

Nach der Petrochemie: eine chemische Industrie auf der Basis erneuerbarer Ressourcen**

P. N. R. Vennestrom, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen und Esben Taarning*

Biomasse · Erneuerbare Ressourcen · H/C-Verhältnis · Industrielle Chemie · Nachhaltige Chemie

Seit einigen Jahren nimmt das Interesse an erneuerbaren Ressourcen kontinuierlich zu.^[1,2] Dazu gehören Windenergie, Wasserenergie, geothermische und Solarenergie sowie die in den chemischen Bindungen von Biomasse gespeicherte Energie, wenn aus ihnen statt aus fossilen Quellen elektrischer Strom gewonnen wird. Erneuerbare Ressourcen werden seit Jahrhunderten genutzt, ihre Verwendung wird aber derzeit durch neue Technologien für die Bedürfnisse des 21. Jahrhunderts ausgebaut und optimiert.

Die Ressource Biomasse wird immer stärker genutzt und wird künftig einen wichtigen Teil der verwendeten Rohstoffe bilden. Biomasse unterscheidet sich von den anderen erneuerbaren Ressourcen darin, dass die Energie in ihr in Form chemischer Bindungen gespeichert ist, sodass sie nicht nur zur Erzeugung von Strom und Wärme, sondern auch beispielsweise zur Herstellung von flüssigen Kraftstoffen und von Chemikalien verwendet werden kann. Biomasse ist in der Tat die einzige erneuerbare Quelle von nutzbaren Kohlenstoffatomen. Biomasse ist zwar im Jahresrhythmus erneuerbar, dabei aber dennoch ein knapper und beschränkter Rohstoff, insbesondere bei nachhaltiger Herstellung, sodass sie möglichst effizient verwendet werden sollte. Unser Essay setzt sich für die Herstellung ausgewählter Chemikalien aus Biomasse als Ersatz für Erdöl ein und beschreibt einige aktuelle Entwicklungen in der chemischen Industrie zur Verwendung von Biomasse als Rohstoff.

Verfügbarkeit von Biomasse-Ressourcen

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen und Chemikalien aus Biomasse vorgestellt.^[3–7] Das Potenzial dieser Verfahren wird oft unter dem Blickpunkt der derzeitigen Situation diskutiert. Dieser Ansatz führt aber zu einem eher unscharfen Bild der tatsächlichen Vorzüge der Verfahren, da die Prämissen durch eine die Biomasse nutzende großindustrielle Produktion an sich verändert werden. Zur Beschreibung des wahren Potenzials eines Verfahrens und seines Vermögens, ein analoges Verfahren auf der Basis fossiler Rohstoffe zu ersetzen oder damit zu konkurrieren, müssen absolute Bedarfswerte und die Menge der potenziellen Rohstoffe berücksichtigt werden. In den USA beträgt der Gesamtbedarf an Rohöl etwa eine Milliarde Tonnen pro Jahr (t y^{-1}).^[8] Zum Vergleich: die Menge an Biomasse, die zur Stromerzeugung und zur Herstellung von Biokraftstoff und anderen Nichtnahrungsbio-Produkten verwendet wird, ist etwa 190 Millionen Tonnen.^[9] Die Produktion von Biomasse müsste also drastisch erhöht werden, um alle aus Erdöl hergestellten Produkte durch Produkte aus Biomasse zu ersetzen. Nach einer Schätzung des amerikanischen Energieministeriums sollte eine Gesamtgewinnung an erneuerbarer Biomasse in den USA von wenigstens 1.2 Milliarden Tonnen pro Jahr möglich und innerhalb von 50 Jahren erreichbar sein.^{[9][*]} Diese grobe Gegenüberstellung zeigt, wie der aktuelle Erdölbedarf und die künftige Verfügbarkeit von Biomasse auf Gewichtsbasis angeglichen werden können (Abbildung 1). Die gezeigten Daten basieren zwar auf US-Statistiken und sind daher nicht für alle Länder repräsentativ, die Schlüsse können aber auf den Rest der industrialisierten Welt extrapoliert werden.

Der Vergleich auf Gewichtsbasis ist allerdings etwas irreführend, da die Energie- und Kohlenstoffdichte von Biomasse geringer ist als die von Rohöl; auf Gewichtsbasis enthält Öl etwa die doppelte Menge an Kohlenstoffatomen und an chemisch gespeicherter Energie. Daher wird die vorgeschlagene Versiebenfachung der US-Biomasseproduktion immer noch keine ausreichende Ressource für den vollstän-

[*] M. Sc. P. N. R. Vennestrom,^[‡] M. Sc. C. M. Osmundsen,^[‡] Dr. E. Taarning

Research & Development Division, Haldor Topsøe A/S
Nymøllevej 55, 2800 Kgs. Lyngby (Dänemark)

E-Mail: esta@topsoe.dk

Homepage: <http://www.topsoe.com>

M. Sc. P. N. R. Vennestrom^[‡]

Instituto de Tecnología Química, UPV, Valencia (Spanien)

M. Sc. C. M. Osmundsen^[‡]

Department of Physics, Technical University of Denmark, Lyngby (Dänemark)

Prof. Dr. C. H. Christensen

Lindoe Offshore Renewables Center, Munkebo (Dänemark)

[‡] Diese Autoren haben in gleichem Maß zur Arbeit beigetragen.

[**] Die Initiative „Catalysis for Sustainable Energy“ wird vom Dänischen Ministerium für Wissenschaft, Technologie und Innovation gefördert.



Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102117>.

[*] Die vom amerikanischen Energieministerium berechnete Gesamtmenge von 1.2 Milliarden Tonnen pro Jahr kann im Prinzip mit nur geringen Veränderungen der aktuellen Forst- und Landwirtschaftspraxis und ohne Beeinträchtigung der Nahrungsmittelernte nachhaltig gewonnen werden.

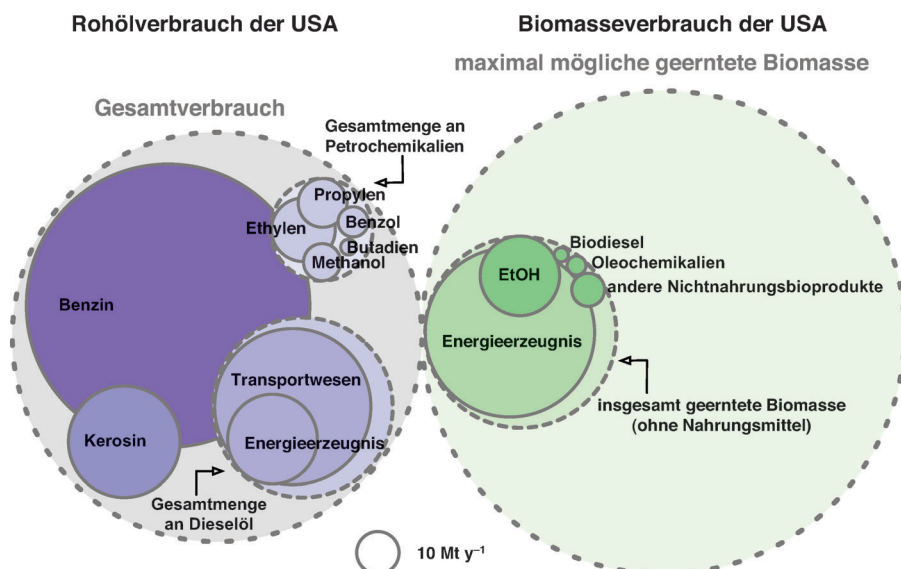


Abbildung 1. Gesamter US-Ölverbrauch verglichen mit der potenziell und aktuell gewonnenen Biomasse, aufgeteilt nach den Hauptverwendungen. Die Fläche jedes Kreises entspricht der verbrauchten Menge.

digen Ersatz des aktuellen Rohölbedarfs liefern. Beim Ausbau der industriellen Verwendung von Biomasse wird diese früher oder später zu einer knappen Ressource werden, die überlegt genutzt werden muss. Die derzeitigen ökonomischen Machbarkeitsstudien zu Verfahren, bei denen ein Preis für Biomasse als Rohstoff von null oder unter null angesetzt wird, sind unrealistisch, wenn die Verfahren in einem Maßstab durchgeführt werden sollen, der mit dem aktueller petrochemischer Verfahren vergleichbar ist. Für die Langzeitplanung muss der reife Markt betrachtet werden, nicht der aktuelle. Dies ist natürlich schwierig, da die großindustrielle Verwendung von Biomasse als Rohstoff den Markt drastisch verändern wird. Wenn bei steigender Nachfrage die verfügbaren Mengen nicht ausreichen, um den Markt vollständig zu sättigen, wird ein großer Teil der gegenwärtig als Abfall betrachteten Biomasse zu einem wertvollen Rohstoff. Daher dürfte es künftig keine Biomasse-Abfälle mehr geben, sondern nur noch Biomasse-Ressourcen.

Aus all diesen Gründen muss Biomasse bestmöglich genutzt werden. Wie in Abbildung 1 zu sehen, ist die Menge an Öl, die von der chemischen Industrie zur Erzeugung von Grundchemikalien, d.h. von Methanol, Ethylen, Propylen, Butadien, Benzol, Toluol und den Xylenen, aus fossilen

Rohstoffen verwendet wird,^[10] mit dem Gesamtvolumen der aktuell für Nichtnahrungsmittelzwecke geernteten Biomasse vergleichbar. Das potenzielle Angebot an Biomasse sollte also ausreichen, um das Öl hier zu ersetzen, und der vollständige Übergang von Erdöl zu Biomasse als Rohstoff für die Herstellung von Chemikalien sollte machbar sein, wenn auch mit beträchtlichen technologischen und ökonomischen Herausforderungen. Derzeit wird die größte Menge der verfügbaren Biomasse direkt zur Stromerzeugung verwendet, und nur ein kleiner Teil geht in die Produktion hochwertigerer Produkte, hauptsächlich Ethanol. Tatsächlich können gegenwärtig nur wenige Biomasse-Verfahren mit petrochemischen Verfahren wirtschaftlich konkurrieren.

Nutzung von Biomasse

Für die folgende Diskussion über die beste Verwendung von Biomasse verwenden wir das effektive H/C-Verhältnis, also das Verhältnis von Wasserstoff- zu Kohlenstoffatomen unter Korrektur für Heteroatome. Für ein Molekül, das nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, gilt für das Verhältnis die einfache Beziehung (1).

$$\text{H/C-Verhältnis} = \frac{n(\text{H}) - 2n(\text{O})}{n(\text{C})} \quad (1)$$

Diese Formel liefert eine quantitative Beschreibung des Oxidationsgrads eines gegebenen Moleküls. So können Kohlenhydrate als „hydratisierte Kohle“ angesehen werden. Abbildung 2 zeigt die häufigsten fossilen und Biomasse-Ressourcen sowie einige Grund-, Intermediat- und Zielchemikalien. Die Stoffe sind horizontal nach ihrem Verarbeitungsgrad geordnet, wobei die Zielchemikalien in der Mitte stehen, und vertikal nach ihrem effektiven H/C-Verhältnis. Chemische Reaktionen, die zu einer horizontalen Verschie-



Esben Taarning ist Forschungsmitarbeiter bei Haldor Topsøe A/S in Dänemark. Er promovierte 2009 in Chemie an der Technical University of Denmark. Seither arbeitet er an der Entwicklung neuer katalytischer Verfahren zur direkten Umwandlung von Zuckern in höherwertige Chemikalien mittels heterogener Katalyse im Allgemeinen und Lewis-saurer Zeolithen im Besonderen.

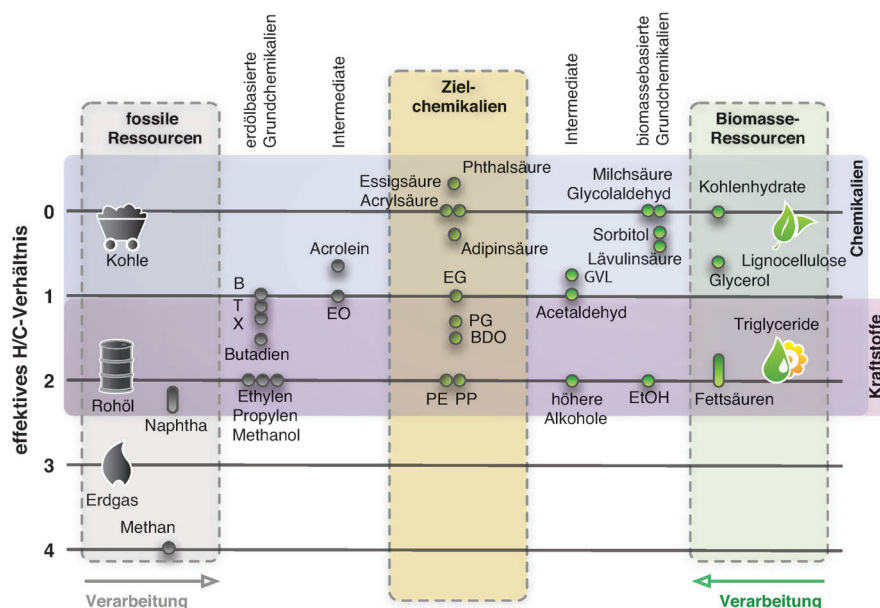


Abbildung 2. Effektive H/C-Verhältnisse von aktuellen und künftigen Massenchemikalien sowie Rohstoffen mit qualitativer Angabe des Verarbeitungsgrads. B = Benzol, BDO = 1,4-Butandiol, EG = Ethylenglycol, EO = Ethylenoxid, GVL = γ -Valerolacton, PE = Polyethylen, PG = Propylenglycol, PP = Polypropylen, T = Toluol, X = Xylol.

bung in Abbildung 2 führen, umfassen Isomerisierungs-, (De)hydrierungs-, Kondensations- und Fragmentierungsreaktionen, während Redoxreaktionen mit einer vertikalen Verschiebung verbunden sind.

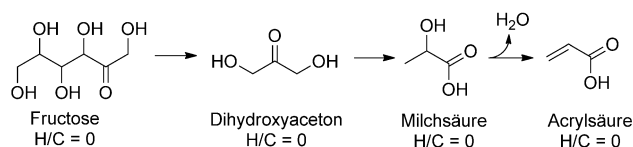
Kraftstoffe haben ein effektives H/C-Verhältnis zwischen 1 und 2.3 (lila Rechteck), nahe dem von Rohöl. Dieses H/C-Verhältnis, das eine hohe Energiedichte bedeutet, ist für die Zwecke von Flüssigkraftstoffen ideal. Massenchemikalien überdecken einen viel breiteren Bereich von H/C-Verhältnissen (blaues Rechteck), der eher mit jenem von Biomasse vergleichbar ist. Sehr unterschiedliche effektive H/C-Verhältnisse von Ausgangs- und Zielchemikalie bedeuten, dass ein aufwendiges Verfahren für die entsprechende Umwandlung notwendig ist. Beispielsweise haben Zucker ein ähnliches effektives H/C-Verhältnis wie viele funktionalisierte hochwertige Chemikalien und sollten daher für diese oft ein besserer Rohstoff als fossile Quellen sein. Bei der Verwendung von Biomasse als Rohstoff für die Produktion von Chemikalien anstelle von Kraftstoffen wird die Notwendigkeit der Desoxygenierung, eines der Hauptprobleme bei der Herstellung von Kraftstoff aus Biomasse, teilweise oder vollständig vermieden. Sauerstofffreie Chemikalien wie Ethylenglycol, Essigsäure und Acrylsäure sind Beispiele für Verbindungen, die aus Biomasse effizienter hergestellt werden könnten als aus fossilen Quellen. Oxidationsreaktionen sind typischerweise mit Produktverlusten durch Überoxidation verbunden, sodass es wünschenswert wäre, diese Reaktionen bei der Herstellung von Chemikalien zu vermeiden oder wenigstens ihren Einsatz zu minimieren. Dieses Ziel könnte durch die Verwendung von Lignocellulose-Biomasse einfacher zu erreichen sein. Das H/C-Verhältnis von Olefinen liegt dagegen weit von dem von Biomasse entfernt, sodass Biomasse für sie ein schlechter Ausgangsstoff ist und die riesigen Mengen davon, die gegenwärtig von der chemischen

Industrie hergestellt werden, nicht leicht durch Biomassen-Olefine zu ersetzen sind. Die ideale Lösung hierfür wäre, alternative Materialien mit einem effektiven H/C-Verhältnis zwischen 0 und 1 zu entwickeln und damit die Olefine indirekt zu ersetzen.

Diese Überlegungen betreffen hauptsächlich die Kohlenhydratfraktion von Lignocellulose-Biomasse. Da Lignin keine wohldefinierte Struktur aufweist, ist eine selektive Chemie mit diesem Rohstoff besonders schwierig. Gegenwärtig scheint die beste Verwendung von Lignin die Überführung in Synthesegas zu sein. Dieser Ansatz bietet über das Methanol-Kohlenwasserstoff(MTH)-Verfahren Wege zu Olefinen oder Kohlenwasserstoffen oder durch die Fischer-Tropsch-Synthese direkt zu Kohlenwasserstoffen für Kraftstoffe.

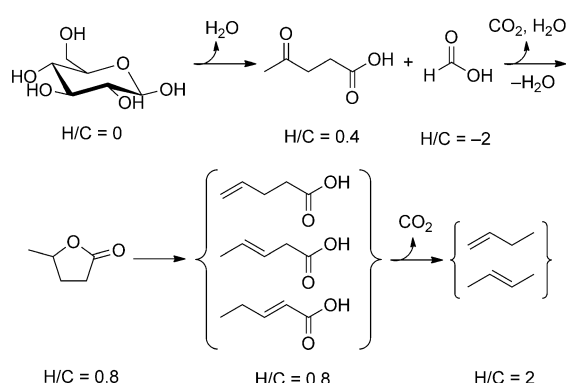
Die obigen Überlegungen gehen von der Verfügbarkeit von Verfahren aus, um Biomasse in gewünschte Produkte umzuwandeln – was aber nicht immer der Fall ist. Grundchemikalien auf fossiler Basis werden durch chemische Reaktionen hergestellt, die die inhärente Chemie von Naphtha nutzen, beispielsweise dessen Eignung, bei hohen Temperaturen zu Olefinen zu fragmentieren und durch Cyclodehydrierungen Arene zu liefern. Analog müssen zur effizienten Umwandlung von Biomasse in Kraftstoffe oder Chemikalien die chemischen Reaktionswege identifiziert werden, die bei Zuckern wahrscheinlich sind, und dafür geeignete Katalysatoren und Bedingungen ermittelt werden. In biologischen Systemen spielen Retroaldolkondensationen eine zentrale Rolle bei der Umwandlung von Hexosen (Glycolyse), ein Reaktionsweg, der mit einer Reihe von Enzymen eine effiziente Produktion von Verbindungen wie Ethanol und Milchsäure aus Biomasse ermöglicht. Für diese Art von Chemie können auch anorganische Katalysatoren verwendet werden. Ein Beispiel ist die Umwandlung von Fructose in

Milchsäure mithilfe von Lewis-sauren Zeolithen.^[11] Dabei wird die Hexose in zwei Triosezucker gespalten, und diese werden anschließend zu Milchsäure isomerisiert (Schema 1). Die Milchsäure könnte dann direkt weiterverwendet^[12,13] oder durch Dehydratisierung in Acrylsäure überführt werden, die gegenwärtig aus Propylen erzeugt wird. Dies wäre eine ideale Verwendung von Biomasse, da die effektiven H/C-Verhältnisse von Zucker und Acrylsäure 0 sind, sodass auf Redoxreaktionen verzichtet werden kann.



Schema 1. Retroaldol- und Isomerisierungsreaktionen von Fructose zur Synthese von Milchsäure, die weiter zu Acrylsäure dehydratisiert werden kann. Bei keinem der Schritte ändert sich das H/C-Verhältnis.

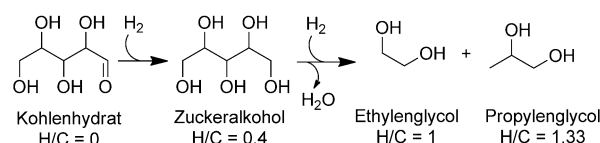
Ein weiterer günstiger Reaktionsweg für Zucker ist die Cyclodehydrierung zu furanartigen Produkten wie Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF).^[14] Diese Chemikalien finden für sich kaum Verwendung, können aber in nützlichere Verbindungen wie Lävulinsäure und γ -Valerolacton (GVL) umgewandelt werden (Schema 2). GVL könnte eine interessante Grundchemikalie bei der Polymerherstellung^[15,16] und ein zentrales Intermediat bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen sein.^[17] Durch das Entfernen von Sauerstoff in Form vollständig oxidierter Spezies wie Kohlendioxid, die keinen Brennwert haben, geht wenig Energie verloren, und der Energiegehalt des Produkts pro Kohlenstoffatom wird erhöht.^[18] Durch Freisetzen eines zweiten Kohlendioxidmoleküls kann GVL zu Buten aufgewertet werden.^[19–22] Diese Reaktionsfolge stellt einen sehr eleganten Weg von Hexosen mit einem effektiven H/C-Verhältnis von 0 zu Kohlenwasserstoffen mit einem H/C-Verhältnis von 2 dar.



Schema 2. Beispiel, wie Disproportionierung und Freisetzung von hochoxidierten Spezies als „Wasserstoff“-Donor für das verbleibende Molekül wirken können. Das Schema zeigt die Umwandlung von Glucose in Lävulinsäure und Ameisensäure und weiter in GVL mit Ameisensäure als Wasserstoffdonor und unter Freisetzung von CO_2 . GVL wird anschließend, ebenfalls unter Freisetzung von CO_2 , in Butene überführt.

Der Preis dieser Aufwertung der Biomasse ist die Bildung von Kohlendioxid. Dieser Reaktionsweg ist für die Kraftstoffproduktion gut geeignet, da er mit einer wesentlichen Erhöhung der Energiedichte verbunden ist.

In einem Szenario mit einem Überschuss an erneuerbarem elektrischem Strom oder großen Fluktuationen der Stromerzeugung können weitere Optionen interessant werden. In diesem Fall wäre die Speicherung der Überschussenergie als chemische Energie in organischen Molekülen wie Kohlenwasserstoffen eine ideale Lösung. Dafür würden große Mengen Wasserstoff benötigt, der derzeit beinahe ausschließlich durch Dampfreformieren von natürlichem Erdgas hergestellt wird, aber auch durch Elektrolyse erhalten werden könnte. Beispielsweise kann Sorbitol mithilfe eines difunktionellen Hydrierungs-/Säurekatalysators zu C_1 - bis C_6 -Alkanen hydrodesoxygeniert werden.^[23] Zusätzlich zur vergleichsweise einfachen Speicherung von Energie in Molekülen bietet dieser Ansatz den Vorteil, dass die Produkte mit der bestehenden petrochemischen Infrastruktur vereinbar sind. Ein weiterer Ansatz ist die Hydrogenolyse von Biomasse-Rohstoffen zu Propylen- und Ethylenglycol (Schema 3). Diese Umwandlung gelingt durch Kombinieren eines basischen und eines Edelmetallkatalysators. So können hochwertige, bisher aus Erdöl erhaltene Chemikalien selektiv aus Kohlenhydraten hergestellt werden.^[24–26]



Schema 3. Hydrogenolyse von Zuckern aus Biomasse zu Diolen.

Ferner könnte konzentriertes Kohlendioxid als Rohstoff und nicht mehr als Begleitprodukt angesehen werden. Beispielsweise ist das Kohlendioxid, das bei der Aufwertung von Hexosen zu Kohlenwasserstoffen oder bei der Ethanolfermentation entsteht, zur Herstellung von Methanol verwendbar. So kann überschüssige Energie zum Füllen des Pools verwendbarer Kohlenstoffatome für die Synthese von Chemikalien und Kraftstoffen eingesetzt werden.

Unterschiedliche Wertschöpfungsketten bei der Umwandlung von Biomasse

Über die Diskussion von Wertschöpfungsketten kann ein guter Überblick über die notwendigen Umwandlungs- und Reinigungsschritte bei der Herstellung von Zielchemikalien aus erneuerbaren Ressourcen gewonnen werden.^[2] Zur Beantwortung der Frage, wie Biomasse in nützliche chemische Produkte umgewandelt werden kann, schlagen wir eine Einteilung in zwei Grundstrategien vor. Abbildung 3 zeigt diese beiden Strategien über Wertschöpfungsketten für neue Zielchemikalien und ihre fossilen Gegenstücke. Die Strategien unterscheiden sich in ihrer Vereinbarkeit mit der bereits bestehenden, auf Erdöl basierenden Wertschöpfungskette und

„Einklink“-Strategie

- existierende Wertschöpfungskette • nutzt vorhandene Infrastruktur • reifer Markt

**Strategie des neuen Wegs**

- neue Wertschöpfungskette • erfordert eine neue Infrastruktur • Wachstumsmarkt



Abbildung 3. Zwei verschiedene Wertschöpfungsketten bei der Verwendung von Biomasse, abhängig von der Vereinbarkeit mit bereits bestehender Infrastruktur und der auf Erdöl basierenden Wertschöpfungskette.

somit auch in dem Maß, in dem bereits bestehende Verarbeitungstechnologien und Infrastrukturen genutzt werden können (siehe auch Kasten). Beide Wertschöpfungsketten beginnen mit Biomasse als Ressource, die über einen Umwandlungs- oder einen Reinigungsschritt in ein höherwertiges Produkt überführt wird.

Die „Einklink“-Strategie ist durch die Umwandlung einer Biomasse-Ressource in Grundchemikalien gekennzeichnet, aus denen herkömmliche Intermediate erhalten werden können. Typischerweise besteht die Herausforderung in der Entwicklung eines konkurrenzfähigen Verfahrens zur Herstellung eines vorbestimmten Endprodukts bei anfänglicher Konkurrenz mit fossilen Äquivalenten. Ein Beispiel für diese Strategie ist die Umwandlung von Zuckerrohr oder Mais (Biomasse-Ressourcen) in Ethanol (Grundchemikalie) durch Fermentation und dessen Dehydratisierung zu Ethylen, das als Intermediat für Polymerisationen, Oxidationen, Halogenierungen, Alkylierungen oder andere Reaktionen zur Herstellung von Zielchemikalien oder Zielprodukten dienen kann. Bei diesem Ansatz ist der Rahmen bereits gesetzt, das Produkt ist für einen reifen Markt bestimmt, und ein Großteil der notwendigen Infrastruktur und Technologie für das höherwertige chemische Produkt ist bereits vorhanden. Es ist anzumerken, dass der Punkt, an dem die „erneuerbare Wertschöpfungskette“ in die herkömmliche eintritt, nicht unbedingt vor dem bestehenden fossilen Intermediat liegen muss. Die Konvergenz kann auch später entlang der Wertschöpfungskette erfolgen. Dies ist bei aus Glycerol hergestellten Zielchemikalien wie Propylenglycol der Fall, für die der Markt noch nicht vollständig gereift ist und die daher einen Grenzfall darstellen.

Die zweite Strategie in Abbildung 3 dagegen führt über eine völlig neue Wertschöpfungskette zu einem neuen Produkt. Diese Situation ist im Vergleich zur vorigen mit mehreren Schwierigkeiten, aber auch mit Vorteilen verbunden. Beispielsweise muss das Endprodukt nicht direkt mit bereits bestehenden Produkten konkurrieren, und die inhärente Funktionalität der Ausgangsverbinding oder des Biomasse-Rohstoffs kann besser genutzt werden. Das Produkt kann unter Nutzung der Funktionalität des Rohstoffs oder des besten und kostengünstigsten Umwandlungswegs für den

Rohstoff erhalten werden; das Ziel der Umwandlung des Rohstoffs muss kein bereits bestehendes Produkt sein. In diesem Fall müssen möglicherweise neue Märkte aufgebaut werden, und die gesamte Technologie zur Herstellung der höherwertigen Chemikalie ist noch zu entwickeln, oder günstigstenfalls genügt es, eine bestehende Technologie zu modifizieren. Dieser Ansatz erfordert umfangreichere Anfangsinvestitionen und eine längerfristige Verpflichtung als die Einklink-Strategie. Als aktuelle Beispiele kämen 2,5-Furandicarbonsäure und Lävulinsäureketale in Frage, die Produkte der Hexosedehydratisierung sind. Beide befinden sich aber noch in einem frühen Entwicklungsstadium.

Ethylen (Einklink-Strategie)

Ethylen ist die organische Chemikalie mit der gegenwärtig höchsten Weltjahresproduktion (etwa 110 Mt^y). Beinahe 80 % davon werden für die Produktion von Polymeren, hauptsächlich Polyethylen (PE), verwendet und 12 % für die von Ethylenoxid und Glycol.^[32] Ethylen wird hauptsächlich durch das Cracken von Naphtha gewonnen,^[32] das nur zu einer geringen Änderung des H/C-Verhältnisses führt (< 0.33). Ethylen kann aber auch durch Fermentieren von Kohlenhydraten zu Ethanol und anschließendes Dehydratisieren hergestellt werden, ein Verfahren, das mit einer großen Änderung des H/C-Verhältnisses vom Ausgangsmaterial zum Ethylen-Grundstoff ($\Delta(\text{H/C}) = 2.0$) und weiteren Fluktuationen bei der Umwandlung von Ethylen beispielsweise in Ethylenglycol oder Ethylenoxid (z. B. $\Sigma(\Delta(\text{H/C})) \geq 3.0$) verbunden ist. Den ersten Schritt auf diesem Gebiet machte die brasilianische Firma Braskem, die 2010 eine Ethylenproduktion von 200 000 t^y (0.17 % des weltweiten Gesamtbedarfs) mit Weiterverarbeitung zu PE startete.^[33] Da die nötige Infrastruktur bereits besteht, ist keine Modifizierung der nachgeschalteten Verfahren notwendig; es handelt sich hierbei also um einen Einklink-Ansatz. Auch die Technologie der Fermentierung von Zuckern zu Ethanol ist gut bekannt. Diese Faktoren bedeuten große Vorteile, da so nur vergleichsweise geringe Kapitalinvestitionen notwendig sind und alle Schritte, einschließlich der Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen, gut bekannt sind. Es liegt aber auf der Hand, dass allein aufgrund des enormen Bedarfs an Ethylen auf diese Weise nur ein kleiner Teil der Ethylenproduktion aus Erdöl ersetzt werden kann.

Hexose-Dehydratisierungsprodukte**(Strategie des neuen Wegs)**

5-HMF, ein Produkt der Dehydratisierung von Hexosezuckern, kann zu Furan-2,5-dicarbonsäure oxidiert werden, einer möglichen Alternative zu Terephthalsäure für die Polymerherstellung,^[13,34] oder es kann zu 2,5-Dimethylfuran hydriert werden, einem Octanzählerhöher mit ausgezeichneten Mischungseigenschaften.^[33] Obwohl bereits beträchtliche Forschungsleistung in die Optimierung des Verfahrens geflossen ist, wurde noch kein industrielles Verfahren oder Pilotverfahren vorgestellt. Ein wesentliches Problem bei dem Verfahren ist die Rehydratisierung von HMF zu Lävulinsäure und Ameisensäure, eine Reaktion, die auch von Säuren katalysiert wird. Ein alternativer Ansatz ist die Verwendung von

Lävulinsäure als Grundchemikalie, um das Problem der Stabilisierung des Intermediats zu vermeiden. Aktuell fließt in diesen Ansatz großer Forschungsaufwand.^[15,16,35,36] Kürzlich nahm die US-Firma Segetis ein Verfahren in Betrieb, bei dem aus der Grundchemikalie Lävulinsäure Lävulinsäureketale in einer Menge von 136 t y^{-1} hergestellt werden, mit Plänen für eine zweite Anlage.^[37,38] Obwohl gegenwärtig kein großer Markt für diese Ketale existiert, könnten sie Anwendung als Weichmacher und Lösungsmittel, die nicht auf Erdöl basieren, und als Polyole für die Polymerherstellung finden. Bei der Entwicklung dieser Ketale als Weichmacher arbeitet Segetis mit PolyOne zusammen. Bei dieser Strategie sind erhebliche Investitionen in die Verfahrensentwicklung und den Aufbau der Infrastruktur erforderlich, doch aufgrund der Einfachheit der Hexosedehydratisierung ist der Reaktionsweg dennoch interessant.

Propylenglycol (eine Kompromiss-Strategie)

Propylenglycol (PG) hat aktuell einen mittelgroßen Markt (etwa 1.4 Mt y^{-1}),^[39] es ist aber ein wesentlich größerer potenzieller Markt vorstellbar ($> 2 \text{ Mt y}^{-1}$), da PG unter anderem für Enteisungszwecke geeignet ist. Im Gegensatz zum derzeit gängigen Enteisungsmittel Ethylenglycol (EG), das mit herkömmlichen petrochemischen Verfahren in großen Mengen ($> 6 \text{ Mt y}^{-1}$)^[40] produziert wird, ist PG nicht toxisch, was ein wesentlicher Vorteil gegenüber seinem petrochemischen Gegenstück ist. PG kann aus Glycerol hergestellt werden, das heute als erneuerbare Ressource oder vielleicht sogar als erneuerbare Grundchemikalie angesehen werden kann.^[41] Die Änderung des H/C-Verhältnisses bei der Herstellung ist für die beiden Glycole ähnlich. Bei der Herstellung von EG wird Rohöl oder Naphtha zunächst in Ethylen und dann durch Oxyfunktionalisierung in EG umgewandelt, wobei das Gesamt- $\Delta(\text{H/C})$ ungefähr 1.0 beträgt. Dagegen wird bei der Umwandlung von Glycerol in PG die Oxyfunktionalität etwas reduziert, was $\Delta(\text{H/C}) = 0.67$ ergibt. Mehrere Unternehmen haben die Produktion von PG aus Glycerol bekanntgegeben, darunter Archer Daniels Midland (ADM), Cargill/Ashland und Senergy. ADM entwickelte zudem ein Verfahren, bei dem Sorbitol aus Mais als Rohstoff verwendet wird, und führte damit mehrere erneuerbare Wertschöpfungsketten zu PG ein, was große Flexibilität auf der Rohstoffseite ermöglicht. Da die erneuerbare Wertschöpfungskette in einem späten Stadium in eine bereits bestehende Wertschöpfungskette einmündet, kann dieser Weg zu PG als Grenzfall zwischen der Einklink-Strategie und der Strategie des neuen Wegs eingestuft werden und ist damit ein gutes Beispiel dafür, dass die Dinge nicht immer fest umrissen sind.

Aktuelle Trends in der Industrie

Derzeit sind drei Hauptmotivationen für die industrielle Produktion und Entwicklung von Chemikalien aus Biomasse festzustellen. In manchen Fällen stehen Wissen und Technologie zur Verarbeitung eines bestimmten Biomasse-Rohstoffs bereits zur Verfügung, sodass nur geringe Kapitalinvestitionen notwendig sind, um bestimmte niederwertige Biomassen zu nutzen. Dies kann auch zu Produkten ohne petrochemi-

sche Äquivalente führen, wie Milchsäure oder Furfural, die wirtschaftlich bereits konkurrenzfähig sind. Insbesondere ist die mikrobielle Herstellung von C_2 - bis C_6 -Säuren ein schnell wachsendes Gebiet, das hauptsächlich durch Entwicklungen in der Biotechnologie und dem metabolischen Engineering vorangetrieben wird.^[27] Ein zweiter Faktor ist die Reaktion auf die allgemeine Verbrauchernachfrage nach erneuerbaren oder „grünen“ Produkten, wofür die „PlantBottle“ von Coca-Cola nur ein Beispiel ist. Derartige Initiativen verleihen allen Stoffen in der Wertschöpfungskette ein Nachhaltigkeitsimage, das für alle Beteiligten vorteilhaft ist. Drittens werden von politischer Seite Subventionen und Förderungen gewährt, um die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen und die Belastung der Umwelt zu verringern. Wegen der großen Mengen ist dies am besten an der Umwandlung von Biomasse in Kraftstoffe zu sehen, beispielsweise an der Ethanolindustrie in den USA. Als Gegenstück zur petrochemischen Raffinerie entwickelte sich das Konzept der Bioraffinerie, in der die Produktion von Kraftstoffen, Energie und Chemikalien mit maximaler Wirtschaftlichkeit vereint ist – eine Aufgabe, die in den letzten zehn Jahren großes wissenschaftliches Interesse gefunden hat. Obwohl nur etwa 5–10 % des Rohöls in Chemikalien umgewandelt werden, liefern diese etwa 50 % des Gewinns petrochemischer Raffinerien.^[28] Da dieses Verhältnis bei Bioraffinerien wohl nicht sehr verschieden sein wird, sollte das wirtschaftliche Potenzial der Herstellung von Chemikalien aus Biomasse sehr hoch sein. Die über 100-jährige Optimierung der Ölraffinerien zu höchster Effizienz hat zur Folge, dass der Preis von Kraftstoffen durch den Rohstoffpreis bestimmt wird. Die Umwandlung von Biomasse muss dagegen noch stark optimiert werden, denn derzeit wird der Preis von Kraftstoffen aus Biomasse noch durch die Verarbeitungskosten bestimmt, und diese Kraftstoffe sind noch kaum zu den fossilen Gegenständen konkurrenzfähig. Bei der Herstellung von Chemikalien aus Öl dagegen tragen die Verarbeitungskosten viel stärker zu den Gesamtkosten bei, sodass die erneuerbare Wertschöpfungskette leichter konkurrenzfähig und daher in großem Maßstab umsetzbar sein sollte.

Die Jahresproduktion von Oleochemikalien (aus Fetten und Pflanzenölen hergestellte Chemikalien) liegt bei 10 – 15 Mt y^{-1} .^[29,30] Diese Menge ist zwar weit kleiner als die der petrochemischen Industrie, sie zeigt aber, dass die großindustrielle Produktion von Chemikalien aus Biomasse möglich ist. Dabei ist interessant, dass einige der wichtigsten oleochemischen Hersteller Joint Ventures zwischen traditionellen chemischen Herstellern und Plantagenbetreibern sind. Diese Situation zeigt auch, dass die Umwandlung von Biomasse eine Reihe unterschiedlicher Kompetenzen erfordert, die von der Produktion und Gewinnung des Rohstoffs mit guter Qualität des Rohmaterials bis zur herkömmlichen chemischen Umwandlung von Grundchemikalien in Zielchemikalien reichen. Gegenwärtig verfügen nur wenige Unternehmen über alle Kompetenzen gleichzeitig, insbesondere bei der Verwendung von Lignocellulose-Rohstoffen. Daher ist die Bildung von strategischen Allianzen zwischen Unternehmen üblich, um alle Schritte der Wertschöpfungskette abzudecken.

Tabelle 1 listet potenzielle und aktuelle Massenchemikalien auf, die aus Biomasse hergestellt werden können, sowie

Tabelle 1: Übersicht über Chemikalien, die aktuell aus Biomasse hergestellt werden oder hergestellt werden könnten, zusammen mit dem entsprechenden Typ des Marktes, der Größe des Marktes, dem möglichen Biomasse-Rohstoff und wichtigen beteiligten Unternehmen.

Chemikalie	Typ des Marktes	Größe des Marktes (Mty ⁻¹) ^[a]	wichtige beteiligte Unternehmen	Rohstoff
Essigsäure	bestehend	9.0	–	Ethanol
Acrylsäure	bestehend	4.2	Arkema, Cargill/ Novozymes	Glycerol oder Glucose
C ₄ -Dicarbonsäuren	entstehend	(0.1–0.5)	BASF/Purac/CSM, Myriant	Glucose
Epichlorhydrin	bestehend	1.0	Solvay, DOW	Glycerol
Ethanol	bestehend	60	Cosan, Abengoa Bioenergy, ADM	Glucose
Ethylen	bestehend	110	Braskem, DOW/Crystalsev, Borealis	Ethanol
Ethylenglycol	bestehend	20	India Glycols, Dacheng Industrial	Glucose oder Xylitol
Glycerol	bestehend	1.5	ADM, P&G, Cargill	Pflanzenöl
5-Hydroxymethylfurfural	entstehend	–	–	Glucose/ Fructose
3-Hydroxypropionsäure	entstehend	(≥0.5)	Novozymes/ Cargill	Glucose
Isopren	bestehend/ entstehend	0.1 (0.1–0.5)	Danisco/ Goodyear	Glucose
Milchsäure	bestehend/ entstehend	0.3 (0.3–0.5)	Cargill, Purac/Arkema, ADM, Galactia	Glucose
Lävulinsäure	entstehend	(≥0.5)	Segetis, Maine Bioproducts, Le Calorie	Glucose
Oleochemikalien	bestehend	10–15	Emery, Croda, BASF, Vantage Oleochemicals	Pflanzenöl/-fett
1,3-Propandiol	entstehend	(0.1–0.5)	Dupont/Tate & Lyle	Glucose
Propylen	bestehend	80	Braskem/ Novozymes	Glucose
Propylenglycol	bestehend/ entstehend	1.4 (≥ 2.0)	ADM, Cargill/Ashland, Sen-ergy, Dacheng Industrial	Glycerol oder Sorbitol
Polyhydroxyalkanoat	entstehend	(0.1–0.5)	Metabolix/ADM	Glucose

[a] Die Größe eines bestehenden Marktes ist als die aktuelle Größe angegeben, einschließlich der Produktion aus fossilen Ressourcen; bei entstehenden Märkten ist die erwartete Marktgröße in Klammern genannt.

einige der wichtigsten Unternehmen und Allianzen, die an der Entwicklung und Umsetzung von Produktionsverfahren ausgehend von Biomasse-Ressourcen beteiligt sind. Für jede Chemikalie wird außerdem der Markttyp angegeben: entweder ein bereits bestehender (typischerweise für das petrochemische Äquivalent) oder ein entstehender Markt, woraus Gesamtstrategie und Wertschöpfungskette (wie bereits diskutiert) abgeleitet werden können. Großunternehmen, die auf dem Gebiet der erneuerbaren Chemikalien tätig sind, konzentrieren sich hauptsächlich auf bestehende und große Märkte, z.B. für Ethylen, Propylen, Acrylsäure und Epichlorhydrin, auf denen die Unsicherheit hinsichtlich der Nachfrage geringer ist. Wie bereits beschrieben müssen diese Chemikalien mit den bereits existierenden petrochemischen Produkten konkurrieren, weshalb die Verfahrensschritte hochgradig optimiert werden müssen. Umgekehrt wird die Entwicklung von Produkten für entstehende Märkte, beispielsweise C₄-Dicarbonsäuren, 5-HMF und Lävulinsäurederivate, von kleineren Budgets bestimmt, und üblicherweise sind daran wegen der höheren Risiken durch Unsicherheiten

und die langfristige Bindung oft akademische Spin-off-Unternehmen beteiligt.

Eine Industrie auf der Basis erneuerbarer Chemikalien

Wie bereits erwähnt, wird der größte Teil der in der Industrie verwendeten Biomasse zur Stromgewinnung verbrannt. Dies ist unvernünftig, da die Stromeinspeisung in das Netz ein Sektor ist, auf dem fossile Ressourcen gut durch alternative Quellen wie Wind, Geothermie oder Kernenergie ersetzt werden können. Die Wertsteigerung von Biomasse zu höherwertigen Produkten, um so Rohöl zu ersetzen, ist ein sinnvollerer Ansatz. Da der größte Teil des Rohöls in Kraftstoffe überführt wird (siehe Abbildung 1), könnte man glauben, das Ersetzen gerade dieses Teils wäre besonders wichtig. Dies führt aber zu mehreren Problemen, die bereits erläutert wurden: die Menge der verfügbaren Biomasse, die deutlich verschiedenen Charakteristika von Kraftstoffen und Biomasse und schließlich der Umstand, dass Kraftstoffe vergleichsweise geringwertige Produkte sind. Stattdessen könnte die Energie für Transportmittel aus Batterien oder Brennstoffzellen kommen, die wiederum mit Energie aus mithilfe erneuerbarer Ressourcen erzeugtem

Strom versorgt würden. Die Kraftstoffproduktion aus Biomasse sollte auf Anwendungen beschränkt bleiben, bei denen elektrischer Strom keine vernünftige Alternative ist, beispielsweise in der Luft- und Seefahrt. Dieser Ansatz erfordert allerdings einen drastischen Umbau der gegenwärtigen Transportinfrastruktur, sodass der Übergang Jahrzehnte benötigen wird.

Wenn Biomasse dagegen als Rohstoff für die chemische Industrie verwendet wird, werden viele der mit der Kraftstoffproduktion verbundenen Probleme vermieden. Die derzeit verfügbare Biomasse sollte ausreichen, um fossile Ressourcen bei der Chemikalienproduktion zu ersetzen, und die Charakteristika von Biomasse und vielen Massenchemikalien sind ähnlich. Zudem kann durch kluge Wahl der Zielchemikalie der Wertzuwachs wesentlich vergrößert werden. Da die Kosten für die Entwicklung der entsprechenden Verfahren erheblich und die ersten Verfahren unvermeidlich ineffizient sein werden, ist es sinnvoll, sich zunächst auf hochwertige Produkte zu konzentrieren, was eine schnellere breite Einführung der Verfahren ermöglicht. In diesem Fall liegt die

Herausforderung bei der Entwicklung effizienter Verfahren zum Sammeln, Handhaben und Vorbehandeln von Biomasse und zur selektiven Umwandlung von Biomasse-Rohstoffen; dies sind Verfahren, die derzeit im Allgemeinen nur für den Nahrungsanteil der Biomasse existieren. Diese Probleme bestehen unabhängig von der Endverwendung der Biomasse-Ressourcen als Chemikalien oder Kraftstoffe, sodass die aktuelle Forschung über Biokraftstoffe der zweiten Generation auch der künftigen Industrie auf der Basis erneuerbarer Chemikalien zugute kommen wird. Dies wird auch dadurch unterstrichen, dass viele der von der Biokraftstoff-Industrie hergestellten Haupt- und Begleitprodukte zu interessanten Grundchemikalien für die chemische Industrie werden könnten: Ethanol könnte als Ausgangspunkt für die Herstellung von Essigsäure, Ethylen und Ethylenglycol dienen, und Glycerol könnte zu Acrolein dehydratisiert und dieses weiter in Acrylsäure umgewandelt werden.^[2,31] Kurzfristig ist die Herstellung von Kraftstoffen ein guter Weg, um die Infrastruktur für die großindustrielle Verwendung von Biomasse zu schaffen, während gleichzeitig alternative Verwendungen von Biomasse entwickelt werden und der Verbrauch fossiler Ressourcen auf dem Transportsektor verringert wird.

Die Herstellung von Kraftstoffen aus Biomasse dagegen beruht auf der Voraussetzung, dass Biomasse als Rohstoff im Überschuss verfügbar ist, eine Voraussetzung, die in der Zukunft wohl nicht zu erfüllen sein wird. Um zu bestimmen, wie die verfügbaren Ressourcen am besten zu verwenden sind, sind daher sowohl hinsichtlich Profitmaximierung als auch hinsichtlich Minimierung des Verbrauchs fossiler Ressourcen sorgfältige Überlegungen erforderlich. Dabei hilft die kumulative Veränderung des effektiven H/C-Verhältnisses des Gesamtverfahrens vom Rohstoff bis zur Zielchemikalie als einfaches Maß der Effizienz eines gegebenen Reaktionswegs; übermäßige Schwankungen dieses Verhältnisses sollten vermieden werden, um Energie- und Masseverluste zu minimieren. Statt den Rohstoff mit aller Gewalt in bestimmte Grundchemikalien umzuwandeln, die ursprünglich wegen der einfachen Zugänglichkeit aus fossilen Ressourcen ausgewählt wurden, sollte die inhärente Funktionalität des neuen Rohstoffs durch günstige Wahl des Reaktionswegs und katalytische Kontrolle bestmöglich genutzt werden. Bei der Entwicklung neuer von Biomasse ausgehender Wertschöpfungsketten sollten zunächst hochwertige Chemikalien das Ziel sein, um zu gewährleisten, dass das Verfahren trotz der zu erwartenden relativ hohen Verarbeitungskosten wirtschaftlich sinnvoll durchführbar ist. Die Wertschöpfungsketten können im Zuge ihrer Weiterentwicklung verzweigt werden, um einen zunehmend größeren Teil der chemischen Industrie abzudecken. Der Übergang von einer chemischen Industrie auf der Grundlage fossiler Rohstoffe zu einer auf der Grundlage von Biomasse ist eine große Herausforderung, die damit verbundenen Möglichkeiten sind aber ebenfalls enorm: die Entwicklung einer nachhaltigeren chemischen Industrie unter Verwendung einer vielseitigeren Rohstoffversorgung und die Herstellung von Produkten mit überlegenen Eigenschaften.

Eingegangen am 31. Mai 2011

Online veröffentlicht am 5. Oktober 2011

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick Jr., J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science* **2006**, *311*, 484–489.
- [2] C. H. Christensen, J. Rass-Hansen, C. C. Marsden, E. Taarning, K. Egeblad, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 283–289.
- [3] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- [4] Y. Román-Leshkov, C. J. Barret, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature* **2007**, *447*, 982–986.
- [5] G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barret, J. A. Dumesic, *Science* **2005**, *308*, 1446–1450.
- [6] M. Stöcker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9340–9351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9200–9211.
- [7] J.-P. Lange, R. Price, P. M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4581–4585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4479–4483.
- [8] U.S. Energy Information Administration, URL: http://www.eia.gov/dnav/pet/pet_cons_psup_dc_nus_mbbbl_a.htm, **2011**.
- [9] U.S. Department of Energy, Biomass as Feedstock for a Bio-energy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply, **2005**.
- [10] E. S. Lipinsky, *Science* **1981**, *212*, 1465–1471.
- [11] M. S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, *Science* **2010**, *328*, 602–605.
- [12] C. K. Williams, M. A. Hillmyer, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 1–10.
- [13] A. Gandini, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9491–9504.
- [14] J. N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2007**, *9*, 342–350.
- [15] H. Heeres, R. Handana, D. Chunai, C. B. Rasrendra, B. Girisuta, H. J. Heeres, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1247–1255.
- [16] F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5642–5646; *Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5510–5514.
- [17] J. Q. Bond, D. M. Alonso, D. Wang, R. M. West, J. A. Dumesic, *Science* **2010**, *327*, 1110–1114.
- [18] D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 725–733.
- [19] R. M. West, E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *Catal. Today* **2009**, *147*, 115–125.
- [20] E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, R. M. West, J. C. Serrano-Ruiz, C. A. Gärtner, J. A. Dumesic, *Science* **2008**, *322*, 417–421.
- [21] J. C. Serrano-Ruiz, J. A. Dumesic, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 83–99.
- [22] L. Petrus, M. A. Noordermeer, *Green Chem.* **2006**, *8*, 861–867.
- [23] N. Li, G. W. Huber, *J. Catal.* **2010**, *270*, 48–59.
- [24] J. Sun, H. Liu, *Green Chem.* **2011**, *13*, 135–142.
- [25] E. P. Maris, R. J. Davis, *J. Catal.* **2007**, *249*, 328–337.
- [26] C. Luo, S. Wang, H. Liu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7780–7783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7636–7639.
- [27] M. Sauer, D. Porro, D. Mattanovich, P. Branduardi, *Trends Biotechnol.* **2008**, *26*, 100–108.
- [28] R. Rinaldi, F. Schüth, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 610–626.
- [29] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3938–3956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3854–3871.
- [30] H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2004**.
- [31] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.* **2008**, *257*, 163–171.
- [32] „Ethylene“: K. M. Sundaram, M. M. Shreehan, E. F. Olszewski in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, **2001**.

- [33] Braskem, URL: http://www.braskem.com/plasticoverde/EN_HOME.html, **2011**.
 - [34] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Appl. Catal. A* **2010**, 385, 1–13.
 - [35] J. C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, 12, 574–577.
 - [36] D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, 12, 1493–1513.
 - [37] ICIS Green Chemicals, URL: <http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2011/02/segetis-expands-capacity.html>, **2011**.
 - [38] J. St. John: „Segetis Making a Brand New Biochemical“: URL: <http://www.greentechmedia.com/articles/read/segetis-making-a-brand-new-biochemical/>, **2011**.
 - [39] S. Shelley, *Chem. Eng. Prog.* **2007**, 6–9.
 - [40] „Ethylene Glycol“: S. Rebsdatt, D. Mayer in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
 - [41] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, 12, 539–554.
-