

# Rohstoffbasis im Wandel

Erstellt und getragen von einem temporären Arbeitskreis  
der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. (GDCh),  
der Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (DECHEMA),  
der Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK)  
und des Verbands der Chemischen Industrie e.V. (VCI) unter Vorsitz von  
Professor em. Dr. Dr. hc. Wilhelm Keim, RWTH Aachen,  
und Professor Dr. Michael Röper, BASF SE, Ludwigshafen.

# AUTORENVERZEICHNIS

**Prof. Dr. Matthias Beller**, Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock  
**Dr. Thomas Böhland**, Evonik Services GmbH, Frankfurt am Main  
**Dr. Dana Demtröder**, DECHEMA e.V., Frankfurt am Main  
**Hr. Johan Ebenhoech**, BASF SE, Ludwigshafen  
**Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst**, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern  
**Dr. Johannes Ewers**, RWE Power AG, Essen  
**Dr. Renate Hoer**, Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V., Frankfurt am Main  
**Prof. Dr. Thomas Hirth**, Fraunhofer-Inst. für Grenzflächen- u. Bioverfahrenstechnik, Stuttgart  
**Prof. Dr. Dieter Jahn**, BASF SE, Ludwigshafen  
**Prof. Dr. Andres Jäschke**, Universität Heidelberg, Heidelberg  
**Prof. Dr. Birgit Kamm**, FI BIOPOS e.V. und BTU Cottbus, Teltow  
**Prof. em. Dr. Dr. h.c. Wilhelm Keim**, RWTH Aachen, Aachen  
**Prof. Dr. Wolfram Koch**, Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V., Frankfurt am Main  
**Dr. Hans-Peter König**, K+S KALI GmbH, Kassel  
**Dr. Bernd Langanke**, Uhde GmbH, Dortmund  
**Prof. Dr.-Ing. Leslaw Mleczko**, Bayer Technology Services GmbH, Leverkusen  
**Dr. Heinrich Morhenn**, Bayer Technology Services GmbH, Leverkusen  
**Dr. Hermann Pütter**, Neustadt  
**Prof. Dr.-Ing. Norbert Rübiger**, Universität Bremen, Bremen  
**Dr. Martin Reuter**, Verband der Chemischen Industrie e.V., Frankfurt am Main  
**Prof. Dr. Michael Röper**, BASF SE, Ludwigshafen  
**Dr. Jörg Rothermel**, Verband der Chemischen Industrie e.V., Frankfurt am Main  
**Dr. Jörg Schmalfeld**, Bad Homburg, DGMK, Consultant  
**Dr. Frank Schwendig**, RWE Power AG, Essen  
**Prof. Dr. Arne Skerra**, TU München, Freising  
**Dr. Thomas Tacke**, Evonik Degussa GmbH, Marl  
**Dr.-Ing. Alexander Vogel**, E.ON Ruhrgas AG, Essen  
**Dr. Kurt Wagemann**, DECHEMA e.V., Frankfurt am Main  
**Prof. Dr.-Ing. Jens Weitkamp**, Universität Stuttgart, Stuttgart

**DECHEMA** – Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.  
 Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main, [www.dechema.de](http://www.dechema.de)

**GDCh** – Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.  
 Varrentrappstraße 40-42, 60486 Frankfurt am Main, [www.gdch.de](http://www.gdch.de)

**DGMK** – Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.  
 Überseering 40, 22297 Hamburg, [www.dgmk.de](http://www.dgmk.de)

**VCI** – Verband der Chemischen Industrie e.V.  
 Mainzer Landstraße 55, 60329 Frankfurt am Main, [www.vci.de](http://www.vci.de)

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. Zusammenfassung</b>	<b>4</b>
<b>2. Einführung</b>	<b>7</b>
2.1 Motivation	7
2.2 Bedeutung der Chemie	8
2.3 Deutsche Situation	8
<b>3. Fossile Rohstoffe</b>	<b>12</b>
3.1 Höhere Kohlenwasserstoffe: Erdöl	12
3.2 Erdgas und Erdgaskondensate	15
3.3 Kohle: Veredelungsverfahren und Folgeprodukte	18
3.3.1 Kohlevergasung und Folgechemie	20
3.3.2 Kohlehydrierung	22
3.3.3 Pyrolyse, Nutzung von Steinkohlenteer und Koks	23
<b>4. Regenerative Rohstoffe</b>	<b>24</b>
4.1 Öle und Fette	25
4.2 Zucker und Stärke	28
4.3 Non-Food Biomasse	32
4.4 Stoffliche Nutzung von CO <sub>2</sub>	35
<b>5. Anorganische Rohstoffe</b>	<b>39</b>
5.1 Edelmetalle	39
5.2 Lithium	40
5.3 Düngemittel	43
5.3.1 Kalisalze	43
5.3.2 Phosphate	44
<b>6. Wasserstoff für die chemische Industrie – Kohlendioxid- und klimaneutrale Herstellverfahren</b>	<b>47</b>
<b>7. Literaturverzeichnis</b>	<b>50</b>
<b>8. Autorenverzeichnis</b>	<b>51</b>

# 1. Zusammenfassung

Die chemische Industrie ist die Basis zahlreicher Wertschöpfungsketten und hat als Innovationsmotor mit Querschnittsfunktion starken Einfluss auf die Wettbewerbsfähigkeit nahezu aller Bereiche unserer Volkswirtschaft. Daher stellt die Sicherung der Rohstoffversorgung zu angemessenen Preisen für die chemische Industrie eine der größten Herausforderungen im 21. Jahrhundert dar. Aufgrund des Bevölkerungswachstums und der Nachfrage nach Rohstoffen in den aufstrebenden Ländern Asiens zeichnen sich Engpässe in der Rohstoffversorgung ab. Auch wenn sich aufgrund des Nachfrageeinbruchs zur Zeit der Erstellung des Positionspapiers die Lage entspannt hat, so ist auf lange Sicht eine Verknappung und Verteuerung von wichtigen Rohstoffen zu erwarten. Vor allem die chemische Industrie, die besonders von der Verfügbarkeit organischer und anorganischer Rohstoffe abhängig ist, muss Strategien zur Rohstoffsicherung entwickeln. Im Jahr 2007 machten laut Branchenverband VCI Rohstoffe und Energie für deutsche Chemiefirmen mehr als 30 Prozent der Bruttowertschöpfung aus.

Die belebte Natur wie auch der größte Teil der Wertschöpfung der chemischen Industrie beruht auf Kohlenstoffverbindungen. Alle fossilen Rohstoffe wurden in geologischen Zeiträumen über die Zwischenstufe der Biomasse aus dem Kohlendioxid der Atmosphäre durch Sonnenenergie und Biokatalyse gebildet. Somit kann die chemische Industrie nur auf drei Kohlenstoffquellen zugreifen:

- **Fossile Rohstoffe wie Kohle, Erdgas und Erdöl**
- **Biomasse als Quelle für nachwachsende Rohstoffe**
- **Kohlendioxid/Carbonate**

Vor dem Hintergrund, dass von den fossilen Rohstoffen das Erdöl die kürzeste Reichweite aufweist, aber gleichzeitig das Rückgrat der vielen Produkte der chemischen Industrie bildet, müssen Alternativen entwickelt werden. Aus Sicht der Rohstoffsicherung ist eine Verbreiterung der Rohstoffbasis eine wesentliche Grundlage für die Wettbewerbsfähigkeit des Chemiestandorts Deutschland. Im Kern ist folgendes Szenario für den Rohstoffwandel zu erwarten:

- Auch mittelfristig bleibt Erdöl der führende kohlenstoffhaltige Rohstoff für die chemische Industrie: es wird jedoch Zug um Zug durch andere Rohstoffe ergänzt und ersetzt.
- Erdgas wird eine zunehmende Rolle spielen, um kurzkettenige Olefine als wichtige Grundprodukte über die Zwischenstufe Synthesegas herzustellen. Während die indirekte Synthese über Methanol bereits technische Reife erreicht hat, sind bei der selektiven Olefinherstellung aus Synthesegas nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren noch zahlreiche Fragen offen. Dies gilt vermehrt für die direkte Umwandlung von Erdgas in Aromaten oder funktionalisierte Produkte.
- Wegen der hohen Reserven und der Verfügbarkeit in wichtigen Industrieländern könnte auch Kohle langfristig eine bedeutendere Rolle als Rohstoff für die chemische Industrie spielen. Allerdings fällt bei der chemischen Nutzung von Kohle in großem Umfang Kohlendioxid an. Eine Lösung könnte die Abtrennung und Unterspeicherung sein.
- Wegen der weiter wachsenden Weltbevölkerung darf der Rohstoffbedarf für die chemische Industrie nicht zu Lasten der Erzeugung von Nahrungs- oder Futtermitteln gedeckt werden. Für nachwachsende Rohstoffe ergeben sich, sieht man von durch Subventionen künstlich geschaffenen Märkten ab, zwei Zeithorizonte:

Mittelfristig ist ein weiterer Ausbau der Verbundproduktionen mit der Nahrungs- und Futtermittelindustrie zu erwarten, bei denen kostengünstige Nebenströme für die Herstellung chemischer Produkte genutzt werden. Langfristig wird die integrierte Aufarbeitung von „Non-food“ Biomasse in den Vordergrund treten, die im Verbund Energie, Biogas, Kraftstoffe und Chemikalien liefert. Denkbar ist auch der Einsatz von biogenem Methan, das stofflich ähnlich wie Erdgas verwertet werden kann.

- Einen noch längerfristigen Zeithorizont hat regenerativer Wasserstoff, der ohne Anfall von Kohlendioxid aus Wasser erzeugt wird. Mögliche Basis sind die Wasserelektrolyse in Verbindung mit Solarthermie, Photovoltaik, Windkraftanlagen, nuklearer Stromerzeugung, Hochtemperatur-Kreisprozessen sowie chemischer oder biologischer Photokatalyse. So gewonnener Wasserstoff wäre der Schlüssel für die umweltfreundliche Umwandlung von Kohle, Kohlendioxid und Biomasse in Wertprodukte für die chemische Industrie.

Dabei wird es durch Anknüpfung an die bestehenden, hocheffizienten Wertschöpfungsketten zu einem Brückenschlag zwischen fossilen und regenerativen Rohstoffen kommen. Dies erlaubt die Nutzung der bestehenden Infrastruktur mit den ressourcenschonenden Produkt- und Energieverbänden und des langjährig erarbeiteten chemischen Prozess-Know-hows. Es ist daher zu erwarten, dass die zukünftige Rohstoffversorgung, parallel zum Energiemix, durch Diversifikation und einen Rohstoffmix gekennzeichnet sein wird (biotechnologisch-petrochemische Hybridchemie).

Bei allen Überlegungen sollte nicht vergessen werden, dass auch die Gewinnung der fossilen Rohstoffe Erdöl, Erdgas, Ölsande und Ölschiefer weiterer Forschung bedarf. Wenn es z.B. gelingt, den Entölungsgrad von Erdöllagerstätten zu erhöhen, der heute bei 30 bis 40 Prozent liegt, so erfolgt eine Streckung der Erdölreserven um viele Jahre. Darüber hinaus können die Vorräte durch neue Aufsuch- und Fördertechniken (Exploration and Production, E&P) deutlich erhöht werden.

Weiterhin sollte bedacht werden, dass sich der Zeithorizont für die stoffliche Nutzung der fossilen Rohstoffe deutlich erweitert, wenn es gelingt, die Konkurrenz durch energetische Verwendung signifikant zu verringern. Dies ist beispielsweise durch batteriegetriebene Autoantriebe, durch energiesparende Bauweise bei Häusern oder energetische Prozessoptimierung möglich. Bei Konzepten zur Verwendung kohlenstoffhaltiger Abfälle sollte die thermische Nutzung daher gleichberechtigt neben dem stofflichen Recycling stehen. Letzteres sollte vor allem dort genutzt werden, wo das Recyclat im Vergleich zum „jungfräulichen“ Material qualitativ bestehen kann.

Bei den metallischen und mineralischen Rohstoffen sollten sich die Anstrengungen auf die Verbesserung der Verfahren für die Gewinnung, die Erhöhung der Recyclingquote und die Substitution knapper durch besser verfügbare Rohstoffe konzentrieren.

Die aktive Gestaltung des Rohstoffwandels kann jedoch nur gelingen mit rascher und drastischer Verstärkung der Forschungsanstrengungen in folgenden Bereichen:

- **Intensive Grundlagenforschung** im Bereich der Stoffumwandlung für die Verbesserung bestehender und Schaffung neuer Wertschöpfungsketten, zum Beispiel auf Basis Synthesegas, Methan oder Lignocellulose
- **Entwicklung von großtechnisch nutzbaren Verfahren** zur Herstellung von Wasserstoff ohne Zwangsanfall von Kohlendioxid
- **Schwerpunktsetzungen** bei der Katalyse, der Biokatalyse sowie der Reaktions- und Verfahrenstechnik mit dem Ziel höherer Energie- und Ressourceneffizienz
- **Umsetzung der Forschungsergebnisse** in neue ökonomisch und ökologisch nachhaltige Produkte und Technologien sowie deren verstärkte Prüfung im Pilotmaßstab.

Dies muss durch folgende Aktivitäten begleitet werden:

- **Verbesserung der Rohstoffverfügbarkeit** durch Erhöhung des Nutzungsgrads von Lagerstätten (Weiterentwicklung der Förderverfahren), Verminderung der konkurrierenden energetischen Nutzung sowie Verbesserung der Recyclingverfahren für mineralische Rohstoffe
- **Schaffung von Akzeptanz** durch gute Qualität und Umweltverträglichkeit der neuen Produkte und Technologien bei der Bevölkerung.

Es ist Anliegen dieses Papiers, auf die Notwendig- und Dringlichkeit dieser Forschungsaktivitäten hinzuweisen sowie die Politik dafür zu sensibilisieren, die zum Rohstoffwandel notwendigen und verlässlichen Rahmenbedingungen zu schaffen. Als rohstoffarmes Industrieland ist Deutschland besonders darauf angewiesen, die mit dem Wandel der Rohstoffbasis verbundenen Chancen aktiv zu nutzen, um seine Wettbewerbsfähigkeit zu erhalten und zu stärken.

## 2. Einführung

### 2.1 MOTIVATION

Die Versorgung mit Rohstoffen zu wirtschaftlich vertretbaren Preisen ist für eine industriell geprägte Volkswirtschaft, wie es die Bundesrepublik Deutschland ist, von existentieller Bedeutung und stellt die Wettbewerbsfähigkeit der Industrie sicher. Deshalb, und um Lebensgrundlagen und Lebensstandards zu gewährleisten und auszubauen, gehören Strategien zur Sicherung der Rohstoffverfügbarkeit zu den größten wirtschaftlichen und technisch-wissenschaftlichen Herausforderungen. Während beim Thema zukünftige Energieversorgung alternative Rohstoffe sowohl in der öffentlichen Wahrnehmung als auch in der Forschungspolitik bereits eine hohe Priorität besitzen, fehlt bislang eine zusammenfassende Betrachtung zur zukünftigen Rohstoffversorgung der chemischen Industrie. Es sind aber die Produkte dieser Industrie, welche die Grundlagen der Wettbewerbsfähigkeit und Innovationskraft der verarbeitenden Industrie und damit von Kernbereichen unserer Wirtschaft schaffen. Man denke nur an Kunststoffe und ihre Entwicklung vom „Plastik“ zum hochwertigen Produkt.

Die chemische Industrie nutzt kohlenstoffhaltige und mineralische Rohstoffe, wobei den kohlenstoffhaltigen die wirtschaftlich weit größere Bedeutung zukommt. Sie stellen das Rückgrat der chemischen Industrie dar. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die fossilen – kohlenstoffhaltigen – Rohstoffe Erdöl, Erdgas und Kohle in die Kohlenstoffsénke CO<sub>2</sub> münden und damit zumindest aus heutiger Sicht endlich sind, während sich bei den mineralischen Rohstoffen zunächst im Wesentlichen der Verteilungsgrad ändert und somit ein Recycling prinzipiell denkbar ist und bereits auch betrieben wird. Wegen des stets größer werdenden Verteilungsgrads sind letztlich aber auch die mineralischen Rohstoffe endlich.

Bei den mineralischen Rohstoffen werden in diesem Papier ausgewählte Stoffe vorgestellt, um exemplarisch deren zukünftige Verfügbarkeit und Versorgungssicherheit aufzuzeigen.

Die Versorgung mit kohlenstoffhaltigen Rohstoffen für eine stoffliche Nutzung ist eng an die Bereitstellung von Energierohstoffen geknüpft. Wegen deren drohender Verknappung zeichnet sich ein Rohstoffwandel hier besonders deutlich ab. Neben der Verfügbarkeit und dem Preis der Rohstoffe müssen mögliche Versorgungsschwierigkeiten betrachtet werden, die sich aus einer Monopolstellung einzelner Anbieter oder aus dem Vorkommen der Vorräte in globalen Krisenregionen ergeben können.

Im Rahmen dieses Positionspapiers kann die Situation nicht umfassend beschrieben werden. Vielmehr sollen an ausgewählten charakteristischen Beispielen Rohstoffverfügbarkeit, Rohstoffwandel und Forschungsbedarf zur effektiven Erschließung und Nutzung von Rohstoffen für die chemische Industrie aufgezeigt werden.

Folgende Rohstoffe werden behandelt:

- **Fossile Rohstoffe** (Kapitel 3)  
Erdöl, Erdgas, Kohle
- **Regenerative Rohstoffe** (Kapitel 4)  
Öle und Fette, Zucker und Stärke, „Non-Food“ Biomasse, Kohlendioxid
- **Anorganische Rohstoffe** (Kapitel 5)  
Edelmetalle, Indium, Lithium, Düngemittel
- **Wasserstoff aus CO<sub>2</sub>-freier Erzeugung** (Kapitel 6)

Es ist ein Anliegen der chemischen Fachgesellschaften und der chemischen Industrie, die Herausforderungen des Rohstoffwandels aufzuzeigen und Handlungsbedarf für Wirtschaft, Politik sowie Wissenschaft und Forschung abzuleiten. Das vorliegende Positionspapier folgt damit dem Vorbild des Positionspapiers aus dem Jahr 2007 „Energieversorgung der Zukunft – der Beitrag der Chemie“ des Koordinierungskreises Chemische Energieforschung, dem die an dem vorliegenden Positionspapier beteiligten Chemieorganisationen sowie die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie (DBG) und die Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (VDI-GVC) angehören.

## 2.2 BEDEUTUNG DER CHEMIE

Wegen ihres Querschnittcharakters durchdringen Produkte der Chemie nahezu alle Industriebranchen. Der chemischen Industrie kommt somit eine Schlüssel- und Schrittmacher-Funktion zu. Chemieinnovationen werden auch die Zukunft prägen; denn die Chemie liefert unverzichtbare Beiträge für die Grundbedürfnisse der Menschen z. B. für die Ernährung, Gesundheit, Kleidung, Wohnung, Energie, Kommunikation und die Umwelt. Um die Lebensqualität zu verbessern, erforscht und entwickelt die Chemie ressourcen- und energiesparende Technologien für Haushalt, Gewerbe und Mobilität. Ohne Chemie gibt es keine neuartigen Werkstoffe, ohne Chemie wird es nicht möglich sein, die stetig wachsende Weltbevölkerung zu ernähren. Durch Verbesserung ihrer Technologien und Produkte hat die Chemie bereits wichtige Beiträge zur Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen geleistet.

Mit rund 442.000 Beschäftigten und einem Umsatz von über 175 Milliarden Euro im Jahr 2008 gehört die chemische Industrie zu den größten Industriezweigen in Deutschland. Mit Chemie-Exporten in Höhe von knapp 140 Milliarden Euro im Jahr 2008 ist Deutschland weltweit führender Chemie-Exporteur. Die deutsche Chemie-Industrie erzielte 2008 einen Außenhandelsüberschuss von rund 43 Milliarden Euro. Um ihre internationale Wettbewerbsfähigkeit zu erhalten, investiert die deutsche chemische Industrie in hohem Maße in die Einführung neuer Produkte und Prozesse. Die Branche gab im Jahr 2008 insgesamt 9,1 Milliarden Euro für Forschung und Entwicklung (F&E) aus. Damit gehört sie zu den forschungsintensivsten Industriezweigen in Deutschland. Im internationalen Vergleich belegt die Forschung der deutschen chemischen Industrie einen Spitzenplatz. Ein Zehntel der OECD-weiten Chemie-F&E-Aufwendungen und jedes fünfte Chemiepatent stammen aus Deutschland.

Rund 20 Prozent aller Produktinnovationen der Industrie werden erst durch F&E-Vorleistungen der Chemie möglich.

Um die Entwicklung der chemischen Industrie in Deutschland weiterhin zu gewährleisten, müssen die Möglichkeiten der Rohstoffnutzung durch die chemische Industrie auch durch kontinuierliche Förderung von Forschung und Entwicklung zur Sicherung der Rohstoffbasis diversifiziert und effektiviert werden.

## 2.3 DEUTSCHE SITUATION

Da Deutschland über keine nennenswerten eigenen Vorkommen an Rohstoffen für die heimische chemische Industrie verfügt, müssen nahezu alle Rohstoffe importiert werden. Diese hohe Importabhängigkeit macht die chemische Industrie leicht verwundbar. Daher stellen Strategien und effiziente Technologien zur Sicherung der Rohstoffversorgung mit kohlenstoffhaltigen und mineralischen Rohstoffen und deren Verarbeitung eine besonders wichtige Herausforderung für die deutsche chemische Industrie dar.

Bei der Entstehung der chemischen Industrie im 19. Jahrhundert spielte Kohle als Rohstoff eine wesentliche Rolle. In der Mitte des 20. Jahrhunderts haben Erdöl und Erdgas die Kohle abgelöst, die heute in Deutschland keine nennenswerte Bedeutung als Chemierohstoff mehr besitzt. Ob Verknappungserscheinungen beim Öl und Gas, die so nicht für die Kohle gelten, eine Renaissance der Kohle in Deutschland und Europa möglich machen,

wird die Zukunft zeigen. In Ländern wie China und Südafrika wird Kohle bereits verstärkt wieder bzw. immer noch als Chemierohstoff eingesetzt.

Die heutige chemische Industrie nutzt kostengünstige Stoffströme aus der Erdöl verarbeitenden Industrie, um aus diesen Stoffströmen Basischemikalien herzustellen, wobei in Deutschland und Europa Naphtha (Rohbenzin) dominiert, während in anderen Teilen der Welt eher Ethan und Propan als Rohstoff dienen. Dazu ist anzumerken, dass in Deutschland rund fünfzehn Prozent des Mineralöls und weltweit nur zehn Prozent des gesamten verbrauchten Erdöls von der chemischen Industrie stofflich genutzt werden, wodurch die Preise weitgehend von der energetischen Verwendung bestimmt werden.

Erdgas stellt mit einem Anteil von ca. acht Prozent eine weitere Rohstoffbasis dar. Erdgas wird wegen seiner Reserven und Ressourcen als eine alternative Rohstoffbasis betrachtet, aber es fehlen zur Zeit wirtschaftliche Technologien, um aus Methan, der Hauptkomponente des Erdgases, Ethylen, Propylen, C<sub>4</sub>-Olefine, Benzol und Xylole herzustellen, die mehr als 90 Prozent der Basischemikalien ausmachen („Methane Challenge“).

Die Kosten für kohlenstoffhaltige Rohstoffe und die Energiekosten betragen in Deutschland im Jahre 2006 knapp über 30 Prozent der Bruttowertschöpfung der chemischen Industrie, wobei abhängig von der jeweils betrachteten Wertschöpfungskette ein unterschiedlicher Einfluss der Rohstoffkosten besteht. Insbesondere bei der Produktion von Basischemikalien und Polymeren ist dieser Anteil deutlich höher. Hier haben Regionen mit Erdölreserven deutliche Kosten- und damit auch Wettbewerbsvorteile. Bei höheren Stufen in der Wertschöpfungskette wie Pflanzenschutzmitteln oder Pharmaka ist der Anteil der Rohstoffkosten hingegen deutlich geringer.

Drittes Standbein der Rohstoffversorgung für die Chemie in Deutschland sind die nachwachsenden Rohstoffe, die schon seit geraumer Zeit über einen Marktanteil von ca. zehn Prozent verfügen. Zum Einsatz kommt eine Fülle von nachwachsenden Rohstoffen, wobei mengenmäßig Fette, Öle, Stärke, Zucker und Cellulose die größte Rolle spielen.

Wegen des Klima- und Ressourcenschutzes werden in Deutschland verschiedene Möglichkeiten zur CO<sub>2</sub>-Emissionsminderung diskutiert. Hoffnungen ruhen auf der Biomasse, die nicht als Futtermittel, als Lebensmittel oder für die Lebensmittelherstellung genutzt wird. Eine Option stellt die kombinierte energetische und stoffliche Nutzung von Biomasse in Bioraffinerien dar, die Grundstoffe für die chemische Industrie produzieren und gleichzeitig Energieträger zur Verfügung stellen können, nach Prinzipien, wie sie in der Petrochemie (auf Erdölbasis also) lange etabliert sind. Am Beispiel von Lignocellulose (Holz, Stroh, etc.) wird in Kapitel 4.3 gezeigt, wie stoffliche und energetische Nutzung verknüpft werden können.

Darauf geht auch der „Statusbericht zu möglichen Potenzialen von Bioraffinerien für die Forschung und für die Bereitstellung von Rohstoffen für die chemische Industrie“ (Positionspapier von VCI und DIB, November 2009) ein.

Ein Rohstoffwandel in Richtung nachwachsende Rohstoffe bietet Chancen, heimische Pflanzen verstärkt einzusetzen und somit einen Beitrag zur Versorgungssicherheit zu leisten. Die begrenzte Verfügbarkeit von Anbauflächen, auf denen überschüssige, nicht für Nahrungszwecke verwendete Biomasse wächst, setzt diesen Möglichkeiten jedoch Grenzen. Zudem sind beim Wechsel von Öl und Gas hin zu Biomasse neue, effiziente Technologien zur Nutzung erforderlich. Hier besteht noch grundlegender Forschungsbedarf.

Natürlich muss sich auch die stoffliche Nutzung von Biomasse an Nachhaltigkeitskriterien orientieren, zu denen ökologische, ökonomische und soziale Aspekte gehören. Technische Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit bleiben Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz nachwachsender Rohstoffe. Die generelle weltweite Verfügbarkeit nachwachsender Rohstoffe zu wettbewerbsfähigen Preisen muss sichergestellt sein. Darauf hat bereits das Positionspapier „Einsatz nachwachsender Rohstoffe in der chemischen Industrie“ (DECHEMA, GDCh, VCI, DGMK, Frankfurt 2008) aufmerksam gemacht.

Weniger im Fokus der öffentlichen Wahrnehmung stehen metallische bzw. mineralische Rohstoffe. Bei den metallischen Rohstoffen muss die gesamte Nachfrage in Deutschland durch Importe gedeckt werden. Analog zu den fossilen Rohstoffen hängt die Sicherheit der Rohstoffversorgung von einer Vielzahl von Parametern wie geologische Verfügbarkeit, politische Stabilität oder Monopolstellung der Förderländer ab.

Am Beispiel der Edelmetalle, die eine Reichweite von 150 bis 200 Jahren aufweisen, kann aufgezeigt werden, dass Engpässe aus politischen und sozioökonomischen Gründen auftreten. Eine hohe Recyclingquote kann zur langfristigen Verfügbarkeit wesentlich beitragen.

Auch Lithium wird in diesem Positionspapier behandelt, weil es derzeit vor allem für die Herstellung von Lithionen-Batterien eine große Bedeutung erlangt hat. Sie scheinen derzeit die aussichtsreichsten Kandidaten zu sein, um Autoantriebe auf Elektrizität umzustellen. Sie können aber auch in anderen Bereichen einen wichtigen Beitrag zur Energiespeicherung liefern.

Da der zielgerichtete Einsatz von Düngemitteln unverzichtbar ist, weil er den Ertrag und die Qualität der Agrarproduktion wesentlich zu steigern vermag, wurden für dieses Positionspapier Phosphate und Kalisalze (Phosphor, Kalium und Stickstoff sind die Hauptpflanzennährstoffe) ausgewählt, um deren langfristige Verfügbarkeit aufzuzeigen.

Im vorliegenden Positionspapier werden auch Wasserstoff und Kohlendioxid als potenzielle Rohstoffe für die Chemie betrachtet. Kohlendioxid steht als Kohlenstoffrohstoffquelle nahezu unbegrenzt zur Verfügung. Da es sich jedoch um eine sehr stabile Verbindung handelt, muss zu deren Nutzung als Rohstoff in erheblichen Mengen Energie aufgewendet werden, und das macht nur Sinn, wenn diese Energie aus regenerativen Quellen stammt, auf Solarenergie basiert oder nuklear erzeugt wird. Die stoffliche Nutzung von Kohlendioxid beschränkt sich daher bislang auf nur wenige Chemikalien wie Harnstoff, Methanol oder Carbonate. Stünde preiswerter Wasserstoff zur Verfügung, könnte die Hydrierung zu Methanol wirtschaftlich werden und Methanol als Ausgangsverbindung für eine Vielzahl von Folgeprodukten genutzt werden. Damit wäre eine Brücke zur heutigen Petrochemie geschlagen. Allerdings liegt das Mengenpotenzial der stofflichen Nutzung selbst bei großvolumigen Anwendungen bei wenigen Prozent der anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Emissionen, so dass das  $\text{CO}_2$ - (Klimagas-) Problem so nicht gelöst werden kann. Die Nutzungsmöglichkeiten von  $\text{CO}_2$  durch die chemische Industrie werden in den Papieren „Verwertung und Speicherung von  $\text{CO}_2$ “ von DECHEMA und VCI sowie im „Diskussionspapier Verwertung und Speicherung von  $\text{CO}_2$ “ der DECHEMA vorgestellt ([www.dechema.de/Publikationen\\_und\\_Datenbanken-p-123212/Studien\\_und\\_Positionspapiere.html](http://www.dechema.de/Publikationen_und_Datenbanken-p-123212/Studien_und_Positionspapiere.html)).

Auch Wasserstoff wird in vielen chemischen Prozessen benötigt, beispielsweise für die zahlreichen industriell durchgeführten Hydrierungen. Wie preiswerter Wasserstoff zukünftig erzeugt werden könnte, wird in Kapitel 6 behandelt.

Vor dem Hintergrund der stofflichen und energetischen Konkurrenz der fossilen Rohstoffe Erdgas, Erdöl und Kohle sowie der regenerativen Rohstoffe ist zu erwarten, dass es auch in der Chemie zu einer Rohstoffdiversi-

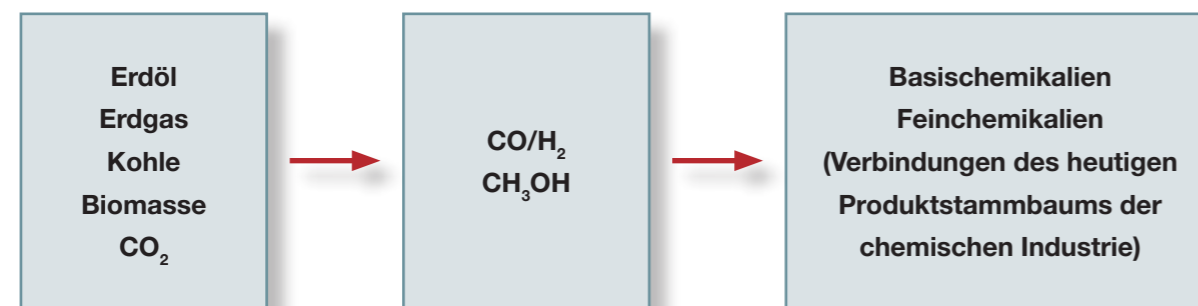


Abb. 1: Eine Option für den Rohstoffmix in der chemischen Industrie

fikation kommt. Ein solcher „Rohstoffmix“ ist in der Abb. 1 beispielhaft skizziert. Synthesegas (Mischung aus  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ ) sowie Methanol wären Beispiele für universelle Bausteine, aus denen alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen hergestellt werden können.

Die erforderlichen Techniken, um alternative Stoffströme im industriellen Maßstab zu erschließen, sind im Prinzip vorhanden. Jedoch müssen die wissenschaftlichen und technologischen Grundlagen weiterentwickelt werden, was sich in einer entsprechend gestalteten Forschungsförderung widerspiegeln sollte.

Dieses Positionspapier will die Entscheidungsträger in Politik und Wirtschaft und die Fachöffentlichkeit für den Wandel der Rohstoffbasis in der chemischen Industrie sensibilisieren und Forschungsfelder sowie Forschungs- und Entwicklungsbedarf zur effektiven Nutzung der Rohstoffe aufzeigen. Insbesondere um langfristige Entwicklungen zu fördern, sollen auch Wissenschaftler an Hochschulen und außeruniversitären Forschungseinrichtungen angesprochen werden; denn sie sind gefordert, die Grundlagen für künftige Entwicklungen zu erarbeiten. Nicht zuletzt muss auch ein Umdenken in der Lehre erfolgen.

## 3. Fossile Rohstoffe

Die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts gilt als die Gründerzeit der chemischen Industrie, weil die Chemiker lernten, den Rohstoff Kohle zu nutzen. Zunächst war es der Steinkohlenteer, aus dem sich eine Vielzahl an neuen bzw. aus der Natur bekannten Farbstoffen gewinnen ließ. Die in Deutschland besonders ausgeprägte Allianz von Wissenschaft und Industrie verhalf der Kohlechemie zu einem schnellen Durchbruch. Man geht davon aus, dass im Jahr 1800, als man die Kohle noch nicht für chemische Zwecke zu nutzen verstand, etwa 500 organische Substanzen bekannt waren. Als die erste Auflage von Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie 1882 erschien, umfasste diese erste Auflistung organischer Substanzen bereits 20 000 Verbindungen, was natürlich auch auf die Naturstoffisolierung aus pflanzlichen und tierischen Organismen zurückzuführen war. 30 Jahre später waren 150.000 organische Verbindungen bekannt. Heute sind über 50 Millionen chemische Verbindungen registriert.

Während, ausgehend von den USA, das enorme Potenzial des Erdöls für die Chemie erkannt wurde, führten Autarkie-Bestrebungen in Deutschland zu einer sehr hoch entwickelten Kohlechemie, doch mit Zerstörung und Demontage der Anlagen nach dem Zweiten Weltkrieg konnte auch hier ein Neuanfang mit dem Rohstoff Erdöl beginnen. Die aus Erdöl und Erdgas gewonnenen C2- bis C4-Olefine sowie die Aromaten Benzol und Xylol bildeten die Basis für Massenprodukte wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol.

### 3.1 HÖHERE KOHLENWASSERSTOFFE: ERDÖL

#### Ausgangssituation und Stand der Technik

Unter dem Begriff „höhere Kohlenwasserstoffe“ werden in dieser Studie konventionelles Erdöl und die nicht-konventionellen fossilen Rohstoffe Schweröl, Ölsand und Ölschiefer zusammengefasst. Erdöl ist derzeit der mit Abstand wichtigste Rohstoff für die Erzeugung organischer Chemieprodukte – gleichzeitig ist es aber auch der Rohstoff für die Herstellung von Benzin, Diesel- und Flugturbinenkraftstoff sowie für Heizöle zur Gebäudeheizung und Befuerung von Kraftwerken. Schätzwerte für die heutige weltweite Verwendung des Erdöls sind zehn Prozent für die stoffliche Nutzung in der chemischen Industrie, 50 Prozent als Rohstoff für Kraftstoffe, 20 Prozent als Rohstoff für Heizöle und 20 Prozent für verschiedene andere Zwecke. Schweröle, Ölsande und Ölschiefer werden derzeit nur in geringem Maße genutzt (vorwiegend kanadische Ölsande), sie gelten jedoch als Ersatzrohstoffe für konventionelles Erdöl, wenn sich dieses in kommenden Dekaden verknappt.

Der globale Verbrauch an Erdöl beläuft sich heute auf 3,95 Gigatonnen pro Jahr, was einem Heizwert von 165 Exajoule pro Jahr oder 36 Prozent des Primärenergieverbrauchs auf der Erde entspricht. Auf Deutschland entfallen davon rund 2,6 Prozent, mangels inländischer Erdölreserven beträgt die Importquote etwa 97 Prozent. Die weltweiten Reserven, das sind die sicher nachgewiesenen und mit den heute verfügbaren Fördertechnologien wirtschaftlich gewinnbaren Vorräte an konventionellem Erdöl, werden derzeit mit 164 Gigatonnen (entsprechend 6 850 Exajoule) veranschlagt. Durch Division der Reserven durch den globalen Verbrauch ergibt sich eine rein rechnerische („statische“) Reichweite des Erdöls von 41,5 Jahren. Bezieht man die Reserven an den nichtkonventionellen Rohstoffen Schweröle, Ölsande und Ölschiefer von zusammen 66 Gigatonnen (entsprechend 2 760 Exajoule; Quelle: „Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2007, Stand 31.12.2007“, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2008) mit ein, so erhöhen sich die Reserven auf 230 Gigatonnen (entsprechend 9 610 Exajoule) und – unter der Annahme eines in der nahen Zukunft konstanten Verbrauchs an höheren Kohlenwasserstoffen von 3,95 Gigatonnen pro Jahr – die statische Reichweite auf etwa 60 Jahre.

Es ist offenkundig, dass solche Reichweite-Berechnungen für den Rohstoff Erdöl auf stark vereinfachenden Annahmen basieren und mit erheblichen Ungewissheiten behaftet sind. Pessimistische Szenarios sagen bereits für die Zeit ab ca. 2020 das Maximum der globalen Erdölförderung („Peak Oil“) und damit verbunden eine Verknappung und starke Verteuerung des Rohstoffs voraus. Die Mehrzahl der bedeutendsten Erdölförder-Staaten befindet sich in politisch instabilen Regionen der Erde, so dass ihre Förder- und Verteilungspolitik Unsicherheiten aufweist. Andererseits könnte das Auffinden neuer großer Erdöllagerstätten, z. B. in großen Tiefen der Ozeane oder in der Arktis, zu einer deutlich längeren Verfügbarkeit des Rohstoffs Erdöl für die chemische Industrie führen. Hierzu muss jedoch aus heutiger Sicht einschränkend angemerkt werden, dass sich die Förderung von Erdöl in solchen Gebieten als technisch äußerst schwierig erweisen dürfte. Eine andere Entwicklung, die merklich zur Streckung des Rohstoffs Erdöl für Chemieprodukte beitragen könnte, ist in der Einführung von Benzin und Diesel sparenden oder von diesen unabhängigen Antriebsformen für Automobile oder von Heizöl sparenden Baumaßnahmen zu sehen.

Chemisch betrachtet ist Erdöl ein hochkomplexes Gemisch von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen, in denen Heteroelemente wie vor allem Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff sowie die Metalle Vanadium und Nickel vorkommen. Der Siedebereich von Erdölen erstreckt sich von Umgebungstemperatur bis weit über 500 °C. In Raffinerien wird Erdöl zunächst durch Rektifikation in Fraktionen mit unterschiedlichen Siedetemperaturen zerlegt. Diese einzelnen Fraktionen werden anschließend mittels – meist katalytischer – Veredelungsverfahren in normgerechte Kraftstoffe und Heizöle umgewandelt. Die wichtigsten Schnittstellen zur Chemie, in denen Erdölfraktionen in Basisprodukte der organischen Chemie umgewandelt werden, sind das Steamcracken von Leichtbenzin (C5- und C6-Kohlenwasserstoffe, Siedebereich ca. 30 bis 80 °C) und das Reformieren von Schwerbenzin (C7- bis ca. C9-Kohlenwasserstoffe, Siedebereich ca. 80 bis 180 °C). Bei dem erstgenannten petrochemischen Verfahren werden die Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Wasserdampf bei hoher Temperatur (ca. 850 °C) ohne Katalysator gecrackt. Zielprodukte sind die leichten Olefine Ethylen und Propylen. Als Nebenprodukte entstehen Wasserstoff, Methan, ein Gemisch von C4-Kohlenwasserstoffen und das so genannte Pyrolysebenzin. Dieses ist reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Xylole („BTX-Aromaten“), die in reiner Form aus Pyrolysebenzin gewonnen werden können. Die zweite Aromatenquelle stellt das Reformieren von Schwerbenzin dar. Hierbei werden an platinhaltigen Katalysatoren ebenfalls BTX-Aromaten hergestellt; als sehr erwünschtes Nebenprodukt bildet sich ohne großen Zwangsanfall von Kohlendioxid Wasserstoff in erheblichen Mengen. Dieser wird in den Raffinerien zur Entfernung der Heteroatome Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff mittels des katalytischen Hydrotreating-Verfahrens benötigt. Die beim Steamcracken und Reformieren gewonnenen Olefine und Aromaten bilden die erdölstämmigen Basisverbindungen von Wertschöpfungsketten, entlang derer ein großer Teil der organischen Chemieprodukte produziert wird.

#### Defizite und Entwicklungsziel

Zwar ist der Anteil am global geförderten Erdöl, den die chemische Industrie als Rohstoff für die Produktion von organischen Chemieprodukten nutzt, vergleichsweise niedrig; dennoch ist das Erdöl der bei weitem dominierende Rohstoff für die Erzeugung organischer Chemieprodukte, neben nachwachsenden Rohstoffen, Erdgas und Kohle. Die oben skizzierten Wertschöpfungsketten werden damit verwundbar, wenn eine nachhaltige Verknappung und/oder Verteuerung des Rohstoffs Erdöl eintritt.

Folgerichtige Entwicklungsziele bestehen darin, die Basisverbindungen der heutigen Wertschöpfungsketten, nämlich niedrige Olefine und Aromaten, aus anderen fossilen Rohstoffen mit längerer Reichweite zu erzeugen. In Betracht kommen insbesondere Methan aus Erdgasen, Ethan, Propan und Butan aus nassen Erdgasen, Kohlen sowie Schweröle und Rohöle aus Ölsanden und Ölschiefern. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, organische Chemieprodukte direkt aus den relativ reaktionsträgen leichten Alkanen Methan bis Butan zu erzeugen. Schließlich ist als langfristiges Entwicklungsziel die CO<sub>2</sub>-freie Erzeugung von Wasserstoff durch photokatalytische Spaltung von Wasser unter Nutzung von Sonnenlicht zu nennen. Aus dem so erzeugten Wasserstoff wäre mit geeigneten Kohlenstoffquellen eine neuartige industrielle organische Chemie zu gestalten.

### Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen

Schweröle und Ölsande sind qualitativ ähnlich wie konventionelle Erdöle zusammengesetzt. Sie enthalten aber deutlich geringere Anteile an niedrig siedenden Fraktionen und höhere Anteile an den Heteroelementen Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff, Vanadium und Nickel. Eine verstärkte Nutzung solcher schweren Öle für die Erzeugung von Chemierohstoffen erfordert also eine Intensivierung von Crackverfahren und von Verfahren zur hydrierenden Entfernung von Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff und Metallen (Hydrotreating). Zum einen erfordern diese Verfahren sehr große Mengen an Wasserstoff, für dessen kostengünstige Erzeugung ohne Zwangsanfall entsprechender Mengen des Treibhausgases Kohlendioxid Sorge zu tragen ist; zum anderen arbeiten die heute verfügbaren Katalysatoren für das Hydrotreating schwerer Öle nicht befriedigend: Ihre Aktivität (Senkung der Reaktorvolumina), ihre Stabilität (Senkung der hohen Betriebsdrücke) und ihre Kapazität für die Aufnahme von Metallen (Erhöhung der Laufzeit) sind deutlich zu steigern, und die Kosten für ihre Herstellung sind zu senken. Niedrige Alkane aus Erdgas lassen sich durch Dampfpreformieren oder partielle Oxidation in Synthesegas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) umwandeln, das als Rohstoff für bestimmte Chemieprodukte dienen kann. Die Umwandlung von Synthesegas in Olefine und Aromaten, die Basisverbindungen der heutigen Wertschöpfungsketten, gelingt aber bislang noch nicht zufriedenstellend. Eine besondere Herausforderung stellt die direkte Umwandlung niederer Alkane in organische Chemieprodukte dar. Sie gelingt bisher nur in wenigen Sonderfällen. Die Ursachen liegen in der thermodynamischen Stabilität niedriger Alkane, vor allem von Methan, und in ihrer Reaktionsträgheit.

### Lösungsansätze

Eine Schlüsseltechnologie für die Lösung der Probleme, die mit dem Wandel der Rohstoffbasis verbunden sind, stellt die Katalyse dar. Zur Nutzbarmachung von schweren Ölen als Rohstoffen für die Erzeugung organischer Chemieprodukte sind verbesserte Katalysatoren für die Entfernung der Heteroelemente Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff, Vanadium und Nickel sowie für Crackverfahren zur Umwandlung der Schweröle in leichtere Kohlenwasserstoffe erforderlich. Ein gänzlich anderer Lösungsansatz, dem besondere Bedeutung bei der Ausbeutung von Schweröllagerstätten zukommt, ist die Steigerung ihres Entölungsgrades durch Anwendung von Chemikalien bei der Ölgewinnung. Die Weiterentwicklung dieser so genannten tertiären Fördertechniken kann einen wesentlichen Beitrag zur Streckung der Erdölvorräte leisten. Generell wird versucht, aus den bekannten Erdöllagerstätten, die im Allgemeinen nur zu 30 bis 40 Prozent ausgebeutet wurden, mit neuen Techniken einen Teil der Restölbestände zu fördern.

Die tertiäre Erdölförderung, auch als „Enhanced Oil Recovery“ bezeichnet, besteht hauptsächlich aus drei Methoden, die helfen, die Ausbeutung von Ölvorkommen zu verbessern. Durch thermische Fördermethoden, Einpressen von Gas (z.B.  $\text{CO}_2$ ) oder die Injektion von Chemikalien kann der Druck im Ölreservoir, die Gleitfähigkeit des Öls und damit die Förderrate erhöht werden. Als Chemikalien werden zum einen Tenside eingesetzt, die die Beweglichkeit der Öltröpfchen durch Minderung der Kapillarkräfte verbessern. Zum anderen werden wasserlösliche Hochpolymere genutzt, um durch Erhöhung der Viskosität des Flutwassers das Herauspressen des Öls aus den Gesteinsporen zu erleichtern.

Für die verbesserte Ausnutzung von Ölsanden sind Grundlagenuntersuchungen zum Agglomerations- und Segregationsverhalten von Partikeln in einer organischen, hochviskosen Umgebung nötig. Außerdem müssen Methoden zur energieeffizienten und umweltschonenden Abtrennung des Öls vom Sand entwickelt werden. Für eine verbesserte Nutzung von Ölschiefer gilt es, diesen selektiv zu zerkleinern, um ihn zu Brennstoffen aufarbeiten zu können. Generell müssen also wirtschaftliche Aufbereitungsprozesse gefunden werden.

Für die Nutzung niedriger Alkane aus Erdgas sind verschiedene Lösungsansätze auszumachen, die im Kapitel 3.2 erläutert werden.

### Forschungsbedarf

Die Sicherung der Rohstoffbasis für die Erzeugung organischer Chemieprodukte ist in starkem Maße mit der Auffindung und Entwicklung verbesserter Katalysatoren verbunden. Beispiele für Entwicklungslinien mit hohem Forschungsbedarf wurden aufgezeigt. Weiterer Forschungsbedarf ergibt sich aus der notwendigen Verbesserung der Ausbeute bislang genutzter Erdöllagerstätten, der Steigerung des Entölungsgrads von Schweröllagerstätten und der notwendigen Nutzung von Ölsanden und Ölschiefer (s. auch Lösungsansätze).

Der Fortschritt auf dem Gebiet der Herstellung von Rohstoffen für die industrielle organische Chemie wird sich insgesamt als Ergebnis internationaler Anstrengungen vollziehen, Deutschland kann dabei aber wegen des hohen Rangs seiner Katalysatorforschung eine führende Rolle spielen. Voraussetzungen dafür sind eine weitere Intensivierung der Forschungsanstrengungen, eine Bündelung der vorhandenen Kräfte und ein enges Zusammenwirken von Forschungseinrichtungen und chemischer Industrie. Ein wichtiges Ziel bleibt die Effizienzsteigerung bei der Aufarbeitung von Rohöl, also in Raffinerien, beispielsweise durch verbesserte Wärmeintegration.

## 3.2 ERDGAS UND ERDGASKONDENSATE

### Ausgangssituation und Stand der Technik

Erdgase enthalten überwiegend den Kohlenwasserstoff Methan. Sie kommen als reine Gaslagerstätten oder auch zusammen mit Erdöl vor. Besonders im letzteren Fall besteht das geförderte Erdgas außer aus Methan auch aus höheren Kohlenwasserstoffen, wie vor allem Ethan, Propan und Butan. Diese können in geringen Konzentrationen im Erdgas verbleiben, wodurch sich dessen Heizwert erhöht, oder vom Methan abgetrennt werden, wonach sie als „Erdgaskondensate“ bezeichnet werden.

Deutschland nimmt derzeit Rang fünf unter den Ländern mit dem höchsten Erdgasverbrauch ein, 2007 lag dieser bei  $96 \cdot 10^9$  Kubikmeter pro Jahr (bezogen auf  $0^\circ\text{C}$  und 1,013 bar), was etwa 3,2 Prozent des weltweiten Verbrauchs entspricht. Anders als beim Erdöl verfügt Deutschland über nennenswerte eigene Vorräte an Erdgas, knapp 19 Prozent des Verbrauchs werden derzeit aus inländischen Feldern gefördert, die restlichen rund 80 Prozent müssen importiert werden. Der größte Teil davon wird aus Russland und Norwegen bezogen. Eine zusätzliche Versorgung mit Erdgas wäre aus den nordafrikanischen Mittelmeeranrainern sowie vielleicht auch aus den erdgasreichen Gebieten im Nahen Osten möglich. Erdgas wird in Deutschland vorwiegend zur Gebäudeheizung und Befeuerung von Kraftwerken verbraucht, zum kleineren Teil als Kraftstoff für Fahrzeuge sowie als Chemierohstoff. Die chemische Industrie verbraucht knapp elf Prozent des Erdgasaufkommens in Deutschland (acht Prozent energetische Nutzung, drei Prozent stoffliche Nutzung). Aus Erdgas gewonnenes Ethan kann als Chemierohstoff für die Erzeugung von Ethylen durch Steamcracken verwendet werden (s. Kapitel 3.1), mangels ethanreicher Erdgase spielt diese Verwendung jedoch in Europa nur eine untergeordnete Rolle. Propan und Butan sind die Bestandteile von Flüssiggas. Es dient vorwiegend zu Heizzwecken an abgelegenen Orten, daneben auch als Chemierohstoff zur Olefinerzeugung in Steamcrackern oder zur Erzeugung von Synthesegas oder Wasserstoff durch Dampfpreformieren (s. unten).

Erdgas gilt als umweltfreundlicher Brennstoff, da es reich an Wasserstoff ist (reines Methan weist ein Atomverhältnis von  $n\text{H}/n\text{C} = 4$  auf gegenüber  $n\text{H}/n\text{C} \approx 2$  für Erdöl und  $n\text{H}/n\text{C} \leq 1$  für Kohlen) und somit der bei Feuerungen auftretende  $\text{CO}_2$ -Ausstoß bezogen auf die erzeugte Wärmemenge entsprechend gering ausfällt. Über Land sowie über moderate Entfernungen auch durch Gewässer lässt sich Erdgas sicher und mit vertretbaren Kosten durch Pipelines transportieren. Für den interkontinentalen Transport über Ozeane hinweg muss Erdgas dagegen zunächst verflüssigt (liquefied natural gas, LNG), in Spezialtankern verschifft und nach der Anlandung wieder verdampft werden. Insgesamt zehrt diese Transportart erhebliche Anteile der im Erdgas enthaltenen Energie auf, und sie erfordert anspruchsvolle sicherheitstechnische Maßnahmen.

Weltweit beläuft sich der Verbrauch an Erdgas derzeit (2007) auf  $3 \cdot 10^{12}$  Kubikmeter pro Jahr, was einem Heizwert von 115 Exajoule pro Jahr oder 26 Prozent des Primärenergieverbrauchs auf der Erde entspricht. Die sicher nachgewiesenen und mit den derzeit verfügbaren Technologien wirtschaftlich gewinnbaren Reserven belaufen sich auf  $183 \cdot 10^{12}$  Kubikmeter (entsprechend 6 954 Exajoule) und liegen damit geringfügig über denen für konventionelles Erdöl (s. Kapitel 3.1). Da der Erdgasverbrauch um etwa 30 Prozent unter dem für Erdöl liegt, errechnet sich eine entsprechend höhere statische Reichweite für Erdgas von 60,5 Jahren. Mit den sicher vorhandenen Erdgasreserven lässt sich also der Bedarf selbst bei einer moderaten Erhöhung der Nachfrage bis in die zweite Hälfte dieses Jahrhunderts hinein decken.

In einer Diskussion über die Reichweite von Erdgas müssen auch die Ressourcen angesprochen werden. Hierbei handelt es sich – im Gegensatz zu den Reserven – nicht um gesicherte, sondern um aus heutiger Sicht wahrscheinliche oder vermutete, technologisch und/oder wirtschaftlich derzeit noch nicht gewinnbare Vorräte. Große Hoffnungen werden in die Ressourcen an nichtkonventionellen Erdgasen gesetzt, das sind Erdgase in dichten Speichern, Kohle-Flözgasen, Erdgase in porösen Salzwasser führenden Gesteinsschichten (Aquifere) sowie Methanhydrate in den Meeren. Die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, schätzt diese Ressourcen zusammen auf  $1\,533 \cdot 10^{12}$  Kubikmeter (entsprechend 58 250 Exajoule), jedoch findet man in der Literatur auch Spekulationen, wonach sich allein die Vorräte an Gashydraten in einem deutlich höheren Bereich bewegen könnten.

Zur Nutzung als Chemierohstoff wird Erdgas heute im Allgemeinen zunächst in Synthesegas, ein Gemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff, umgewandelt. Dies geschieht entweder durch Dampfreformieren mit Wasserdampf bei 850 bis 900 °C an Nickelkatalysatoren oder durch partielle Oxidation mit Sauerstoff bei Temperaturen bis ca. 1200 °C. Das erzeugte Synthesegas wird anschließend abgekühlt und zu dem gewünschten Produkt weiterverarbeitet. Beispiele für etablierte Verfahren dieser Art sind die Methanolsynthese, die Fischer-Tropsch-Synthese, die zu einem Gemisch höherer n-Alkane führt, sowie die Hydroformylierung (oder synonym Oxo-synthese), bei der Synthesegas mit einem Olefin wie Propylen zu höheren Aldehyden und Alkoholen umgesetzt wird. Synthesegas ist ferner eine wichtige Quelle für die Basischemikalie Wasserstoff, der z.B. für die Ammoniaksynthese und vielerlei Hydrierungen benötigt wird. Zur Gewinnung von Wasserstoff setzt man Synthesegas in der so genannten „CO-Konvertierung“ katalytisch mit Wasserdampf um, wobei CO zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> reagiert. Das Kohlendioxid wird abgetrennt.

In vereinzelt großtechnischen Anlagen, z.B. in Südafrika, Malaysia und Qatar, wird aus dem Rohstoff Erdgas in drei Prozessstufen hochwertiger Diesel- und Flugturbinen-Kraftstoff hergestellt (Gas-to-Liquids, GTL). Zunächst wird aus Erdgas Synthesegas erzeugt, dieses wird durch Fischer-Tropsch-Synthese zu langkettigen wachsartigen n-Alkanen weiterverarbeitet, aus denen schließlich durch mildes Hydrocracken die flüssigen Kraftstoffe gewonnen werden. Alternativ können heute aus Erdgas (oder Kohle) ebenfalls in drei Prozessstufen niedrige Olefine als Chemierohstoffe produziert werden. Die erste Stufe besteht wiederum in der Erzeugung von Synthesegas, das in der zweiten Stufe zu Methanol umgewandelt wird. Dieses wird in der dritten Stufe nach einem neuen Verfahren an dem Zeolith-Katalysator-H-ZSM-5 in Propylen umgewandelt (Methanol-to-Propylene, MTP). Alternativ lässt sich Methanol an einem Zeolith-Katalysator-H-SAPO-34 in ein Gemisch von Ethylen und Propylen umwandeln (Methanol-to-Olefins, MTO). Durch direkte Umwandlung von Methan gewinnt die chemische Industrie nach einem autothermen Verfahren Acetylen, durch Ammonoxidation Blausäure und durch Chlorierung Chlormethane.

#### Defizite und Entwicklungsziel

Als Chemierohstoff spielt Erdgas im Vergleich zu Erdöl heute eine untergeordnete Rolle, z.B. werden in Deutschland ca. acht Prozent der organischen Chemieprodukte aus Erdgas erzeugt. Perspektivisch könnte Erdgas aber als Ersatzrohstoff für Erdöl an Bedeutung gewinnen, wenn sich dieses in den kommenden Dekaden deutlich

verknappt. Günstig zu bewerten sind bei dem Chemierohstoff Erdgas außer der vergleichsweise hohen Reichweite und guten Versorgungssicherheit der hohe Wasserstoffgehalt. Ein großer Nachteil von Erdgas besteht darin, dass sein Hauptbestandteil Methan bis heute nur in eine eng begrenzte Palette von Chemieprodukten durch effiziente Verfahren umgewandelt werden kann – im Wesentlichen sind dies Wasserstoff und Folgeprodukte von Synthesegas. Insbesondere für die beiden großen Gruppen von Basischemikalien der organischen Chemie, das sind Olefine und Aromaten, sind derzeit keine direkten Produktionsverfahren ausgehend von Methan verfügbar. Die Entwicklung solcher neuen Verfahren ist ein besonders lohnendes Ziel der modernen Chemie, Katalyse und Verfahrenstechnik.

Gleichermaßen attraktiv ist die Entwicklung neuer Verfahren zur direkten Umwandlung von Ethan, Propan und Butan aus Erdgaskondensaten in chemische Wertprodukte, ohne dabei den chemischen Umweg über Olefine zu beschreiten.

Ein erhebliches Defizit, das zuverlässige Planungen der zukünftigen Rohstoffsituation beeinträchtigt, liegt in der großen Ungewissheit bezüglich der Vorräte an und der Gewinnbarkeit von nichtkonventionellen Erdgasen. Dies gilt vor allem für die Gashydrate – für keinen anderen fossilen Rohstoff liegen die Schätzwerte für die Vorräte so weit auseinander. Ferner existieren noch keine überzeugenden Technologien für die Förderung der Gashydrate und den Transport des aus ihnen gewinnbaren Erdgases in die Verbraucherländer. Eine zuverlässigere Erfassung der Vorräte an Erdgas in Form von Gashydraten und anderen nichtkonventionellen Ressourcen sowie die Entwicklung von wirtschaftlichen und umweltverträglichen Verfahren zur Gewinnung von Erdgas aus solchen Quellen stellen längerfristige Ziele von hohem Rang dar.

#### Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen

Die verstärkte Nutzung von Erdgas als Chemierohstoff stellt eine der großen Herausforderungen für die moderne Chemie, Katalyse und Verfahrenstechnik dar. Aus heutiger Sicht sind dabei im Wesentlichen drei Entwicklungslinien zu unterscheiden:

1. Neue oder verbesserte Routen über Synthesegas. Die Erzeugung von Synthesegas aus Erdgas durch Dampfreformieren und partielle Oxidation hat sich in zahlreichen Anlagen weltweit bewährt. Die Verfahren sind jedoch wegen der hohen Reaktionstemperaturen energie- und kostenintensiv. Eine Senkung der spezifischen Synthesegaskosten durch weitere verfahrenstechnische Optimierungen und/oder Maßstabsvergrößerung könnte die Wirtschaftlichkeit deutlich verbessern. Die Prozessrouten vom Rohstoff Erdgas zu den Basisverbindungen der organisch-chemischen Wertschöpfungsketten sind noch zu lang (Olefine über MTP oder MTO in drei Prozessstufen) und damit kostenintensiv oder existieren noch nicht, z.B. für Aromaten. Für neue Verfahren, die eine Verminderung der Prozessstufen ermöglichen, besteht ein hoher Bedarf. Ein Beispiel wäre eine modifizierte Fischer-Tropsch-Synthese, mittels derer Synthesegas in einer Prozessstufe in Olefine und/oder Aromaten überführt werden kann.
2. Direkte Umwandlung von Methan in Basisverbindungen für Wertschöpfungsketten. Methan ist thermodynamisch ungewöhnlich stabil und kinetisch reaktionsträge, seine direkte Umsetzung zu Basisverbindungen organisch-chemischer Wertschöpfungsketten unter Vermeidung der Stufe von Synthesegas stellt daher eine besondere Herausforderung dar. Zielprodukte solcher Umsetzungen wären z.B. Olefine, Aromaten oder Methanol.
3. Direkte Umsetzung von Ethan, Propan oder Butan zu Wertprodukten. Die direkte Umwandlung der in Erdgaskondensaten vorkommenden Kohlenwasserstoffe zu organischen Wertprodukten unter Vermeidung der Umwege über Olefine oder Synthesegas gelingt bisher nur in vereinzelt Fällen, z.B. bei der Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid. Neue Syntheserouten durch direkte Umwandlung leichter Alkane könnten zu einer erheblichen Effizienzsteigerung bei der Nutzung des Rohstoffs Erdgaskondensate beitragen.

### Lösungsansätze

Eine Schlüsselrolle bei der Lösung der skizzierten Probleme kommt der Katalyse zu. Bereits bekannte Katalysatoren für die beschriebenen Umwandlungen der in Erdgasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe in Wertstoffe sind weiterzuentwickeln, und ganz neue Katalysatorformulierungen sind bei Reaktionen von Erdgaskomponenten zu erproben.

Erste Ansätze für Katalysatoren, an denen sich die Fischer-Tropsch-Synthese bei geeigneten Reaktionsbedingungen in Richtung ungesättigter Kohlenwasserstoffe lenken lässt, sind in der Fachliteratur bereits wahrzunehmen. Die Ausbeute an niederen Olefinen oder an Aromaten muss jedoch noch gesteigert werden.

Reaktionen zur direkten Umwandlung von Methan oder auch Ethan, Propan und Butan können in zwei Kategorien eingeteilt werden, nämlich Oxidationen, vorzugsweise mit den kostengünstigsten Oxidationsmitteln Luft oder Sauerstoff, sowie Dehydrierungen. Beispiele sind die direkte Oxidation von Methan mit Luft zu Methanol etwa an Eisenmolybdat-Katalysatoren bzw. die direkte Aromatisierung von Methan zu Benzol, die an molybdänhaltigen H-ZSM-5-Zeolithen abläuft. Die Oxidationsreaktionen sind exotherm und nicht durch die Lage des Gleichgewichts limitiert. Problematisch und die Ausbeute mindernd ist hier oftmals die zu hohe Neigung des Zielprodukts, im Beispiel also Methanol, ungewünschte konsekutive Oxidationsreaktionen bis hin zu den wertlosen Produkten Kohlenmonoxid und Kohlendioxid („Totaloxidation“) einzugehen. Für diese Fälle sind grundlegend verbesserte Katalysatoren zu entwickeln, von deren Oberfläche die Zielprodukte unmittelbar nach ihrer Bildung und bevor die Totaloxidation einsetzen kann, freigesetzt werden. Ganz anders liegt die Problematik bei den unter Dehydrierung ablaufenden Reaktionen: Sie verlaufen endotherm, und die Lage des Gleichgewichts limitiert meist die erzielbaren Umsätze. Hier wirkt sich eine Erhöhung der Reaktionstemperatur günstig auf die Lage des Gleichgewichts aus – eine Maßnahme, die allerdings nur dann angewandt werden kann, wenn bei solchen erhöhten Temperaturen keine unerwünschten Nebenreaktionen ablaufen. Falls dies der Fall ist, bleibt die Option, die Lage des Gleichgewichts durch verfahrenstechnische Maßnahmen günstig zu beeinflussen. Im gewählten Beispiel der Aromatisierung von Methan zu Benzol könnte etwa ein Membranreaktor benutzt werden, durch dessen Wand selektiv das Produkt Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch entzogen wird, was die Verschiebung des Gleichgewichts im gewünschten Sinn bewirkt.

### Forschungsbedarf

Die Hemmnisse, die einer verstärkten Nutzung von Erdgas als Rohstoff für die chemische Industrie im Wege stehen, können durch signifikante Fortschritte auf dem Gebiet der Katalyse überwunden werden. Anzustreben sind sowohl eine Verbesserung von bereits bekannten als auch die Formulierung von neuartigen Katalysatoren. Beispiele für Reaktionen, die im Kontext einer stärkeren stofflichen Nutzung von Erdgas besonders attraktiv sind, wurden in diesem Kapitel benannt. Gleichmaßen wurde exemplarisch für die dehydrierenden Umwandlungen von Erdgaskomponenten aufgezeigt, dass ein erheblicher Mehrwert für die zukünftige Nutzung dieses Rohstoffs dadurch erzielt werden kann, dass die einschlägige Katalyseforschung in engem Verbund mit der verfahrenstechnischen Forschung über neue Reaktorkonzepte erfolgt.

### 3.3 KOHLE: VEREDELUNGSVERFAHREN UND FOLGEPRODUKTE

Kohle war von den Anfängen der chemischen Industrie bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts Hauptrohstoffquelle und wurde dann rasch durch preisgünstigere Ausgangsstoffe aus der Petrochemie abgelöst. Weltweit gesehen ist Kohle aber noch immer ein bedeutender Rohstoff für die chemische Industrie. Viele, insbesondere mehrkerne aromatische Grundverbindungen werden praktisch vollständig aus Steinkohlenteer gewonnen.

Im Gegensatz zu den eher unbedeutenden Vorkommen an Erdöl und Erdgas verfügt Deutschland über beträchtliche Stein- und Braunkohlevorkommen, die zur Zeit hauptsächlich für die Energieerzeugung (Verstromung) sowie in der Eisen- und Stahlherstellung verwendet werden. Die Steinkohleförderung ist unter den gegenwärtigen wirtschaftlichen Bedingungen in Deutschland von Subventionen abhängig. Demgegenüber ist die Braunkohleförderung auch international konkurrenzfähig. Mit Blick auf die schrumpfenden Erdölvorräte steht daher in Deutschland neben Erdgas und Biomasse vor allem die Kohle im Fokus. Der Kohlenstoffgehalt der Kohle beträgt etwa 65 Prozent für Braunkohlen und kann bei Steinkohlen bei über 90 Prozent liegen. Komplementär fällt der Wasserstoffgehalt von rund fünf Prozent auf zwei Prozent. Der Rest besteht aus Heteroatomen und mineralischen Bestandteilen. Kohle bringt, wenn sie als Basis für Rohstoffe dient, in immer ausreichendem Maße diejenige Energie mit, die für die erforderlichen Umwandlungsprozesse benötigt wird, jedoch entsteht dabei in beträchtlichen Mengen  $\text{CO}_2$ . Zur Kunst der Verfahrenstechnik gehört es, die für die Umwandlungsprozesse erforderliche Energie und den  $\text{CO}_2$ -Ausstoß möglichst gering zu halten, also hohe Wirkungsgrade zu erzielen, um den Gehalt an Kohlenstoff aus der Kohle möglichst nutzbringend als Rohstoff verwenden zu können.

Für die Gewinnung von Kraftstoffen und Chemikalien auf Basis von Kohle existieren im Wesentlichen die folgenden drei Primärverfahren: Hydrierung, Vergasung und Pyrolyse (Entgasung).

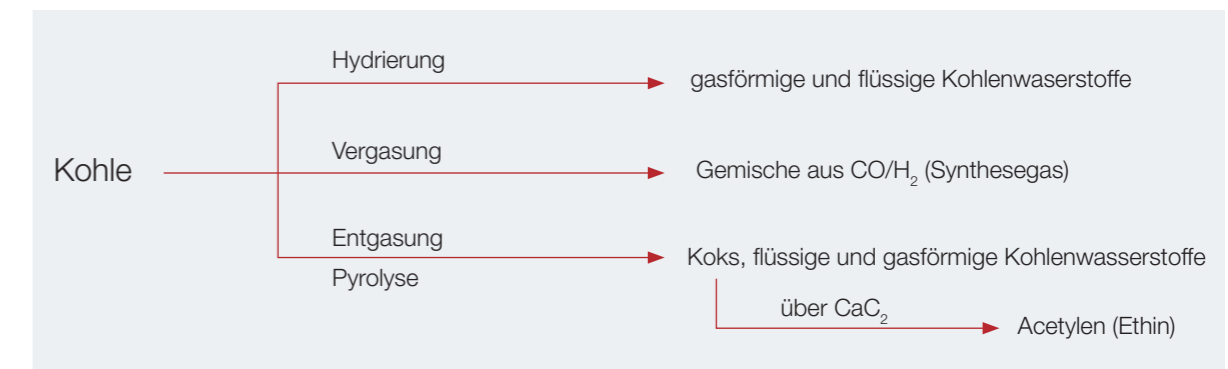


Abb. 2: Primärverfahren zur Gewinnung von Kraftstoffen und Chemikalien aus Kohle

Hinzu kommen die Sekundärprozesse zur Erzeugung von Produkten aus Steinkohlenteer. Für die Auswahl eines geeigneten Primärverfahrens ist nicht nur die Zielsetzung, sondern auch die Herkunft der Kohle, die Feuchte, der Gehalt an Mineralstoffen (Aschegehalt) und unerwünschten Heteroatomen (z.B. S, Cl) wichtig.

Die Produkte (Gas, Teer, Kohleöl) aus der primären Kohlenveredlung, mit Ausnahme des Koks, müssen zur weiteren Verwendung in Sekundärverfahren zu den gewünschten chemischen Grundstoffen aufgearbeitet werden.

Das aus der Pyrolyse oder Vergasung nach Teer- und Staubabtrennung kommende Gas ist ein Gemisch aus  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffen,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  und Verunreinigungen wie  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  oder Halogenen. Zur Verwendung als Rohstoffbasis für Synthesen in der Chemie muss das Gas durch spezielle Wäschen und Konversionen zunächst auf ein reines  $\text{CO}/\text{H}_2$ -haltiges Gas in einem bestimmten Verhältnis gebracht werden. Bekannte Synthesen sind die Fischer-Tropsch-Synthese zu Kraftstoffen, Paraffinen und Schmierölen, die Methanol-Synthese, die zu einer Reihe von Chemie-Rohstoffen führt, die Oxo-Synthese zur Herstellung von Alkoholen, Aldehyden und organischen Säuren sowie die Ammoniak-Synthese. Teilweise werden die Synthesen auch als indirekte Kohleverflüssigung bezeichnet. Reaktionsführung und die Wahl geeigneter Katalysatoren bestimmen dabei die Qualität und Quantität der gewünschten Produkte, wofür erhebliches Know-how erforderlich ist.

Aus dem Rohstoff Kohle lassen sich im Prinzip alle organisch basierten Grundstoffe der Chemie herstellen, wobei jedoch Fragen der Ökonomie und Ökologie zu klären sind.

### 3.3.1 Kohlevergasung und Folgechemie

#### Ausgangssituation und Stand der Technik

Für die Chemie, die kohlebasierte Kraftstoffgewinnung und die Elektrizitätserzeugung werden Synthesegas-Gemische aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid als Bausteine bzw. Energieträger benötigt. Die Herstellung mit Hilfe von Kohlevergasungsverfahren ist technisch erprobt. Weltweit wurden im Jahr 2007 45 kohlebasierte Vergasungsanlagen mit über 200 Vergasern und einer Synthesegasleistung von mehr als 30 Gigawatt (thermisch) betrieben. Bis 2010 soll die Kapazität durch Inbetriebnahme neuer Vergasungsanlagen um fünf Gigawatt angehoben werden.

Zu etwa 50 Prozent wird die Kohlevergasung zur Versorgung von Kraftstoffanlagen (in Südafrika) genutzt; auf die kohlebasierte Chemieproduktion, die hauptsächlich in China betrieben wird, entfallen etwa 32 Prozent. Die restliche Kapazität dient zur Versorgung von Kraftwerken (elf Prozent) und Anlagen zur Gaserzeugung (acht Prozent).

Die Kraftstoffproduktion auf Kohlebasis beträgt knapp zehn Millionen Jahrestonnen. Das sind etwa 0,5 Prozent der weltweiten Kraftstoffproduktion.

Ammoniak und Methanol sind mengenmäßig die wichtigsten Chemieprodukte, die unter Verwendung von Kohle produziert werden. Die Weltproduktion von Ammoniak beläuft sich auf etwa 150 Mio. Jahrestonnen, wovon 15 Prozent ausgehend von kohlebasierendem Synthesegas hergestellt werden. Bei Methanol mit einer Weltjahresproduktion von 40 Millionen Tonnen ist der kohlebasierte Anteil annähernd gleich groß. Andere Chemieprodukte auf Kohlebasis, wie z. B. Dimethylether oder Essigsäure, sind im Vergleich hierzu von untergeordneter Bedeutung. In den vergangenen Jahren hat sich der Markt für Vergasungsanlagen insbesondere in China dynamisch entwickelt, um die dortigen riesigen Kohlereserven verstärkt für die Produktion von Grundchemikalien und Düngemitteln zu nutzen. Außerdem befinden sich einige Fischer-Tropsch-Anlagen für die Kraftstoffherstellung in der Planung. Auch in Indien besteht Interesse an einer ähnlichen Entwicklung. In den USA, dem kohlereichsten Land der Erde, werden bisher nur wenige kohlebasierte Chemieanlagen betrieben. Es gibt aber eine größere Zahl von kohlebasierenden Kraftstoffprojekten mit strategischem Hintergrund.

Das in den Vergasungsanlagen entstehende Synthesegas muss in nachgeschalteten Verfahren aufwändig aufgearbeitet werden (Entstaubung, Entschwefelung), wobei der Einstellung des gewünschten CO/H<sub>2</sub>-Verhältnisses (Konvertierung) besondere Bedeutung zukommt. Allen Verfahren ist bislang gemein, dass der Energiebedarf für die Vergasung durch Verbrennen von Einsatzkohle gedeckt wird, was zu entsprechender CO<sub>2</sub>-Emission führt. In der Vergangenheit gab es in Deutschland Forschungsanstrengungen, die zur Vergasung erforderliche Energie mit Hilfe von Wärme aus Kernkraftwerken zur Verfügung zu stellen.

#### Kernaussagen zur Verfügbarkeit und zum Wandel

Die langfristigen Perspektiven für den Kohleeinsatz in der Chemie sind bezüglich der Verfügbarkeit gut. Die statische Reichweite der Reserven beträgt unter Berücksichtigung des heutigen Verbrauchs ca. 200 Jahre und liegt damit weit über den Werten von Erdöl und Erdgas.

Die USA, die GUS-Staaten, China, Indien und Australien sind die Länder mit den größten Kohlereserven. China bedient sich dieser Vorräte bereits jetzt schon in großem Stil für die Chemieproduktion, um die Abhängigkeit von den stark wachsenden Öl- und Gasimporten zu vermindern. Andersorts lässt eine entsprechende Entwicklung noch auf sich warten, u. a. wegen der Komplexität und Kapitalintensivität kohlebasierter Anlagen und der tiefen Verwurzelung in einer öl- und gasbasierten Petrochemie. Erschwerend für eine zügige Verbreitung dürften auch

die Preisentwicklung für Importkohle und die CO<sub>2</sub>-Thematik sowie die hiermit in Verbindung stehende Kostenbelastung durch Instrumente wie dem Emissionshandel oder eine zukünftige Besteuerung sein.

Verharren Öl- und Gaspreis längerfristig auf hohem Niveau, wird sich das Interesse an kohlebasierenden Prozessen verstärken. Bevorzugt werden die Regionen sein, wo Kohle zu dauerhaft günstigen Preisen zur Verfügung steht. Außerdem sei auf IGCC-Kraftwerke verwiesen, die aufgrund ihres hohen Wirkungsgrads und günstiger CO<sub>2</sub>-Bilanz als Wachstumsmarkt der Zukunft gesehen werden – in erster Linie, wenn die CO<sub>2</sub>-Sequestrierung angestrebt wird. Sie bieten die Option eines „CO<sub>2</sub>-freien“ Betriebs, bei dem die Gasturbine mit reinem Wasserstoff befeuert wird, nachdem zuvor der Kohlenstoff aus dem Brenngas in Form von CO<sub>2</sub> abgetrennt wurde. Die Erfahrungen aus dem Betrieb dieser Anlagen dürften dem Kohleeinsatz in der Chemie zugute kommen.

In Zukunft wird sich die Rohstoffbasis für die Vergasung verbreitern. Neben Kohle sollen auch nachwachsende Rohstoffe, die für die Nahrungsproduktion ungeeignet sind, sowie Rest- und Abfallstoffe zur Synthese- und Brenngaserzeugung in zunehmendem Maße genutzt werden. In Raffinerien werden Petroleumkoks und Erdölrückstände bereits in größerem Umfang zur Wasserstofferzeugung vergast.

#### Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen und Lösungsansätze

Vergasungsanlagen sind technisch anspruchsvoll und kapitalintensiv. Der Einsatz ist nur dort wirtschaftlich, wo günstige Rohstoffe vorhanden sind und große Kapazitäten benötigt werden. Dementsprechend konzentrieren sich Forschung und Entwicklung einerseits auf Verminderung des apparativen Aufwands und andererseits auf Quantifizierung bzw. Modellierung der im Vergaser ablaufenden Transportprozesse sowie die Untersuchung chemischer Vorgänge (z. B. Schlackebildung) mit dem Ziel, ein optimales Prozessdesign zu erhalten. Des Weiteren sollen auch für die Nahrungsproduktion ungeeignete nachwachsende Rohstoffe sowie Rest- und Abfallstoffe auf ihre Tauglichkeit als Vergaser-Feed untersucht werden. Dabei ist vorgesehen, diese Stoffe sowohl allein als auch mit Kohle gemeinsam dem Vergaser zuzuführen. Um eine gleichmäßige Beaufschlagung des unter Druck betriebenen Vergasers zu gewährleisten, müssen die Zusatzstoffe ein ähnliches Fließverhalten wie der Kohle-Feed aufweisen. Dementsprechend sind mechanische und thermische Vorbehandlungsschritte wie z. B. Pyrolysen zu entwickeln.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Kohle direkt in den Flözen durch Einbringen von Luft oder Sauerstoff zu vergasen. Alle bisherigen Bemühungen dazu verliefen jedoch wenig erfolgreich.

Synthesegas aus Kohlevergasungsanlagen wird verwendet, um Kraftstoffe, synthetisches Erdgas, Ammoniak, Methanol, Dimethylether und Essigsäure zu erzeugen. In Deutschland werden kohlebasierte Prozesse dieser Art nicht betrieben. Es erscheint jedoch ratsam, dass sich Forschung und Entwicklung in Deutschland mit diesen Prozessen wieder eingehender befassen.

#### Forschungsbedarf

Der Betrieb von Demonstrationsanlagen zur Kohle- und Reststoffvergasung ist Voraussetzung, um die Forschungsziele zügig zu erreichen. In Deutschland und im europäischen Raum gibt es bereits entsprechende Einrichtungen. Es wäre aber notwendig, die jeweiligen Zielsetzungen zu harmonisieren und Defizite durch neue Forschungsprogramme – eventuell auch in Neuanlagen – auszugleichen.

Die Integration von Vergasungstechnologie in bestehende Chemie- und Raffineriestrukturen macht die Entwicklung neuer bzw. alternativer Konversionsverfahren für Synthesegas (zu Olefinen, Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen) erforderlich (s. Kapitel 3.2, Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen).

### 3.3.2 Kohlehydrierung

#### Ausgangssituation und Stand der Technik

Die Kohlehydrierung geht auf grundlegende Arbeiten von Friedrich Bergius vor rund 100 Jahren zurück und wurde von Matthias Pier zur großtechnischen Reife gebracht. In den Jahren 1940 bis 1944 wurden in zwölf deutschen Kohlehydrierwerken etwa vier Millionen Tonnen Kohlebenzin pro Jahr produziert.

Zur Kohlehydrierung wird gemahlene Kohle in einem kohlestämmigen Öl suspendiert und in Gegenwart eines Feststoffkatalysators auf Basis von Übergangsmetallen mit Wasserstoff unter hohem Druck bei Temperaturen um 450 °C in ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch umgewandelt. Für die erste Verflüssigungsstufe der Kohlepartikel in flüssiger Phase („Sumpfhase“) werden preiswerte suspendierte Einwegkatalysatoren eingesetzt, da eine Katalysatorrückgewinnung aus dem Hydrierrückstand zu aufwändig ist. Eine Alternative stellt die indirekte Hydrierung z. B. mit Tetralin dar. Nach Abtrennung des Rückstands mittels Destillation muss das erhaltene Kohleöl weiter behandelt werden, da es große Mengen an Aromaten sowie Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen enthält. Dies geschieht mittels Hydrotreating.

#### Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen und Lösungsansätze

Im Gegensatz zur Kohlevergasung bestehen bei der Kohlehydrierung (direkte Kohleverflüssigung) sehr viel höhere Anforderungen bezüglich Kohleart und Kohlequalität: Nur niedrig-inkohlte Kohlen wie Braunkohlen und sog. hoch-flüchtige Steinkohlen (Flamm-, Gasflamm- und Gaskohle) können direkt mit Wasserstoff verflüssigt werden, während Fett-, Eß- und Magerkohle sowie Anthrazit für diesen Hydrocrack-Prozess zu wenig reaktiv sind. Der Mineralstoffgehalt der Einsatzkohle sollte, mit Ausnahme von katalytisch wirksamem Pyrit, möglichst niedrig sein.

Die Aufarbeitung des Kohleöls zu Kraftstoffen heutiger Normen bzw. zu Chemierohstoffen erfordert erheblichen Aufwand an nachfolgender Raffinerietechnik (katalytisches Hydrotreating), was auf die relativ hohen Anteile von polycyclischen Aromaten und Verbindungen mit den Heteroatomen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel zurückzuführen ist. Insgesamt müssen daher bedeutende Mengen an Wasserstoff bei der Kohlehydrierung verfügbar gemacht werden. Die Aufwendungen für den Wasserstoff lassen sich ökonomischer gestalten, wenn die direkte Kohleverflüssigung mit einer großen Kokerei kombiniert und der Wasserstoff im Kokereigas genutzt wird. Zur Weiterverarbeitung des Kohleöls in Kraftstoffe bietet sich der Verbund mit einer Erdölraffinerie an.

Im Vergleich zur indirekten Kohleverflüssigung über Kohlevergasung und nachfolgende Fischer-Tropsch-Synthese bzw. Methanol-Route hat die direkte Kohleverflüssigung thermodynamische Vorteile, was sich letztlich im günstigeren Wirkungsgrad widerspiegelt.

#### Forschungs- und Entwicklungsbedarf

Ein Schlüssel in der Verbesserung der Kohlehydrierung wird in der Entwicklung neuartiger Katalysatorsysteme zur Erhöhung der Selektivität gesehen. Jedoch gilt es, ein extrem inhomogenes Gemisch möglichst selektiv katalytisch zu hydrieren, was von einer solchen wissenschaftlich-technischen Komplexität ist, dass dieser Problemstellung bislang nur ungenügende Aufmerksamkeit seitens der Katalyseforscher entgegen gebracht wurde.

Ansatzpunkte sind:

- Neuartige Katalysatorsysteme mit signifikant höherer Selektivität, die sich aus der Sumpfhase abtrennen lassen (z. B. über ungewöhnliche Dichte oder magnetisch)
- Integrierte Verfahrenskonzepte
- Optimierung von Katalysatoren für die Weiterverarbeitung des Kohleöls zu marktfähigen Produkten.

### 3.3.3 Pyrolyse, Nutzung von Steinkohleteer und Koks

Die Pyrolyse ist ein rein thermochemischer Vorgang, mit dem ausschließlich unter Temperatureinfluss gas- und dampfförmige Produkte aus der Einsatzkohle abgespalten werden und ein fester Koks zurückbleibt.

#### Ausgangssituation und Stand der Technik

Die Pyrolyse, auch Kohleentgasung oder Verkokung genannt, ist das älteste Kohlenveredlungsverfahren für Braun- und Steinkohle. Größere Bedeutung zur Darstellung von Chemierohstoffen hat heute noch die Verkokung von Steinkohle. Dabei entstehen bei hoher Temperatur und unter Luftausschluss flüchtige Bestandteile, das so genannte Kokereigas, das nach Abtrennung der aromatischen Bestandteile, hauptsächlich Benzol, üblicherweise zur Deckung des Energiebedarfs der Verkokung verbrannt wird, und der Steinkohleteer, der abgetrennt und der Aufarbeitung zugeführt wird. Der verbleibende Koks, das Hauptprodukt der Kohleentgasung, findet als Reduktionsmittel hauptsächlich in der Stahl- und Eisenherstellung Verwendung.

Zurzeit befinden sich noch fünf Kokereien in Deutschland im Betrieb. Die Technologie ist weit entwickelt und wird gut beherrscht. Weltweit werden pro Jahr 450 Millionen Tonnen Steinkohle zu 350 Millionen Tonnen Hüttenkoks verkocht. Darüber hinaus existiert als weiteres Primärverfahren die als Hydrolyse bezeichnete thermische Behandlung gepulverter Kohle unter Wasserstoffatmosphäre bei 500 bis 900 °C.

Steinkohleteer fällt in großen Mengen von etwa 17,5 Millionen Tonnen pro Jahr bei der Kohleentgasung/Verkokung an und war schon immer als Rohstoffquelle für die chemische Industrie von großer Bedeutung, insbesondere für die Bereitstellung von aromatischen Verbindungen wie Naphthalin- und Anthracen-Derivaten. Weiterhin ist Steinkohleteerpech Ausgangsstoff für die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien, wie zum Beispiel Ruß und Graphitelektroden. Die Aufarbeitung von Steinkohleteerpech ist in Deutschland historisch stark verwurzelt, jedoch konzentriert sich das wissenschaftlich-technische und weltweit führende Know-how zur Zeit nur noch auf die Firma Rütgers Chemicals in Castrop-Rauxel. Über verschiedene Verfahrensschritte lassen sich Aromaten, Phenole, Naphthalin, Anthracen, Kresole, Peche, Harze, Pyridine etc. separieren, die wiederum Basisstoff für Farben, Kunststoffe, Pharmazeutika, Lösungsmittel, Elektroden und Spezialöle sind. Die erforderlichen Verfahrensketten sind Stand der Technik.

Aus Kalk und Koks kann elektrothermisch Calciumcarbid hergestellt werden, aus dem durch Umsetzung mit Wasser Acetylen entsteht. 14 Millionen Tonnen Calciumcarbid werden jährlich gewonnen, davon 95 Prozent in China. In Deutschland wird Acetylen auf Basis von Erdgas hergestellt. Anwendungsgebiete sind: Schweißen in der Metallverarbeitung, Darstellung von Acetylenruß und Kalkstickstoff sowie Bereitstellung einiger wertvoller Chemieprodukte, z.B. Butandiol. Historisch besaß die Acetylenchemie auf Basis von Kohle eine große Bedeutung für die Darstellung von Verbindungen wie Vinylchlorid, Acrylsäure und -ester, Acrylnitril, Chloropren, Acetaldehyd, Essigsäure, Ethanol, Vinylacetat etc. Die Petrochemie verdrängte die kohlestämmige Acetylenchemie nahezu vollkommen. Lediglich in China zeichnet sich eine gewisse Renaissance zur Darstellung von PVC ab.

#### Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen und Lösungsansätze

Die Zukunft der Kohleentgasung/Verkokung in Deutschland ist direkt mit der Entwicklung der Eisen- und Stahlherstellung verknüpft. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann davon ausgegangen werden, dass die Kohleentgasung/Verkokung von Steinkohle auch weiterhin im großen Maßstab betrieben werden wird. Damit wird auch das Nebenprodukt Steinkohleteer weiterhin als Rohstoff für Chemikalien zur Verfügung stehen. Gegenwärtig ist der Umsatz von Kohle in Kokereiprozessen weltweit ungefähr zehnfach größer als in der Kohlevergasung. Eine koksfreie Eisenverhüttung wird zwar immer wieder diskutiert, jedoch ist ein Zeithorizont für den Ersatz der etablierten Verfahren nicht absehbar.

**Forschungs- und Entwicklungsbedarf**

In der Kokereitechnologie laufen seit einigen Jahren Entwicklungen zum Bau von Großraumverkokungsreaktoren und Optimierung zur Zweiproduktkokerei (Fokus auf Gas und Kohle, kein Teer). Neben der Verbesserung der Umweltverträglichkeit stehen die weitere Optimierung der Energierückgewinnung und die Verbreiterung der Einsatzkohlenpalette im Vordergrund. Die Entwicklung und der Bau von Kokereien ist für deutsche Firmen auch ein wichtiger Exportfaktor.

Der F&E-Bedarf für die Aufarbeitung von Steinkohlenteer wird als nicht prioritär eingeschätzt, weil sie sehr gut beherrscht wird. F&E-Bedarf besteht jedoch für die Weiterentwicklung von Methoden zur Aromatenumwandlung, was generell ein Aufgabenfeld der Chemie und Katalyse ist. Auch die selektive Hydrierung von Kohle könnte zur Darstellung aromatischer Verbindungen sowie von Einsatzmaterialien zur Rußherstellung von Interesse sein.

Eine auf Kohle basierende Acetylenchemie hat Potenzial, und so könnte die Carbid-Route künftig wieder interessant werden. Aus umweltrelevanten und wirtschaftlichen Gründen bedarf es jedoch keiner Forschung zum klassischen Calciumcarbid-Verfahren. Vielmehr werden neue Ansätze benötigt, die zu einer wesentlichen Minderung des Energieverbrauchs und der Umweltbelastung führen werden. Bedarf besteht deshalb in der Entwicklung von Verfahren mit autothermer Reaktionsführung, alternativen Metallcarbiden mit geschlossenem Metallkreislauf oder Entwicklungen, die die Calciumcarbid-Synthese in Verfahren zur Energiegewinnung integrieren.

## 4. Regenerative Rohstoffe

Unter „regenerativen Rohstoffen“ sind hier solche kohlenstoffhaltigen Rohstoffe zu verstehen, die in überschaubaren Zeiträumen erneuerbar sind. Dies sind vor allem nachwachsende Rohstoffe, die auf Biomasse basieren, aber auch Kohlendioxid, das vor allem bei der Verbrennung fossiler Energieträger anfällt.

Die aus pflanzlicher und tierischer Biomasse gewonnenen nachwachsenden Rohstoffe gehörten von den Anfängen der modernen Chemie bis hinein in das beginnende zwanzigste Jahrhundert zu wichtigen Ausgangsmaterialien für die Erzeugung von Chemikalien. Beispiele hierfür sind Ethanol, Essigsäure, Ameisensäure oder Aceton. Mit der wachsenden Bedeutung von Kohle und Erdöl ging ein deutlicher Bedeutungsverlust von Rohstoffen pflanzlicher und tierischer Herkunft einher. Es verblieb ein stabiler Anteil von ca. zehn Prozent, wofür im Wesentlichen ökonomische und technische Vorteile durch die Nutzung der Syntheseleistung der Natur für spezielle Molekülstrukturen verantwortlich sind. Dies gilt sowohl für die Vielzahl oleochemischer Produkte als auch für Produkte auf der Basis von Stärke und Cellulose; hinzu kommt Zucker, von dem ein erheblicher Anteil in der Weißen Biotechnologie als Fermentationsrohstoff Verwendung findet. Als ein weiterer Rohstoff kommt durch die stark gestiegene Biodieselproduktion das Glycerin hinzu.

Heute steht die Forderung nach einem stärkeren Einsatz nachwachsender Rohstoffe im Raum. Motivation hierfür sind der zeitweise sehr hohe Ölpreis, der Wunsch nach einer verminderten Abhängigkeit von Öl- und Gasimporten und damit eine höhere Versorgungssicherheit, die Reduzierung von CO<sub>2</sub>-Emissionen aus fossilen Kohlenstoffquellen als Beitrag zum Klimaschutz sowie die wirtschaftliche Entwicklung ländlicher Gebiete mit der Hoffnung auf eine Reduzierung der Agrarsubventionen. In diesem Zusammenhang müssen jedoch eine Reihe weiterer Punkte beachtet werden: Auch die Preise für nachwachsende Rohstoffe sind in vielen Fällen parallel mit dem Ölpreis gestiegen, die verfügbaren Ackerflächen sind begrenzt, und es gibt eine Nutzungskonkurrenz um die Produktion von Nahrungs- und Futtermitteln einerseits und Biokraftstoffen und Chemikalien andererseits. Weiterhin besteht das Risiko, dass durch zu hohe Düngemittelinträge zusätzliche Treibhausgasemissionen bewirkt werden und mit Landnutzungsänderungen der Verlust von Kohlenstoffsenken einhergehen kann. Aufgrund dieser Risiken liegen viele Hoffnungen auf einem verstärkten Einsatz von Lignocellulose-Biomasse, d.h. im wesentlichen Holz als Produkt der Forstwirtschaft und Stroh als Reststoff aus der Landwirtschaft.

In den nachfolgenden Kapiteln werden neben diesem Hoffnungsträger, der so genannten „Non-Food“ Biomasse, auch die anderen wichtigen nachwachsenden Rohstoffe für die chemische Industrie dargestellt.

### 4.1 ÖLE UND FETTE

**Ausgangssituation und Stand der Technik**

Fette und Öle sind Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin mit drei meist verschiedenen, überwiegend geradzähligen und unverzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren, den so genannten Fettsäuren. Verbindungen dieser Art werden auch Triglyceride genannt. Unter Fetten und Ölen versteht man primär ein Stoffgemisch aus verschiedenen Fettsäuretriglyceriden, die entweder aus Tieren oder Pflanzen gewonnen werden.

2004 betrug der weltweite Bedarf an Fetten und Ölen ca. 131 Millionen Tonnen, wobei 83 Prozent auf pflanzlicher und 17 Prozent auf tierischer Basis gewonnen wurden. Von den 131 Millionen Tonnen dienten 81 Prozent als Nahrungsmittel, elf Prozent wurden von der chemischen Industrie verwendet, fünf Prozent wurden zu

Futtermitteln verarbeitet und ca. drei Prozent für die Gewinnung von Biokraftstoffen und Energie eingesetzt. Für 2008 wurde der weltweite Konsum mit insgesamt 165 Millionen Tonnen angegeben mit einer ähnlichen Nutzungsverteilung wie 2004 mit der Ausnahme, dass nun ca. neun Prozent der Ressourcen in die Gewinnung von Biokraftstoffen und Energie geflossen sind.

Bei der Biodieselgewinnung (Fettsäuremethylester) fallen pro Tonne Produkt 100 Kilogramm Glycerin an. Neben den traditionellen Verwertungsformen als Frostschutzmittel, Tenside oder Emulgatoren ist es eine große Herausforderung, Glycerin als Plattformchemikalie zu etablieren, beispielsweise zur Herstellung von Acrolein, Propandiol oder Epichlorhydrin. Doch es sind auch andere Verfahren wie das Hydrocracking möglich, bei denen Dieselöl gewonnen wird, ohne dass Glycerin zwanghaft anfällt.

Für die chemische Industrie waren 2006 pflanzliche Öle und tierische Fette mit 50 Prozent die wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe. Es folgen Stärke (elf Prozent), Cellulose (14 Prozent), Zucker (zwölf Prozent), Fasern (sieben Prozent) und andere natürliche Bestandteile (vier Prozent). Der industrielle Einsatz pflanzlicher Öle und tierischer Fette ist historisch gewachsen, in einer Zeit, in der man sich zunächst noch keine Gedanken über die Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion zu machen brauchte. Über ein Drittel der von der Industrie verarbeiteten pflanzlichen Öle und Fette geht in die Herstellung von Tensiden. Öle und Fette werden nicht nur für Wasch- und Reinigungsmittel benötigt, sondern auch in der Pharma-, Kosmetik- und Textilindustrie. Darüber hinaus sind Fette und Öle auch für Bioschmierstoffe und -öle, Polymere und Polymeradditive sowie Lacke und Farben wichtige Rohstoffe.

Während Rapsöl, Rübenöl, Leinöl und Sonnenblumenöl in Deutschland aus heimischem Anbau stammen, werden Rizinusöl, Palmöle, Sojaöl und Kokosöl importiert (Gesamtverbrauch pflanzliche Öle 2006 in Deutschland: 5,93 Millionen Tonnen, OVID, Verband der Ölsaaten verarbeitenden Industrie in Deutschland). Die importierten Öle enthalten besondere Fettsäuren, die so in heimischen Ölen nicht verfügbar, aber begehrte Industrierohstoffe sind. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Fettsäuren mittlerer Kettenlängen, die zur Synthese von Produkten für technische Anwendungen dienen, wie zum Beispiel die gesättigten und ungesättigten Fettalkohole. Fettalkohole gehören zu den Hauptrohmaterialien, die je nach Kettenlänge in technische oder Kosmetik- und Pharma-Anwendungen Eingang finden. Zu den technischen Anwendungen zählen u.a. Weichmacher, Tenside und Gleitmittel ( $C_6$  bis  $C_{14}$ ), zu den Kosmetik- und Pharma-Anwendungen beispielsweise Tenside, Regulatoren des Schmelzpunktes oder der Konsistenz ( $C_{12}$  bis  $C_{22}$ ). Hauptquelle der mittellangen Fettsäureketten sind Kokos- und Palmkernöle.

Quellen für einfach und mehrfach ungesättigte langkettige Fettsäuren, die ihre hauptsächliche Anwendung in Nahrungs- und Futtermitteln finden, sind Öle aus Raps, Soja, Sonnenblumen, Leinsamen, Oliven, etc.

Der prozentuale Anteil am Weltbedarf 2004 der verschiedenen Fette und Öle stellte sich wie folgt dar: Sojaöl 23 Prozent, Palmöl 23 Prozent, tierische Fette 17 Prozent, Rapsöl elf Prozent, Sonnenblumenöl sieben Prozent, Laurinöl fünf Prozent und sonstige 14 Prozent.

#### Kernaussagen, Thesen und Entwicklungsziele

Für den Einsatz natürlicher Fette und Öle sprechen auch wirtschaftliche Aspekte, und so hat sich in den letzten 30 Jahren das Verhältnis des Ursprungs der eingesetzten Fettalkohole von 60 Prozent aus synthetischen und 40 Prozent aus natürlichen Quellen (1980) bis zum heutigen Tage umgekehrt.

Betrachtet man den Bedarf an pflanzlichen Ölen der EU-25 Staaten von 2002/03 bis 2006/07 getrennt nach der Nutzung in Lebensmitteln bzw. als industriellen Rohstoff, so erkennt man, dass der Konsum als Nahrungsmittel über die angegebene Zeit nahezu gleich blieb bzw. leicht von 12,1 auf 12,7 Millionen Tonnen anstieg. Eine Analyse der Öle für industrielle Anwendungen über denselben Zeitraum zeigt eine Verdreifachung des Bedarfs von 2,5 auf 8,2 Millionen Tonnen.

Dieser Anstieg ist hauptsächlich durch einen verstärkten Konsum von Rapsölen begründet, die in der Biodieselproduktion verarbeitet werden. Auch der Anstieg des Verbrauchs von Soja- und Palmölen ist auf diese Anwendung zurückzuführen. Die zunehmende Verwendung von pflanzlichen Ölen zur Produktion von Biokraftstoffen führt grundsätzlich zu einer Verknappung des Angebots und somit zu steigenden Preisen – auch der Öle für die Nahrungsmittelproduktion. Zurzeit ist eine starke Volatilität der Preise für Fette und Öle zu beobachten, mit einem starken Anstieg im Jahr 2008 und einem Einbruch der Rohstoffkosten im Jahr 2009 mit Beginn der Wirtschaftskrise. Ein langfristiger Trend ist zurzeit nicht vorauszusehen.

Grundsätzlich ist aber die steigende stoffliche und insbesondere energetische Nutzung von „Nahrungsmitteln“ und Ackerland im Falle der Fette und Öle, relativ zu den potenziell verfügbaren Mengen, kritisch zu analysieren. Herausforderungen für die Zukunft ergeben sich unter anderem aus dem steigenden Bedürfnis der Konsumenten nach immer „grüneren“ Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen (stoffliche Verwertung durch chemische Industrie), wobei gleichzeitig der Nachhaltigkeitsaspekt, und zwar für die gesamte Wertschöpfungskette, auch für den Endverbraucher immer bedeutender wird.

#### Technisch wissenschaftliche Herausforderungen

Um einer wachsenden Weltbevölkerung einen steigenden Lebensstandard zu ermöglichen, ist es wichtig, vielfältige und ergiebige Rohstoffquellen zu erschließen. Diese neuen Quellen sollten auch der Nachfrage nach mittleren Fettsäurekettenlängen ( $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ) für den industriellen Einsatz entsprechen. Die Suche nach neuen innovativen und nachhaltigen Produkten sowie immer effizienteren Prozessen, die zu besseren Ausbeuten bezogen auf die eingesetzten Rohstoffe führen, ist weiterhin ein wichtiges Forschungsfeld. Dabei geht es auch um die Identifizierung, Züchtung, Optimierung und Kultivierung von „neuen“ Ölpflanzen wie z.B. *Jatropha* (Ölgehalt ca. 30 Prozent). Solche neuen Pflanzen sollten auf kargen Böden wachsen, so dass kein Ackerland für deren Kultivierung verloren geht, einen hohen Ölgehalt aufweisen und ein Fettsäurespektrum besitzen, das für industrielle Anwendungen geeignet ist.

Ferner ist auch der Einsatz von gentechnisch optimierten Pflanzen zu überdenken, mit dem sich bessere Qualitäten und höhere Erträge erzielen ließen. Diese Pflanzen können so angelegt sein, dass sie an karge Bedingungen eines Standortes angepasst sind und auch industriell relevante Produktspektren ausbilden, wie die in Pflanzen selten vorkommenden kurzkettigen Fettsäuren.

Ein anderer Ansatz ist die Evaluierung und Optimierung von Mikroorganismen wie Mikroalgen und Prokaryonten für die Produktion von Fetten und Ölen sowohl für zuvor beschriebene technische Anwendungen als auch als Nahrungsmittelergänzungen wie mehrfach ungesättigte Fettsäuren. Die Nutzung von Mikroorganismen kann zu ganz neuen Produkten und Prozessen führen, wie zum Beispiel die direkte Synthese eines Biotensids durch den Organismus, ohne den Umweg über eine isolierte Fettsäure.

#### Forschungsbedarf

Es müssen auch weiterhin die chemische Verfahrens- und die Produktentwicklung vorangetrieben, also ein verbessertes Produktspektrum geschaffen werden. Ziel muss es sein, die Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion zu entschärfen.

Der Forschungsbedarf liegt ferner im Screening von Pflanzen und Mikroorganismen, die ein Produktspektrum ausbilden, das industriell interessant und verwertbar ist. Hierbei kann es sich um die Synthese von Ölen und Fetten handeln, oder aber direkt um Produkte, die aus diesen Rohstoffen gewonnen werden. Danach folgen die weiteren Schritte zur Optimierung der Kultivierung der Produktionsorganismen und Pflanzen. Hierbei würden Pflanzen auf karge Böden angepasst werden und Mikroorganismen an entsprechende Reaktorsysteme.

Je nach Produktgruppe und Kundenakzeptanz sollte die Möglichkeit von genetischen Verbesserungen der Organismen geprüft und gegebenenfalls die entsprechenden Methoden angewandt bzw. wo nötig entwickelt werden (s. hierzu auch Kapitel 4.3, „Non-Food“ Biomasse).

## 4.2 ZUCKER UND STÄRKE

### Ausgangssituation und Stand der Technik

**Zucker:** Zucker ist eine Sammelbezeichnung für Mono- oder Disaccharide. Der bedeutendste Zucker ist Saccharose, ein Disaccharid aus Glucose und Fructose. Im allgemeinen Sprachgebrauch wird daher Saccharose mit Zucker gleichgesetzt. Zucker und Stärke gehören zu den Kohlenhydraten und sind wichtige Energielieferanten und -speicher im Stoffwechsel. Für den Menschen dienen sie als Nahrungs- und Genussmittel. Alle grünen Pflanzen erzeugen Kohlenhydrate mittels Photosynthese. Unter den einheimischen Pflanzen ist die Zuckerrübe die wichtigste Saccharose erzeugende Pflanze. Sie wird seit dem 18. Jahrhundert in Deutschland angebaut. Im europäischen Ausland ist der Zuckerrübenanbau auch in Frankreich, Polen, der Türkei und der Ukraine verbreitet<sup>1</sup>. Auch in den USA, in Kanada und in anderen überseeischen Gebieten wird diese Pflanze genutzt. In Südamerika (Brasilien), Afrika, Asien (Indien, Thailand, Indonesien) wird hingegen vor allem Zuckerrohr angebaut. Die Weltzuckererzeugung (Saccharose) lag 2007/08 bei 168,9 Millionen Tonnen Rohwert (davon ca. 21 Prozent aus Zuckerrüben). Die Zuckererzeugung 2007/08 in der EU-27 betrug 17,3 Millionen Tonnen (D: 4,3 Millionen Tonnen)<sup>1</sup>. Die Gesamtmenge des weltweiten Handelsvolumens betrug 2006/07 rund 53 Millionen Tonnen, d.h. 69 Prozent des produzierten Zuckers wurden in den Erzeugerländern verbraucht.

**Verfügbarkeit und Entwicklung:** Das Verhältnis von Vorrat zu Verbrauch liegt bei Zucker mit 49 Prozent erheblich über dem vergleichbarer Agrarrohstoffe (Weizen 19 Prozent, Mais 16 Prozent, 2007/08<sup>2</sup>). Der Zuckerverbrauch wächst recht kontinuierlich mit ca. 2,8 Prozent pro Jahr. Europa wandelte sich seit dem Beginn der Zuckermarktordnung von einem Zuckerexporteur zu einem Nettoimportmarkt (2007/08: 1,3 Millionen Tonnen). Die kurzfristige Entwicklung am Zuckermarkt ist geprägt von der weltweiten Finanzkrise, die eine Ausweitung der Kapazitäten verlangsamt. Indien, das im letzten Jahr die weltweit höchste Zuckerproduktion aufwies, wird aufgrund stark gefallener Preise erheblich weniger anbauen. Die börsennotierten Preise befanden sich im September 2009 weltweit auf dem höchsten Stand seit Jahrzehnten. Rohzucker kostete 340 Euro pro Tonne, Weißzucker 400 Euro pro Tonne<sup>3</sup>. Die Preise für europäische Roh- und Weißzucker sind für 2009/10 festgelegt<sup>4</sup> auf 335 bzw. 404 Euro pro Tonne.

**Koppel- und Nebenprodukte:** Bei der Kristallisation des Zuckers fällt als Nebenprodukt Melasse als Sirup an. Er wird überwiegend für die Viehfütterung und Hefeherstellung verwendet. Die Melasseerzeugung lag 2006/07 bei 656.000 Tonnen<sup>5</sup>. Auch der Reststoff Rübenschnitzel wird als Viehfutter vermarktet. Bei der Verarbeitung von Zuckerrohr fällt der Faseranteil als so genannte Bagasse an. Er wird vorzugsweise zur Energiegewinnung verbrannt, insbesondere für die Herstellung von Bioethanol.

**Industrielle Nutzung:** Haupteinsatzgebiet von Zuckern ist die Lebensmittelindustrie; die deutsche chemische Industrie bzw. Fermentationsindustrie setzte in 2006 295.000 Tonnen Zucker als Rohstoff ein<sup>5</sup>, d.h. etwa 22 Prozent des deutschen Gesamtabsatzes.

Die chemische Industrie nutzt Zucker und seine Nebenprodukte als Ausgangsmaterial für chemische Synthesen und Fermentationen. Saccharose selbst wird vornehmlich in Form von Polyetherpolyolen für die Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen eingesetzt, daneben ist es Ausgangsstoff für den Süßstoff Isomalt und

<sup>1</sup> F.O. Licht's Int. Sugar & Sweetener Report, Vol. 141, 30

<sup>2</sup> F.O. Licht's Sugar and Ethanol Brazil 2009, March 2009, São Paulo; 11th European Sugar Conference, June 2008, Brussels

<sup>3</sup> New York #11 (Rohzucker, spot), London #5 (Weißzucker, spot)

<sup>4</sup> Verordnung (EG) 318/2006 über die gemeinsame Marktorganisation für Zucker

<sup>5</sup> Zucker in Zahlen, Wirtschaftliche Vereinigung Zucker, Bonn, Oktober 2008

für biologisch abbaubare Tenside (Ester von Fettsäuren). Glucose dient, funktionalisiert mit Fettalkoholen, als Tensid (Alkylglucoside), hydriert als Süßstoff (Sorbitol) sowie in oxidiert Form als Zuckersäure für verschiedene industrielle Zwecke, z.B. als Korrosionsinhibitor. Außerdem sind Zucker und enzymatisch verzuckerte Stärke mit Abstand die bedeutendsten Rohstoffe für industrielle Fermentationsprozesse und bilden die Grundlage für die Herstellung fermentativ erzeugter Produkte der chemischen und pharmazeutischen Industrie (Weiße Biotechnologie). Mengenmäßig bedeutsame Produkte sind neben Bioethanol (s.u.) Aminosäuren, organische Säuren, Dextrane, Vitamine sowie Duft-, Aroma- und Süßstoffe für die Lebens- und Futtermittelindustrie. So werden global gegenwärtig etwa zwei Millionen Tonnen Futtermitteladditive wie z. B. L-Lysin, L-Threonin und L-Tryptophan über fermentative Verfahren hergestellt. Darüber hinaus werden auch viele biotechnisch erzeugte Produkte der pharmazeutischen Industrie (Antibiotika, Hormone und Wachstumsfaktoren sowie therapeutische Proteine und Antikörper) mittels fermentativer Verfahren auf Basis von Zuckern hergestellt. Besonders zu erwähnen sind weiterhin die Enzyme, die ebenfalls mit Fermentationsverfahren hergestellt werden und eine breite Anwendung finden. Diese reichen vom Einsatz als Fleckenlöser in Waschmitteln über ihre Anwendung als Hilfsstoffe, beispielsweise in der Lebensmittelindustrie, bis hin zur Nutzung als Biokatalysatoren bei der Herstellung von Feinchemikalien. Produkte der Weißen Biotechnologie zeigen eine Wachstumsrate, die signifikant über der von klassisch hergestellten Produkten der chemischen Industrie liegt. Das Weltmarktvolumen wird auf 55 Milliarden Euro jährlich geschätzt. 2004/05 betrug der Biotechnologie-Umsatzanteil in der Chemiebranche vier bis sechs Prozent, dies entspricht einem Produktionswert von 3,5 bis 4,3 Milliarden Euro. Experten rechnen damit, dass der Weltmarkt für Biotechnologie-Produkte weiterhin im zweistelligen Prozentbereich wachsen wird (Deutsche Industrievereinigung Biotechnologie (DIB), Frankfurt/Main).

Wegen der großvolumigen Verwendung als Kraftstoffkomponente ist Ethanol das mit Abstand bedeutendste Produkt aus biotechnischer Herstellung und wird fermentativ auf der Grundlage zucker- und stärkehaltiger Pflanzenteile gewonnen. Die Auswahl der Pflanzen richtet sich nach der regionalen Verfügbarkeit und Preiswürdigkeit – in Deutschland kommen vorwiegend Getreide und Zuckerrüben (2008: 36 Prozent aus Rüben) zum Einsatz. In Brasilien nutzen die Hersteller Zuckerrohr, in den USA Mais. Der weltweit größte Hersteller von Bioethanol sind die Vereinigten Staaten mit 27,7 Millionen Tonnen im Jahr 2008, gefolgt von Brasilien (19,1 Millionen Tonnen) und der EU (2,2 Millionen Tonnen). Bei der Ethanolherstellung aus Mais oder Weizen wird der Stärkeanteil zunächst zu Zuckern abgebaut und dann fermentativ zu Ethanol und Kohlendioxid umgesetzt. Die Bioethanolherzeugung in Deutschland im Jahr 2008 betrug 0,46 Millionen Tonnen, und zwar vor allem für die Umsetzung mit Isobuten zu Ethyltertiärbuthylether (ETBE), einem Antiklopffmittel für Benzin. Nach dem Biokraftstoffquotengesetz können ab 2008 bis zu 3,08 Volumen-Prozent Bioethanol dem Benzin beigemischt werden (Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft, Berlin).

**Stärke:** Stärke besteht aus linearen und verzweigten Ketten mit Glucose als Monomereinheit. Für industrielle Anwendungen ist die verzweigte Form (Amylopektin) wertvoller als die lineare Form (Amylose). Eine Auftrennung ist zwar prinzipiell möglich, jedoch mit hohem Energieaufwand verbunden. Daher wurden in jüngerer Zeit insbesondere auch mit den Methoden der Grünen Gentechnik Stärkepflanzen entwickelt, die nahezu ausschließlich Amylopektin produzieren.

Etwa die Hälfte der Stärkeproduktion stammt aus Mais; weitere wichtige Quellen sind Weizen und Kartoffeln. Für technische Anwendungen wird in Deutschland Stärke vor allem aus Kartoffeln gewonnen (drei Millionen Tonnen), gefolgt von Weizen (0,9 Millionen Tonnen) und Mais (0,6 Millionen Tonnen). Im Jahr 2006 wurden ca. 0,26 Millionen Tonnen an Stärke von der chemischen Industrie genutzt. Der Einsatz von Stärke erfolgt zum Teil chemisch unverändert, zum Teil aber auch modifiziert oder abgebaut. Überwiegend werden ihre spezifischen Eigenschaften als Zusatzstoff genutzt (z.B. Quellvermögen). Die Modifizierung von Stärke ist einfacher als die der Cellulose, weil schon bei niedrigen Substitutionsgraden verbesserte funktionelle Eigenschaften erzielt werden können. Stärke und Stärkederivate finden ihren Einsatz sowohl bei der Papier- und Textilherstellung als auch in der Lebensmittelproduktion. Durch partielle Hydrolyse lassen sich Dextrine und durch enzymatische Behandlung Cyclodextrine erzeugen, die in steigendem Umfang aufgrund ihrer Fähigkeit zum Einschluss von organischen Molekülen Anwendung finden. Ester in Form von Acetaten oder Phosphaten und Ether – zumeist als Hydroxyethylether – haben ein im Vergleich zur nativen Stärke deutlich verändertes Löslichkeitsprofil und

sind wichtige Hilfsstoffe in der Textil- und Papierbranche. Außerdem sind kationische und oxidierte Stärken von wirtschaftlicher Bedeutung. Unter Zugabe von Weichmachern und Copolymeren (z.B. Polyvinylalkohol) lassen sich durch Extrusion Stärkecompounds erzeugen, die als biologisch abbaubare Kunststoffe beispielsweise in Tragetüten und Foliensystemen in der Landwirtschaft Verwendung finden. Weitere Einsatzgebiete sind die fermentative Herstellung chemischer Grundstoffe (z.B. Tenside, Stabilisatoren, organische Säuren), Bindemittel und Klebstoffe, die Herstellung von Biokunststoffen (nach Fermentation zu Polymilchsäure, PLA, oder Polyhydroxybutyrate, PHB), von Füllstoffen und Schäumen (z.B. für die Verpackungsindustrie) sowie die Verwendung in Pharmazeutika.

Neben Zucker aus Zuckerrüben oder Zuckerrohr bilden Stärkepflanzen eine weitere wichtige Quelle für Glucose. Hierzu wird die aus den Körnern extrahierte Stärke komplett hydrolysiert. Dies geschieht mittels enzymatischer Verfahren.

#### Defizite und Entwicklungsziele

**Nachhaltigkeit:** Unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit ist hervorzuheben, dass Produkte auf der Basis von Zucker oder Stärke zunächst keinen fossilen Kohlenstoff enthalten. Es ist jedoch im Einzelfall zu ermitteln, in welchem Umfang fossile Ressourcen für ihren Herstellungsprozess in Anspruch genommen werden. Diese Betrachtung beginnt bereits mit der Kultivierung der Ausgangspflanzen auf dem Acker; hier stellen die bekannten Zucker- und Stärkepflanzen durchaus unterschiedliche Ansprüche. Aus physiologischer Sicht besitzen Zuckerrüben eine ausgeprägt hohe Energie-, Dünger- und Wassernutzungseffizienz sowie eine hohe Trockenmasseproduktion, verbunden mit einer nicht zu vernachlässigenden Kohlendioxid-Bindung und Sauerstoff-Freisetzung. Modellhaft verkörpern Rübenanbau und Zuckerindustrie durch die Nutzung sämtlicher Produkte, die im Rahmen der Zuckergewinnung anfallen, sowie durch die Integration entsprechender Prozessmaßnahmen das Prinzip eines in sich geschlossenen Kreislaufwirtschaftssystems. Dies gilt sinngemäß genauso für das Zuckerrohr (Quelle: WVZ, Bonn).

Für die Herstellung von Bioethanol gilt, dass dessen Ökobilanz je nach Art der Anbauflächen, der verwendeten landwirtschaftlichen Produktionsverfahren und des Wärmemanagements bei der Aufarbeitung der Fermentationsprodukte und der Nebenprodukte nicht in jedem Fall vorteilhaft ist. Weiterhin wird die Verwendung von Biokraftstoffen in Konkurrenz zum Nahrungsmittelanbau zunehmend kritisch gesehen.

**Politische Rahmenbedingungen:** Der EU-Zuckermarkt wird seit 1968 in einer Marktordnung (ZMO) geregelt. Der im Vergleich zum Weltmarktpreis hohe europäische Binnenpreis für Zucker stellt einen Standortnachteil im internationalen Wettbewerb dar. Die Zuckermarktordnung soll bis 2015 novelliert werden mit dem Ziel, die Erzeugung zu reduzieren und in Erwartung kommender Zollsensungen die Preise auf Weltmarktniveau anzupassen. Im Rahmen der europäischen Zuckermarktreform wurde nachträglich ein jährlich festgelegtes Importkontingent für die Fermentationsindustrie eingeführt, was zu erheblichen Unsicherheiten bezüglich der Produktionsplanung in der chemischen Industrie führt.

Die Preise für Bioethanol sind stark von Regulationen und Beimischungsquoten in einzelnen Ländern abhängig. Eine Tonne brasilianischer Bioethanol kostet 371 Euro, eine Tonne europäischer 976 Euro (12/2008, CEPEA/ICIS). Subventionen wie die teilweise Befreiung der Biokraftstoffe von der Mineralölsteuer führen zudem zu Wettbewerbsverzerrungen, da Agrarprodukte, die in steuerlich geförderte Produkte gehen, für andere Industriezweige zu teuer werden. Im Zuge der Reform der Zuckermarktordnung werden alternative Vermarktungsmöglichkeiten an Bedeutung gewinnen. Die Herstellung von Bioethanol für den Kraftstoffmarkt und die Nutzung als Rohstoff für die chemische Industrie sind mögliche Optionen. Bei den bisherigen Weltmarktpreisen ist die deutsche wie auch die europäische Bioethanolproduktion auf dem Weltmarkt jedoch nicht konkurrenzfähig.

Denkbar wären ertragreichere Pflanzen, die sich mit Hilfe der Gentechnik entwickeln ließen. Aber die durch wissenschaftliche Argumente nicht gerechtfertigte Blockade ihres Anbaus durch die EU-Kommission und nationale Regierungen behindern solche Entwicklungen.

#### Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen

In den letzten Jahren finden sich zunehmend Ansätze, mittels der industriellen Biotechnologie Bulk-Chemikalien und Bio-Kunststoffe herzustellen. In Brasilien planen mehrere Firmen (DOW/Crystalsev, Braskem), Polyethylen in größerem Maßstab aus Bioethanol zu gewinnen. Bioethanol verdrängt auch Syntheseethanol bei der Herstellung von C<sub>2</sub>-Verbindungen wie Ethylaminen. Bei diesen katalytischen Verfahren ist auf die sorgfältige Entfernung von Katalysatorgiften wie etwa Schwefelverbindungen zu achten. Im Prinzip könnten alle C<sub>2</sub>-Verbindungen entweder direkt, wie beispielsweise das Oxidationsprodukt Essigsäure, oder indirekt über die Zwischenstufe Ethylen hergestellt werden. Es wird auch daran gearbeitet, Isopren als Ausgangsmaterial für Synthetikgummi (Genencor/Goodyear) wie auch zur Herstellung von Kraftstoffen (Votorantim/Amyris) auf Zucker- und Stärkebasis zu erzeugen. Weitere Beispiele sind 1,3-Propanediol (DuPont) oder Methacrylsäure (Perstorp), Polymilchsäure (Purac) und Polyester aus Bernsteinsäure (DSM/Roquette).

Als Koppelprodukt entsteht bei den Fermentationsverfahren Kohlendioxid, und zwar in etwa gleicher Menge wie die Wertprodukte und in hochkonzentrierter Form. Wegen der leichten Abtrennbarkeit nutzen bereits einige Fermentationsanlagen diesen Stoffstrom, um auf diesem Wege Kohlensäure für die Getränkeindustrie oder technische Anwendungen herzustellen (s. Kap. 4.4, Stoffliche Nutzung von Kohlendioxid).

#### Forschungsbedarf

Erhöhter Forschungsbedarf besteht im Bereich der Verfahren der Weißen Biotechnologie. Ziele hierbei sind die Verbesserung der Fermentationsverfahren durch molekularbiologische Arbeiten in der Stammentwicklung, um neue Syntheserouten zu erschließen, Wertproduktausbeuten zu erhöhen oder die Aufarbeitung der Fermentationslösungen durch Steigerung der Wertproduktkonzentration zu erleichtern. Weitere Forschungsanstrengungen sind bei den Enzymkatalysatoren, der Reaktionstechnik und den Aufbereitungsverfahren erforderlich. So fallen Produkte fermentativer Verfahren vielfach in niedrigeren Konzentrationen oder als Salze in wässrigen Lösungen an. Ziel moderner Aufbereitungsverfahren muss es daher sein, Wertprodukte mit hoher Ausbeute zu gewinnen, und zwar bei möglichst niedrigem Energieeinsatz, also ohne Verdampfung von Wasser zur Aufkonzentration. Des Weiteren sind durch fermentative Verfahren oftmals nur so genannte Plattformchemikalien zugänglich, aus denen erst durch weitere katalytische Umsetzungen die gewünschten Zielprodukte erhalten werden. Diese Prozessstufen sind aus Gründen der Rohstoff- und Energieeffizienz in hocheffiziente Gesamtverfahren zu integrieren.

Die industrielle biotechnologische Produktion kann nur dann mit chemischen Prozessen auf fossiler Basis konkurrieren, wenn durch Optimierung der biotechnologischen Prozesse, der Stammentwicklung zur Verbesserung der Biomasseherstellung sowie durch effizientere Verfahren zur deren Verwertung zumindest Preisgleichheit erzielt wird.

In Ergänzung zu Zucker und Stärke bekommt auch die Nutzung von Lignocellulose als Kohlenhydratquelle immer größere Bedeutung, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird. Hier kann die industrielle Biotechnologie mit maßgeschneiderten Enzymen zum Celluloseaufschluss wichtige Beiträge leisten. So wurde ein Enzym entwickelt, das Cellulosebestandteile aus den verschiedensten Rohstoffen (Stroh, Bagasse, Holzschnitzel) zu Zucker aufschließt, der im Anschluss zu Ethanol fermentiert werden kann.

## 4.3 „NON-FOOD“ BIOMASSE

## Ausgangssituation und Stand der Technik

Als „Non-Food“ Biomasse werden vornehmlich Holz, Reststoffe aus der Agrar- und Forstwirtschaft wie z.B. Stroh, Reststoffe aus der Nahrungsmittel- und Futtermittelindustrie sowie Gras bezeichnet. Ihre Nutzung als Rohstoff für die chemische Industrie vermeidet die Konkurrenz zur Erzeugung von Nahrungsmitteln. Sie kann außerdem auf Flächen erzeugt werden, die für den Anbau von Feldfrüchten ungeeignet sind. Die wirtschaftliche und umweltschonende stoffliche Nutzung von „Non-Food“ Biomasse erfordert jedoch Fortschritte in der Pflanzenzüchtung und bei Anbauverfahren, in der Logistik und Aufarbeitung der pflanzlichen Rohstoffe sowie neue Ansätze bei der Weiterverarbeitung in Bioraffinerien oder Vergasungsanlagen.

Die Entwicklung von Bioraffinerien stellt den Schlüssel für eine integrierte Produktion von Futtermitteln sowie von Chemikalien, Materialien und Kraftstoffen dar. Die Verfügbarkeit, die Qualität und der Marktpreis der Biomasse werden eine entscheidende Rolle für die industrielle Nutzung von Bio-Rohstoffen sowie die Auswahl des Raffinerie-Konzepts spielen. Schlüsselkomponente der „Non-Food“ Biomasse ist Lignocellulose, also der Verbund von Lignin (Makromoleküle, die in der pflanzlichen Zellwand die Verholzung bewirken), Hemicellulosen (Polysaccharide, die zusammen mit Cellulose als Stütz- und Gerüstsubstanz der Zellwand dienen) und Cellulose.

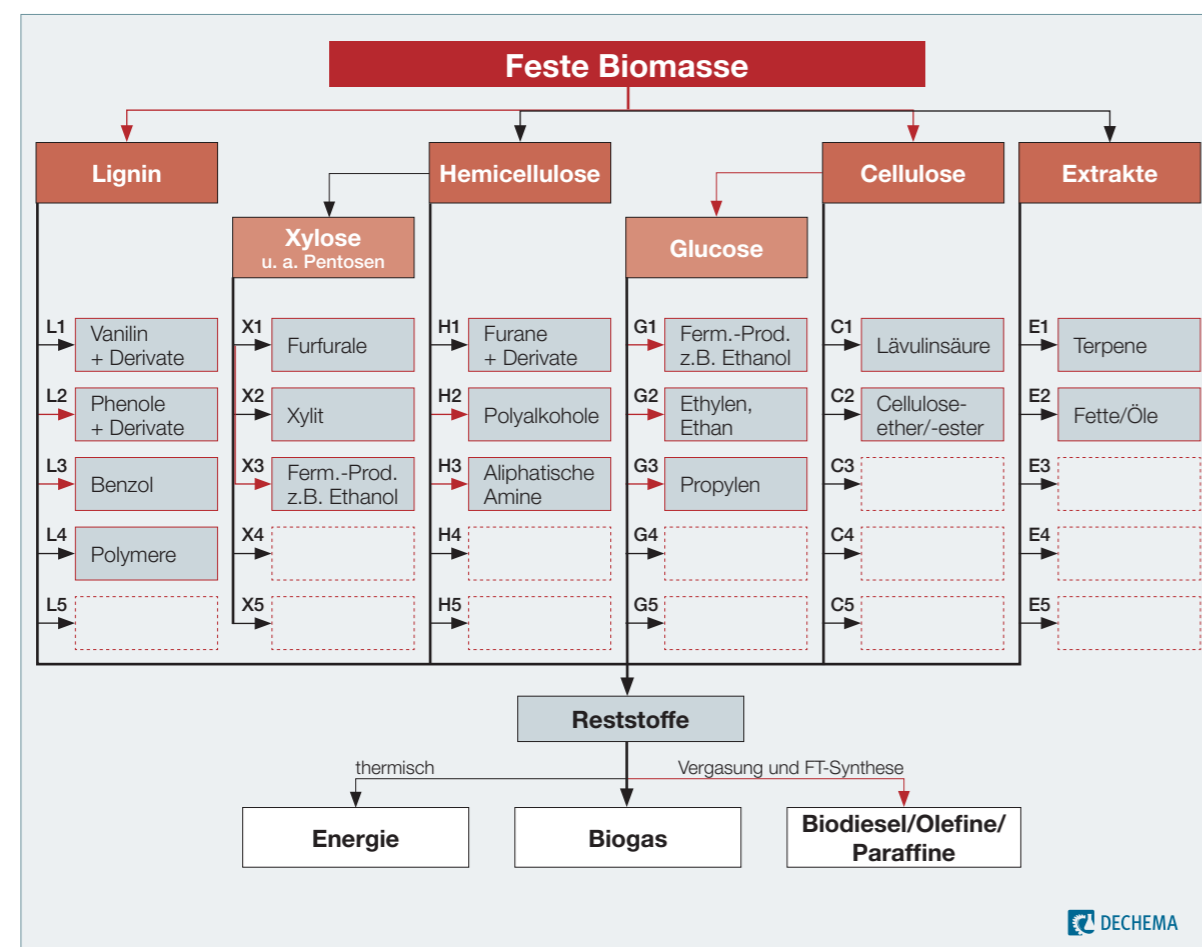


Abb. 3: Aufarbeitungsschema für eine Lignocellulose-Bioraffinerie

In der Lignocellulose-(LCF)-Bioraffinerie werden die Rohstoffe in Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Extrakte getrennt. Hieraus werden mit chemischen oder enzymatischen Aufschlussverfahren Zucker, Fette/Öle und Veredelungsprodukte des Lignins erzeugt. Aus diesen Zwischenstufen können anschließend durch Fermentation Plattformchemikalien wie Ethanol oder Milchsäure und polymere Materialien wie Polyhydroxybutyrate hergestellt werden, die in die Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie einfließen oder diese ergänzen können. Dabei verbleibende Reststoffe können thermisch, nach Vergasung und Fischer-Tropsch-Synthese als Biodiesel der zweiten Generation, als Chemierohstoffe oder durch Vergärung zu Biogas verwertet werden. Mineralien können für die nachhaltige Düngung im Biomasseanbau genutzt werden.

Ein weiteres Bioraffineriekonzept verfolgt den Einsatz von feuchter Biomasse wie Gras, Klee oder Luzerne. Bei der Aufarbeitung fallen hier zusätzlich Aminosäure- und Protein-haltige Ströme an.

Lignocellulose wird bereits seit langem im großen Maßstab für die Papierherstellung genutzt: In den Zellstoffwerken werden weltweit etwa 280 Millionen Tonnen Holz aufgeschlossen. Der hierbei erzeugte Zellstoff besteht im Wesentlichen aus Cellulose zusammen mit Teilen der Hemicellulosen und geringeren Anteilen von restlichem Lignin. Dieser Zellstoff wird zu 97 Prozent in der Papierindustrie genutzt. Zellstoffqualitäten höherer Reinheit werden in Form von Regeneratcellulose zur Erzeugung von Fasern für die Textilindustrie bzw. als Chemie-Cellulose für die Herstellung von Celluloseacetaten und anderen Derivaten verwendet.

Die Ablauge (sog. Black Liquor) des Zellstoffprozesses enthält im Wesentlichen Lignin sowie Anteile von Hemicellulosen und Abbauprodukten. Zu Letzteren gehören Essigsäure, Furfural, Methanol und andere für die chemische Industrie interessante Produkte. In der Regel wird diese Ablauge jedoch zur Deckung des Energiebedarfs der Zellstoffwerke verbrannt. In einigen Werken werden vorab Wertprodukte abgetrennt; Beispiele hierfür sind Furfural mit einer Weltjahresproduktion von ca. 150.000 Tonnen und Vanillin mit einer Weltjahresproduktion von ca. 5.000 Tonnen. Ein kleiner Teil des Lignins wird in Form von Lignosulfonaten als Fließhilfsmittel bei der Herstellung von Beton, als Additiv für Formulierungen etwa von Pflanzenschutzmitteln oder für die Pelletierung von Futtermitteln stofflich genutzt.

In jüngerer Zeit versuchen die Zellstoffwerke durch Abtrennung von Hemicellulosen eine höhere Wertschöpfung zu erzielen. Die daraus durch Hydrolyse zugänglichen Zucker sollen für Fermentationszwecke eingesetzt werden.

## Defizite und Entwicklungsziele

Der Kraftstoffsektor und die chemische Industrie sind über die Aufarbeitung des Rohstoffs Erdöl in Raffinerien eng miteinander verflochten. Die heutigen petrochemischen Produktlinien und Stammbäume sind das Ergebnis einer über 70jährigen Entwicklung. In komplexen Wertschöpfungsketten erzeugt die chemische Industrie ein außerordentlich breites Spektrum von Produkten, angefangen mit den aus Naphtha produzierten Basischemikalien Ethylen, Propylen, Benzol, Toluol und Xylole, über zahlreiche daraus hergestellte Zwischenprodukte, wie Ethylenoxid, Styrol und Vinylchlorid, bis hin zu hochveredelten Spezialprodukten, wie Pharmaka und Pflanzenschutzmittel. Aufgrund des effizienten, hochintegrierten Produktionsverbunds auf Basis Erdöl gelten diese Basischemikalien als ‚unsterblich‘.

Für eine weitere Entwicklung der Biomasse-basierten Chemie ist es daher sinnvoll, über geeignete Schnittstellen an diese bestehenden Wertschöpfungsketten anzuknüpfen. So ist aus Ethanol durch Dehydratisierung Ethylen zugänglich, und die etablierte petrochemische Folgechemie kann angedockt werden. Als weitere Plattformchemikalie kann Glycerin betrachtet werden, das bei der Produktion von Biodiesel der ersten Generation aus Ölen anfällt (s. Kapitel 4.1) und das als Basis für heute aus Propylen erzeugte Produkte dienen könnte. Auf diese Weise kann die chemische Industrie flexibel die im Markt angebotenen Mengen und Preise für petrochemische und native Rohstoffe nutzen.

Dieses Konzept kann jedoch auch auf dem Weg über die Vergasung von Biomasse zu Synthesegas und dessen Umwandlung in kurzkettige Olefine wie Ethylen und Propylen verfolgt werden. Verfahren hierzu sind die Fischer-Tropsch-Synthese und der MTO-Prozess (Methanol-to-Olefins). Diese Verfahren sind im Prinzip bekannt, jedoch besteht Bedarf an einer weiteren Verbesserung der Olefinselektivität.

Vorläufer für Bioraffinerien, nämlich Anlagen zur Kompletthydrolyse von Cellulose und Hemicellulose unter Abtrennung und energetischer Nutzung des Lignins existierten bereits Anfang des letzten Jahrhunderts. Hierbei fanden verdünnte oder konzentrierte mineralische Säuren Anwendung. Die Zuckerlösungen wurden für fermentative Zwecke zur Herstellung von Ethanol und Futterhefe eingesetzt. Nicht zuletzt auch aufgrund der hohen Abwasserbelastung, vor allem aber wegen der Konkurrenz durch fossile Rohstoffe wurde der Betrieb in Deutschland in den 1950er Jahren eingestellt; in der damaligen UdSSR existierten Anlagen noch bis in die 1980er Jahre. In jüngerer Zeit gibt es eine Vielzahl von Forschungsanstrengungen, Lignocellulose-Materialien entweder mit Säuren oder rein enzymatisch aufzuschließen, um Bioethanol herzustellen. Das gilt insbesondere für die USA. Zurzeit existieren allerdings nur Anlagen im Pilotmaßstab mit einer Produktionskapazität von mehreren 1.000 Tonnen pro Jahr.

Für die Steigerung des Biomasseertrags für Bioraffinerien und die Optimierung der Inhaltsstoffe kann die Pflanzenbiotechnologie maßgeschneiderte Beiträge liefern. Daher ist es wichtig, dass das gesamte Arsenal der modernen Pflanzenzüchtung inklusive der Gentechnik zur Verfügung steht.

Die vergleichsweise niedrige Energiedichte der „Non-Food“ Biomasse führt zu hohen Logistik- und Transportkosten. Die wegen der Economy-of-Scale erforderlichen großen Kapazitäten von Chemieanlagen erfordern zudem weite Transportwege. Es ist jedoch durch dezentrale Schnellpyrolyse möglich, Pyrolyseöle zu erzeugen, die vergleichsweise kostengünstig transportiert und in zentralen Vergasungsanlagen eingesetzt werden können. Diese Option wird im Bioliq-Prozess verfolgt, mit dem Ziel, nahezu alle Arten trockener Lignocellulose zu verarbeiten. Bevorzugt werden Reststoffe und Koppelprodukte aus der Land- und Forstwirtschaft wie Waldrestholz oder Stroh. Bei diesem Prozess wird zunächst Synthesegas erzeugt, aus dem dann Synthesekraftstoffe und Basischemikalien gewonnen werden. Strom und Wärme entstehen als Nebenprodukte, mit denen der Energiebedarf eines Teils der Prozesse gedeckt werden kann.

Für die Erzeugung von Synthesekraftstoffen und Basischemikalien kommt auch die Vergasung von Black Liquor aus Zellstoffwerken oder LCF-Bioraffinerien in Betracht.

#### Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen

Eine der großen Herausforderungen für die Raffination insbesondere von lignocellulosehaltigem Biomaterial und für eine ertragreiche Stoffumwandlung in gut verwertbare Chemikalien ist die Entwicklung von Chemie-Katalysatoren bzw. die Suche nach geeigneten Enzymen, Hefen oder Mikroorganismen.

So können beispielsweise auf Basis der Hemicellulosen bzw. der daraus gewonnenen C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Zucker unter Einsatz geeigneter Mikroorganismen in Analogie zur heute auf Glucose basierenden industriellen Biotechnologie eine Vielzahl von Chemikalien gewonnen werden. Ein weiterer Ansatz besteht darin, die Hemicellulosen, die keine sehr hohen Polymerisationsgrade aufweisen, zu pflöpfen bzw. querzuvernetzen. Dadurch lassen sich Biokunststoffe erzeugen („Xylophan“).

#### Forschungsbedarf

Zur Lösung dieser Herausforderungen ist es notwendig, neue Bioraffinerie-Plattformtechnologien zu entwickeln, wie

- Lignocellulose Feedstock-Konversion (LCF-Bioraffinerie, d.h. LCF-Vorbehandlung zur effektiven Trennung des LCF in Lignin, Cellulose und Hemicellulose)
- die Weiterentwicklung von thermischen, chemischen und mechanischen Prozessen, wie neue Aufschlussmethoden, Vergasung (Synthesegas) und Verflüssigung von Biomasse
- die Weiterentwicklung biotechnischer Prozesse (Biosynthese, Stärke- und Cellulose-abbauende Enzyme)
- die Kombination von biotechnischen und chemisch-katalytischen Prozessen bei Stoffwandlungen zur Anknüpfung an die Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie
- Entwicklung von Produktstämmen auf Basis von Furfural (Hemicellulose-Linie) und Hydroxymethylfurfural sowie Lävulinsäure (Cellulose-Linie) zur direkten Verknüpfung mit den heutigen petrochemischen Produktlinien
- Handhabung von Feststoffen für Aufschluss und Komponententrennung
- Gesamtprozessprobung in Pilotanlagen.

#### 4.4 STOFFLICHE NUTZUNG VON CO<sub>2</sub>

##### Ausgangssituation und Stand der Technik

Die anthropogenen CO<sub>2</sub>-Emissionen durch Nutzung fossiler Brennstoffe wurden 2006 auf rund 29 Gigatonnen pro Jahr geschätzt (International Energy Annual 2006, Update December 8, 2008). Wegen des Beitrags zur Klimaerwärmung wird derzeit ein Bündel von Maßnahmen zur Emissionsminderung diskutiert, darunter die Abtrennung aus Abgasen und die anschließende Speicherung des dann in großen Mengen anfallenden CO<sub>2</sub>. Dazu bedarf es einer neu zu errichtenden Infrastruktur, um das CO<sub>2</sub> über Pipelinesetze zu den Speicherorten zu transportieren und dort sicher zu lagern. Wegen der damit verbundenen hohen Kosten und möglicher Akzeptanzprobleme wird diskutiert, ob CO<sub>2</sub> teilweise auch stofflich genutzt werden kann (s. auch „Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>“ Dechema/VCI, 2009). Ein weiterer Aspekt ist dabei die Einsparung von kohlenstoffhaltigen Rohstoffen wie Erdöl.

Der größte Einzelbeitrag an den CO<sub>2</sub>-Emissionen von 45 Prozent entfällt auf die Energiewirtschaft, gefolgt vom Transportbereich mit 24 Prozent, der Stahlherstellung mit sechs Prozent, der Zementherstellung mit vier Prozent, den Raffinerien mit drei Prozent und der chemischen Industrie mit zwei Prozent. Wegen der niedrigen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen ist die Abtrennung aus den Abgasen grundsätzlich aufwändig – je niedriger die Konzentration desto höher der Aufwand. Abhängig von der Art der Nutzung müssen aus dem CO<sub>2</sub> noch Verunreinigungen wie etwa Schwefelverbindungen entfernt werden.

In der chemischen Industrie entsteht bei einigen großvolumigen Produktionsprozessen CO<sub>2</sub> in nahezu reiner Form. Beispiele sind die Wasserstoffherstellung für die Ammoniaksynthese und Oxidationsverfahren wie die Herstellung von Ethylenoxid. Die derzeit genutzten CO<sub>2</sub>-Ströme stammen fast ausschließlich aus diesen Prozessen, wobei Überschussmengen in größerem Umfang heute über Dach abgeblasen werden.

Gegenüber den CO<sub>2</sub>-Emissionen wird nur ein verschwindender Anteil im Promille-Bereich physikalisch als Industriegas oder für chemische Synthesen eingesetzt. Davon betrug die Nutzung als Industriegas 2002 rund 20 Megatonnen. Hier sind wichtige Einsatzgebiete die tertiäre Erdölförderung, die Getränkeindustrie und die Verwendung als Reinigungs- oder als Extraktionsmittel. Als chemischer Rohstoff dient CO<sub>2</sub> hauptsächlich für die Synthese von Harnstoff durch Umsetzung mit Ammoniak. Rund 107 Megatonnen wurden hierfür 2008 eingesetzt. Neben der Nutzung als Düngemittel wird Harnstoff für Kondensationsharze mit Formaldehyd verwendet, teilweise über die Zwischenstufe des Melamins, das seinerseits eine umfangreiche Folgechemie aufweist. Daneben werden noch etwa zwei Megatonnen CO<sub>2</sub> pro Jahr für die Herstellung von Methanol aus wasserstoffreichem Synthesegas eingesetzt. Methanol wird als Kraftstoffkomponente sowie chemisch hauptsächlich für die Herstellung von Formaldehyd, Methyltertiärbuthylether (MTBE) und Essigsäure verwendet.

Daneben gibt es noch weitere chemische Verfahren auf Basis CO<sub>2</sub>, allerdings mit deutlich geringeren Einsatzmengen: die Synthese von cyclischen Carbonaten durch Umsetzung mit Epoxiden (rund 40 Kilotonnen pro Jahr) sowie die Herstellung von Salicylsäure durch Umsetzung mit Natriumphenolat (rund 25 Kilotonnen pro Jahr).

#### Defizite und Entwicklungsziele

Im Sinne eines positiven Beitrags zum Klimaschutz müssen bei der stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub> als C<sub>1</sub>-Kohlenstoffquelle für Kraft- und Chemierohstoffe folgende Aspekte beachtet werden:

Zum einen ist CO<sub>2</sub> energetisches Endprodukt aus Verbrennungsprozessen. Bei der Umsetzung (Reduktion) von CO<sub>2</sub> beispielsweise zu Kraftstoffen muss aus Gründen der Thermodynamik mehr Energie eingesetzt werden, als bei deren Verbrennung frei wird. Eine CO<sub>2</sub>-Nutzung ist somit nur im Zusammenhang mit regenerativer oder zumindest CO<sub>2</sub>-freier Energiebereitstellung sinnvoll; der photokatalytische Weg wäre attraktiv, befindet sich jedoch noch im Stadium der Grundlagenforschung und stellt auf absehbare Zeit keine technische Option dar. Alternativ kann die CO<sub>2</sub>-Umsetzung mit Wasserstoff erfolgen, wobei dieser wiederum aus regenerativen oder CO<sub>2</sub>-freien Prozessen stammen muss. Können diese Bedingungen nicht erfüllt werden, führt die stoffliche Nutzung in der Bilanz zu einer Zunahme der CO<sub>2</sub>-Emission.

Zum anderen ist die Frage der Mengenverhältnisse zu beachten: Auch unter Berücksichtigung der mengenmäßig stärksten Produktionsverfahren für Polymere und andere Chemiebasisprodukte könnte die Verwendung von CO<sub>2</sub> als Chemierohstoff selbst unter idealen Bedingungen die weltweit anfallende Emission nur um einen Anteil von weniger als ein Prozent mindern. Um eine Zehnerpotenz größer wäre der Effekt, wenn auf diesem Wege Kraftstoffe für mobile Anwendungen hergestellt werden könnten, wofür aber in entsprechendem Umfang H<sub>2</sub> und Energie aus regenerativen Quellen zur Verfügung stehen müsste.

Die chemische Nutzung von CO<sub>2</sub> kann durch Reaktion mit energiereichen Verbindungen wie Alkenoxiden zu cyclischen oder polymeren Alkencarbonaten erfolgen. Eine weitere Strategie ist die Umsetzung mit Reduktionsmitteln wie Wasserstoff, Methan oder Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid oder dessen Folgeprodukten.

#### Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen

Kohlendioxid ist kinetisch äußerst inert. Daher ist die Aktivierung nahezu ausschließlich mit Hilfe geeigneter heterogener, homogener und biologischer Katalysatoren möglich. Eine Schlüsselreaktion ist das Wassergasgleichgewicht. Sie wird in großem Maßstab genutzt, um Wasserstoff aus Synthesegas zu gewinnen, wobei CO mit Wasser zu CO<sub>2</sub> umgesetzt wird. Auf diesem Wege wird heute in großem Umfang Ammoniak auf Basis von Kohle unter massiver Emission von CO<sub>2</sub> hergestellt.

#### Lösungsansätze

Das mengenmäßig höchste Potenzial bietet die Erzeugung von Synthesegas, d.h. Mischungen von CO und H<sub>2</sub>. Hierzu bieten sich drei Möglichkeiten an: Trockene Reformierung von Methan mit CO<sub>2</sub> (katalytisches Hochtemperaturverfahren), Reduktion von CO<sub>2</sub> mit Wasserstoff (Umkehr der Wassergas-Shift-Reaktion) und der Zusatz von CO<sub>2</sub> zu wasserstoffreichen Synthesegasen wie bereits heute bei der Methanolsynthese.

Für großvolumige Anwendungen interessant ist die trockene Reformierung, bei der CO<sub>2</sub> mit Methan zu Synthesegas umgesetzt wird.

Das Konzept stellt eine Möglichkeit zur Ausbeutung entlegener Erdgasfelder dar unter Herstellung von Methanol oder von GTL-Produkten (Gas-to-Liquid). Prinzipiell könnte auch gereinigtes Biogas eingesetzt werden. Die derzeit bekannten Katalysatoren auf Basis von Edelmetallen sind jedoch zu teuer und neigen zur Verkokung.

Derzeit wird die Wassergas-Shift-Reaktion zur Herstellung von Wasserstoff aus CO unter Freisetzung von CO<sub>2</sub> genutzt. Die Umkehrung dieser Reaktion – wie generell Umsetzungen von CO<sub>2</sub> mit Wasserstoff – ist daher nur sinnvoll, wenn dieser kostengünstig aus CO<sub>2</sub>-freien Quellen zur Verfügung steht. Das dabei erzeugte Synthesegas kann über die Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von Kraftstoffen (Diesel, Benzin) oder von Chemierohstoffen (Olefine, Paraffine) genutzt werden.

Neben der bereits technisch ausgeübten Methanolsynthese unter Zusatz von CO<sub>2</sub> zu wasserstoffreichen Synthesegasen kann CO<sub>2</sub> auch als alleinige Kohlenstoffquelle eingesetzt werden.

Methanol besitzt als Synthesegasfolgeprodukt Potenzial im Kraftstoffbereich, unter anderem in Form der Derivate Methyltertiärbuthylether (MTBE), Dimethylcarbonat (DMC) und Dimethylether (DME). Über die zeolithkatalysierte Dehydratisierung können Chemierohstoffe wie Ethylen oder Propylen (MTO-Verfahren) und Alkylaromaten hergestellt werden.

Dimethylcarbonat wird durch oxidative Carbonylierung von Methanol oder durch Methanolyse von Ethylencarbonat hergestellt und ersetzt zunehmend Phosgen bei der Produktion von Polycarbonaten. Eine effiziente Synthese direkt aus CO<sub>2</sub> ist noch nicht bekannt. Der Ersatz des hochtoxischen Phosgens durch Folgeprodukte der Kohlensäure wie Dimethylcarbonat oder Harnstoff wäre auch für die Synthese von Isocyanaten von Interesse.

Die dem CO<sub>2</sub> chemisch am nächsten stehende Industriechemikalie ist Ameisensäure. Die Hydrierung von CO<sub>2</sub> ist beispielsweise durch homogene Edelmetallkomplexe unter basischen Bedingungen möglich. Sie führt zu salzartigen Formiaten, aus denen die Ameisensäure erst durch thermische Spaltung freigesetzt werden muss. Dies ist bisher technisch noch nicht gelöst. Ebenfalls durch Hydrierung von CO<sub>2</sub> sind Methyl- und Dimethylformamid zugänglich, wobei hier das Problem der Aufarbeitung leichter lösbar ist.

Weitere interessante Zielprodukte unter Beibehalt der C=O oder COO-Funktionalität sind Carbonsäuren, Ester, Lactone, Polyester, Polylactone, Polycarbonate, cyclische Carbonate sowie Harnstoffderivate. Polycarbonate auf Basis der Umsetzung von Alkenoxiden mit CO<sub>2</sub> werden bereits angeboten; sie besitzen wegen ihrer hohen Dehnbarkeit und Transparenz Potenzial als Verpackungsfolien.

In der Natur wird CO<sub>2</sub> mittels der Photosynthese zum Aufbau von Biomasse stofflich genutzt. Durch Anheben der CO<sub>2</sub>-Konzentration wird die Biomassebildung beschleunigt, was technisch bereits in Gewächshäusern durchgeführt wird, indem Abgase der mit Erdgas betriebenen Heizanlagen eingeleitet werden. Im Pilotmaßstab wird auch die Abtrennung von CO<sub>2</sub> mittels Grünalgen erprobt; diese können anschließend, wie in Kap. 4.3, „Non-Food“ Biomasse, beschrieben, zu Wertprodukten aufgearbeitet werden. Untersucht wird auch, ob durch

Einsatz von  $C_4$ -Pflanzen – das sind Pflanzen mit  $C_4$ -Verbindungen als erstem Kohlendioxid-Fixierungsprodukt, die gegenüber  $C_3$ -Pflanzen erhöhte Effizienz bei der  $CO_2$ -Fixierung zeigen – Fortschritte erzielt werden können.

#### Forschungsbedarf

Für die  $CO_2$ -Abtrennung aus den Abgasen von Kraftwerken sind energetisch effiziente Verfahren zu entwickeln, wobei das Gas außerdem praktisch frei von Stoffen sein muss, die als Katalysatorgifte wirken. Die Herausforderungen in der  $CO_2$ -Umsetzung zu Kraftstoffkomponenten und Chemierohstoffen liegen insbesondere im Bereich der Katalyse und der Reaktionstechnik. Beispielsweise sind bei der trockenen Reformierung die Katalysatorkosten, die zu geringe Standzeit und die Verkokung der Katalysatoren ein noch nicht gelöstes Problem. Bei der Herstellung von DMC aus Methanol und Kohlendioxid sind die wesentlichen Aufgaben, aktivere Katalysatoren sowie Möglichkeiten zur Abtrennung von Produktwasser aus dem Reaktionsgemisch zu entwickeln. Geeignete Membranen, die das Gleichgewicht verschieben, könnten dies bewirken. Bei der Hydrierung von  $CO_2$  zu Ameisensäure sind die Produktaufarbeitung und die Katalysatorabtrennung großtechnisch noch nicht befriedigend gelöst.

Die stoffliche Nutzung von  $CO_2$  stellt ein strategisch wichtiges Konzept dar, das langfristig durch Kombination mit kostengünstigen,  $CO_2$ -freien Methoden zur  $H_2$ -Erzeugung und der Nutzung nachwachsender Rohstoffe zu neuen Technologien zur Rohstoffsicherung führen kann. Dabei besitzen Kraftstoffe gegenüber den Chemierohstoffen ein mindestens zehnfaches Mengenpotenzial.

## 5. Anorganische Rohstoffe

Im ersten Teil des Positionspapiers werden die verschiedenen Quellen kohlenstoffhaltiger Rohstoffe dargestellt. Daneben hat aber auch eine Vielzahl anderer Elemente als Rohstoff eine höhere Bedeutung. Dies gilt sowohl für Metalle (Edelmetalle, Alkali, Erdalkali, etc.) und Nichtmetalle (Schwefel, Phosphor, etc.) als auch für halbleitende Elemente (Silicium, Germanium, etc.). In diesem Zusammenhang sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die chemische Industrie eine entscheidende Rolle für die Rohstoffversorgung der Halbleiterindustrie spielt!

Einer Vielzahl dieser Elemente kommt für die Chemikalien- und Düngemittelproduktion strategische Bedeutung zu, da sie nicht oder nur schwierig zu ersetzen sind. In jüngerer Zeit ist in einer Reihe von Studien sowohl die Abhängigkeit von sehr wenigen Lieferländern als auch – in einigen wenigen Fällen – die aufgrund der geringen natürlichen Vorräte sich ergebende verhältnismäßig kurze statische Reichweite beschrieben worden (z.B. Studie des FhG-ISI, Rohstoffe für Zukunftstechnologien: Einfluss des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die zukünftige Rohstoffnachfrage). Hierin werden insbesondere Gallium, Neodym und Indium als besonders kritisch beschrieben.

Bereits in der Vergangenheit kam es aufgrund verstärkten Bedarfs auch immer wieder zu Versorgungsengpässen, die zu drastischen Preissteigerungen führten (z.B. bei Rhodium oder Platin). In diesen Fällen wurden im Regelfall durch entsprechende chemische Innovationen Alternativen entwickelt. Ein weiterer Ausweg, der beschritten werden kann und zukünftig in noch weit höherem Maße beschritten werden muss, ist das Recycling.

Ein sehr aktuelles Beispiel stellt jetzt das Indium dar. Das Material ITO (Indiumzinnoxid) findet als transparente, elektrisch leitende Schicht in Flachbildschirmen vielfach Verwendung. Gleichzeitig würde bei der Markteinführung von  $CuInSe$ -Solarzellen (CIS) das Indium in noch größerem Maße benötigt. Da sich eine verstärkte Produktion des Rohstoffs aufgrund der Begrenztheit der Lagerstätten nicht zu realisieren lassen scheint, hat beispielsweise die Firma Sharp wegen der Erwartung von Versorgungsengpässen die Entwicklung von CIS-Solarzellen eingestellt.

Eine komplette Analyse der in der chemischen Produktion eingesetzten Anorganika überstiege den Anspruch dieses Papiers. Im Folgenden werden daher einige wichtige Rohstoffe exemplarisch behandelt.

### 5.1 EDELMETALLE

#### Fakten zum Stand der Technik

Einige Vertreter aus der Edelmetallgruppe sind von erheblicher strategischer Bedeutung für die chemische Industrie – über die große Zahl von Anwendungen im Schmuckbereich sowie in der Elektrotechnik und Elektronik hinaus. Wichtigstes Produktbeispiel aus der Chemie sind die Autoabgaskatalysatoren: Jeder Katalysator enthält ca. drei Gramm Edelmetall – zumeist Platin und Palladium – als dünne Schicht auf einem keramischen Wabenkörper. Eine mindestens ebenso große Bedeutung haben Edelmetalle für chemische Großprozesse zur Herstellung von Bulkchemikalien (z.B. die Ammoniakoxidation an Platinnetzen zur Erzeugung von Salpetersäure oder die homogen katalysierte Hydroformylierung mit Rhodiumkatalysatoren zur Erzeugung von Butanal aus Propen). Edelmetalle spielen ebenfalls in Hydrier- und Dehydrierprozessen in der Mineralölverarbeitung und in der Chemie eine wichtige Rolle. Eine Vielzahl von löslichen Edelmetallkomplexen wird in homogener Lösung zur Herstellung von Feinchemikalien angewandt.

**Verfügbarkeit**

Die wichtigsten Erzeugerländer für Edelmetalle mit hoher Bedeutung für die Katalyse sind Südafrika (79 Prozent für Platin (Pt), 34 Prozent für Palladium (Pd), 87 Prozent für Rhodium(Rh)), Russland (zwölf Prozent für Pt, 51 Prozent für Pd, neun Prozent für Rh) und Nordamerika (fünf Prozent für Pt, zwölf Prozent für Pd, zwei Prozent für Rh). Insgesamt beträgt die Weltminenproduktion 220 Tonnen Pt, 215 Tonnen Pd und 25 Tonnen Rh pro Jahr. Hinzu kommt das hauptsächlich für Schmuck und als Währungsmetall wichtige Gold mit einer Weltminenproduktion von 2.500 Tonnen pro Jahr und das außer für Schmuck und die Fotografie (mit deutlich abnehmender Tendenz) auch in der Elektronik wichtige Silber mit 20.000 Tonnen pro Jahr. Neben der Gewinnung aus Erzen spielt das Recycling eine zunehmende Rolle: Die Recyclingquote beträgt für technisch genutzte Katalysatoren mehr als 90 Prozent, für Autoabgaskatalysatoren mehr als 50 Prozent; hinzu kommen Edelmetalle aus dem Elektronikschrott. Während Gold und Silber in großen Mengen (als Schmuck und Reserven der Zentralbanken) gelagert werden und folglich auch bei steigendem Bedarf verhältnismäßig leicht mobilisierbar sind, trifft dies für die als Rohstoffe für Katalysatoren wichtigen Platinmetalle nicht zu. Dies führte zeitweise zu einem deutlichen Marktungleichgewicht mit stark steigendem Preis beim Palladium, als dessen Bedarf für Dieselabgaskatalysatoren sehr hoch eingeschätzt wurde.

Als Ergebnis der in den letzten Jahren bis zu Beginn der Finanzkrise signifikant steigenden Preise ist auch die Minenproduktion erweitert worden. Allerdings können Minen nur schwerfällig auf starke Bedarfssteigerungen reagieren. Zugleich sollte aber betont werden, dass die zu einem Preis des 1,5fachen des Wertes von vor zehn Jahren abbaubaren Reserven von Pt, Pd und Rh das 150- bis 200fache des heutigen Jahresverbrauchs betragen. Hinsichtlich der Versorgungssicherheit muss andererseits beachtet werden, dass es Länder gibt, die nur mit Einschränkung als sichere Erzeugerländer gelten können.

**Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen und Lösungsansätze**

Eine Erhöhung der Versorgungssicherheit ließe sich dadurch erzielen, dass sich als Ergebnis von F&E-Anstrengungen der Edelmetallverbrauch in der Chemie, insbesondere im Fall der Abgaskatalysatoren, reduzieren lässt (etwa die Hälfte des jährlich verbrauchten Pt und Pd sowie über 80 Prozent des Rh gehen in diese letztere Anwendung). Die Bemühungen gehen insbesondere dahin, die Edelmetalle durch andere, besser verfügbare Metalle zu substituieren.

**Forschungsbedarf**

Ansatzpunkte für die Katalysatorforschung sind der Ersatz von Edelmetallen durch Nichtedelmetalle und die Verminderung des Edelmetalleinsatzes durch Optimierung der Katalysatoren. Es besteht auch Forschungsbedarf für Verfahren, mit denen die Vorkommen noch besser ausgebeutet werden können, also z.B. neue Extraktionsverfahren, um die Minenproduktion zu erhöhen. Weiter sollte die Rückgewinnungsrate von Edelmetallen in technischen Anwendungen wie etwa in Elektronik- oder Computerschrott durch verbesserte Recyclingverfahren gesteigert werden.

**5.2 LITHIUM****Ausgangssituation und Stand der Technik**

Anorganische Lithiumverbindungen, von denen Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid und Lithiumchlorid wirtschaftlich die größte Bedeutung haben, finden sich in vielfältigen Anwendungen wieder. Lithiumcarbonat wird als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt. Heute dominiert hier noch

deren Einsatz in portablen Elektrogeräten wie Mobiltelefonen, Notebooks und Elektrowerkzeugen. Die für die Zukunft bedeutsamere Anwendung wird in der Elektrifizierung des Automobils liegen. In der Aluminiumindustrie sorgt Lithiumcarbonat als Zusatz bei der Aluminium-Elektrolyse für einen verbesserten Prozess durch eine Verminderung der Emissionen und Senkung des Energiebedarfs. In der Glasindustrie verbessert Lithiumcarbonat unter anderem die thermische Beständigkeit, beispielsweise von Ceran-Kochfeldern. Lithiumsalze erhöhen als Additiv in der Herstellung von Emailleoberflächen die Fließfähigkeit, senken den Schmelzpunkt und verbessern die Resistenz gegenüber Chemikalien. In der Bauindustrie wird Lithiumcarbonat als Beschleuniger für schnell härtende Baustoffe wie Fliesenkleber oder Industrieböden verwendet. Zudem werden aus Lithiumcarbonat eine Reihe weiterer Lithiumsalze für vielfältige industrielle Anwendungen erzeugt. Als pharmazeutischer Wirkstoff wird Lithiumcarbonat zur Behandlung der manischen Depression eingesetzt.

Lithiumhydroxid erhöht die thermische Beständigkeit in Hochleistungsschmierstoffen und wird bei der CO<sub>2</sub>-Absorption in Unterseebooten, in der Raumfahrt sowie im Bergbau eingesetzt.

Lithiumchlorid hat in erster Linie Bedeutung als Ausgangsstoff für die Elektrolyse zur Herstellung von Lithiummetall, das die Basis für die gesamte metallorganische Lithiumchemie darstellt. Organische Lithiumverbindungen finden ihren Einsatz in der Synthese von Polymeren, pharmazeutischen Produkten, in der Agrochemie und in weiteren Anwendungsfeldern der organischen Synthese. Hochreines Lithiummetall wird zudem als Anodenmaterial in kleinen hochleistungsfähigen Primärbatterien, beispielsweise für Herzschrittmacher, eingesetzt.

**Rohstoffbasis**

Der weitaus größte Teil des weltweiten Bedarfs an Lithiumsalzen wird aus südamerikanischen Salzseen gedeckt. Das weltweit größte Vorkommen liegt in der chilenischen Atacama-Wüste. Weitere Vorkommen, die zum Teil produzieren oder sich in der Exploration befinden, liegen im angrenzenden Argentinien und Bolivien. Aus Südamerika wird derzeit etwa 60 Prozent des Weltbedarfs gedeckt. Anlagen zur Gewinnung von Lithium aus Salzseen finden sich zudem in China, im Tibet sowie in Nevada, USA. Die größten Mineralvorkommen finden sich in den USA, Australien, China und Kanada.

Es existieren prinzipiell zwei technische Verfahren zur Rohstoffgewinnung, die auf unterschiedlichen Ausgangsmaterialien basieren. Lithium ist zum einen in Mineralien, vorzugsweise im Spodumen, als Lithiumoxid enthalten. Spodumen wird im Tage- und Untertagebergbau gefördert und in mehreren Prozessschritten zu Lithiumcarbonat weiter verarbeitet. Bei diesem Verfahren müssen große Mengen Erzgestein unter einem hohen Energieaufwand bearbeitet werden, um das im Erz in einer Größenordnung von 1,5 bis sieben Prozent enthaltene Lithiumoxid zu gewinnen.

Das zweite Verfahren zur Rohstoffgewinnung basiert auf der Verwendung von Salzlaugen aus Salzseen. In der Regel sind diese an der Oberfläche ausgetrocknet, und die salzhaltige Lauge wird aus der Tiefe gepumpt. In künstlich angelegten Evaporationsteichen wird das zu diesem Zweck günstige trockene und warme Wüstenklima genutzt. Am Ende des Verdunstungsprozesses wird das enthaltene Lithium von anfangs bis zu 0,16 Prozent nach 18 bis 24 Monaten auf einen Gehalt von sechs Prozent aufkonzentriert. Die weitere Verarbeitung erfolgt in einer Chemieanlage, in der in aufeinander folgenden Prozessschritten Verunreinigungen wie Bor oder Magnesium entfernt werden. Am Ende des Prozesses fällt Lithiumcarbonat als weißes Pulver an.

Die Herstellung von Lithiumsalzen mittels Evaporation kommt nahezu ohne die Zuführung von Energie aus. Die im Prozess entstehenden Nebenprodukte wie Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze sind ökologisch unbedenklich. Der Einsatz von Energie wird erst in späteren Stufen der Wertschöpfungskette notwendig, etwa bei der Elektrolyse zu Lithiummetall.

### Mittel- und langfristige Verfügbarkeit

Der Verbrauch von Lithiumsalzen ist in den letzten Jahren aufgrund neuer Anwendungen um etwa sechs bis acht Prozent pro Jahr gestiegen. Eine signifikante Steigerung wird – bedingt durch die Markteinführung von Elektro- bzw. Hybrid-Autos mit Lithium-Ionen-Batterien – in der zweiten Hälfte dieses Jahrzehnts erwartet. Derzeit gilt die Lithium-Ionen-Technologie als konkurrenzlos für die weitere Entwicklung der Elektromobilität. Die führenden Produzenten werden sich auf diese Marktanforderung einstellen und die notwendigen Mengen Lithiumcarbonat zur Verfügung stellen. Zudem ist heute angesichts des zukünftig zu erwartenden Bedarfs eine Vielzahl von Projekten zu beobachten, die Lithiumvorkommen in Salzseen oder auf Basis lithiumhaltiger Mineralien erschließen.

Die weltweit bekannten und ausbeutbaren Vorkommen belaufen sich auf rund 28 Millionen Tonnen Lithium, was rund 150 Millionen Tonnen Lithiumcarbonat entspricht. Bei einem derzeitigen Verbrauch von etwa 23.000 Tonnen Lithium (entspricht 122.429 Tonnen Lithiumcarbonat) pro Jahr reichen diese Vorkommen rechnerisch 1217 Jahre. Nach Berechnungen eines führenden Lithiumproduzenten auf Basis des zukünftigen Bedarfs der Automobilindustrie (mit unterschiedlichen Szenarien der zukünftigen Marktdurchdringung) wird die genutzte Rohstoffbasis im Salar de Atacama in Chile mit 6,9 Millionen Tonnen Reserve selbst für die höchste gerechnete Prognose ausreichen. Angesichts eines derzeitigen Kostenanteils des Lithiumcarbonats von deutlich unter einem Prozent in der Lithiumbatterie lassen sich auch unter heutigen Gesichtspunkten unrentable Rohstoffquellen nutzen. Theoretisch befinden sich die größten Mengen Lithium im Meerwasser, allerdings in einer geringen Konzentration (0,000017 Gewichtsprozent).

### Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen

Die aktuellen technischen Herausforderungen liegen in der Optimierung der Prozessausbeute bei den bestehenden Anlagen zur Rohstoffgewinnung. Auch wird das Thema Recycling an Bedeutung zunehmen: Lithium wird beispielsweise in Lithium-Ionen-Batterien nicht verbraucht und kann nach dem Lebensende einer Batterie durch Recycling wieder verwendet werden. Schon heute werden Lithiumverbindungen, vor allem nach der Verwendung als Katalysator in chemischen Prozessen, aufgearbeitet und in gleichen Prozessen wieder verwendet.

### Forschungsbedarf

Die Forschung in der Lithiumchemie konzentriert sich auf neue Anwendungen in den Bereichen Energie, Umwelt und Effizienz chemischer Prozesse. Im Fall von Lithium-Ionen-Batterien steht die Entwicklung leistungsfähiger Batteriezellen im Mittelpunkt. Sowohl neue Kathodenmaterialien als auch umweltfreundliche Leitsalze und Additive wie Lithium-bis-oxalatoborat (LiBOB) sollen dazu beitragen, das Elektroauto der Zukunft anzutreiben. Mit effektiven Lithiumreagenzien sollen neue chemische Prozesse weniger Abfall erzeugen und weniger Energie verbrauchen. Die Entwicklung neuer Lithium-Metalllegierungen wird den Bau von stabileren und leichteren Werkstoffen ermöglichen. Wegen seiner einmaligen physikalischen Eigenschaften sollte Lithium weiterhin in den Forschungs- und Entwicklungslaboratorien der Universitäten und der Industrie weltweit eine hohe Priorität eingeräumt werden.

## 5.3 DÜNGEMITTEL

### 5.3.1 Kalisalze

Die wichtigsten Anwendungen für Kalisalze sind Düngemittel. Unter Kalisalz wird im Allgemeinen eine Mischung aus verschiedenen Salzmineralien mit einem hohen Gehalt an Kaliumverbindungen verstanden. Wichtige Bestandteile von Kalirohsalz sind Halit (NaCl), Sylvit (KCl), Carnallit ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) und Kieserit ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Wirtschaftlich genutzt werden von diesen Salzmineralen lediglich Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat.

#### Vorkommen

Die größten Vorkommen befinden sich in Nordamerika (Kanada und USA), Russland, Deutschland, der Ukraine und Weißrussland. Je nach Hauptbestandteil unterscheidet man zwischen kieseritischem, sylvinitischem und carnallitischem Kalisalz. Die meisten der weltweit abgebauten Lagerstätten weisen einen sylvinitisch oder carnallitisch ausgeprägten Rohstoff auf. Ausgedehnte Kieseritvorkommen gibt es hauptsächlich in Deutschland. Die Vorkommen in Deutschland liegen im Raum Braunschweig-Hannover in Niedersachsen, im Raum Magdeburg-Halle in Sachsen-Anhalt sowie in Südbaden und im Werra-Fulda-Bereich in Hessen und Thüringen.

Mit dem heutigen technischen Standard ist nur ein kleiner Teil der geologischen Vorräte (zehn Milliarden Tonnen  $\text{K}_2\text{O}$  von etwa 200 Milliarden  $\text{K}_2\text{O}$ ) gewinnbar. Aber selbst diese heute gewinnbaren Vorräte reichen rund 170 Jahre (Verbrauch: 58 Millionen Tonnen pro Jahr). Von den riesigen Vorräten in den GUS-Staaten und in Kanada sind bisher nur unbedeutende Mengen gefördert worden. Die zuletzt entdeckten und bisher nicht vollständig erkundeten Lagerstätten in Thailand/Laos, Argentinien und China stellen ein weiteres geologisches Potenzial dar und werden zunehmend in den jeweiligen Regionen an Bedeutung gewinnen.

#### Aufarbeitung zu Düngern

Je nach Wertstoff und Veredelungsverfahren gibt es unterschiedliche Qualitäten. Gewöhnlich hat das in der Landwirtschaft eingesetzte Produkt eine Reinheit von etwa 93 Prozent KCl. Da das gewonnene Rohsalz lediglich einen durchschnittlichen Wertstoffgehalt von 20 bis 35 Prozent KCl enthält, ist eine Aufbereitung notwendig. In übertägigen Fabrikanlagen werden als Aufbereitungsverfahren die Flotation, das Heißverlösen oder die elektrostatische Trennung angewandt. Je nach Aufbereitungsverfahren wird das Produkt anschließend getrocknet und veredelt (beispielsweise granuliert).

#### Verwendung

Kalisalze sind deshalb als Düngemittel so wichtig, weil Kalium ein Hauptelement der Pflanzenernährung und wesentlich an Stoffwechselprozessen beteiligt ist. Es ist unentbehrlich bei der Umwandlung von Zucker in Stärke sowie bei der Eiweißsynthese. Dies fördert das Wachstum der Pflanzen und die Qualität der Produkte nachhaltig. Das  $\text{K}^+$ -Ion erhöht außerdem den osmotischen Druck und regelt dadurch den Wasserhaushalt der Pflanze. Eine ausreichende Kalidüngung verbessert die Anpassung an Trockenheit und Frost sowie die Ausnutzung des übrigen Nährstoffangebots. Dadurch erhöht sich indirekt die Standfestigkeit der Pflanzen.

Hochreines Kaliumchlorid findet in der chemischen Industrie, der Kunststoffherstellung, der Lebensmittelindustrie und der Medizin Verwendung.

### Einschätzung von Verbrauchsentwicklung und Versorgungssicherheit

Das Bevölkerungswachstum, die veränderten Verzehrsgewohnheiten, die zunehmende Wirtschaftskraft vor allem in Asien und der zunehmende Einsatz der Bioenergie führen zur Intensivierung der Landnutzung. Daher wird für Kalidünger bis 2013 ein Nachfrageanstieg von drei bis fünf Prozent jährlich erwartet, wobei schon 2007 die Produktion hinter dem Absatz zurückblieb. Produktionsausweitungen wurden von nordamerikanischen Produzenten und in den GUS-Staaten angekündigt. Die Umsetzung der angekündigten Produktionsausweitungen hängt stark von der Preisentwicklung ab, da erhebliche Investitionen notwendig sind. Es wird erwartet, dass Kalium wegen der nur langsam zu realisierenden Kapazitätsausweitungen auch mittelfristig knapp bleiben wird. Grundsätzlich ist die Versorgung mit Kalium jedoch nicht gefährdet, wobei sich gerade auch Deutschland in einer sehr guten Position befindet.

### 5.3.2 Phosphate

#### Ausgangssituation und Stand der Technik

Die wichtigsten Anwendungen für Phosphate sind Düngemittel (> 80 Prozent), Waschmittel, sowie Futter- und Nahrungsmittel. Hierzu werden die meist unlöslichen Phosphaterze durch Aufschlussverfahren in Phosphorsäure oder lösliche Phosphatsalze überführt.

#### Vorkommen

Phosphate werden aus Mineralien wie zum Beispiel Apatit,  $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})]$ , gewonnen. Die Hauptvorkommen liegen im nördlichen Afrika (Marokko, Westsahara), Florida, Russland (Kola-Halbinsel), Südafrika und China. Die geologischen Reserven von 56.000 Millionen Tonnen (Quelle: British Sulphur, 2005) reichen beim derzeitigen Verbrauch für ca. 300 Jahre. Es gibt zwei Typen von Phosphatvorkommen: Sedimentäres Rohphosphat wird in Nordafrika, im nahen Osten, in China und in Florida, magmatisches Rohphosphat in Russland und in Südafrika abgebaut.

Die Rohphosphat-Qualitäten der Lagerstätten sind sehr unterschiedlich. Sie werden definiert durch den Phosphatgehalt sowie dem Gehalt unerwünschter Anteile. Beispiele hierfür sind beim Aufschluss unlösliche Bestandteile wie  $\text{SiO}_2$  oder Schwermetalle wie Cadmium oder Uran, die in der Aufarbeitung, Lagerung oder Anwendung stören. Typische Gehalte sind 30-40 Prozent  $\text{P}_2\text{O}_5$ , zwei bis zehn Prozent  $\text{SiO}_2$  sowie fünf bis 100 ppm Cd. Besonders hochwertig sind magmatische Rohphosphate, jedoch setzen Verarbeiter häufig einen Mix von Rohphosphaten aus verschiedenen Quellen ein, um durch eine gleich bleibende Qualität ihre Anlagen optimal ausfahren zu können. Phosphaterze enthalten häufig auch Uran; uranreiche Phosphatlagerstätten werden daher auch zur Urangewinnung genutzt.

Die weltweite Rohphosphat-Produktion beträgt derzeit rund 170 Millionen Tonnen pro Jahr (International Fertilizer Industry Association, IFA, 2007), wovon rund 32 Millionen Tonnen pro Jahr exportiert werden. Größte Phosphatproduzenten sind China und die USA, gefolgt von Marokko und weiteren nordafrikanischen Staaten. Marokko, die restlichen nordafrikanischen Staaten sowie der nahe Osten sind gleichzeitig die wichtigsten Exporteure.

#### Aufarbeitung zu Düngern

Rohphosphate selbst sind schwerlöslich und werden kaum als Dünger verwendet. Deshalb werden sie in großen Düngemittelanlagen mit Mineralsäuren, meist Schwefelsäure, aufgeschlossen. Das Nebenprodukt Cal-

ciumsulfat wird abgetrennt (→ Phosphogypsum). Das Gemisch aus Calciumdihydrogenphosphat und Gips wird als Superphosphat bezeichnet und ist ein gängiger P-Dünger. Tripelsuperphosphat oder Doppelsuperphosphat wird aus Rohphosphat und Phosphorsäure hergestellt und weist einen höheren Gehalt an Phosphor auf. Wasserlösliche Phosphate wandeln sich im Boden teilweise in schwerer lösliche Strukturen um, die langsam von organischen Säuren im Wurzelbereich rückgelöst und so der Pflanze zugänglich gemacht werden. Stickstoffhaltige Phosphatdünger wie z. B. Diammoniumphosphat oder Monoammoniumphosphat werden aus Ammoniak und Phosphorsäure hergestellt.

Superphosphate und Ammonphosphate können mit N- und K-haltigen Komponenten zu Mischdüngern mit fast beliebig einstellbarem Nährstoffverhältnis verarbeitet werden. Die technisch bessere Alternative ist, die Nährstoffträger gemeinsam anzumischen und zu NPK-Düngern zu granulieren. Bei NPK-Compound-Düngern sind typische Probleme von Blends wie Entmischung beim Streuen oder Unverträglichkeit von Komponenten ausgeschlossen.

Der Aufschluss mit Salpetersäure nach dem ODDA-Verfahren (Odda ist ein Ort in Norwegen, in dem das Verfahren entwickelt wurde) vermeidet den Gipsanfall. Das entstandene Calciumnitrat kann entweder direkt als Nitrat-Dünger verwendet oder mit Ammoniumcarbonat in Ammonnitrat und Kalk umgesetzt werden. Über den ODDA-Prozess können somit NPK-Dünger (aus der Aufschlusssäure) und Kalkammonsalpeter (aus Ammonnitrat und Kalk), ein wichtiger N-Einzel-Dünger (NED), hergestellt werden.

Rohphosphate als Einsatzstoffe für die Mineraldüngerproduktion müssen zahlreiche Anforderungen erfüllen. Die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Leistung der Anlagen – also die zu P-Düngern weiterverarbeitbare Phosphorsäure – wird durch nicht aufschließbaren Ballast im Rohphosphat limitiert. Salpetersäure entwickelt mit reduzierenden Stoffen wie organischen Bestandteilen Stickoxide. Nebenbestandteile und Spuren können das Granulierverhalten beeinträchtigen. Schwermetalle verbleiben beim Aufschluss in der NP-Säure und gelangen so in die Endprodukte. Da in den meisten Ländern der Schwermetallgehalt in Düngern gesetzlich reglementiert ist, darf deren Gehalt im Rohphosphat bestimmte Grenzwerte nicht überschreiten. Auch wegen der Gefahr des Schwelens von ammonnitralhaltigen Düngern, die durch Verunreinigungen wie Übergangsmetallionen oder Chloride vergrößert wird, ist deren Eintrag über das Rohphosphat zu begrenzen.

#### Alternativen zu fossilem Rohphosphat

Als Alternativen kommen prinzipiell Recyclingprodukte in Betracht. Jedoch sind Klärschlamm, Gülle oder Fleischabfälle ungeeignet, da sie wegen des hohen organischen C-Gehalts nicht mit Mineraldüngern verträglich sind. Aus Kläranlagen gefälltes  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$  (Struvit) kann nicht als Rohphosphatersatz zur Phosphorsäureproduktion eingesetzt werden, wohl aber als Blend-Komponente für Mischdünger in Betracht gezogen werden. Klärschlammasche enthält kein organisches C, dafür aber auch nur wenig  $\text{P}_2\text{O}_5$  und einen hohen Anteil an Übergangsmetallen, beispielsweise Eisen. Es ist daher nur eingeschränkt anstelle von Rohphosphat einsetzbar. Ca-Apatit aus Tiermehlasche ist dagegen gut geeignet, steht aber nur in geringen Mengen zur Verfügung. Die früher in den Industrieländern praktizierte Nutzung von Thomasmehl, einem Nebenprodukt der Eisenerz-Verhüttung, ist auf Grund der hohen Chrombelastung aus Gesundheitsgründen ausgeschlossen.

#### Verwendung

Mineraldünger haben erst die großen Produktivitätsfortschritte in der Landwirtschaft ermöglicht. Mineralische Phosphatdüngung kann aber auch zu einer Anreicherung von Metallen im Boden und über die Pflanzen in der Nahrungskette führen. Daher wurden Grenzwerte für die Gehalte an Cadmium, Uran und anderen Metallen in Düngern eingeführt. In Oberflächengewässern ist Phosphat natürlicherweise kaum vorhanden; eine starke P-Zufuhr steigert das Wachstum von Algen und Wasserpflanzen (Eutrophierung). Da Düngerphosphat meist

im Boden gebunden wird, kann die Auswaschung von Phosphat auf Lehm- und Tonböden jedoch praktisch vernachlässigt werden. Problematischer ist der Bodenabtrag durch Wassererosion sowie der unsachgemäße Einsatz von wirtschaftseigenen Düngern wie etwa Gülle.

Auf den Einsatz von Phosphaten in Waschmitteln, beispielsweise von Pentanatriumtriphosphat zur Wasserenthärtung, wird in Europa inzwischen wegen der möglichen Eutrophierung von Gewässern weitgehend verzichtet.

Verschiedene Phosphate sind als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassen und dienen als Konservierungsmittel, Säuerungsmittel, Säureregulator und Emulgator. Phosphate und Phosphorsäure werden für nichtalkoholische aromatisierte Getränke, sterilisierte und ultrahoherhitze Milch, eingedickte Milch, Milch- und Magermilchpulver und als technischer Hilfsstoff verwendet. Phosphate spielen auch in der Fleischindustrie eine große Rolle und sind Komponenten des Schmelzsalzes für Schmelzkäse.

Phosphate werden ferner für Futtermittel, Korrosionsschutzmittel (Phosphatierung), Flammschutzmittel sowie als Puffersubstanz im neutralen pH-Bereich eingesetzt.

#### Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen

Es besteht Bedarf an kostengünstigen Abtrennverfahren von Schwermetallen und sonstigen unerwünschten Nebenbestandteilen, um die Basis für den Einsatz von Rohphosphaten zu erweitern.

#### Forschungsbedarf

Durch neue Verfahren zur Nutzung von Phosphaten aus bisher ungeeigneten Recyclingströmen wie Klärschlamm, Klärschlamm-Asche oder Struvit könnte der Einsatz von Rohphosphaten vermindert werden.

## 6. Wasserstoff für die chemische Industrie – Kohlendioxid- und klimaneutrale Herstellungsverfahren

### Motivation

Für die Überführung von Rohstoffen auf Basis Kohle, nachwachsender Rohstoffe und Kohlendioxid in Wertprodukte ist Wasserstoff in großem Umfang erforderlich. Wie im Folgenden dargestellt wird, sind die heutigen Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff mit wenigen Ausnahmen mit der Emission erheblicher Mengen an Kohlendioxid verbunden. Die Ausnahmen beziehen sich auf die Wasser-Elektrolyse in Verbindung mit Kohlendioxid-freien Methoden (regenerativ/nuklear) zur Stromerzeugung.

Wenn also die Veredlung der genannten Rohstoffe nachhaltig und ohne zusätzliche Emission an Treibhausgasen erfolgen soll, müssen wirtschaftliche, Kohlendioxid-freie Herstellverfahren für Wasserstoff entwickelt werden. Es handelt sich hierbei um „exotische“ Verfahren, die bisher nur im Labormaßstab demonstriert wurden und noch äußerst geringe Wirkungsgrade aufweisen. Wegen des oben genannten Potenzials sollten die Anstrengungen auf diesem Gebiet weiter verstärkt werden.

Es bestehen mehrere Optionen, um Wasserstoff Kohlendioxid-frei bzw. klimaneutral herzustellen:

- Spaltung von Wasser
- Aus kohlenstoffhaltigen Rohstoffen mit Kohlendioxid-Abscheidung (CCS)
- aus Biomasse
- Methan-Spaltung

### Ausgangssituation und Stand der Technik

Heute werden etwa 50 Millionen Tonnen Wasserstoff erzeugt, wofür zwei Prozent des Weltenergiebedarfs aufgewendet werden. Etwa 95 Prozent dieser Wasserstoffmenge basieren direkt auf den fossilen Ausgangsmaterialien Kohle, Erdölfraktionen und Erdgas, wobei knapp die Hälfte über Steamreforming von Methan gewonnen wird. Dieses Verfahren ist mit 70prozentiger Energieeffizienz die Benchmark für alle diskutierten Alternativen. In Raffinerien wird im Reforming-Verfahren in großem Umfang Wasserstoff erzeugt, der intern zur Rohölverarbeitung verwendet wird.

Elektrolysen erzeugen knapp fünf Prozent der Wasserstoffmenge. Hier ist die Chloralkalielektrolyse wirtschaftlich am bedeutendsten, bei der Wasserstoff als stöchiometrisch gekoppeltes Nebenprodukt anfällt. Geringere Bedeutung haben Wasserelektrolysen. Die Elektrolysen sind über ihren Stromverbrauch indirekte Kohlendioxid- und Treibhausgasemittenten sofern der Strom fossilen Ursprungs ist. Immerhin haben die Elektrolyseverfahren (Strombereitstellung ausgeklammert) ebenfalls hohe Energieeffizienzen, die an die des Steamreformings herantreten können.

Die auf Kohle und Erdöl basierenden etablierten Verfahren sind weniger effizient und haben erheblich höhere spezifische Kohlendioxid-Emissionen als Elektrolysen und das Steamreforming von Methan. Insbesondere Kohle wird aber als mögliche, relativ preisstabile und langfristig verfügbare Wasserstoffquelle diskutiert. Dabei soll das im Herstellprozess gebildete Kohlendioxid anschließend aufgefangen und einem geeigneten Endlager zugeführt werden. Die Technologien zur Abscheidung von Kohlendioxid (Carbon Capture) werden in wenigen Jahren einen befriedigenden Entwicklungsstand erreicht haben. Damit wird auch klarer werden, welche

Effizienzverluste dieser zusätzliche Verfahrensschritt mit sich bringt. Länger offen bleiben wird die Frage der unterirdischen Kohlendioxid-Abscheidung (Sequestrierung). Die geologische Problematik führt schon heute zu Akzeptanzproblemen in der Öffentlichkeit.

Deshalb gehen die Szenarien für eine Wasserstoffwirtschaft für die nächsten zwei bis drei Jahrzehnte vor allem von zwei Wasserstoffquellen aus: Steamreforming von Erdgas und Wasserelektrolyse. Alle anderen Verfahrensvorschläge zur Erzeugung von Wasserstoff stecken noch in den Kinderschuhen.

### Defizite und Entwicklungsziele

Viele Studien und Szenarien zur künftigen Nutzung von Wasserstoff sind darauf angewiesen, die Chancen der Herstelleralternativen realistisch einzuschätzen, um Fördermittel effizient und zielorientiert zu vergeben. Eine Verbesserung der Potenzialabschätzung könnte gelingen, wenn bereits vorhandenes Technologie-Know-how und gut dokumentierte F&E-Erfahrung herangezogen würden. Hier verfügt die Chemie über einen Fundus an Wissen, der verstärkt in die Diskussion eingebracht werden sollte.

Wasserstoff steht in vielen Zukunftsszenarien als Energieträger selbst oder als Einsatzstoff für Energieträger (wie z.B. Biokraftstoffe) im Mittelpunkt. Dieser Anwendungsbereich treibt vor allem die Entwicklung Kohlendioxid-freier Wasserstoffverfahren an. Die chemische Industrie wird von diesen Entwicklungen profitieren.

### Technisch-wissenschaftliche Herausforderungen

Die Wasserstoffbereitstellung benötigt sehr viel Energie, weswegen die Diskussion um die Zukunft des Wasserstoffs in die weltweiten Energieeffizienzstrategien eingebettet ist; dagegen ist die chemische Industrie als Wasserstoffabnehmer unbedeutend. Auch optimistische Szenarien mit hohen Zuwachsraten an regenerativen Energieformen gehen nicht davon aus, dass es in den nächsten zwei Jahrzehnten freie Mengen an preiswerter, Kohlendioxid-armer Energie geben wird. Wasserstoff wird daher zunächst als Energieträger keine nennenswerte Rolle spielen. In den folgenden Jahrzehnten könnte sich die Situation aufgrund technischer Fortschritte bei regenerativen Energien und gestiegener Preise für fossile Energieträger ändern.

### Lösungsansätze

Es bestehen zwei Optionen, um Wasserstoff ohne Bildung von Kohlendioxid herzustellen:

- Ausgehend von kohlenstofffreien Substraten wird Wasserstoff erzeugt (wobei  $H_2$  letztlich aus  $H_2O$  stammt).
- Der Kohlenstoff des Ausgangsmaterials wird als „klimaneutral“ aus der Synthesebilanz ausgeklammert.

Bei der ersten Option muss die Energie für die Spaltung des Wassers Kohlendioxid-frei gewonnen werden. Hierbei beschränkt sich das Kriterium „Kohlendioxid-frei“ auf die reine Energieerzeugung und klammert den Aufwand für den Bau und die Instandhaltung der Anlagen aus. Die zweite Option nutzt die „klimaneutrale“ Biomasse und Verfahren mit anschließender Abscheidung und Sequestrierung von Kohlendioxid (CCS). Eine Variante könnte auch die Spaltung von Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff sein, um Kohlenstoff und nicht Kohlendioxid zu lagern. All diese Wege führen nur über moderne chemisch-technische Methoden, die größtenteils Neuland betreten, zum Erfolg. Folgende neue Wege für Kohlendioxid-freien Wasserstoff sind in der Diskussion:

#### Kombination Wasserelektrolyse mit Strom aus Kohlendioxid-freier/regenerativer Energieerzeugung:

Diese Lösung ist heute schon technisch realisierbar und weist bezüglich der Elektrolyse eine hohe Energieeffizienz auf. Entwicklungsbedarf besteht noch bei einigen Methoden zur Kohlendioxid-freier/regenerativen Energieerzeugung wie der Solarthermie, Photovoltaik und der Windkraft, während bei der Wasserkraft und der Nuklearenergie bereits ein hoher technischer Stand erreicht ist.

**Wasserstoff aus Biomasse:** Wie aus Kohle kann auch aus Biomasse Wasserstoff erzeugt werden. Da viele Technologiekomponenten übertragbar sind, sehen die Vertreter dieses Weges hier ein früh erreichbares Ziel. Außerdem kann Wasserstoff auf fermentativem Wege aus Biomasse erzeugt werden. Das entstehende Kohlendioxid gilt als klimaneutral und könnte darüber hinaus wegen der hohen Konzentration im Abgas leicht abgetrennt werden. Es gibt allerdings erhebliche ökologische und verfahrenstechnische Einschränkungen. Selbst bei Einsatz von  $C_4$ -Pflanzen, bei denen man eine höhere photosynthetische Energieausbeute als bei  $C_3$ -Pflanzen festgestellt hat, ist die denkbare Gesamtausbeute sehr niedrig. Der oft sehr hohe Wasserverbrauch, die Logistik, der Aufwand an Düngemitteln und Geräten gestalten die Bereitstellung von Wasserstoff aus Biomasse schwierig. Zahllose offene Fragen machen es z. Zt. unmöglich, das technische Potenzial für Wasserstoff aus Biomasse zu beziffern. Ein möglicherweise entscheidendes Argument für Biomasse ist der konkurrenzlos niedrige Preis für die pflanzliche Photosynthese.

**Photobiologische Wasserspaltung mit Grünalgen und Purpurbakterien:** Die grundlegenden Mechanismen der Wasserstoffbildung (anstatt der Kohlendioxid-Fixierung) sind ermittelt. Möglich wären Energieausbeuten von etwa zehn Prozent. Leistungsfähigkeit und Stabilität heutiger Labororganismen sind aber noch weit von diesem möglichen Optimum entfernt. Außerdem stecken das Reaktordesign und die gesamte Prozessführung noch in rudimentären Anfängen. Ein gravierendes Problem stellt der stöchiometrisch gebildete (aggressive) Sauerstoff dar. Ideen, die Sauerstoffbildung zeitlich und/oder räumlich zu entkoppeln, werden verfolgt.

**Photo(elektro)katalytische Wasserspaltung:** Sowohl mit anorganischen als auch mit (metall)organischen Katalysatoren kann die Wasserspaltung erzielt werden. Hier gilt ähnlich wie bei den biologischen Systemen, dass nur ein Teil des Sonnenspektrums genutzt werden kann. Aufgabe der Forschung ist es, die Energieniveaus der Katalysatoren an die beiden Prozesse, Wasserstoffbildung und Sauerstoffentwicklung, anzupassen und den reduktiven Zweielektronenschritt ( $H_2$ ) mit dem oxidativen Vierelektronenschritt ( $O_2$ ) zu verknüpfen. Prinzipiell könnten ähnliche Wirkungsgrade wie bei der Photovoltaik erzielt werden. Das wäre mehr als das Doppelte im Vergleich zu photobiologischen Systemen. Auch hier steckt die Verfahrenstechnik noch in den Kinderschuhen.

**Thermische Wasserspaltung:** Obwohl es bereits etwa 400 Systeme geben soll, um in regenerativen Zyklen Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu zerlegen, und Forschungsarbeiten schon vor Jahrzehnten intensiv betrieben wurden, stagniert die Entwicklung. Dabei beruht die Chemie hier auf recht übersichtlichen Reaktionen, und die Trennung der beiden Teilschritte ist reaktionsbedingt schon gegeben. Technische Probleme ergeben sich aus den zum Teil sehr hohen Reaktionstemperaturen und den oft sehr aggressiven Reaktanden. Solarthermie und Kernkraftwerke könnten die thermische Energie für diesen Weg liefern.

**Wasserstoff und Kohlenstoff aus Methan:** Ein aktuell vorgeschlagener Weg greift die bereits gut untersuchte Spaltung von Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff auf, eine energetisch attraktive Option. Das Lagern von Kohlenstoff dürfte technisch leichter beherrschbar sein als die Speicherung von Kohlendioxid. Da man davon ausgeht, dass die in Methanhydraten gespeicherten Erdgasmengen ein riesiger Energievorrat sind, könnte dem „Ölzeitalter“ eine lange „Methanära“ folgen. Gleichzeitig könnten Methanemissionen aus diesen sich erwärmenden natürlichen Senken vermieden werden, wodurch sich ein weiteres Klimaproblem entschärfen würde. Solange allerdings noch Kohle abgebaut und zur Energiebereitstellung unter Kohlendioxid-Emission genutzt wird, muss die Sinnhaftigkeit eines solchen Verfahrens angezweifelt werden. Eine positivere Bewertung könnte sich ergeben, wenn der entstehende Kohlenstoff, zum Beispiel als Reduktionsmittel in der Stahlerzeugung, stofflich nutzbar sein sollte.

### Forschungsbedarf

Es gibt, wie dargestellt, für fast alle klimaneutralen Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff einen erheblichen Forschungsbedarf. Noch im Bereich der Grundlagenforschung sind vor allem die photobiologische Wasserspaltung sowie die photo(elektro)katalytische Wasserspaltung.

# LITERATURVERZEICHNIS

## Einführung

Energieversorgung der Zukunft – der Beitrag der Chemie

Positionspapier des Koordinierungskreises Chemische Energieforschung, getragen von DECHEMA, GDCh, DBG, DGMK, VDI-GVC; VCI, März 2007

Energieversorgung der Zukunft – der Beitrag der Chemie: Eine quantitative Potentialanalyse

Positionspapier des Koordinierungskreises Chemische Energieforschung, getragen von DECHEMA, GDCh, DBG, DGMK, VDI-GVC; VCI, Oktober 2009

Themenheft Rohstoffwechsel, Chemie Ingenieur Technik (Herausgeber DECHEMA, GDCh, VCI-GVC) Mai 2007

George A. Olah

Beyond Oil and Gas, the Methanol Economy, Wiley-VCH, 2006

Friedrich Asinger

Methanol, Chemie und Energierohstoff, Springer-Verlag, 1986 (ISBN 3-540-158642)

## Fossile Rohstoffe

Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2007

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover 2008

Jörg Schmalfeld (Herausgeber)

Die Veredlung und Umwandlung von Kohle, Technologien und Projekte 1970 bis 2000, DGMK 2009 (ISBN 978-3-936418-88-0)

## Regenerative Rohstoffe

Einsatz nachwachsender Rohstoffe in der chemischen Industrie

Positionspapier von DECHEMA, GDCh, VCI, DGMK, Frankfurt 2008

Themenheft Forschung für die Zukunft: 60 Jahre Fraunhofer-Gesellschaft,

Chemie, Ingenieur, Technik (Herausgeber DECHEMA, GDCh, VDI-GVC) November 2009

Statusbericht zu möglichen Potenzialen von Bioraffinerien für die Forschung und für die Bereitstellung von Rohstoffen für die chemische Industrie, Positionspapier von VCI und DIB, November 2009

Positionspapier: Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>

DECHEMA und VCI, 12. Januar 2009

Diskussionspapier: Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>

DECHEMA, Oktober 2008

## Anorganische Rohstoffe

Rohstoffe für Zukunftstechnologien: Einfluss des branchenspezifischen

Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die zukünftige Rohstoffnachfrage, Studie des FhG-ISI, ([www.isi.fraunhofer.de](http://www.isi.fraunhofer.de))

Hubertus Barth

Sichere Energie- und Rohstoffversorgung: Herausforderung für Politik und Wirtschaft?

IW-Positionen 36, Institut der Deutschen Wirtschaft Köln, August 2008