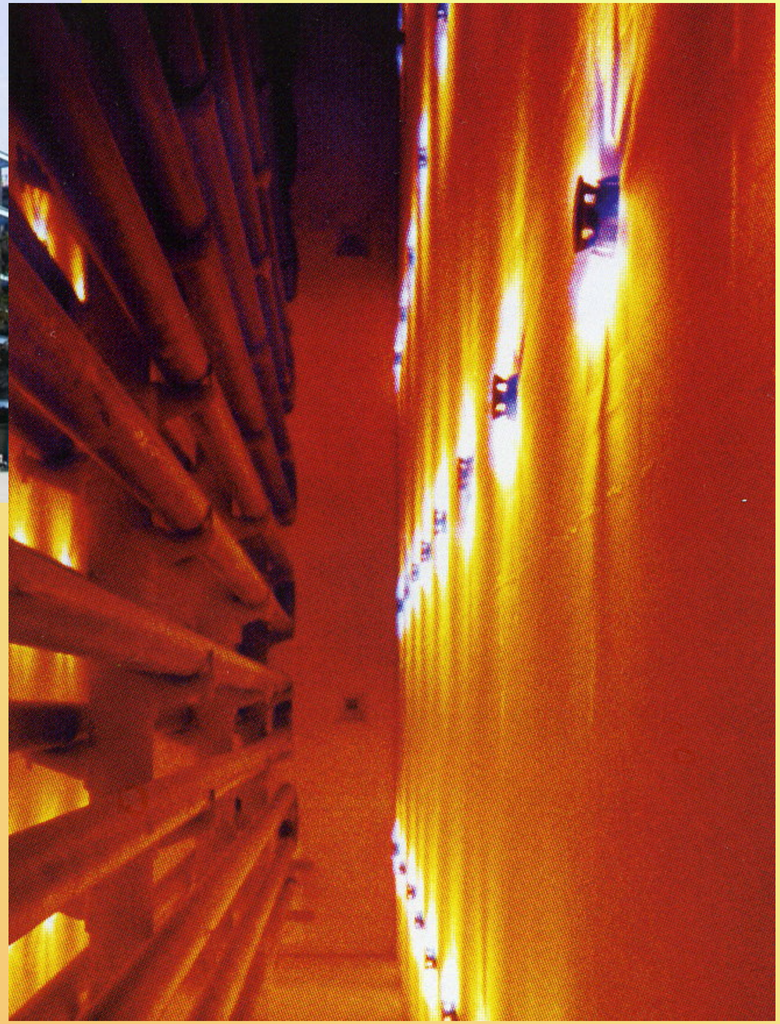
Verkokung: Koks,

Steinkohlenteer, Kokereigas

Die Rohstoffbasis im Wandel der Zeit

Spaltofen

Brennkammer

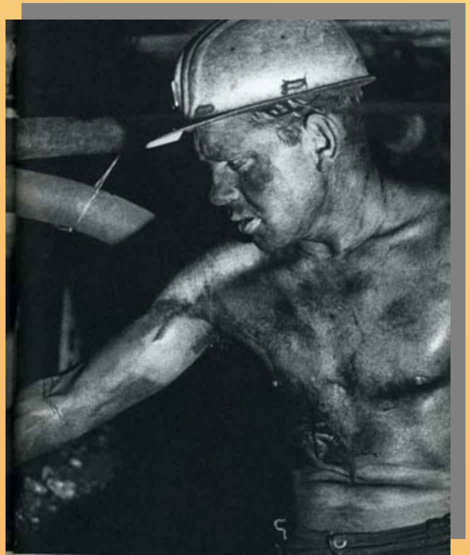


ab *1960* **Erdöl*:***

Leichtbenzin (Naphtha)

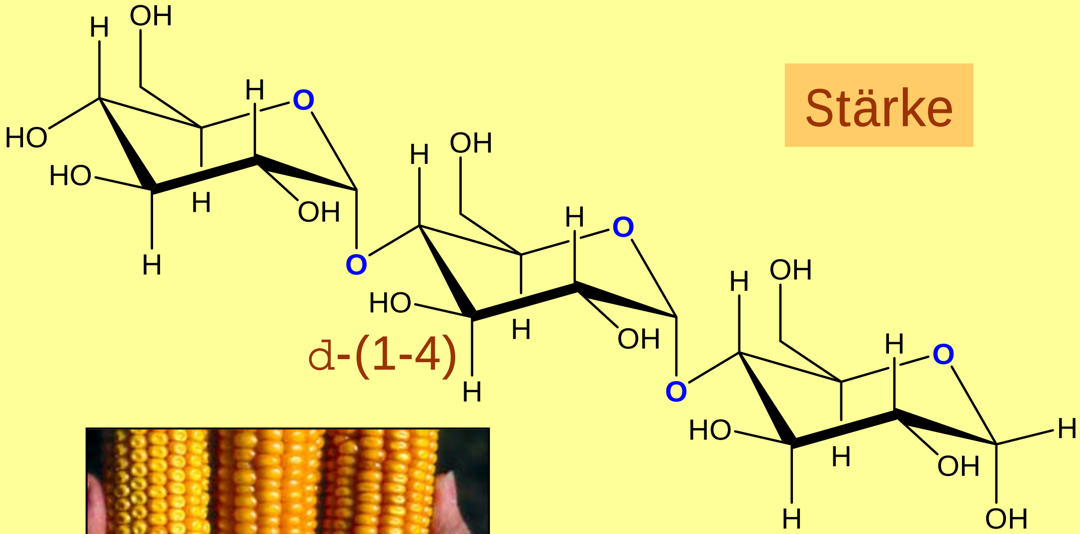
Zukunft

- Erdgas
- Kohle
- Nachwachsende Rohstoffe

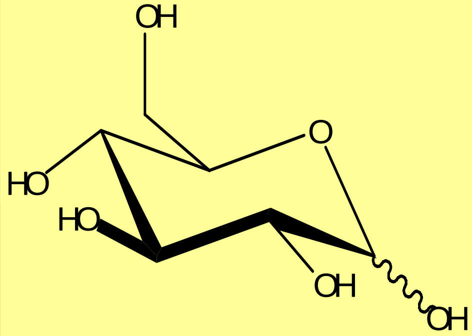


Kohlenhydrate, 190 Mrd t/a (75 %)

Stärke

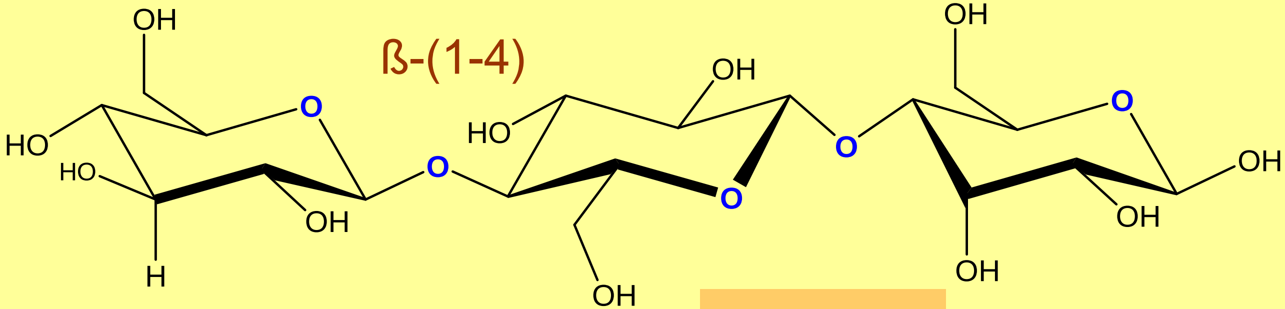


α-(1-4)



α,ß-D-(+)-Glucose

ß-(1-4)



Cellulose

Strategien zur Beseitigung der Überfunktionalität

1. Biomasseumwandlung durch

a. Biomassevergasung (trockene und feuchte Biomasse)

$$\textbf{-C(H}_2\textbf{O)-} \rightarrow CO + H_2 \rightarrow -CH_2-$$

b. Biomasseverflüssigung

$$-C(H_2O)- + \mathbf{H_2} \rightarrow \mathbf{-CH_2- + H_2O}$$

c. Biogasherstellung

$$\mathbf{2}\ -C(H_2O)- \rightarrow CO_2 + CH_4$$

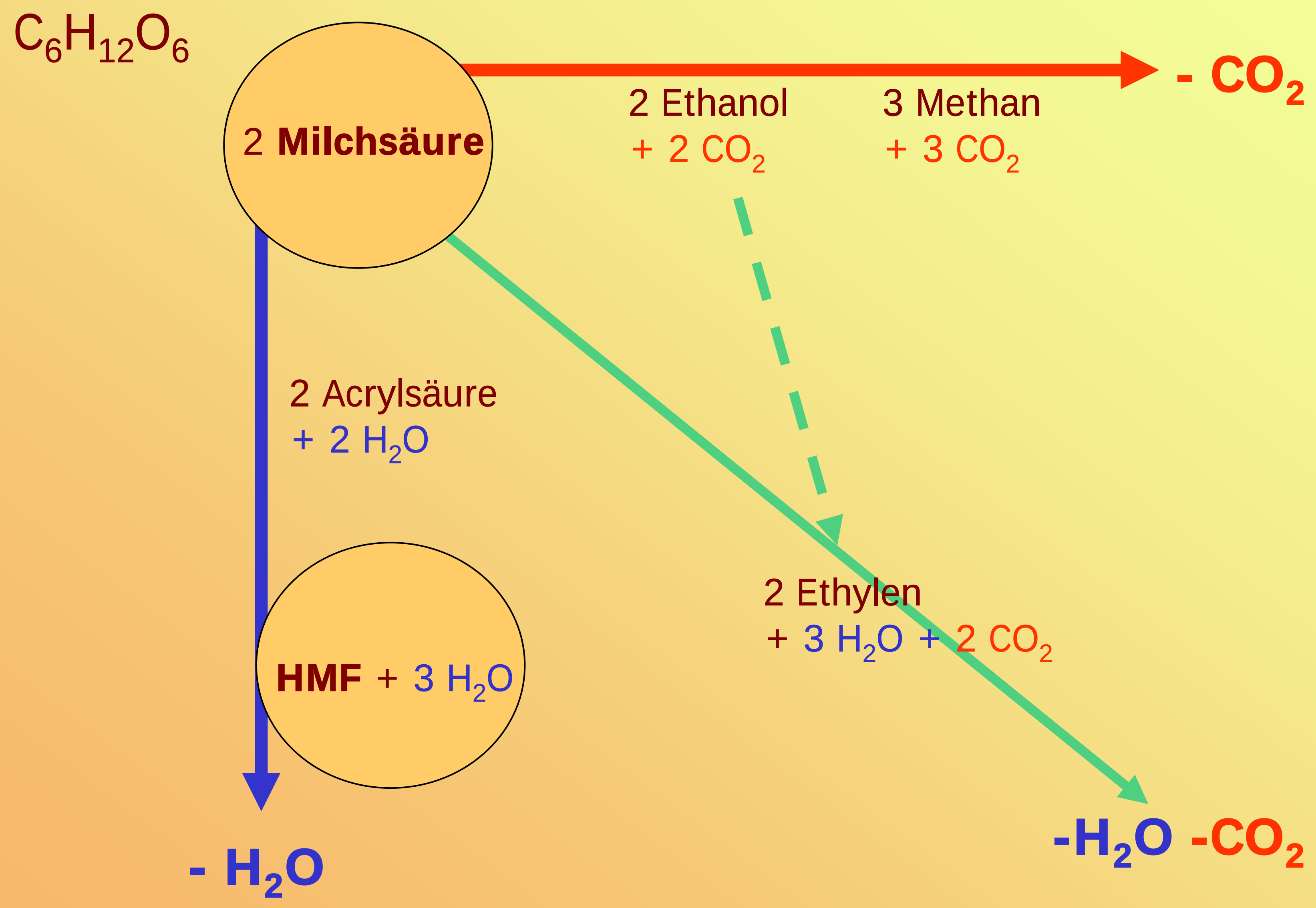
2. Selektive Defunktionalisierung

Strategien

2. ...die von der Natur erbrachten Synthesevorleistung durch selektive und meist katalytisch durchgeführte De- und Umfunktionalisierung von Nawaros zu nutzen.

- Fructose zu Milchsäure
- Fructose zu Hydroxymethylfurfural
- Zucker zu Polyolen,
  Polyole zu Aldehyden oder Furanen

Strategien zur Beseitigung der Überfunktionalität



Strategien zur Beseitigung der Überfunktionalität

Partialoxidation
+ O_2, (- CO_2)

$C_6H_{12}O_6$

+ O_2
Gluconsäure $C_6O(H_2O)_5$

Partial-hydrierung
+H_2, (-H_2O)

+ H_2
Sorbit $C_6H_2(H_2O)_4$ + 0 H_2O

+ 3 H_2
2 **Propylenglykol** + 2 H_2O

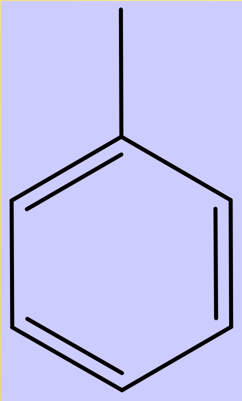
Triebfeder der Forschung und Entwicklung

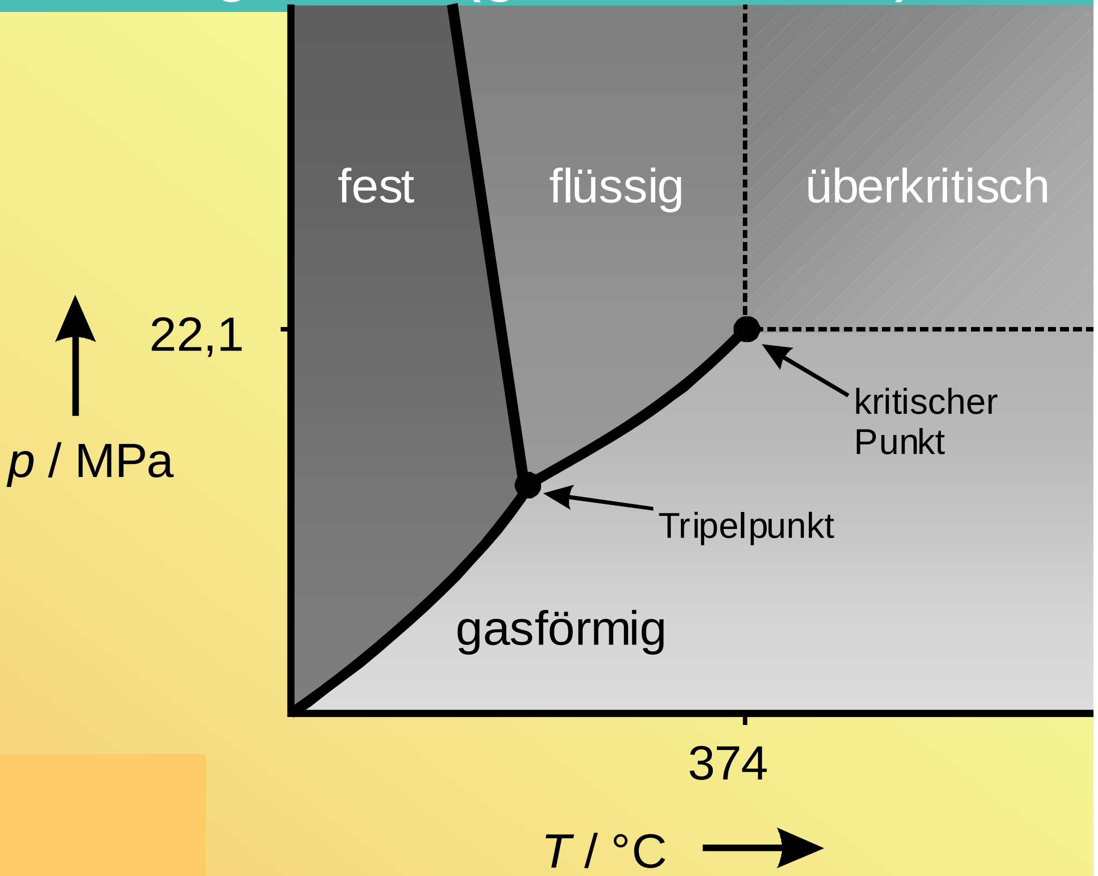
Besser & Billiger & Schneller & Nachhaltiger

Katalyse

green solvents

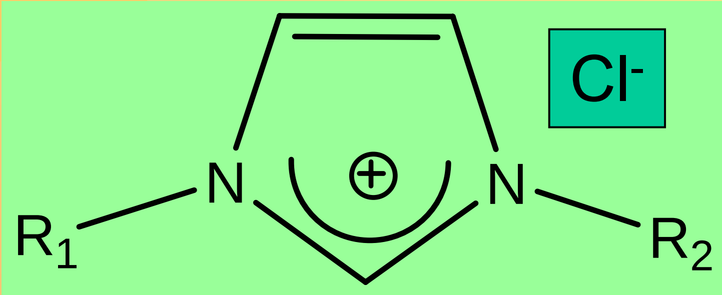
Alternative Lösungsmittel (green solvents)



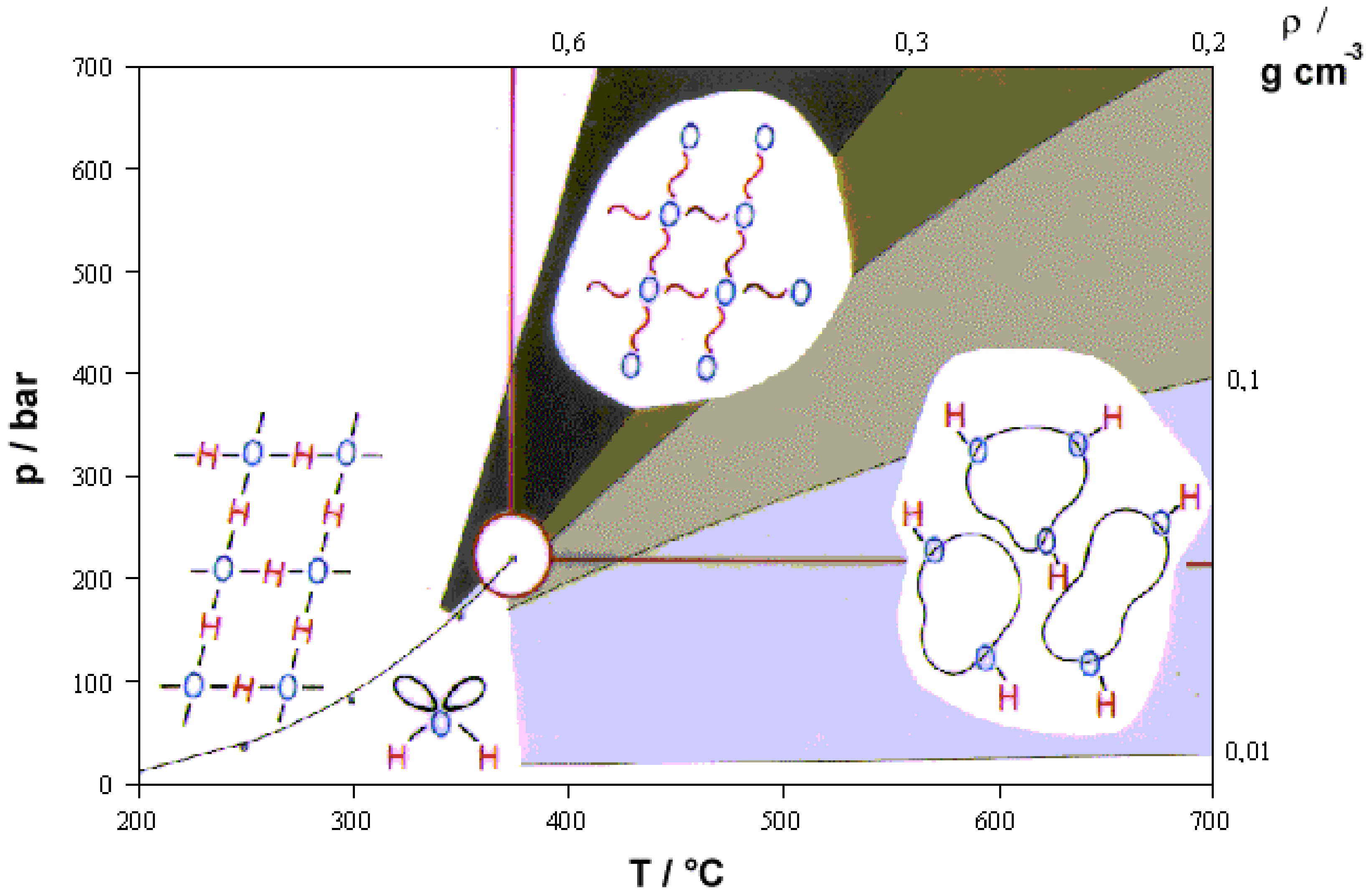


Überkritische Fluide

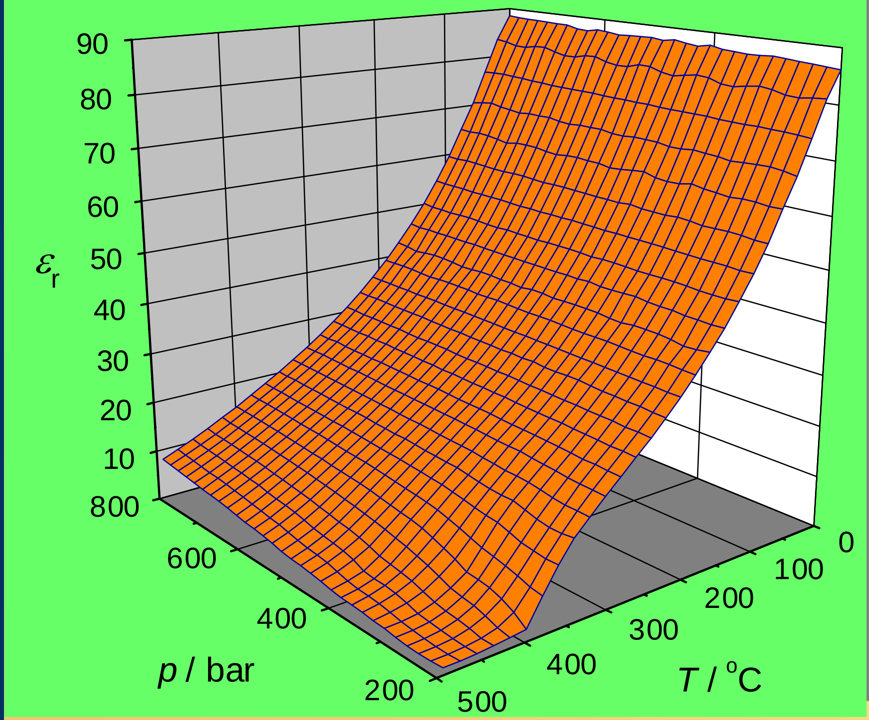
Ionische Flüssigkeiten



Eigenschaften von nah- und überkritischem Wasser

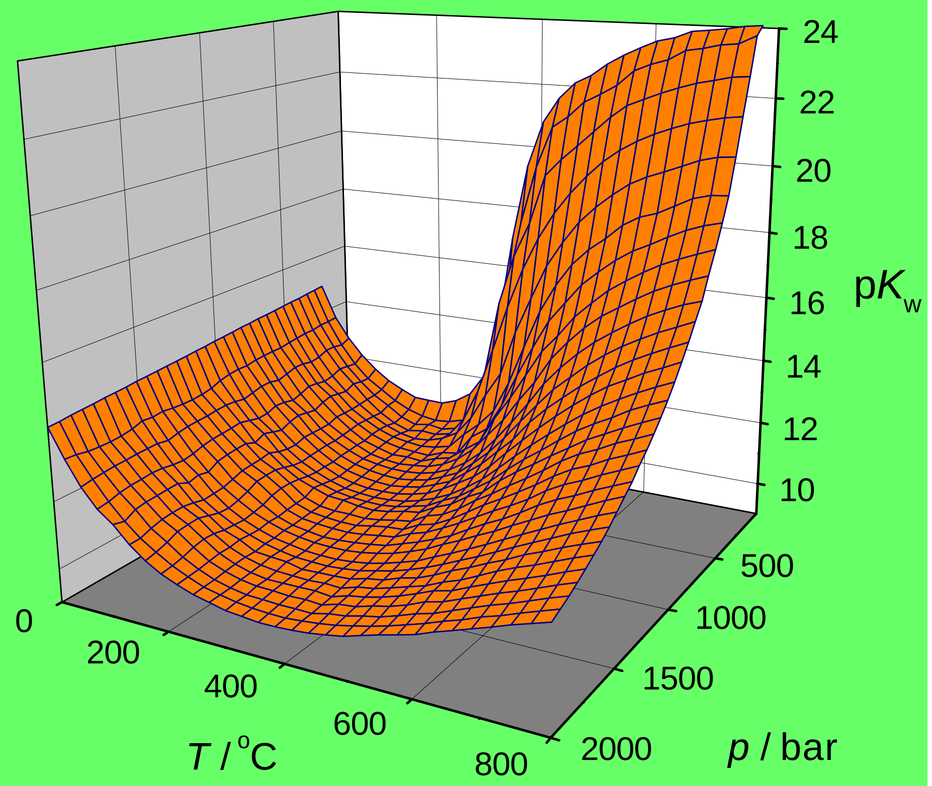


Eigenschaften von nah- und überkritischem Wasser

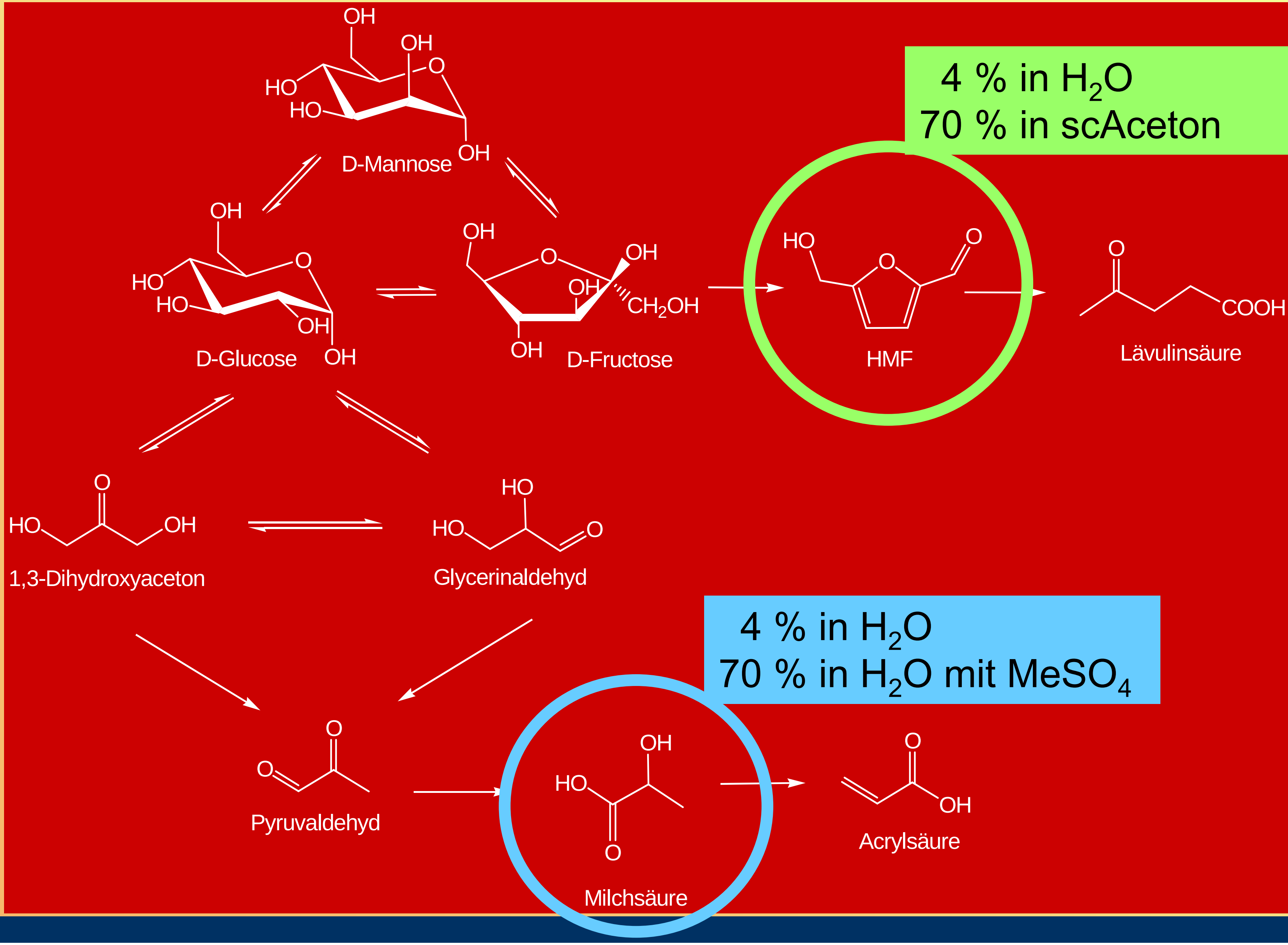


Dielektrizitätskonstante

Dissoziationskonstante



Beispiel green Solvents & Katalyse



4 % in H_2O
70 % in scAceton

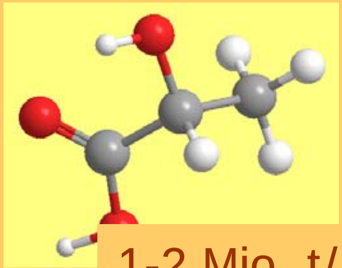
4 % in H_2O
70 % in H_2O mit $MeSO_4$

Milchsäure, a sleeping giant

Polyester

1,2-Propylenglycol

Polylactid



1-2 Mio. t/a Potenzial

chirale Produkte

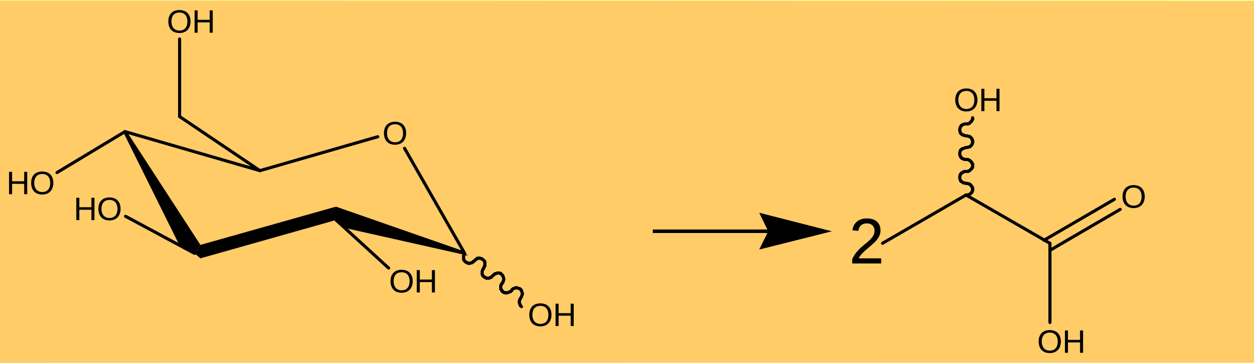
Acrylsäure

Ester (Lsm.)

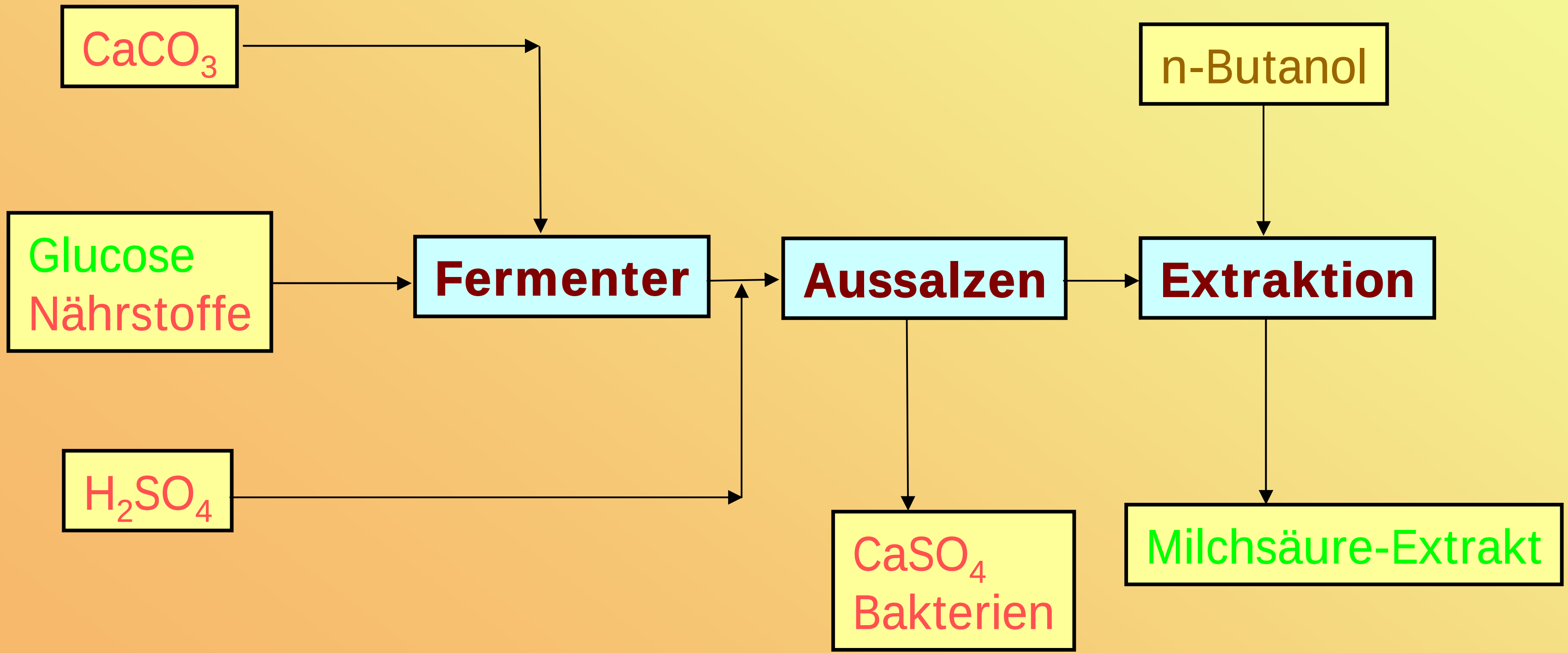
Milchsäure

Cargill-Dow-Polylactid-Anlage in Blair, Nebraska, USA
300 Mio. $ Investition, 140 000 jato

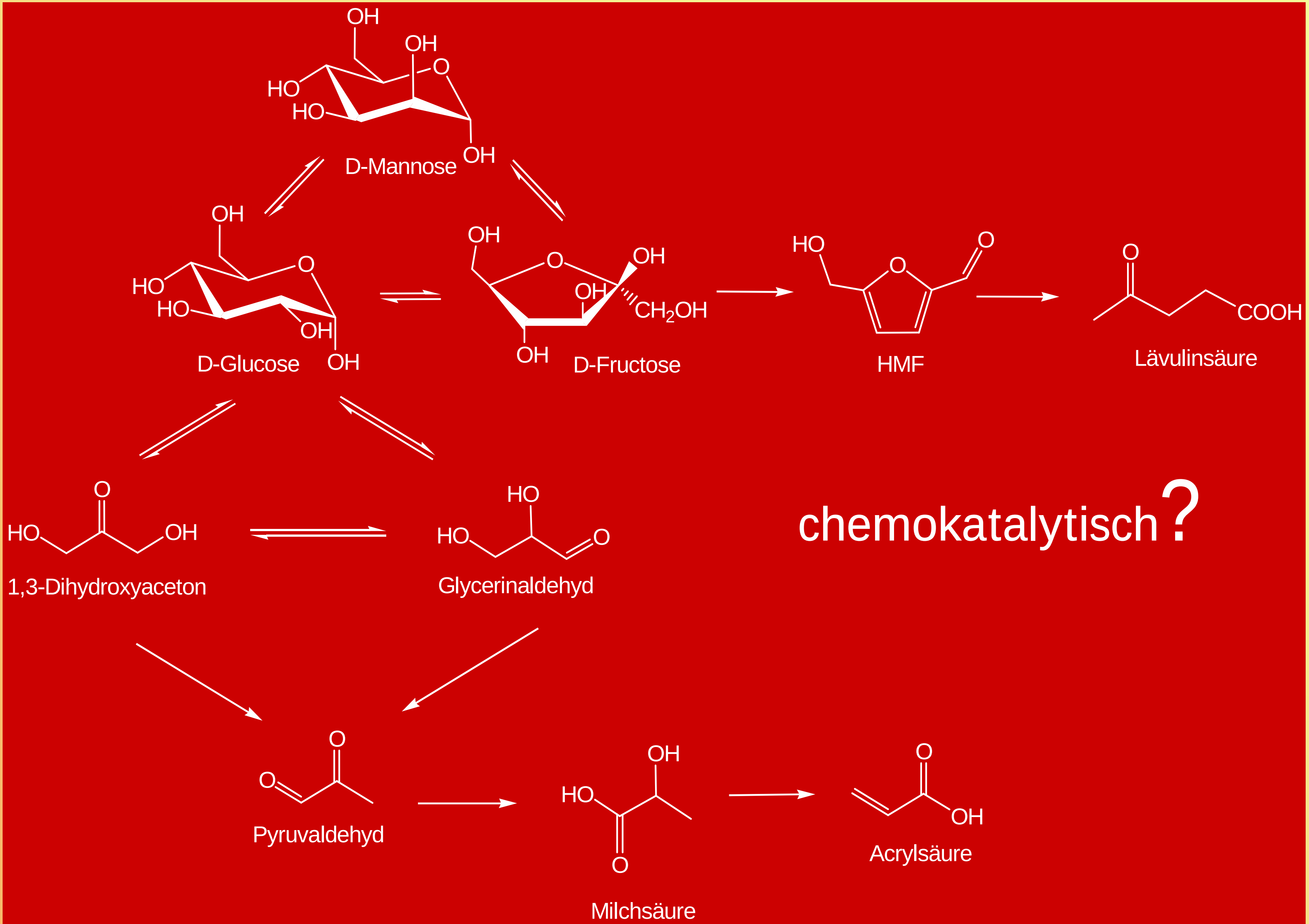
Milchsäure



- fermentativ (Stand der Technik)
- chemokatalytisch (?)

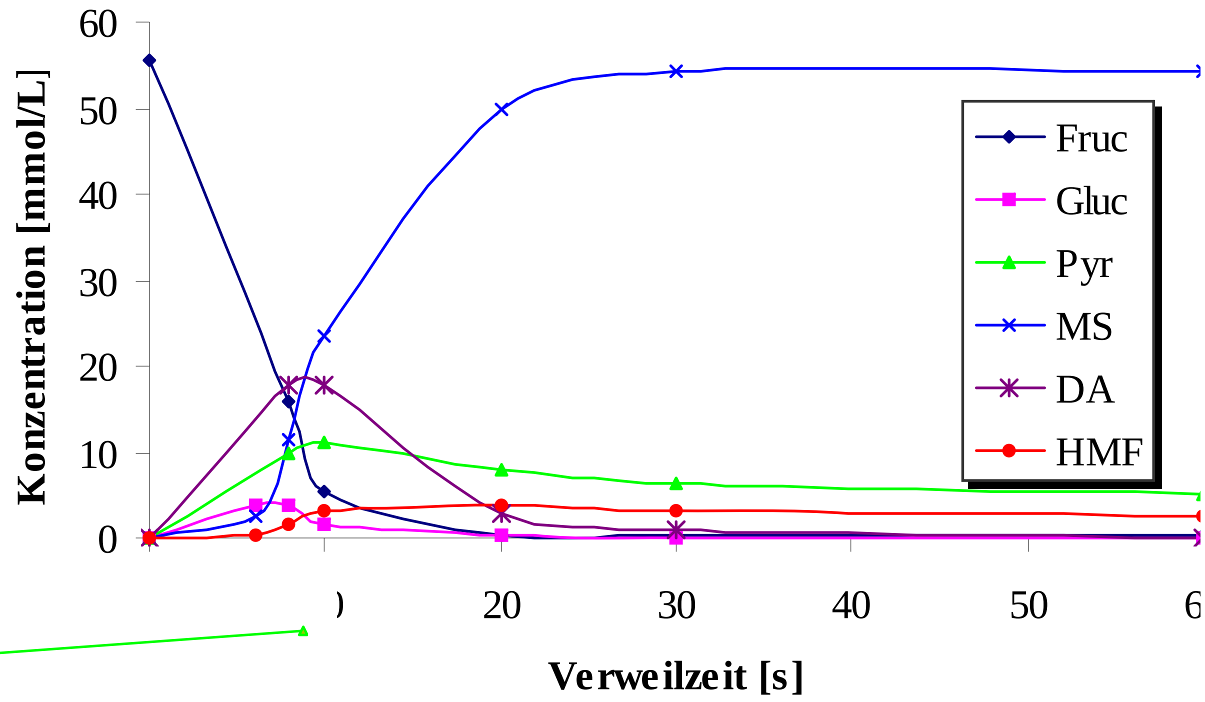


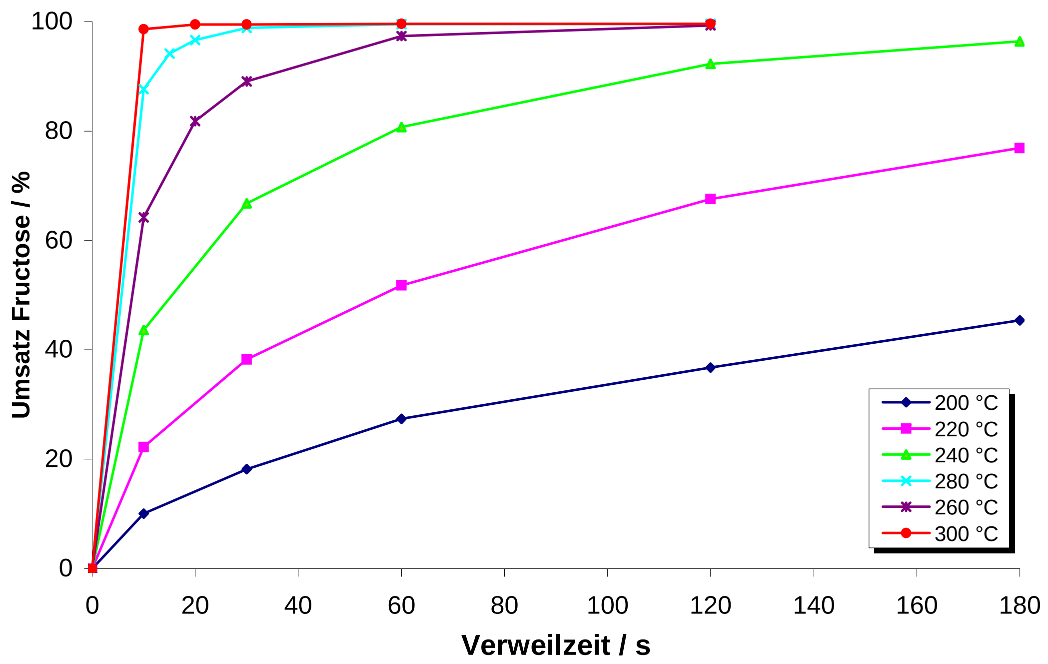
Milchsäure

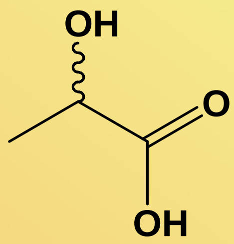

D-Mannose
D-Glucose
D-Fructose
HMF
Lävulinsäure
COOH
CH2OH
1,3-Dihydroxyaceton
Glycerinaldehyd
chemokatalytisch?
Pyruvaldehyd
Milchsäure
Acrylsäure

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Umsetzung von Fructose in heißem Hochdruckwasser





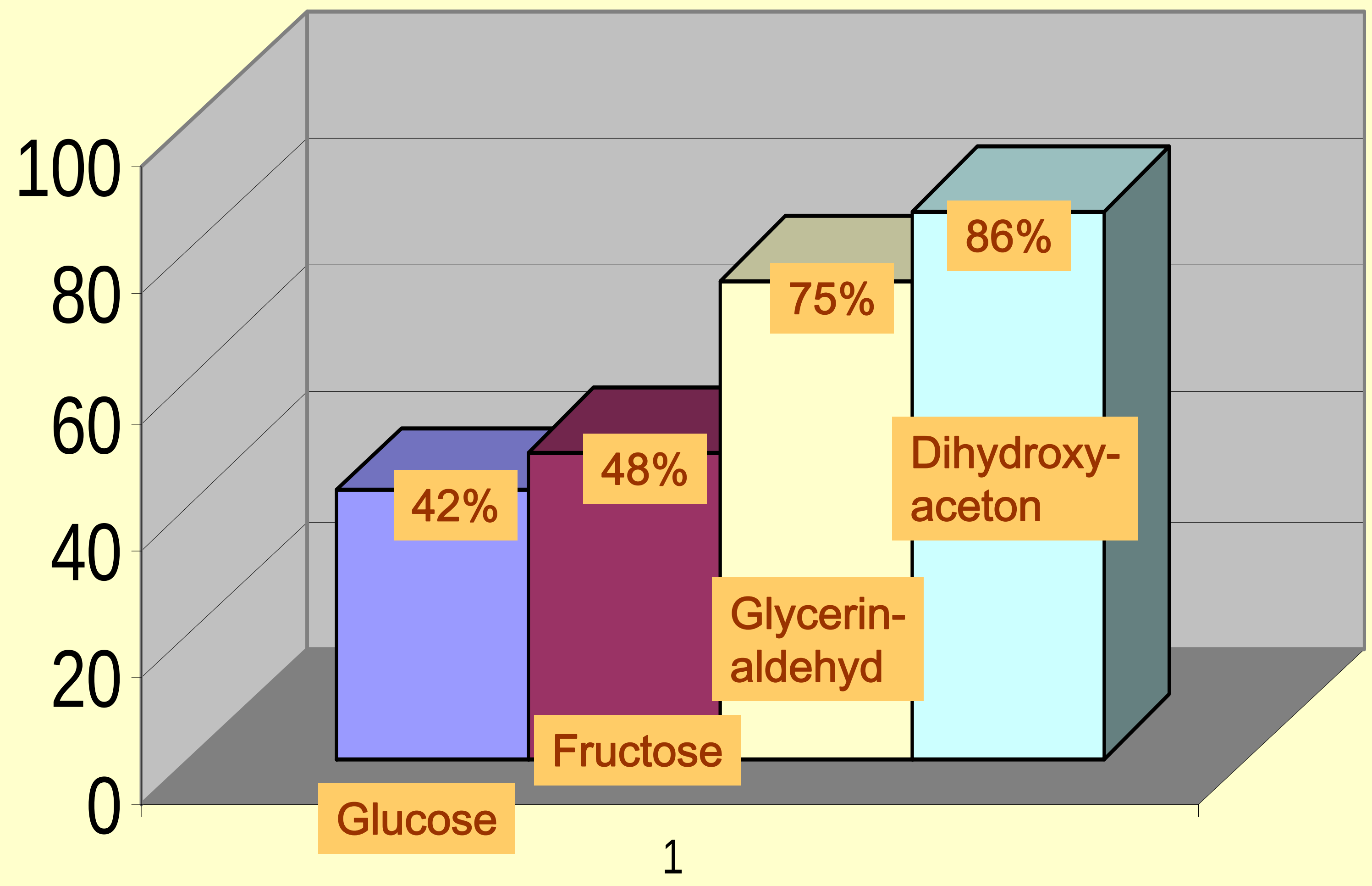


300 °C, 25 MPa
und 400 ppm Zinksulfat

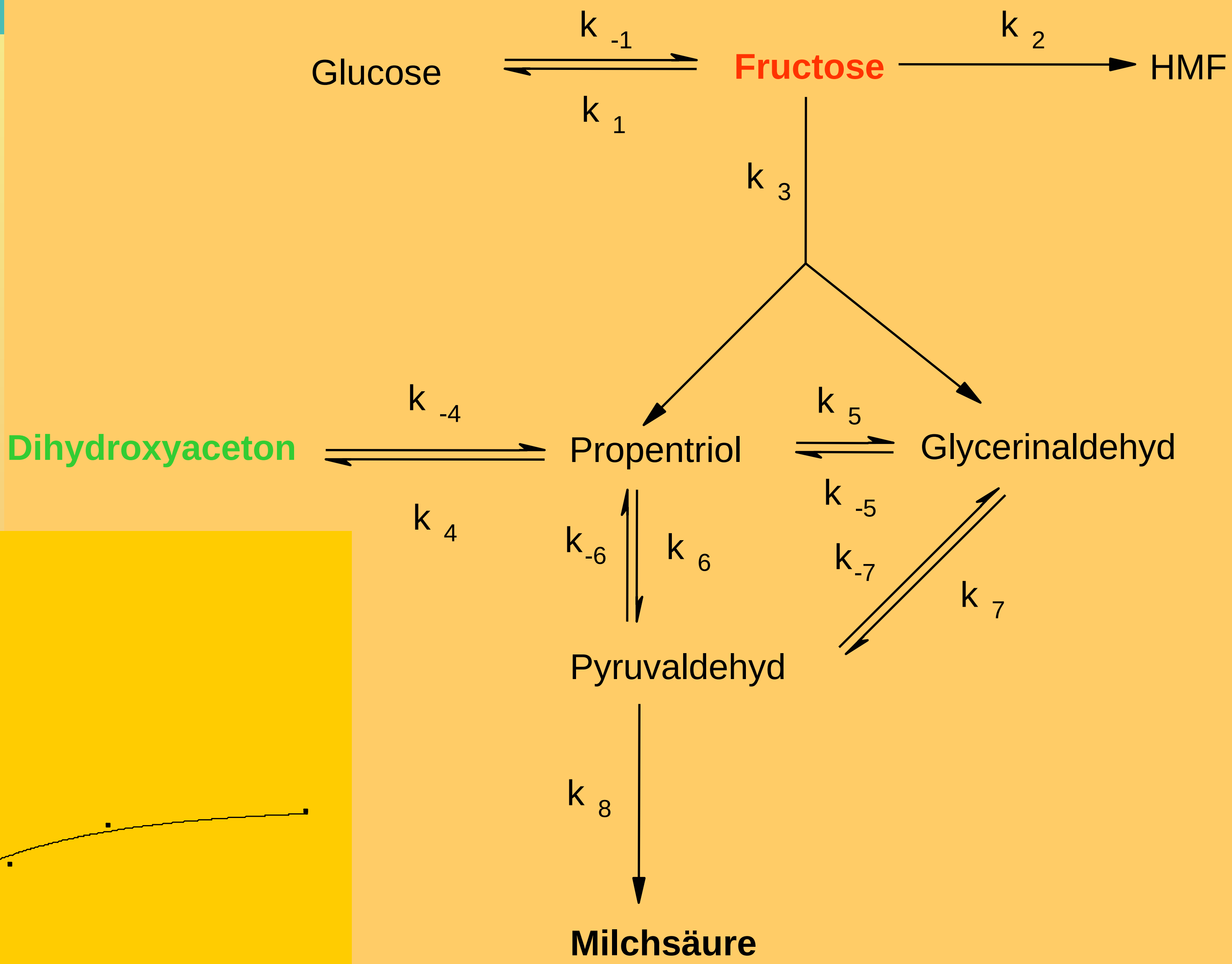
Umsetzung von verschiedenen Kohlenhydraten

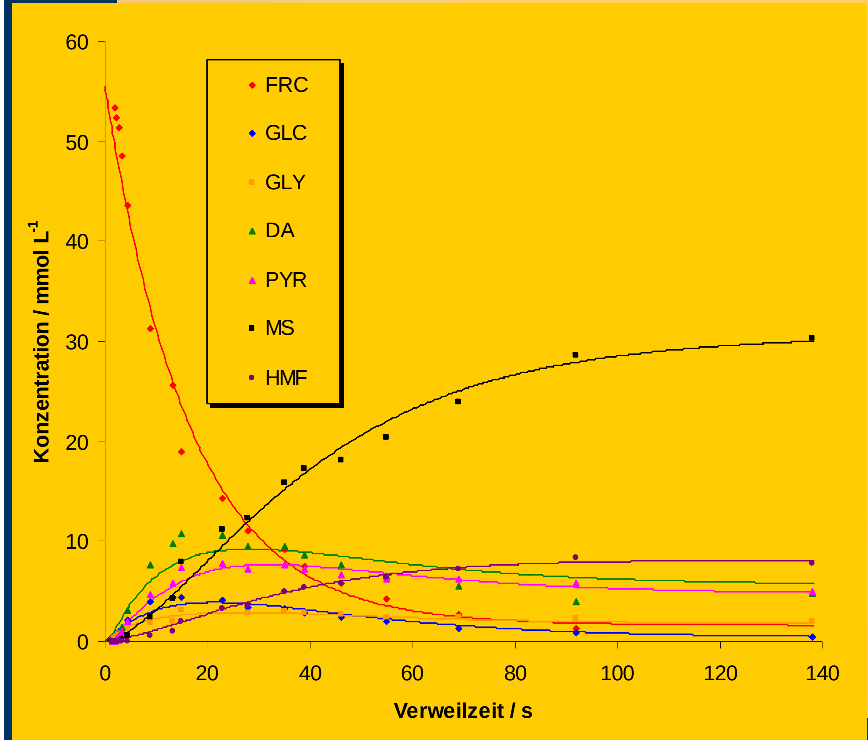
c_0 = 1 %, 300 °C, 25 MPa, t = 30 s

400 ppm (g g^{-1}) $ZnSO_4$ in H_2O



TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT





H_2O-Eliminierung

CO_2 Eliminierung

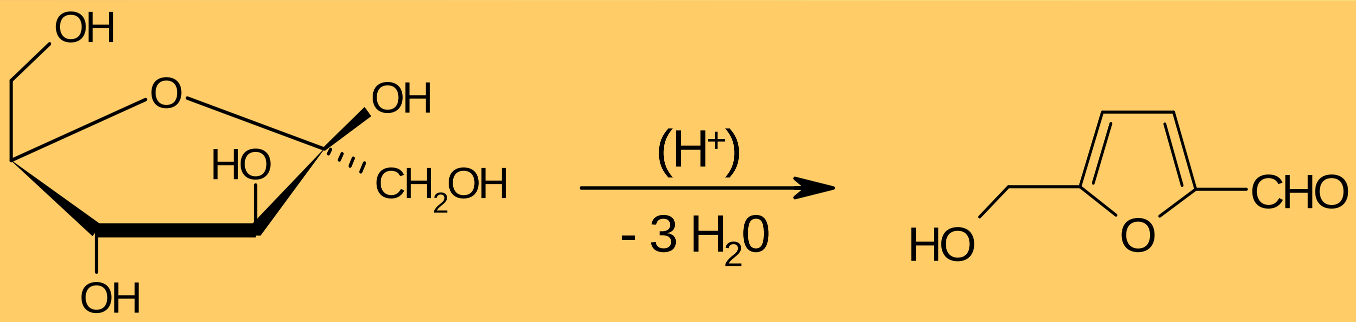
$C_6H_{12}O_6$

2 Ethanol
+ 2 CO_2

3 Methan
+ 3 CO_2

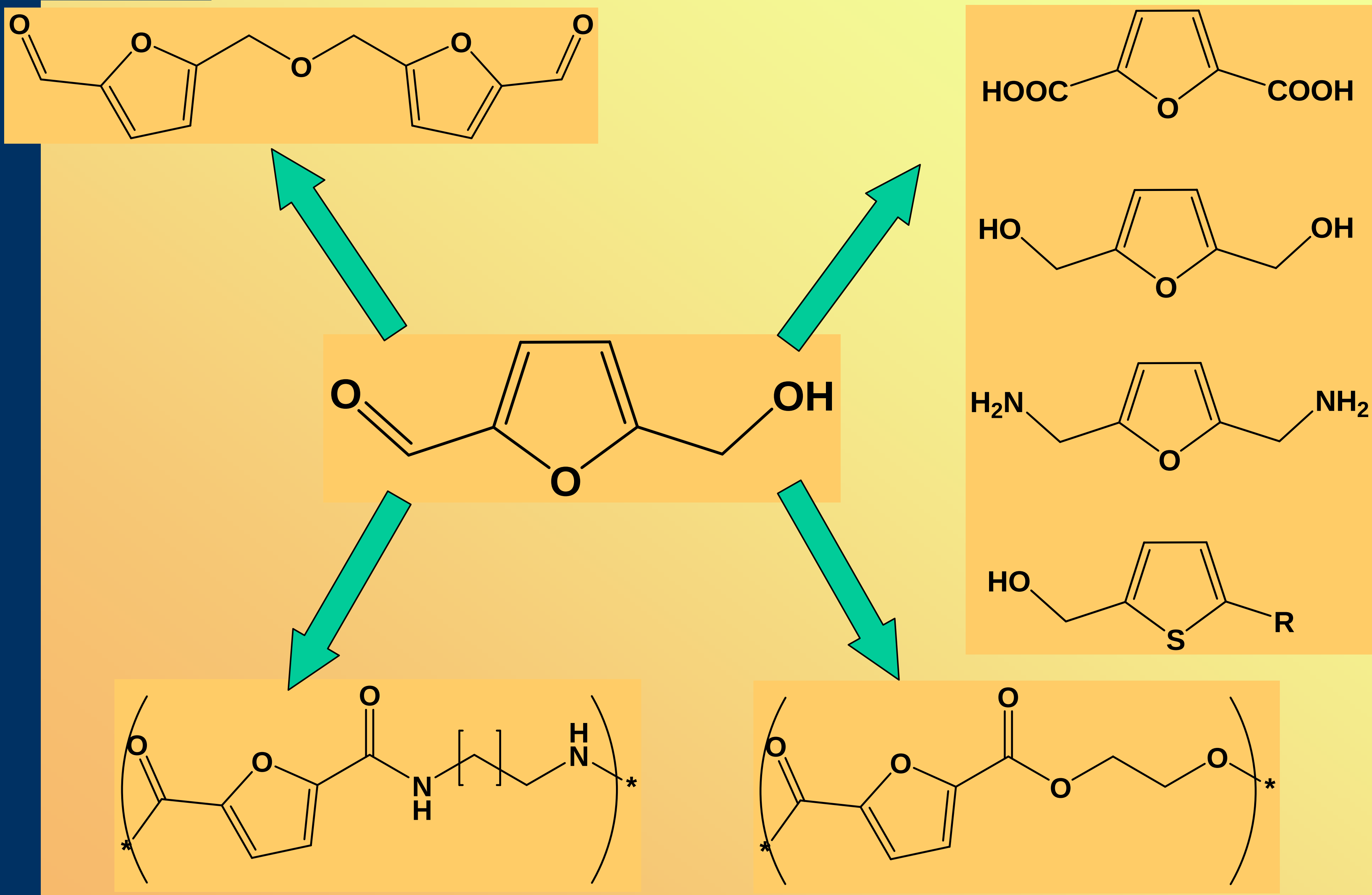
H_2O Eliminierung

HMF + 3 H_2O



5-Hydroxymethylfurfural

Folgechemie für HMF



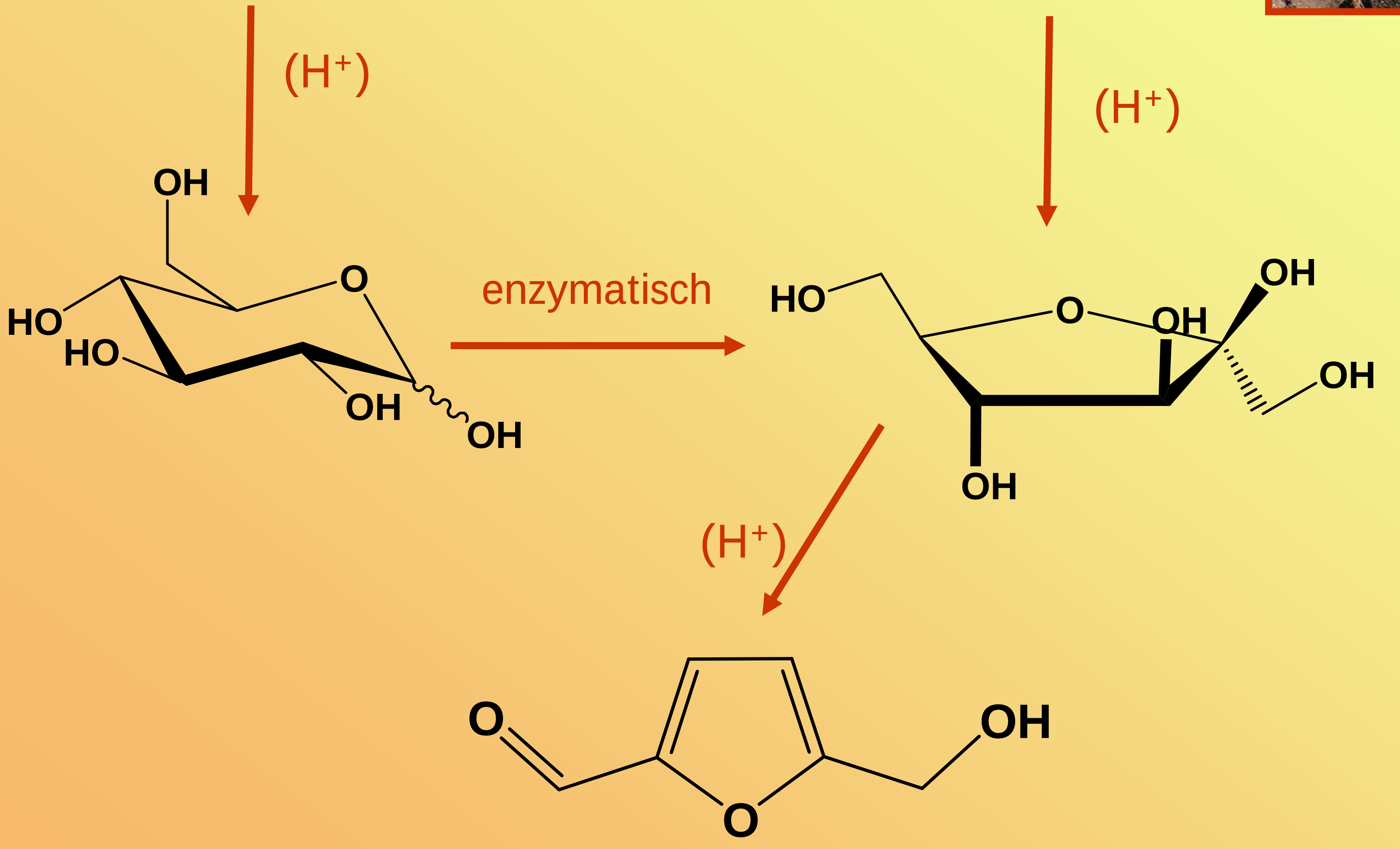
Aramid (vgl. Kevlarõ)

Polyethylenfuranat (PEF)

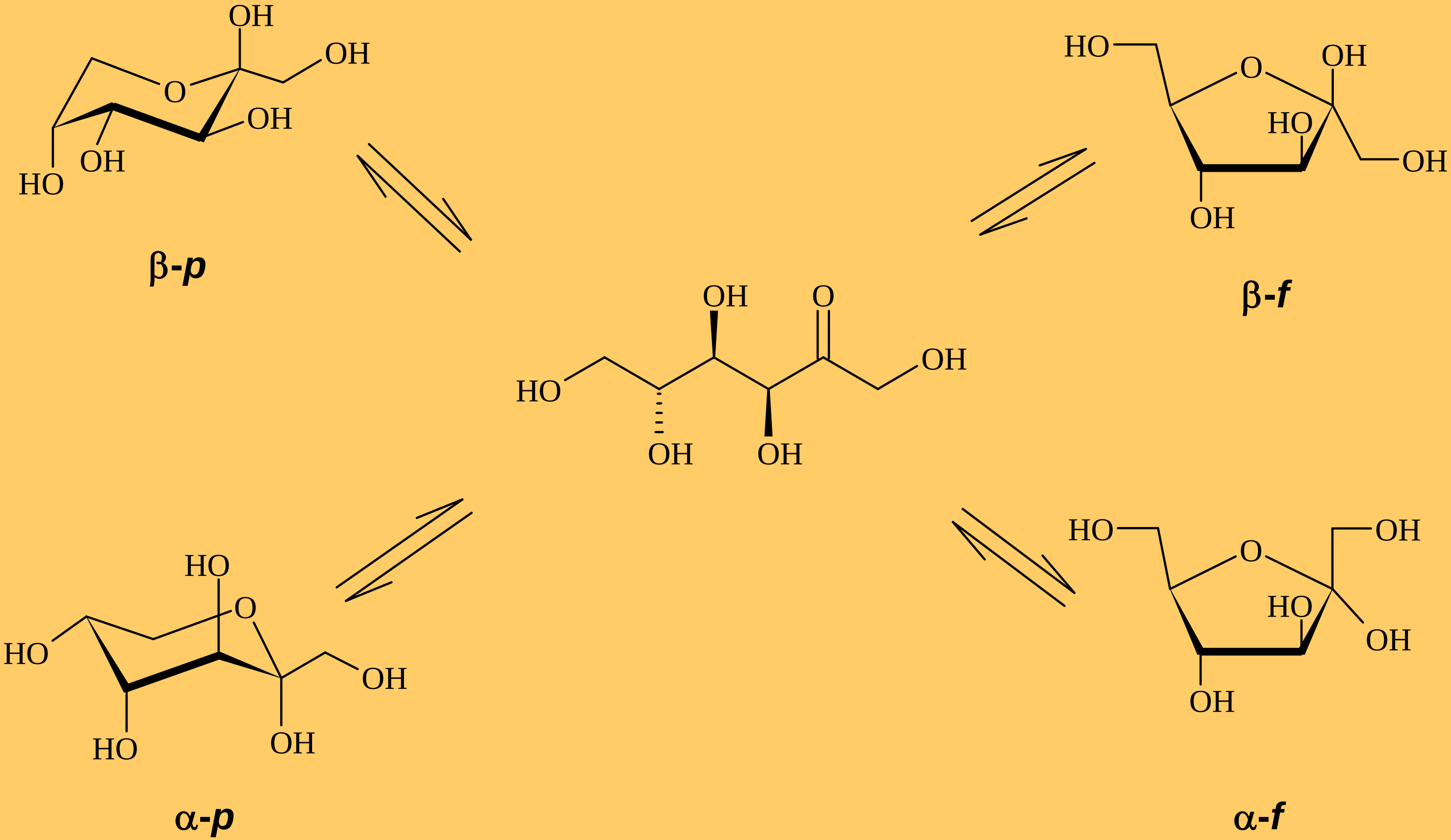
Rohstoffquellen für die Synthese von HMF

Stärke / Cellulose

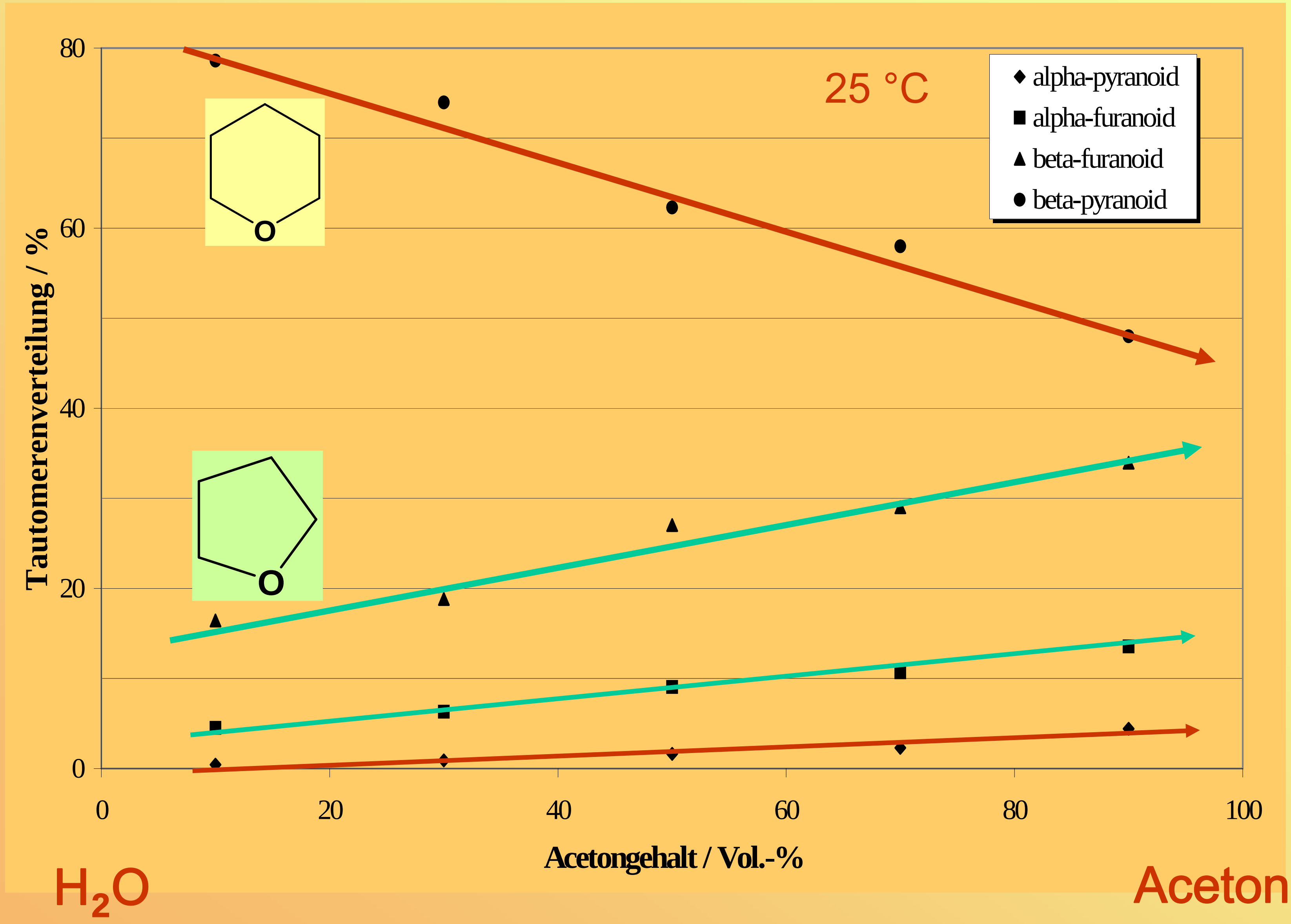
Saccharose / Inulin
Zuckerrübe / Zichorie



Die fünf tautomeren Formen der D-Fructose.

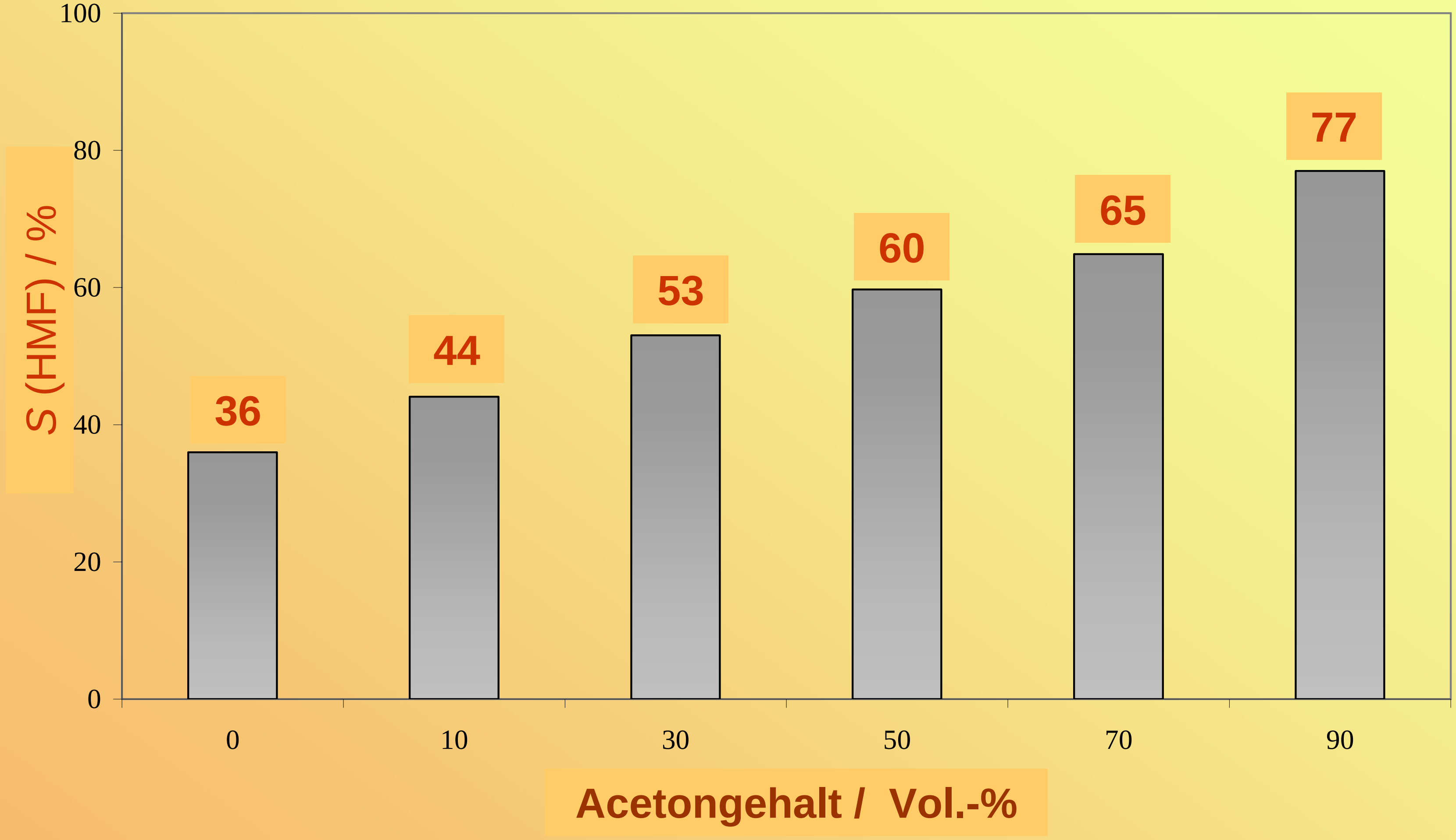


Tautomeren-Verteilung von Fructose.



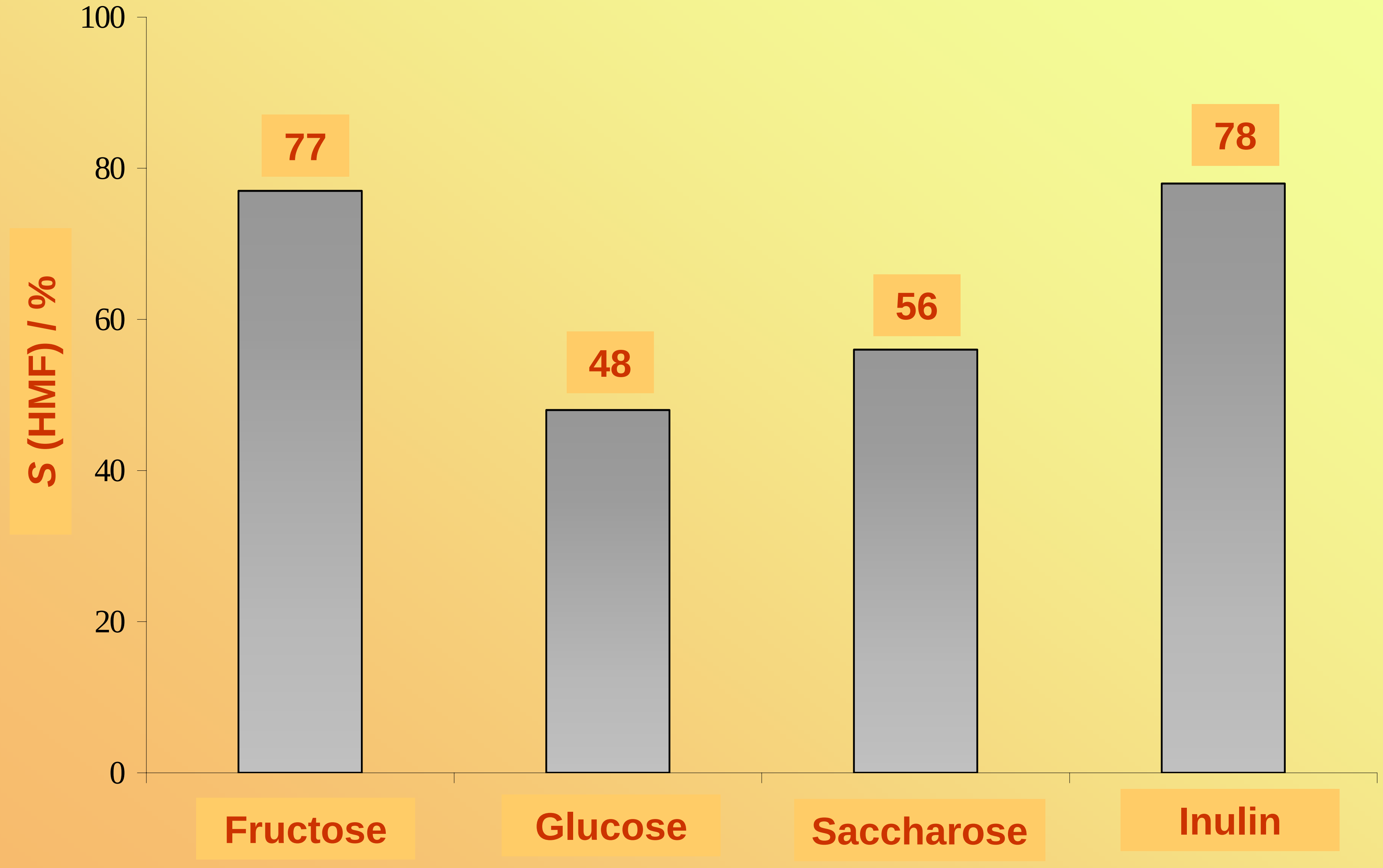
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Selektivität zu HMF als Funktion des Acetongehaltes



180 °C, 20 MPa, 10 mmol L^{-1} Schwefelsäure.

HMF-Selektivität als Funktion des Eduktes



Aceton/Wasser (90:10), 180 °C, 20 MPa, 10 mmol L^{-1} Schwefelsäure

Zucker zu Diolen

Partialoxidation
+ O_2, - CO_2

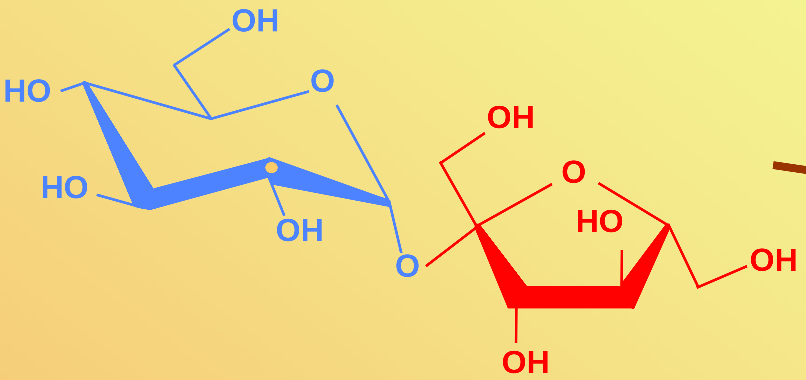
$C_6H_{12}O_6$

+ O_2 ´
Gluconsäure $C_6O(H_2O)_5$

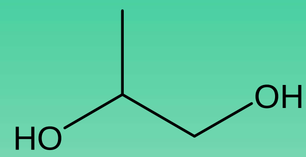
Partial-hydrierung
+H_2, -H_2O

+ 3 H_2 ´
2 Propylenglykol + 2 H_2O

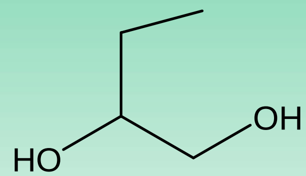
Hydrierung von Kohlenhydraten



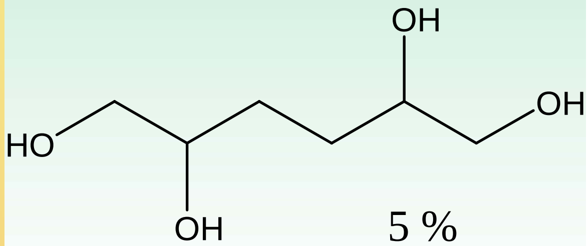
20 %



60 %



5 %



5 %

Rest (Methan, Alkohole)

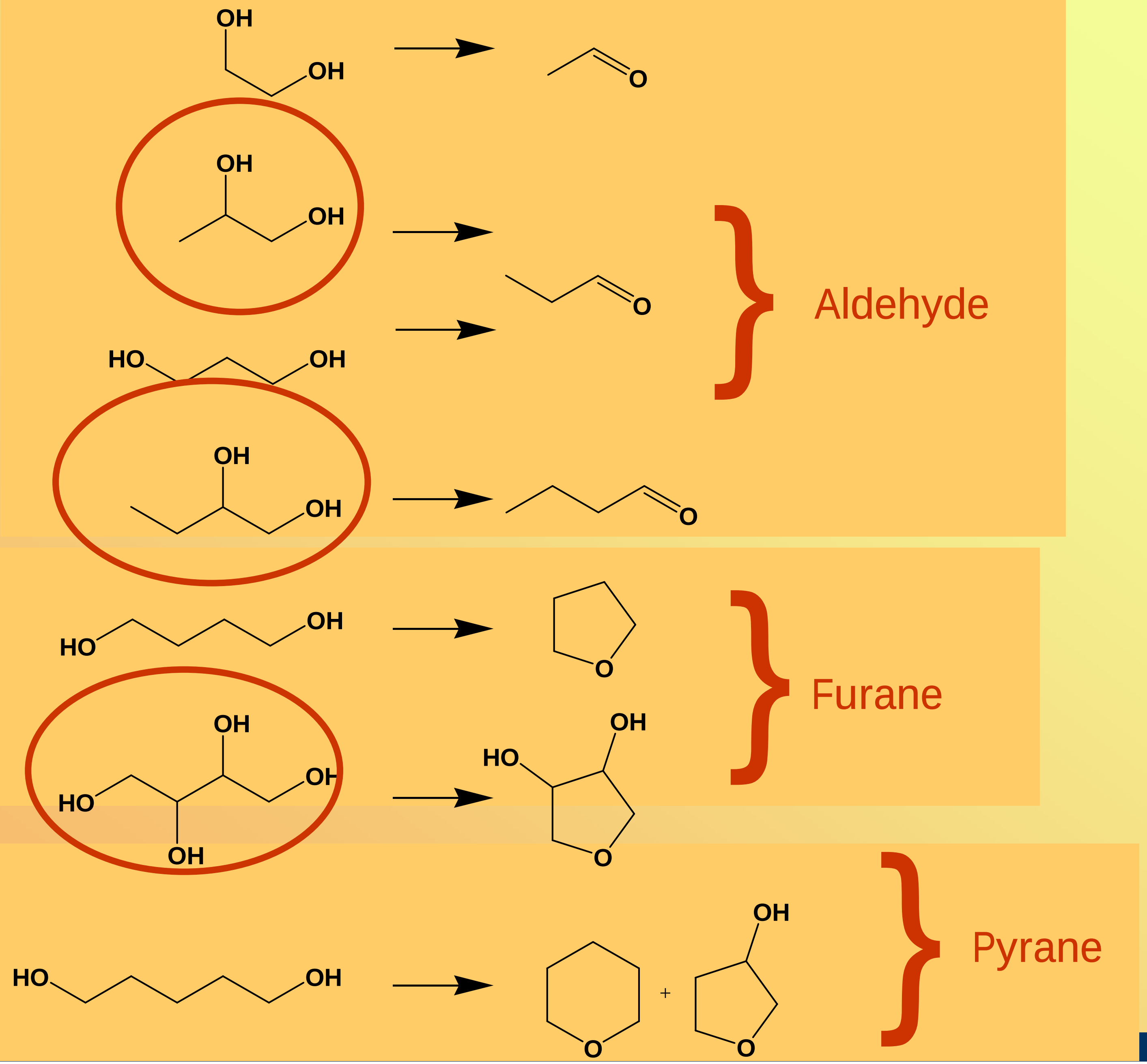
10 %

Zuckerhydrierung

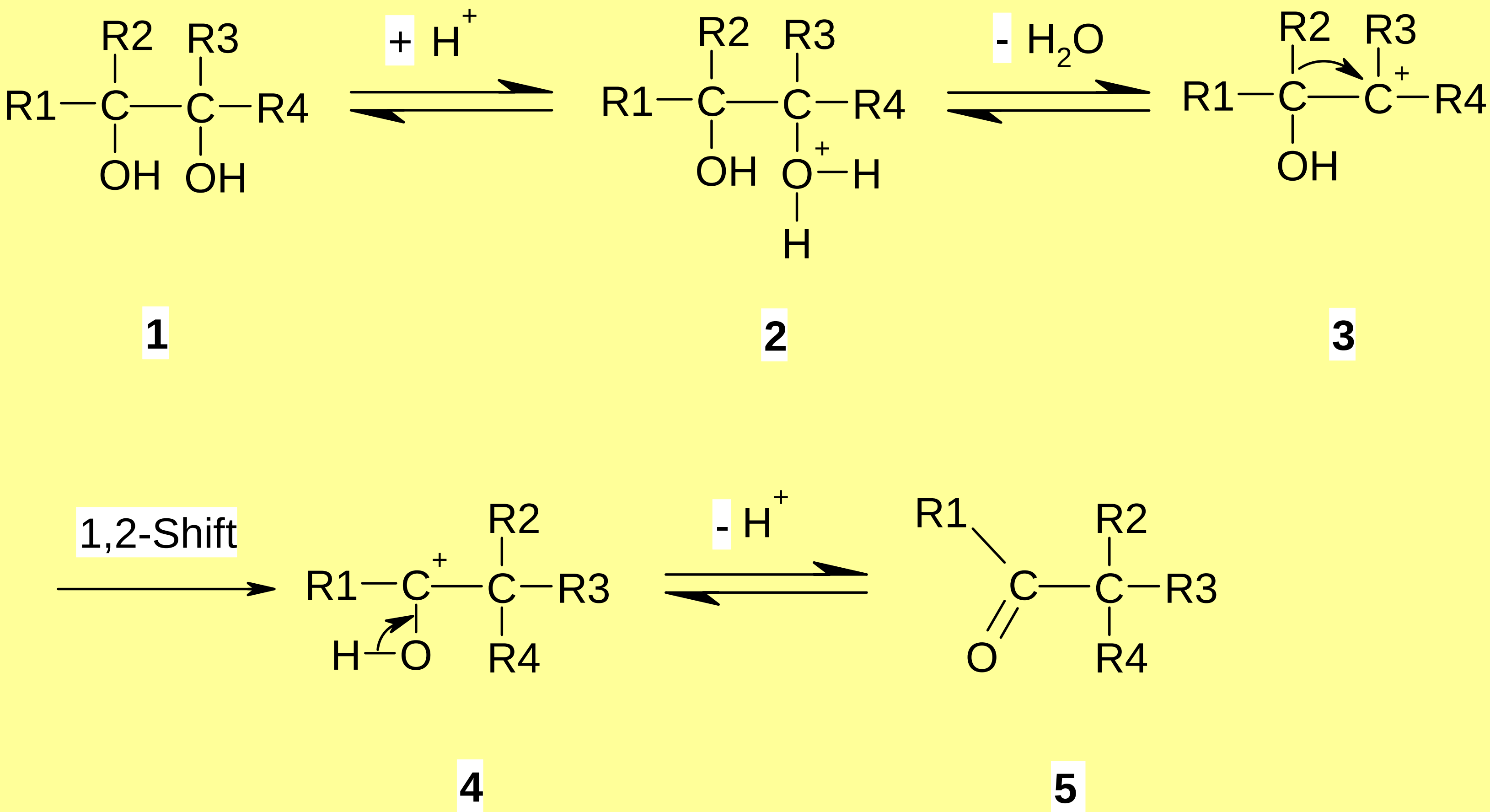
250 °C, 250 bar

Co-Cu-Mn-Mischkatalysator

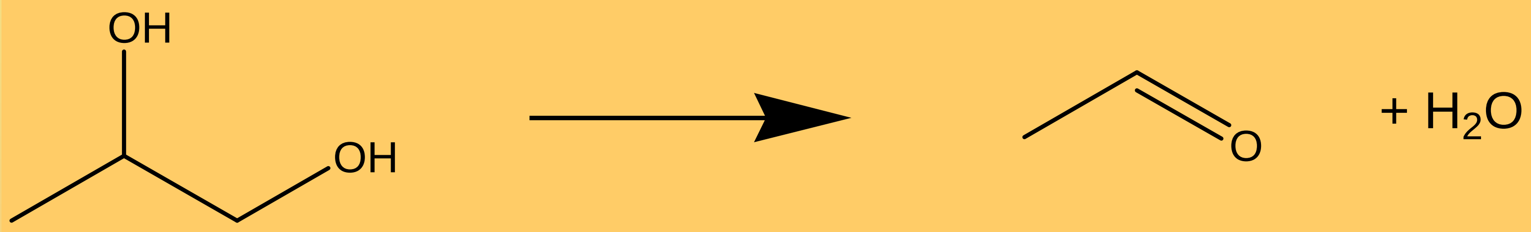
Dehydratisierung in nah- und überkritischem Wasser

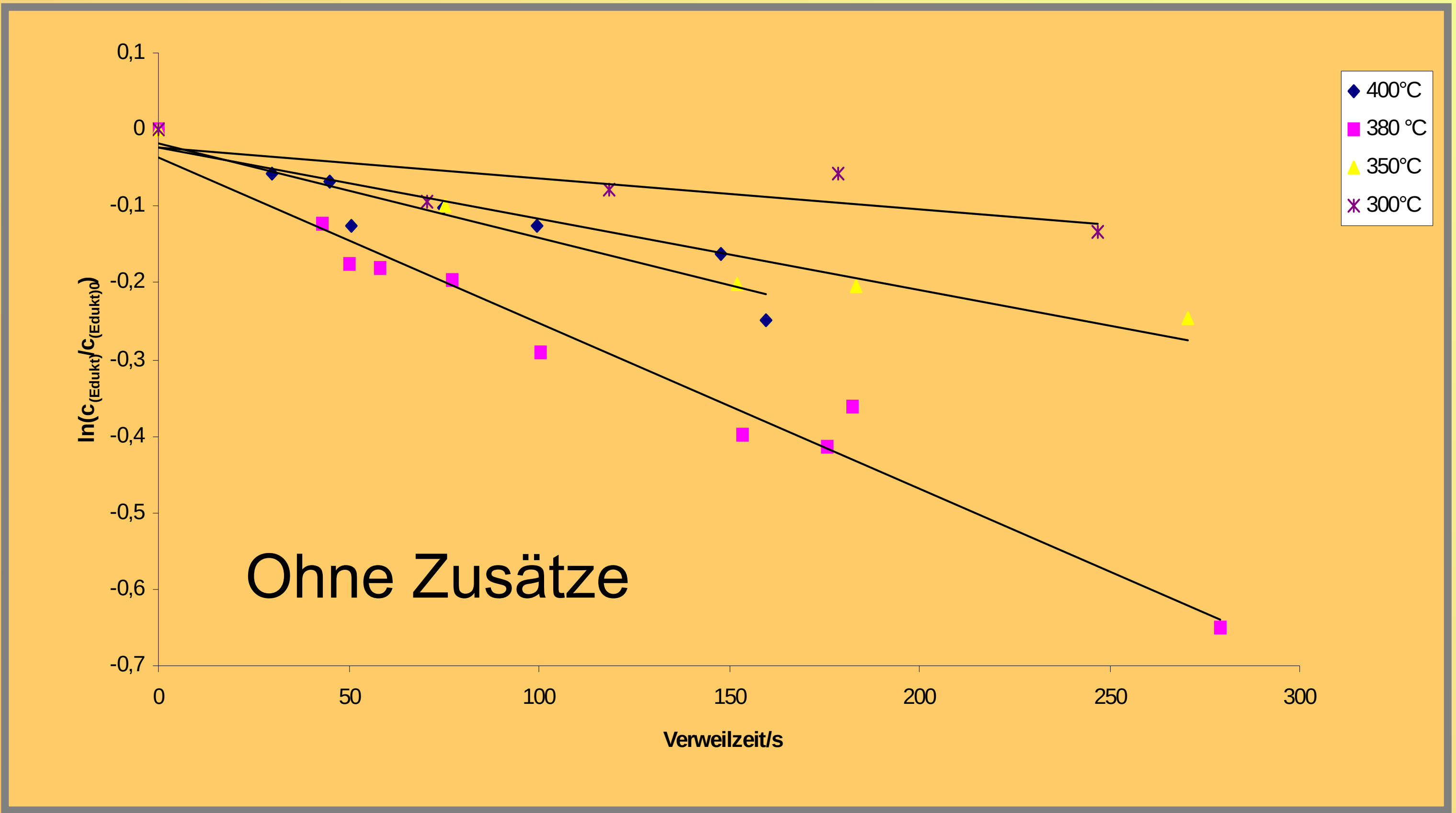


Pinakol-Pinakolon-Umlagerung



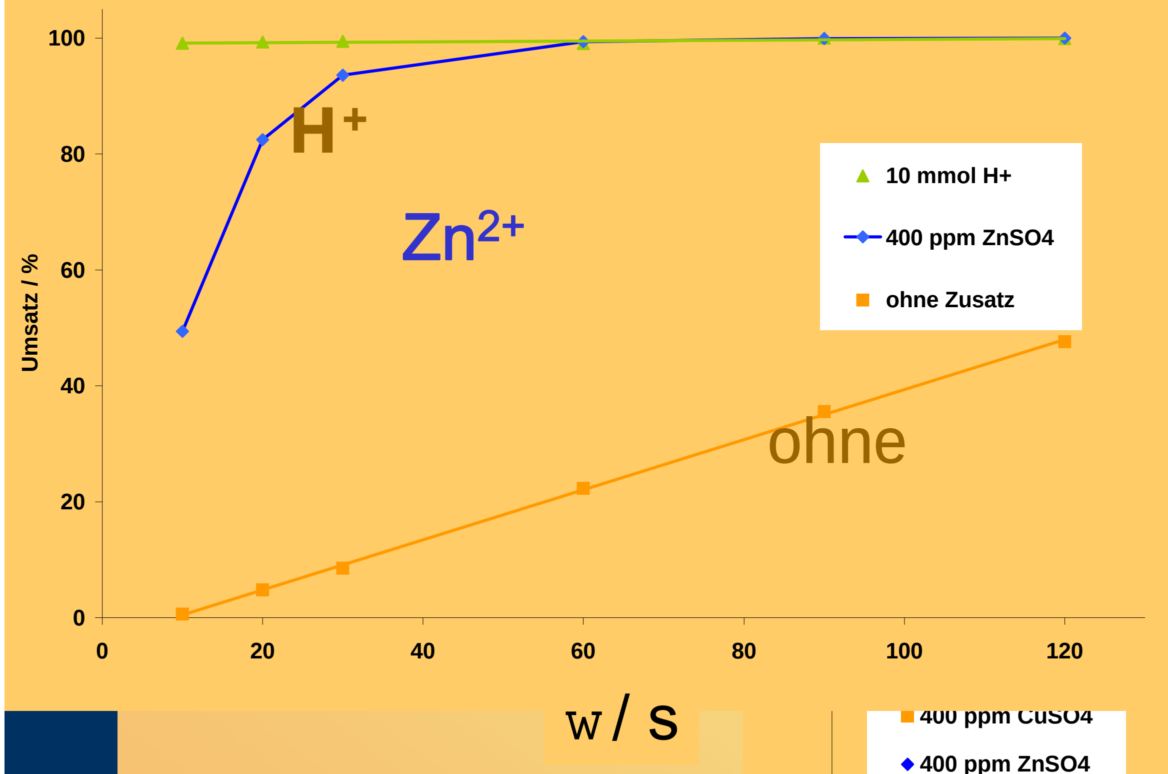
Kinetik der 1,2-Propandiol-Dehydratisierung





TECHNISCHE UNIVERSITÄT

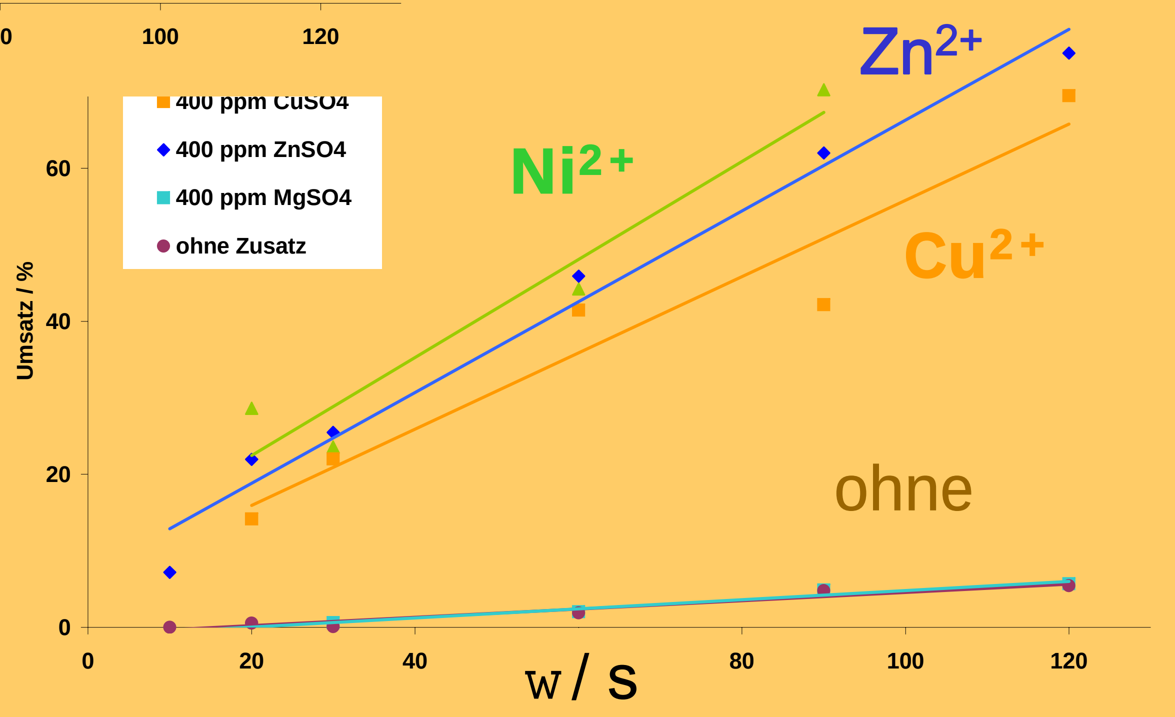
Einfluss von Elektrolyten



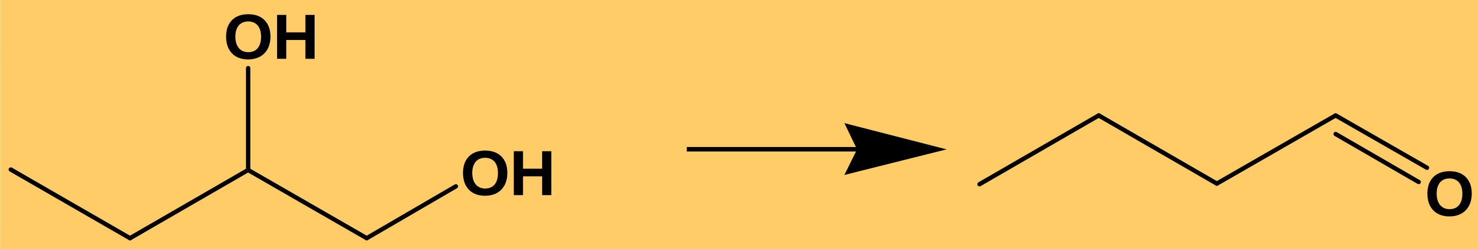
320 °C
340 bar

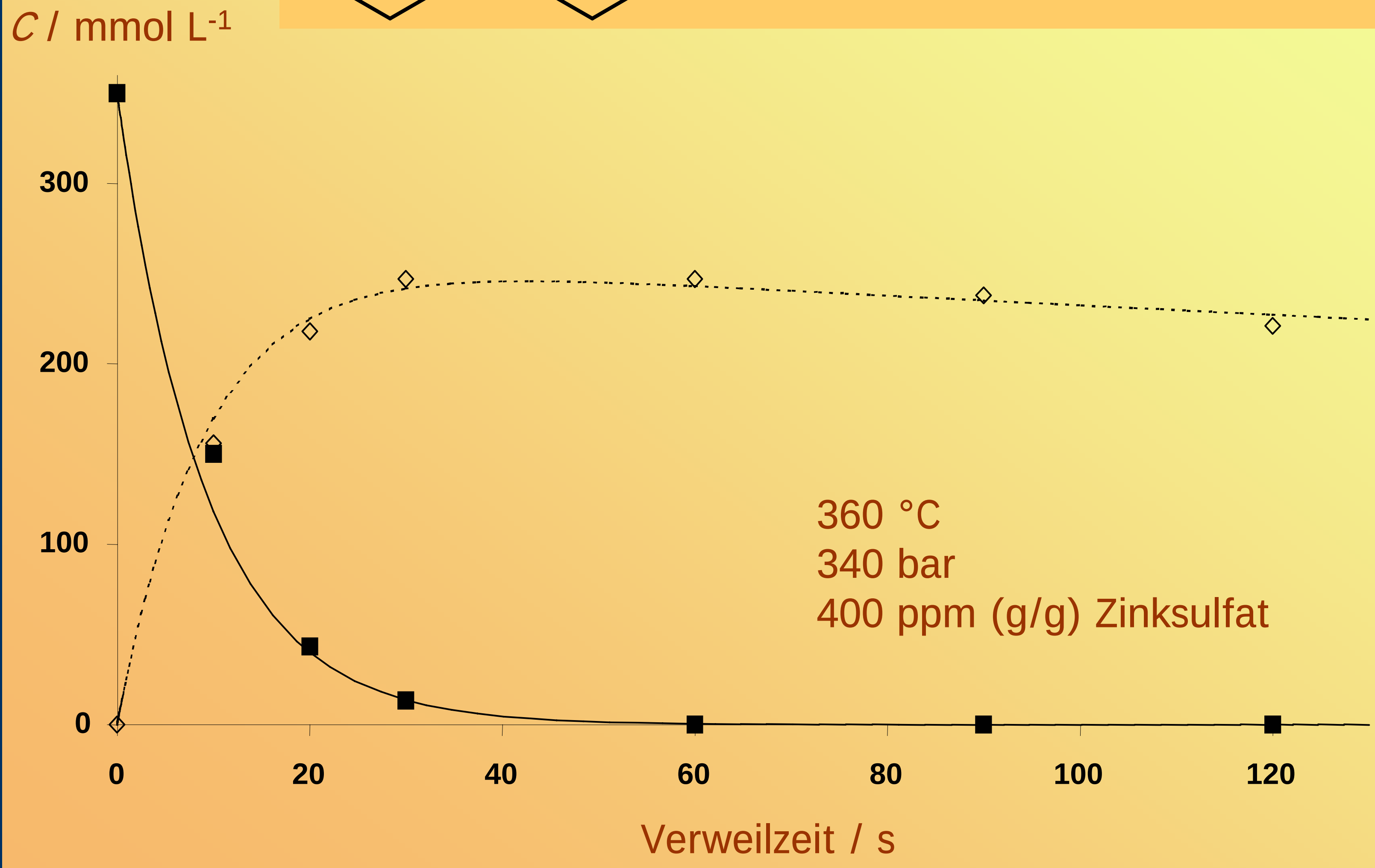
Ausbeute 80 %

Mit
$NaSO_4$
kein Umsatz

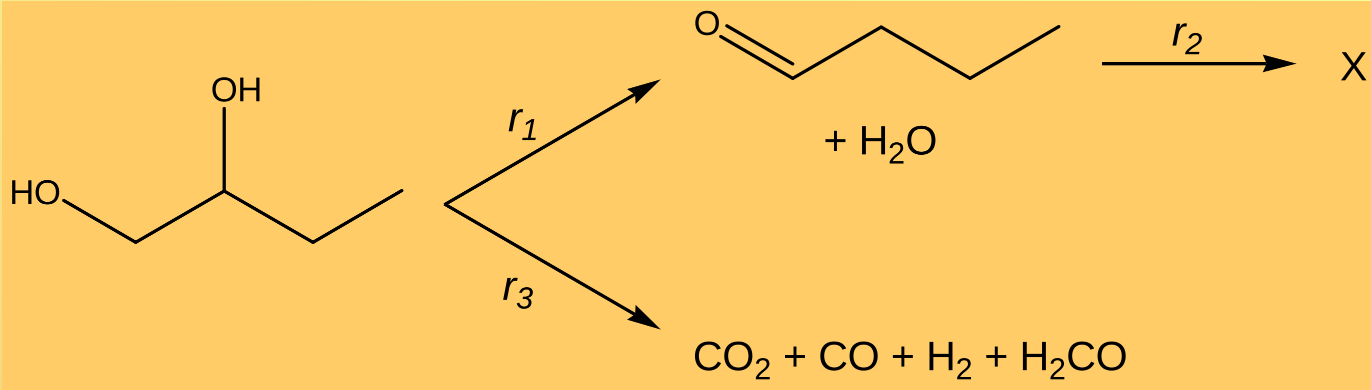


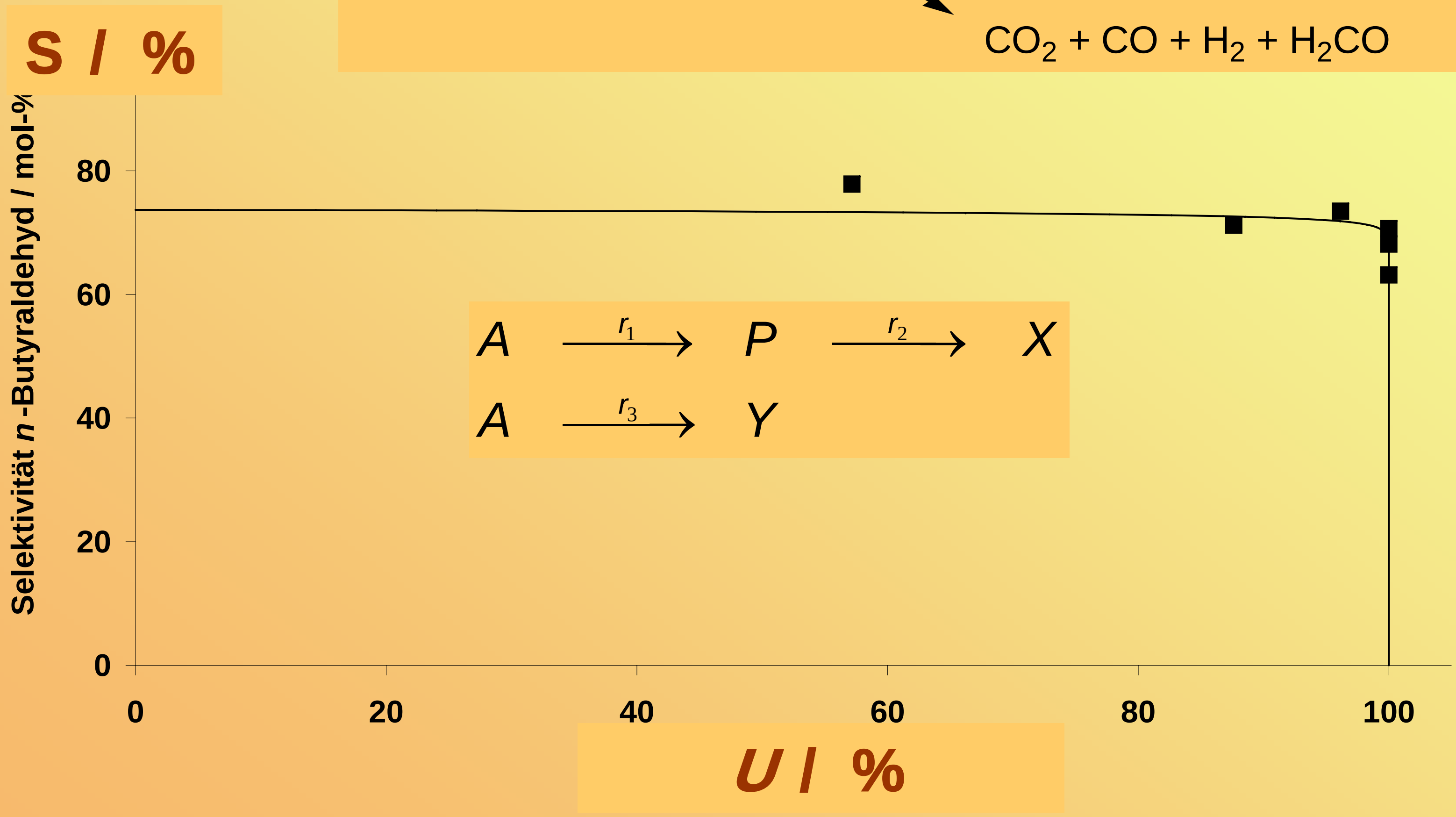
Beispiel: 1,2-Butandiol





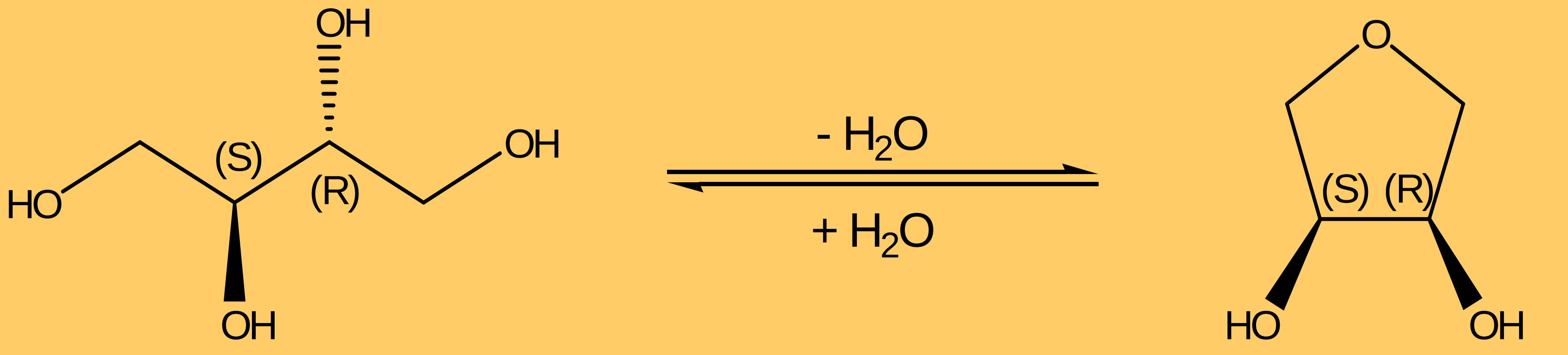
1,2-Butandiol





360 °C, 340 bar, 400 ppm (g/g) Zinksulfat

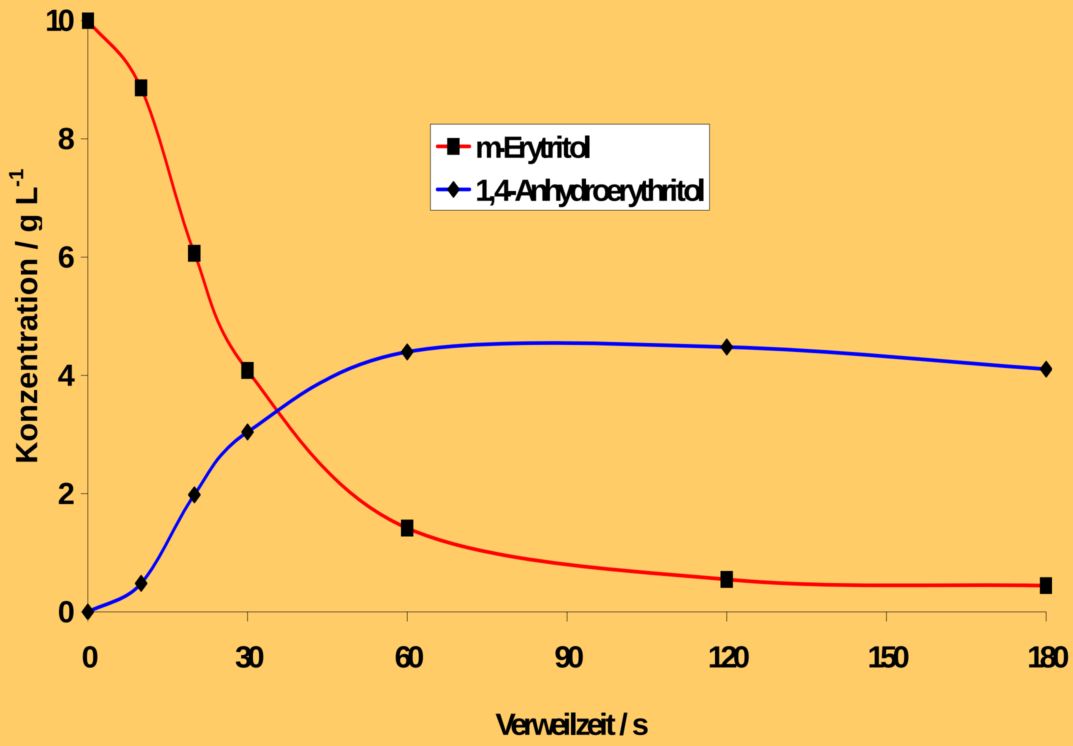
m-Erythritol



m-Erythritol

1,4-Anhydroerythritol

360 °C, 340 bar
0,1 % (g/g) Zinksulfat



Zusammenfassung

Wirkstoffe, Feinchemikalien, Spezialchemikalien

Zwischenprodukte
Acetaldehyd, **Acrylsäure**, **Furandicarbonsäure**

Bio-Grundchemikalien sekundär
Ethanol, **Milchsäure**, **Propylenglycol**, **HMF**

Bio-Grundchemikalien primär
Kohlenhydrate

Rohstoffe
Holz, Mais, Zuckerrübe