

Die Schiefergasrevolution: eine Chance zur Herstellung von Chemikalien auf Biobasis?**

Pieter C. A. Bruijnincx* und Bert M. Weckhuysen*

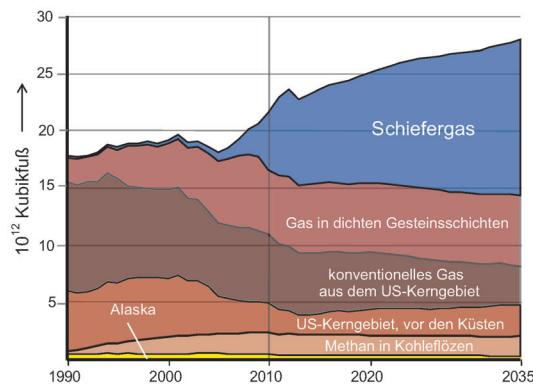
Aromaten · Biomasse · Butadien · Katalyse · Schiefergas

Die Schiefergasrevolution

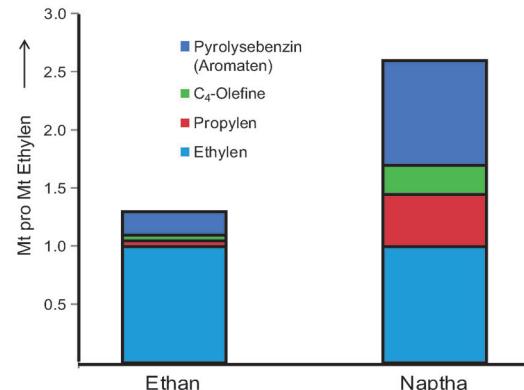
Die gegenwärtige Schiefergasrevolution erregt großes Aufsehen, weil sie zur Schaffung neuer Arbeitsplätze und zu ökonomischem Wachstum führt und zur angestrebten Unabhängigkeit im Energiesektor beiträgt. Sie weckt jedoch gleichermaßen Bedenken bezüglich der Auswirkungen auf die Umwelt, der industriellen Wettbewerbsfähigkeit und der resultierenden geopolitischen Veränderungen. In den Niederlanden und anderswo ist dieses Thema Gegenstand von Debatten in den Medien und in der Politik, wobei Für und Wider ausführlich diskutiert werden. Die meisten Beteiligten sind sich jedoch in einem Punkt einig: Die extensive Exploration von Schiefergas und verwandten Ressourcen, wie Schieferöl und festem Öl („tight oil“), kann in der chemischen Industrie entscheidende Veränderungen herbeizuführen. In der Tat stellen sich die Unternehmen sehr schnell auf veränderte Energieströme ein, indem sie versuchen, von billigen Ressourcen, die zumindest in einigen Teilen der Welt im Überfluss vorhanden sind, zu profitieren.

Die Schiefergasrevolution, also die (lokale) Verfügbarkeit von billigem Erdgas als unkonventioneller fossiler Brennstoff (Abbildung 1 A), könnte eine andere aufkeimende Entwicklung negativ beeinflussen, nämlich den notwendigen Übergang von einer Gesellschaft, die auf fossile Ressourcen angewiesen ist, zu einer Gesellschaft, die ihre Energieträger, Chemikalien und anderen Bedarfsstoffe auf nachhaltigere Weise herstellt. Gegenwärtig wird die Schiefergasrevolution oft als direkte Bedrohung für die vielfältigen Anstrengungen hinsichtlich der Herstellung von Brennstoffen und Chemikalien aus erneuerbaren Quellen betrachtet, oder allgemeiner gesagt, für den Übergang zu einer Wirtschaft auf Biobasis. Schiefergas ist billig und im Überfluss vorhanden und könnte

(a) Gasförderung in den USA, aufgeschlüsselt nach Quellen



(b) Krackprodukte nach Ausgangsmaterial



(c) US-Olefinproduktion aus Dampfkrackern

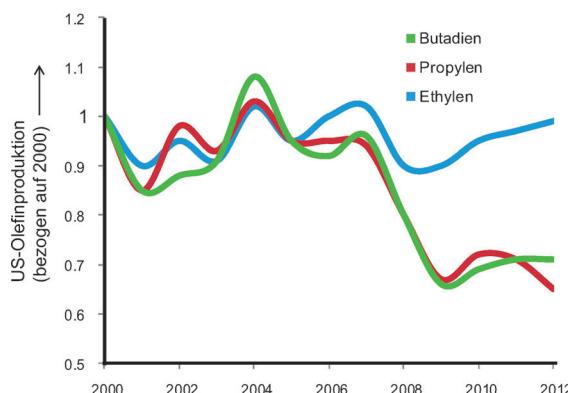


Abbildung 1. Die Weichen sind gestellt: Die zunehmende Förderung von Schiefergas (a) wird Auswirkungen auf den Produktausstoß von Ethylenkrackanlagen haben (b). Die Auswirkungen werden anhand der Abnahme der Produktion von Propylen und Butadien und deren Abkopplung von der Ethylenproduktion veranschaulicht (c). Nach: Annual Energy Outlook 2012 (<http://www.eia.gov>).

[*] Dr. P. C. A. Bruijnincx, Prof. Dr. B. M. Weckhuysen

Inorganic Chemistry and Catalysis

Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University
Universiteitsweg 99, 3584 CG Utrecht (Niederlande)

E-Mail: p.c.a.bruijnincx@uu.nl

b.m.weckhuysen@uu.nl

Homepage: <http://www.anorg.chem.uu.nl>

[**] P.C.A.B. dankt der Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO) für ein Vernieuwingsimpuls-Veni-Stipendium.

B.M.W. dankt dem Europäischen Forschungsrat (Advanced ERC grant), NWO (Top research grant) und dem CatchBio-Programm für die finanzielle Unterstützung.

daher tatsächlich eine erhebliche Bedrohung für die Biobrennstoffproduktion darstellen; wir möchten hier aber darlegen, dass es auch interessante neue Möglichkeiten für die Herstellung einer Auswahl an Chemikalien auf Biobasis bietet. In der Tat könnte dank der Schiefergasrevolution die Herstellung einer ersten Welle von Massenchemikalien, wie Butadien und Aromaten, auf Biobasis in großem Maßstab gelingen.

Eine Bedrohung für die Biobrennstoffproduktion?

Auch wenn das Volumen der Schiefergasreserven und die Wirtschaftlichkeit der Exploration noch heiß diskutiert werden,^[1,2] hat das jüngste außerordentliche Wachstum der US-amerikanischen Schiefergasförderung, dem in (naher) Zukunft die Exploration und Förderung in Europa (z. B. in Polen) sowie in China, Australien und anderswo folgen könnte, schon jetzt einen erheblichen Einfluss auf die globalen Energieströme. Es ist laut dem „World Energy Outlook“ der Internationalen Energieagentur (IEA) zu erwarten, dass die USA durch die Schiefergasgewinnung bis 2020 zu einem Nettoexporteur von Erdgas wird.^[3] Diese bemerkenswerte Verschiebung zeigt sich zum Beispiel schon daran, dass die Lager am Golf von Mexiko, die ursprünglich für importierte fossile Brennstoffe vorgesehen waren, jetzt umgerüstet werden, um dort für den Export bestimmtes verflüssigtes Erdgas zu lagern. Die IEA prognostiziert auch einen Nettoexport von Öl für 2030, sodass die USA bezüglich ihres Nettoenergieverbrauchs unabhängig werden würde. Jedoch ist diese Prognose umstritten.^[2]

Derart große Veränderungen in der Zusammensetzung des Energiemix der größten Wirtschaft der Welt werden unvermeidlicherweise große Auswirkungen auf die globalen Bemühungen haben, fossile durch erneuerbare Energiequellen zu ersetzen – ein Übergang, der letztlich darauf ausgerichtet ist, die Kohlenstoffemission zu reduzieren und negative Auswirkungen als Folge von Klimaveränderungen zu verringern. Die Wirtschaftlichkeit der erneuerbaren flüssigen Kraftstoffe, die derzeit, oftmals mit Subventionen und im Auftrag der Regierung, entwickelt werden, wird natürlich beeinträchtigt werden. Der IEA-Bericht warnt in der Tat davor, dass fossile Brennstoffe auch weiterhin den globalen Energiemix dominieren werden, was die Bemühungen um mehr Nachhaltigkeit beim Energieverbrauch zusätzlich erschwert.^[3,4]

Im Allgemeinen werden vier Argumente für die Notwendigkeit von alternativen Technologien hervorgebracht, um unsere Abhängigkeit von fossilen Ressourcen zu verringern: schwindende Vorkommen, steigende Preise, politische Instabilität in Gebieten mit konventionellen fossilen Ressourcen und, wohl am wichtigsten, Bedenken hinsichtlich der Klimaveränderungen, die mit dem Verbrauch von fossilen Brennstoffen verbunden sind. Der Schiefergasboom entkräftet zwar die ersten drei Argumente, die Dringlichkeit des vierten Arguments wird jedoch nicht verringert, sondern sogar noch erhöht. Mit der Aussicht auf wirtschaftliches Wachstum und Energieautarkie wird es sehr unwahrscheinlich, dass die Exploration von Schiefergas eingeschränkt oder gesetzlich geregelt wird, trotz der Bedenken hinsichtlich potentieller Folgen für die Umwelt. Insbesondere die Kontaminierung des Grundwassers gibt, angesichts einer neueren Untersuchung, bei der ein Zusammenhang zwischen Methan im Grundwasser und der Schiefergasförderung hergestellt wurde, Anlass zur Besorgnis.^[5]

Ein vielsagendes Beispiel ist die gegenwärtige Lobby für eine Ergänzung des US-amerikanischen Standards für erneuerbare Energien „Renewable Fuel Standard“ (RFS), der ursprünglich darauf abzielte, die Einführung von erneuerbaren Brennstoffen in den Markt zu forcieren. Nun wird darauf gedrungen, Brennstoffe auf Erdgasbasis als „inländische Alternative“ in den Standard einzuschließen.^[6] Der RFS schreibt vor, dass nur erneuerbare Rohstoffe (z. B. Mais oder lignozellulosehaltiges Material) für die Ethanolherstellung verwendet werden dürfen, wovon bisher vor allem Maisbauern profitiert haben. Der Umfang der Ethanolherstellung aus Lignozellulose bleibt derzeit noch hinter dem geplanten Produktionsvolumen zurück. Ethanol kann jedoch auch in einem Verfahren, das z. B. von der Celanese Corp. angeboten wird und preislich mehr als wettbewerbsfähig ist, aus billigem Schiefergas hergestellt werden. Diese Alternative, die natürlich keine Technologie für die Ethanolproduktion aus einer erneuerbaren Quelle darstellt, wurde mit dem Argument der Dürerreristenz und der Unabhängigkeit von Lebensmittelpreisen vermarktet und könnte die Energieautarkie verbessern. Jedoch wird dadurch natürlich das Ziel untergraben, die Verwendung von erneuerbaren Brennstoffen zur Verringerung der Kohlenstoffemission durchzusetzen. Der Druck auf die Gesetzgebung, alternative amerikanische, aber eben nicht erneuerbare Brennstoffe in den Standard aufzunehmen, ge-



Pieter C. A. Bruijnincx, geboren 1979 in Roosendaal in den Niederlanden, promovierte 2007 an der Universität von Utrecht (Niederlande). Er wechselte dann an die University of Warwick (Großbritannien), um als Postdoktorand im Rahmen eines NWO-Rubicon-Stipendiums in der Gruppe von Prof. Peter Sadler zu arbeiten. Seit 2009 untersucht er in der Weckhuysen-Gruppe als wissenschaftlicher Mitarbeiter die katalytische Umwandlung von Biomasse und erneuerbaren Rohstoffen zur Herstellung von Massen- und Feinchemikalien. Er erhält ein NWO-Veni-Stipendium.



Bert M. Weckhuysen, geboren 1968 in Aarschot in Belgien, promovierte 1995 an der Universität Löwen (Belgien) unter der Beaufsichtigung von Prof. Schoonheydt. Er arbeitete als Postdoktorand bei Prof. Wachs (Lehigh University) und Prof. Lunsford (Texas A&M University). Seit 2000 ist er an der Universität von Utrecht ordentlicher Professor für anorganische Chemie und Katalyse. Er hat verschiedene Auszeichnungen erhalten, unter anderem 2011 den Paul H. Emmett Award in Grundlagen der Katalyse, 2012 den International Catalysis Award und 2013 den Bourke Award und den Spinoza Award.

fährdet die Ethanolherstellung aus Zellulose. Diese Entwicklungen zeigen die Schwierigkeiten, die im Zusammenhang mit der Biobrennstoffherstellung auftreten, insbesondere die Entwicklung von neuen Technologien zur Herstellung von Kraftstoffen der zweiten oder dritten Generation, die bessere Eigenschaften aufweisen als Bioethanol. Die Tatsache, dass Kohlekraftwerke Konkurs anmelden müssen und bei der Energieerzeugung nicht konkurrenzfähig sind, lässt für die technologisch weniger weit entwickelte Energieerzeugung aus Biomasse nichts Gutes ahnen.

Es wurde jedoch auch argumentiert, dass moderne Biobrennstoffproduzenten vom Preisabfall für Erdgas profitieren könnten, da sie oftmals Wasserstoff für die Hydrodesoxygierung und die Hydropyrolyse von Biomasse zur Herstellung von flüssigen Kraftstoffen benötigen. Da Wasserstoff hauptsächlich aus Erdgas hergestellt wird, werden die verschiedenen kommerziellen Bioraffinerien weltweit, die schon im Betrieb oder in Planung sind und viel Wasserstoff verwenden (z.B. bei (katalytischen) schnellen Pyrolyseverfahren) geringere Kosten haben.^[7] Es erscheint vielleicht ein bisschen weit hergeholt, Schiefergas als ein tragendes Element für die moderne Biobrennstoffproduktion zu betrachten, aber das billige Erdgas könnte den Biobrennstoffproduzenten helfen, Fuß zu fassen und sich auf dem Markt zu etablieren; später könnten dann Technologien zum Zuge kommen, die Wasserstoff aus nachhaltigen Quellen herstellen.

In jedem Fall wird der Einfluss des Schiefergases auf die Biobrennstoffproduktion letztlich von der nachgewiesenen Produktionskapazität und den Preisen (und deren Schwankungen) der nichtkonventionellen Ressourcen abhängen, sowie von der Gesetzgebung und Verfügungen zur Steuerung der Zusammensetzung des Energiemix sowie von der Geschwindigkeit, mit der wissenschaftliche und technologische Neuerungen hinsichtlich einer effizienten Produktion von erneuerbaren Brennstoffen entwickelt und implementiert werden. In diesem Zusammenhang soll angemerkt werden, dass nie davon ausgegangen wurde, dass Biobrennstoffe den gesamten globalen Energiebedarf abdecken können. Sie wurden vielmehr als Übergangslösung auf dem Weg zu einem Mix aus verschiedenen nachhaltigen Energiequellen betrachtet, bei dem flüssige Kraftstoffe auf der Basis von Biomasse durch erneuerbare Energien aus Sonnenkraft (sei es als Strom aus Windkraft oder aus Gezeitenkraftwerken oder als solare Brennstoffenergieträger, zum Beispiel in einer „Sollaraffinerie“) ergänzt werden.^[8] Zwar könnte die Schiefergasrevolution ein paar Jahre zu spät kommen, um die Produktion von Biobrennstoffen oder allgemein die Wirtschaft auf Biobasis wirklich aufzuhalten, aber sie wird ganz sicher den Umfang der Biobrennstoffproduktion beeinflussen und könnte den Rahmen der Möglichkeiten eingrenzen, in dem die modernen Biobrennstoffe ihre wichtige Rolle beim Übergang zu einer nachhaltigeren Gesellschaft spielen können.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Chemikalien auf Biobasis?

Eine gute Seite der Schiefergasrevolution könnte jedoch deren Auswirkung auf die Herstellung von Chemikalien auf Biobasis sein. Tatsächlich wird eine zunehmende Abhängigkeit von (nichtkonventionellem) Erdgas als Rohstoff für die petrochemische Industrie schließlich zur Knappheit von wichtigen Ausgangsstoffen für die chemische Industrie führen (Abbildung 1 b,c). Hier bieten sich ganz klare Möglichkeiten für Alternativen auf Biobasis. Statt sich nur auf die Produktion von Biokraftstoffen wie Ethanol aus Zellulose zu konzentrieren, sollten moderne Biobrennstoffproduzenten ihre Produktpalette breit fächern und, analog zu den petrochemischen Raffinerien, komplekte Bioraffinerien für die integrierte Produktion zahlreicher Produkte aufbauen, einschließlich Biobrennstoffe sowie Grund- und Spezialchemikalien auf Biobasis. Es ist zu empfehlen, dass Bioraffinerien sowohl Grund- als auch Feinchemikalien und zusätzlich zu den Biobrennstoffen auch andere Produkte herstellen, um wirtschaftlich lebensfähiger zu sein.^[9,10]

Die Auswirkungen des Schiefergases auf die chemische Produktion sind in unterschiedlicher Hinsicht spürbar. Zum einen wird es aufgrund der großen Preisunterschiede für Erdgas für Raffinerien außerhalb der USA, insbesondere in Europa und Japan, zunehmend schwierig sein, mit den amerikanischen Raffinerien zu konkurrieren. Im Zeitraum von 2005 bis 2012 wurde Erdgas zum Beispiel in Europa um 35 % teurer, während die Gaspreise in den USA um 66 % fielen.^[11] Die Kosten für die Herstellung von Petrochemikalien sind im Vergleich zu denen vor fünf Jahren in den USA um 50 % gesunken und in Europa um 20 % gestiegen.^[12] Aufgrund dieser Entwicklungen haben die größten deutschen Chemikalienhersteller BASF und Bayer ihre Besorgnis darüber geäußert, dass die Leistungsfähigkeit der konventionellen petrochemischen Produktion in Europa ernsthaft bedroht ist.^[13] SABIC hat kürzlich auch das Produktionsvolumen in Europa verringert, und auch hier wurde wieder die harte Konkurrenz durch Schiefergasproduzenten aus den USA angeführt. Lokal bedroht die Schiefergasrevolution also direkt die wirtschaftliche Überlebensfähigkeit von alteingesessenen Herstellern und dadurch auch Arbeitsplätze und Wohlstand.

An dieser Stelle scheinen ein paar Warnungen angebracht, was die Auswirkungen von möglichen Preisschwankungen des Erdgases auf die chemische Produktion betrifft. Da die Schiefergaspreise in den USA, jedoch nirgendwo sonst, vom Erdölpreis abgekoppelt sind, stehen die US-amerikanischen Öl- und Gasunternehmen in den Startlöchern, ihr Schiefergas im Ausland zu verkaufen.^[14] Es werden schon mehr als 20 Anlagen für den Export von Erdgas gebaut oder geplant, die ausreichen, um mehr als ein Drittel des amerikanischen Verbrauchs an Flüssigerdgas (LNG) zu exportieren, insbesondere in der Region um den Golf von Mexiko. Momentan wird darüber diskutiert, ob und wie viel exportiert werden soll. Öl- und Gasunternehmen argumentieren, dass der Export von Schiefergas als LNG die Preise in den USA nur geringfügig beeinflussen wird. Auf der anderen Seite befürchten US-amerikanische Chemieunternehmen, dass ein

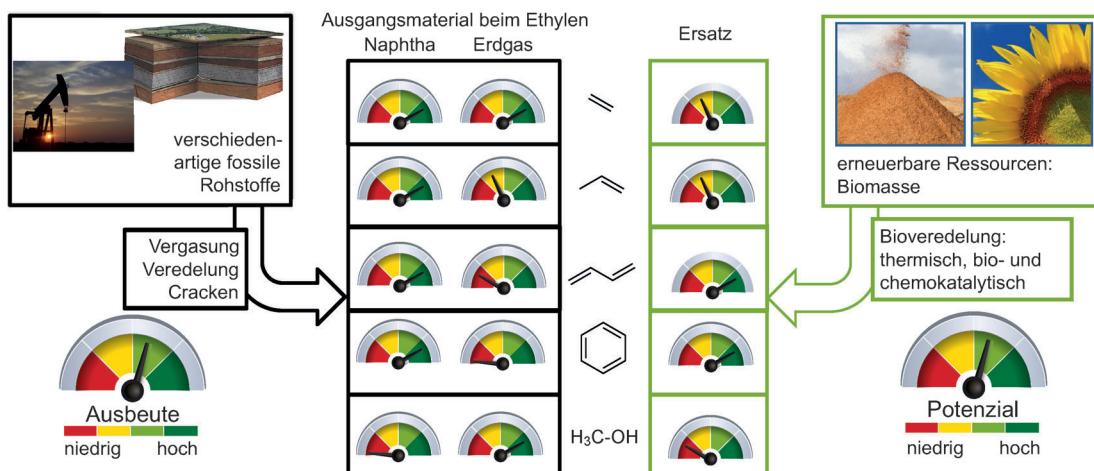


Abbildung 2. In einer klassischen petrolchemischen Raffinerie werden hauptsächlich fünf Bausteine produziert. Eine Verschiebung zu leichteren Ausgangsstoffen wie Schiefergas hat starke Auswirkungen auf die Verfügbarkeit von Propylen, Butadien und Aromaten (BTX: Benzol, Toluol und Xylole). Methanol, das vorwiegend aus Synthesegas hergestellt wird, bleibt weitestgehend unbeeinflusst. Durch die zweckgerichtete Herstellung von Butadien, BTX und, in geringerem Ausmaß, Propylen aus erneuerbaren Rohstoffen könnten die durch das Schiefergas bedingte Verknappung dieser Bausteine ausgeglichen und die chemische Industrie auf diese Weise nachhaltiger gestaltet werden.

großes Exportvolumen ihre internationale Wettbewerbsfähigkeit untergräbt, und es daher besser wäre, den Überfluss an Erdgas für die inländische Produktion zu verwenden.^[14] Damit inländische Investitionen für US-amerikanische Chemieproduzenten rentabel bleiben, muss das Preisverhältnis von einem Barrel Öl zu 1000 Kubikfuß Erdgas größer als sechs zu eins sein. Momentan liegt das Verhältnis außerordentlich günstig bei weit über zwanzig, es könnte jedoch fallen, wenn große Mengen an Gas exportiert werden. Daher sind die Exporte von LNG mehr und mehr umstritten. Dow Chemical hat sogar die Interessengruppe National Association of Manufacturers (die größte US-amerikanische industrielle Handelsorganisation) verlassen, weil diese die LNG-Exporte unterstützt, und ist einer anderen Interessengruppe beigetreten, America's Energy Advantage, die sich für eine Beschränkung der Lizenzen für den LNG-Export einsetzt.

Förderungsseitige Probleme könnten auch zu einer Erhöhung des Erdgaspreises führen. Die Aufrechterhaltung der Fördermenge erfordert immer mehr neue Bohrungen (da die leicht zugänglichen „sweet spots“ bereits ausgebautet wurden). In diesem Zusammenhang wurde argumentiert, dass die großen Investitionen in die Infrastruktur, die zur Aufrechterhaltung der Versorgung mit Erdgas notwendig sind, momentan nicht durch dessen Verkaufspreis abgedeckt werden. Daher müssten die Preise steigen, um die Wirtschaftlichkeit zu gewährleisten.^[2] Es sind somit zwar Preissteigerungen zu erwarten, aber es ist anzunehmen, dass die Chemieunternehmen in den USA immer noch einen bedeutenden Wettbewerbsvorteil gegenüber Chemieunternehmen in Europa und Japan haben werden.

Die zweite Auswirkung der Schiefergasrevolution betrifft uns jedoch alle gleichermaßen, da sie zu einer angespannten Lage hinsichtlich der globalen Versorgung mit wichtigen Grundchemikalien führen könnte. Diese zu erwartende Verknappung ist hauptsächlich durch Veränderungen in der Ethylenproduktion bedingt. Ethylen wird vorwiegend in Dampfkrackanlagen hergestellt, die normalerweise mit der

Naphtha-Faktion von Erdöl beschickt werden. Diese Anlagen werden jetzt zunehmend umgerüstet – oder sogar neu gebaut –, damit leichtere, aus Schiefer gewonnene Rohstoffe zu Ethylen umgesetzt werden können. Ethylen ist nicht das einzige Produkt beim Kracken von Naphtha, da in diesem Verfahren auch Propylen, Butadien sowie die Aromaten Benzol, Toluol und Xylol (BTX) als wertvolle Nebenprodukte erhalten werden. Abbildung 1b zeigt die Veränderung in der Produktzusammensetzung pro EthylenEinheit, die entweder aus Ethan (d.h. aus Schiefergasrohstoffen) oder aus Naphtha entsteht. Es ist klar, dass neue zweckgerichtete Produktionswege gebraucht werden, die nicht an die Ethylenherstellung gekoppelt sind, um den Mangel an C₃/C₄-Olefinen und Aromaten auszugleichen und die Wertschöpfungsketten zu sichern, die an diese Bausteine gebunden sind.

Obgleich auch festes Öl oder Schieferöl in einigen Fällen schweres Naphtha als Ausgangsstoff für Naphtha-Krackanlagen ersetzen könnten, ist zu beachten, dass die prognostizierten Produktionsvolumina noch unklar sind,^[2] und dass die festen Öle anscheinend mehr Paraffine enthalten und leichter sind als Erdöle aus herkömmlichen Quellen. Wie unten ausgeführt eignen sich Verfahren auf der Basis von Biomasse in der Tat sehr gut für die Produktion dieser Massenchemikalien. Da die Chemikalien auf Biobasis hinsichtlich des Preises konkurrenzfähig sein müssen, sind die Verfügbarkeit und die Kosten von erneuerbaren Rohstoffen für die Wirtschaftlichkeit außerordentlich wichtig. Bei den fossilen BTX zum Beispiel sind ungefähr 60 % des Preises auf die Rohstoffkosten zurückzuführen. Unter den verschiedenen Biomasserohstoffen scheint Holz (Hackschnitzel) in dieser Hinsicht sehr attraktiv zu sein. Die Tatsache, dass derzeit Holzpellets für die Energieerzeugung von Kanada in die Niederlande geliefert werden, spricht für deren Verfügbarkeit zu niedrigen Preisen. Wenn dies eine realistische Option für die Brennstoffproduktion darstellt, dann sollte es auch möglich sein, diese Quelle für höherwertige Produkte wie Grund- und Feinchemikalien zu nutzen. Hier möchten wir die vielfältigen

Möglichkeiten für die Herstellung von Rohchemikalien auf Biobasis in Bezug auf die Schiefergasrevolution hervorheben (Abbildung 2). Dabei soll keinesfalls ein umfassender Überblick geboten werden; das Ziel ist es vielmehr, die gegenwärtigen Trends anhand von ausgewählten Ansätzen, d.h. Entwicklungen in der Industrie und von der Wissenschaft erforschte Wege, aufzuzeigen.

Möglichkeit 1: Olefine. Im Ergebnis der billigen Ethylenherstellung aus leichten Rohstoffen, zum Beispiel aus festem Öl, verringern sich die globalen Produktionskapazitäten für Propylen und Butadien immer mehr, und letztlich wird der Bedarf nicht mehr gedeckt werden können (Abbildung 1c). Pro 100 Tonnen Ethylen produzieren mit Naphtha beschickte Krackanlagen beispielsweise rund 16–18 Tonnen Butadien, mit Ethan beschickte Krackanlagen dagegen nur 2 Tonnen Butadien. In der Tat hat sich die US-amerikanische Produktion von C₄-Roholefinen seit 2007 um 20 % verringert, weshalb sich der Preis für Butadien mehr als verdoppelt hat. Auch Herstellungswägen für Propylen sind gefragt,^[15] und für diese Chemikalie bietet die Schiefergasexploration tatsächlich eine Lösung: Da die Fördermenge an Propan aus unterirdischen Lagerstätten stark zunimmt, ist die Herstellung von Propylen durch Dehydrierung von Propan möglich. Die Ankündigung von Clariant, seine Kapazität für die Herstellung von Houdry-Dehydrierungskatalysatoren zu erweitern, die für die Dehydrierung von Propan und Butan zu Propylen und Butadien eingesetzt werden, belegt die wachsende Bedeutung dieser Umwandlungen. So werden nun große Propandehydrierungsanlagen in Betrieb genommen oder angekündigt, zum Beispiel von Petrologistics und Dow Chemical.

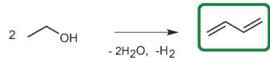
Ein weiteres Verfahren zur Propylenherstellung ist Sinopecs katalytisches Kracken von Gasöl, ein zeolithkatalysierter Prozess, der in konventionellen Wirbelschichtreaktoren (FCC-Reaktoren; „fluid catalytic cracking“) durchgeführt werden kann, bei dem jedoch mehr Propylen und weniger Benzin entsteht als beim konventionellen Krackverfahren. Der Verwendung von Synthesegas, das bei der Vergasung von Kohle, Erdgas und Biomasse entsteht, wurde in diesem Zusammenhang auch viel Aufmerksamkeit geschenkt. Direkte Methoden wie das Fischer-Tropsch-Verfahren zur Herstellung von Olefinen^[16] und indirekte Verfahren auf Methanolbasis wie das Methanol-zu-Propylen(MTP)-Verfahren^[15] werden insbesondere in China genutzt, da das Land zwar über große Kohlereserven verfügt, jedoch nur begrenzt über Naphtha oder Erdgas. So wurde in Shenhua Baotou die weltweit erste kommerzielle MTP-Anlage in Betrieb genommen.

Es wurden bisher nur begrenzte Anstrengungen unternommen, um Propylen auf der Basis von Biomasse herzustellen, und das Verfahren ist auch noch nicht ausgereift. Braskem baut zum Beispiel eine Anlage für die Herstellung von Polypropylen auf Zucker-Ethanol-Basis auf. Bei diesem Verfahren wird aus Ethanol gewonnenes Ethylen (letztlich) zu 2-Buten dimerisiert, das anschließend durch Olefinmetathese in Propylen und Ethylen umgewandelt wird (Abbildung 3). Bei diesem Metatheseschritt handelt es sich um eine ausgereifte Technologie (z.B. das Lummus-Verfahren). Das Verfahren zur Herstellung von Propylen wird als wirtschaftlich attraktiv eingeschätzt, wenn Skaleneffekte genutzt wer-

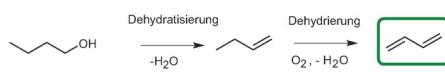
a) Ethanol zu Propylen:



b) Ethanol zu Butadien:



c) 1-Butanol zu Butadien:



d) Tetritol zu Butadien:

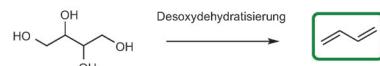


Abbildung 3. Ausgewählte Herstellungsverfahren für Propylen und Butadien auf der Basis von erneuerbaren Rohstoffen.

den können. Global Bioenergies hat ein biotechnologisches Glucose-zu-Propylen-Verfahren entwickelt, bei dem dasselbe künstliche Metabolismus genutzt wird, den das Unternehmen auch für die Herstellung von Bio-Isobutene einsetzt. Während die petrochemische Propylenherstellung wahrscheinlich kurzfristig wettbewerbsfähig sein wird, ist anzunehmen, dass Verfahren auf der Basis der Zuckerfermentierung, bei denen preisgünstige Rohstoffe (Lignozellulose) eingesetzt werden, langfristig konkurrenzfähig sein werden.^[17]

Wie beim Propylen ist die Preiserhöhung beim Butadien vielleicht schlecht für das Geschäft und die Verbraucher (Autoreifen sind zum Beispiel deutlich teurer geworden, was teilweise auf die Schiefergasrevolution zurückzuführen ist^[18]), sie wird jedoch auch die Entwicklung von Produktionstechnologien anstoßen, die nachhaltig sein und auf erneuerbaren Rohstoffen basieren könnten. Tatsächlich war die Butadienproduktion eigentlich ein „grünes“ Verfahren: Die Ethanol-zu-Butadien-Verfahren nach Ostromislenskiy und Lebedev wurden in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts entwickelt und kommerziell betrieben (Abbildung 3), wobei in den USA 1944 mehr Butadien aus Ethanol als aus Erdöl hergestellt wurde.^[19] In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts war dieses Verfahren dann gegenüber der Butadienherstellung durch Dampfkracken nicht mehr konkurrenzfähig. Aufgrund der Verfügbarkeit von preiswertem Ethanol und der Veränderungen in der Ethylenherstellung erlebt das Ethanol-zu-Butadien-Verfahren aber gegenwärtig eine Renaissance, wobei man zurzeit versucht, die Effizienz der chemokatalytischen Umwandlung zu verbessern.^[19] Diese Entwicklung folgt dem allgemeinen Trend, dass Bioethanol nicht nur als Brennstoff, sondern auch als potenzieller Ausgangsstoff für die chemische Industrie betrachtet wird. Erste Prüfungen zur technisch-ökonomischen Nachhaltigkeit haben gezeigt, dass sich Bioethanol, das nachhaltig mit Technologien der zweiten oder höheren Generation hergestellt wird, zu einer bedeutenden erneuerbaren Ressource entwickeln kann: Am vielversprechendsten ist dabei die Herstellung von Butadien und Diethylether, aber auch für die Herstellung von Ethylen,

Propylen, Acetaldehyd, Ethylenoxid und Ethylacetat bestehen gute Aussichten.^[20]

Alternativ kann Butadien auch mit verschiedenen Verfahren hergestellt werden, bei denen Buten als Schlüsselintermediat fungiert. 1-Butanol zum Beispiel, das durch Zuckerfermentierung von Unternehmen wie Gevo und Cobalt hergestellt wird, kann in einem säurekatalysierten Schritt zu 1-Buten dehydratisiert und anschließend durch die (oxidative) Dehydrierung zu 1,3-Butadien umgesetzt werden (Abbildung 3). Bei dem zuletzt genannten Schritt wird eine bekannte Technologie verwendet, und der Prozess wurde von 1960 bis in die 1980er Jahre unter dem Markennamen Oxo-D mit einer Kapazität von mehreren Millionen Tonnen pro Jahr betrieben. Gegenwärtig beruhen nur 5% der Butadienproduktion auf der Butendehydrierung, aber in Abhängigkeit von der Verfügbarkeit von *n*-Butanol und bei einem Preisanstieg für das im Dampfkrackverfahren gewonnene Butadien könnte dieser Prozess wieder wettbewerbsfähig werden.^[21] Es sei jedoch angemerkt, dass 1-Butanol selbst auch eine wertvolle Chemikalie darstellt und dass seine Umwandlung in Buten in der Wertschöpfungskette einen Schritt rückwärts bedeutet. Außerdem wurden Pläne für Verfahren auf Butanbasis angekündigt, so zum Beispiel von der TPC-Gruppe (die derzeit in den USA hinsichtlich der Umwandlung von C₄-Roholefinen in Butadien die Spitzenposition einnimmt). Es wird angestrebt, den Butan-zu-Buten-Schritt mit dem Oxo-D-Verfahren (Buten-zu-Butadien) zu kombinieren.

Ein weiterer Ansatz für die Herstellung von Butadien aus erneuerbaren Ressourcen besteht in der Dehydratisierung von Butandiol. 2,3-Butandiol ist ein Intermediat, das durch Fermentierung erhalten werden kann, und seine Dehydratisierung unter Verwendung von Thoriumoxid als Katalysator wurde schon während des zweiten Weltkrieges als eine alternative Methode zur Herstellung von Synthesekautschuk entwickelt.^[22] In einem aktuellen gemeinsamen Projekt des Nylonherstellers Invista und des Biotechnologieunternehmens Lanzatech wird die Herstellung von 2,3-Butandiol durch Fermentierung des Industrieabgases CO und anschließende Umwandlung zu Biobutadien in einem zweistufigen Prozess angestrebt. Als eine Alternative dazu berichtet Genomatica über die Herstellung von Butadien durch Dehydratisierung von 1,4-Butandiol, das wiederum über eine Fermentierung erhalten wird. Die schwierige und kostenintensive Abtrennung der Diole aus der Fermentierungsbrühe könnte jedoch die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren beeinträchtigen. Shiramizu und Toste haben kürzlich gezeigt, dass Zucker und Zuckerkohole in einer rhodiumkatalysierten Desoxydehydratisierung leicht desoxygeniert werden können und führten die Umwandlung von Tetritolen zu Butadien als Beispiel an (Abbildung 3).^[23]

Isopren, ein weiterer Hauptbestandteil von Kautschuk und Elastomeren, entsteht typischerweise mit 2–5% Ausbeute als ein Nebenprodukt bei der Ethylenherstellung durch Naphtha- oder Gasölkracken. In Anlehnung an die Butanol-zu-Butadien-Umwandlung hat Gevo auch die Herstellung des C₅-Diens Isopren aus Pentanol vorgeschlagen, die auch wieder über eine Kombination aus bio- und chemokatalytischen Prozessen, einschließlich Fermentierung, Dehydratisierung

und Dehydrierungsschritten, abläuft. Es wird als zusätzlicher Vorteil herausgestellt, dass das erhaltene Butadien und das Isopren erheblich reiner sind als die über petrochemische Prozesse hergestellten Verbindungen.^[24] Wie schon bei der Biobutadienherstellung forciert der Wunsch der großen Kautschukverwender nach Synthesekautschuk auf Biobasis auch die Herstellung von Bioisopren. Tatsächlich wurden in der Zusammenarbeit von verschiedenen Produzenten/Endabnehmern, zum Beispiel Ajinomoto/Bridgestone und DuPont/Goodyear, (fermentative) Verfahren für Isopren auf Biobasis entwickelt. Amyris und Michelin haben auch Pläne für die mikrobielle Herstellung von Isopren aus brasilianischem Zuckerrohr als erneuerbarem Rohstoff bekannt gegeben; das Produkt soll für Synthesekautschuk und Spezialchemikalien genutzt werden, zum Beispiel in Klebstoffen, Beschichtungen und Dichtungsmitteln. Für chemokatalytische Verfahren zur Bioisoprenherstellung, die zum Beispiel im Prins-Verfahren die Kondensation mit Formaldehyd beinhalten können, kann Isobuten verwendet werden, das durch Fermentierung erhalten wird.^[25]

Möglichkeit 2: Aromaten. Neben den Olefinen Ethylen, Propylen und Butadien stellen die Aromaten Benzol, Toluol und Xylole (BTX) die andere Hauptklasse von Bausteinen für die chemische Industrie dar. Die veränderte Rohstoffzusammensetzung für die Krackanlagen hat auch große Auswirkungen auf die Herstellung dieser Aromaten, da die wichtigsten BTX-Herstellungsverfahren auf Naphtha und dessen Umwandlung durch Dampfkracken oder katalytisches Reformieren beruhen. Laut einigen Schätzungen ist die von Krackanlagen erzeugte Produktionsmenge an Aromaten in den USA schon um etwa 20% gesunken. Auf der anderen Seite wird erwartet, dass der Bedarf an Aromaten jährlich um 5–10% steigt.

Es werden verschiedene alternative Methoden für die zweckgerichtete BTX-Herstellung untersucht, von denen einige auch auf erneuerbaren Rohstoffen basieren. Im Vergleich zur Olefinherstellung scheinen jedoch die meisten dieser Verfahren noch in den Kinderschuhen zu stecken. Zum Beispiel wurde kürzlich eine neue Methode veröffentlicht, bei der *p*-Xylol unter Verwendung von Ethylen, das sowohl aus Schiefergas als auch aus Bioethanol gewonnen werden kann, hergestellt wird. Das mehrstufige Verfahren besteht aus einer Cr-katalysierten Ethylentrimersierung, einer Ir-katalysierten Transferdehydrierung, einer Diels-Alder-Reaktion des Diens mit Ethylen und schließlich einer Dehydrierung des Diels-Alder-Addukts über einem Pt-Katalysator unter Bildung von *p*-Xylol (Abbildung 4).^[26] Obwohl bisher nur die prinzipielle Machbarkeit nachgewiesen wurde, könnte diese elegante Methode, angesichts der Verfügbarkeit von kostengünstigem Ethylen, von Interesse sein.

Die verschiedenen Ansätze, die sich in den wenigen nennenswerten Herstellungsverfahren für Aromaten aus erneuerbaren Rohstoffen wiederfinden, die schon fast zur Marktreife gebracht wurden, können anhand einer der größten Herausforderungen in der Kunststoffindustrie dargelegt werden: die Entwicklung eines vollständig erneuerbaren Polyesters für flexible Trinkflaschen. Das größte Problem hierbei besteht darin, die derzeit in PET-Flaschen verwendete Terephthalsäure durch einen alternativen erneuerbaren

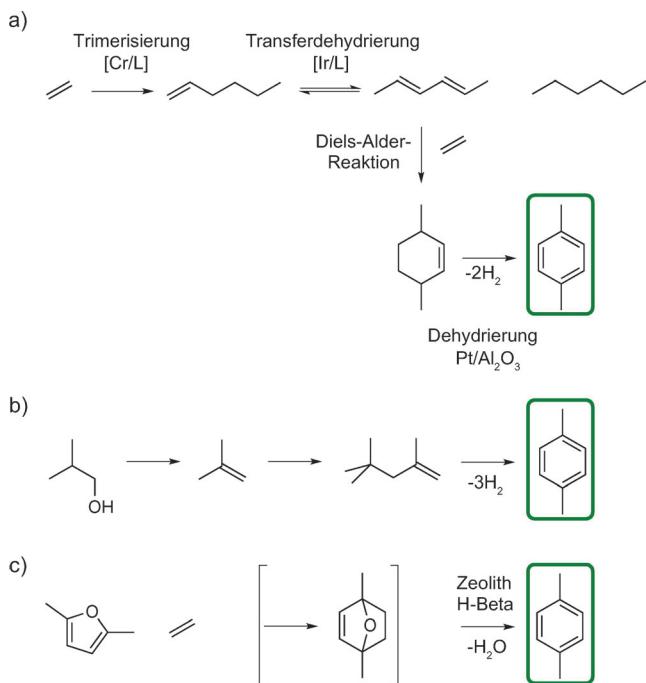


Abbildung 4. Drei verschiedene Wege für die Herstellung von *p*-Xylol auf der Grundlage von potenziell erneuerbaren Rohstoffen: a) Ethylen-zu-*p*-Xylol, veröffentlicht von Brookhart und Mitarbeitern;^[26] b) Isobutanol-zu-*p*-Xylol-Verfahren, das von Gevo in einer Pilotanlage praktiziert wird; c) Diels-Alder-Aromatisierung von Dimethylfuran und Ethylen nach Dauenhauer und Mitarbeitern.^[32]

Rohstoff zu ersetzen, sei es durch einen einfachen Austausch gegen Bio-Terephthalsäure oder durch einen funktionalen Ersatz. Gegenwärtig werden viele verschiedene Ansätze untersucht, und Coca-Cola hat bereits drei Partner mit interessanten Technologien gefunden.^[27] Gevo und Virent konzentrieren sich beide auf die Herstellung eines einfachen Austauschprodukts über die Erzeugung von *p*-Xylol, der petrochemischen Vorstufe von Terephthalsäure. Gevo verwendet einen Fermentierungsprozess auf Hefebasis, bei dem Lignozellulosezucker zu Isobutanol und dieses dann zu Isobutylen umgesetzt wird. Isobutylen wird zu Isooctan dimerisiert und anschließend dehydroaromatisiert, wobei Aromaten entstehen, die mehr als 90 % *p*-Xylol enthalten (Abbildung 4). Als Alternative dazu wandelt Virent wasserlösliche Zucker durch ein Verfahren in wässriger Phase in ein Kohlenwasserstoffgemisch um, das den Reformaten, die derzeit durch petrochemische Raffination hergestellt werden, sehr ähnlich ist. Das Gemisch, das bei Virents BioForming-Prozess entsteht, soll ungefähr 65 % Aromaten enthalten. Dieses Gemisch kann dann mit der gegenwärtigen Infrastruktur und den vorhandenen Prozessen weiter aufbereitet und umgewandelt werden.

Der Ansatz von Avantium sieht ganz anders aus, da er darauf abzielt, Terephthalsäure durch 2,5-Furandicarbonsäure zu ersetzen, die durch chemokatalytische Umwandlung von C₆-Zuckern wie Glucose oder Fructose hergestellt wird.^[28] Es heißt, dass die Gasbarriereeigenschaften und die thermische Stabilität des resultierenden Polyethylenfuranoats (PEF) sogar besser sind als die von PET. Natürlich stellt die

Einführung von neuen Produkten oder Bausteinen in den Kunststoffmarkt eine große Herausforderung dar. Doch wenn solche Produkte tatsächlich bessere Leistungsparameter aufweisen, dann verfügen sie auch über ein großes Potenzial, sich zum Polyester der nächsten Generation zu entwickeln.

Es ist anzunehmen, dass sich Furanderivate wie 5-Hydroxymethylfurfural oder Furfural, die aus den Hexosen oder Pentosen von lignozellulosehaltiger Biomasse erhalten werden können, zu wichtigen erneuerbaren Grundstoffen auf Biobasis entwickeln werden. Daher sind deren Herstellung und Umwandlung in Chemikalien und Brennstoffe Gegenstand intensiver Untersuchung.^[29,30] Ein besonders interessanter Weg ist die weitere Umwandlung dieser Furane in altbekannte Ersatz-Aromaten wie Toluol und *p*-Xylol oder in höher funktionalisierte Aromaten. Eine attraktive Variante stellt die Diels-Alder-Addition/Aromatisierung der verschiedenen Furane dar, zum Beispiel unter Verwendung von Ethylen als Dienophil. Nach eigenen Angaben gelang UOP kürzlich die Herstellung von *p*-Xylol durch die Diels-Alder-Reaktion von 2,5-Dimethylfuran und Ethylen und Aromatisierung (Abbildung 4).^[31] Dauenhauer und Mitarbeiter haben in derselben Reaktion kürzlich durch die Verwendung von Zeolith H-Beta als Katalysator sehr selektiv und mit einer Ausbeute von 90 % *p*-Xylol erhalten.^[32] Shiramizu und Toste haben auch über eine Reaktionssequenz berichtet, die die Diels-Alder-Reaktion von Dimethylfuran und Acrolein (statt Ethylen) mit anschließender Aromatisierung als wichtigsten Schritt bei der Herstellung von *p*-Xylol auf Biobasis beinhaltet.^[33] Der Diels-Alder-Ansatz stellt somit einen eleganten Weg zur Herstellung von erneuerbaren Aromaten dar. Die *p*-Xylol-Varianten müssen jedoch wahrscheinlich noch weiter verbessert werden, damit sie wirtschaftlich konkurrenzfähig werden.^[28]

Es ist anzumerken, dass alle hier erwähnten Verfahren zur Herstellung von erneuerbaren Aromaten von der Zuckerkomponente der Biomasse ausgehen. Dabei könnte die Ligninfraction der Lignozellulose jedoch eine näherliegende Quelle für erneuerbare Aromaten sein. Die Produktion von Zellulose-Ethanol, bei der auch große Mengen an Lignin als Abfallprodukt entstehen, hat zur intensiven Forschung hinsichtlich der Umwandlung von Lignin zu Aromaten geführt, und chemokatalytische,^[34] biokatalytische^[35] und thermochemische^[36] Wege für die Depolymerisierung zu Aromaten werden derzeit intensiv untersucht. Die Persistenz von Lignin und die Schwierigkeiten bei der Lignin-Depolymerisierung haben jedoch eine Umwandlung in Ersatz-Aromaten sehr erschwert (was zu dem oft zitierten, aber inzwischen etwas abgedroschenen Witz führt: „Du kannst mit Lignin alles machen, nur kein Geld“). Während die kommerzielle Herstellung der Spezialchemikalie Vanillin aus Lignin von Borregaard ein Beispiel für ein erfolgreiches Verfahren zur Aufwertung von Lignin darstellt, stecken die Verfahren zur BTX-Herstellung aus Lignin noch in den Kinderschuhen.

Obgleich die meisten modernen Depolymerisierungverfahren meist immer noch eine geringe Ausbeute an oftmals komplexen Gemischen aus Monoaromaten erbringen (10–20 %), wurde kürzlich über Beispiele mit deutlich verbesserten Ausbeuten berichtet, bei denen mit Nickel-Katalysatoren

die monomeren Aromaten Propylguaiacol und Propylsyringol sogar mit nahezu 50% Ausbeute hergestellt werden konnten.^[37] Die erhaltenen Produkte sind jedoch noch sehr sauerstoffhaltig und müssen zu den BTX desoxygeniert werden. Es geht voran in der Entwicklung von chemokatalytischen Verfahren zur Ligninumwandlung, sei es nun durch katalytische Pyrolyse und anschließende Veredelung des Bioöls auf Ligninbasis durch direktes Depolymerisieren/Desoxygenieren oder aber durch die schrittweise Verringerung von Molekulargewicht und Sauerstoffgehalt, und wie bei den Zuckern sind in den nächsten zehn Jahren Pilotprojekte zur Kommerzialisierung zu erwarten.

Schließlich kann, anstatt nur die Zucker- oder Ligninfaktion umzuwandeln, auch die gesamte Biomasse für die Herstellung von Aromaten verwendet werden. Vielversprechende Ansätze basieren auf thermochemischen, katalytischen schnellen Pyrolyseprozessen. Anellotech zum Beispiel verwendet eine von Huber und Mitarbeitern (an der University of Massachusetts, Amherst)^[38] entwickelte Technologie zur Gewinnung von Aromaten aus Pyrolyseölen durch einen zeolithkatalysierten Prozess oder durch die direkte Erzeugung aus Biomasse in einem Ein-Schritt-Verfahren. Die katalytische schnelle Pyrolyse verbirgt sich auch hinter der Herstellung von Bio-BTX aus geringwertiger Biomasse, für die ein niederländisches Konsortium mit dem Namen Bio-BTX gegenwärtig eine Pilotanlage im Kilogramm-Maßstab betreibt. Diese jüngsten Entwicklungen zeigen, dass Lignin durchaus über Potenzial als erneuerbare Ressource für die Herstellung von BTX verfügt.

Schiefergas setzt neue Akzente

Eine der wichtigsten Folgen der zunehmenden Schiefergasförderung besteht darin, dass Chemikalienhersteller nach verschiedenen Rohstoffen suchen, um die Produktion der wichtigsten Bausteine aufrecht zu erhalten. Durch die zu erwartende Verknappung einiger dieser wichtigen Chemikalien bieten sich hervorragende Möglichkeiten, eine Neuorientierung auf die Produktion von chemischen Grundstoffen auf Biobasis zu forcieren. Es ist wichtig, dass dieser Übergang nicht nur durch die Notwendigkeit vorangetrieben wird, aus Gründen der Nachhaltigkeit und wegen ökologischer Bedenken Chemikalien auf Biobasis herzustellen, sondern auch durch wirtschaftliche Anreize. Die Politik sollte diese Kräfte des Marktes zu diesem Zweck einspannen und mit einer Gesetzgebung unterstützen, die der wachsenden Nachfrage seitens der Verbraucher nach erneuerbaren Energien und Produkten auf Biobasis Rechnung trägt. Es bestehen viele Möglichkeiten, Herstellungsverfahren für Bausteine und Materialien auf Biobasis zu entwickeln.^[10,39,40] Angesichts ihres großen Volumens wird nichtsdestotrotz die Herstellung von Ersatz-Olefinen und -Aromaten auf Biobasis den größten Einfluss haben, und diese könnten die ersten nachhaltigen Chemikalien sein, die im Großmaßstab produziert werden. Die vielfältigen gegenwärtigen Bemühungen in dieser Richtung, von denen einige hier ausgeführt wurden, zeigen, dass bereits beeindruckende Fortschritte erzielt worden sind, denen oftmals eine Kombination aus fermentativen und che-

mokatalytischen Verfahren zugrunde liegt. Nun sind weitere Fortschritte erforderlich, insbesondere bei der Herstellung von BTX auf Biobasis, die zum Durchbruch in Wissenschaft und Technologie führen, sodass verschiedene Arten von Biomasse selektiv für die Wertschöpfung genutzt werden können.

Es ist wichtig, dass die Ersatz-Massenchemikalien auf Biobasis in Bezug auf den Preis wettbewerbsfähig sind (im Unterschied zu neuen erneuerbaren Bausteinen, die auch alleine durch ihre Leistungsfähigkeit konkurrenzfähig sein können). Eine wichtige Herausforderung besteht also weniger in der Verfügbarkeit des Rohstoffs als in dessen Preis. Daher sollte lignozellulosehaltige Biomasse, einschließlich der Abfallströme aus Forst- und Landwirtschaft, als Zielrohstoff betrachtet werden.^[41] Um die Kosten zu senken, sind nun Verbesserungen bezüglich Wachstum, Ernte und Verteilung sowie (Energie-)Effizienz und Selektivität bei der Vorbehandlung und der bio- oder chemokatalytischen Umwandlung erforderlich. Im Hinblick auf die katalytischen Umwandlungen heißt das: robustere und produktivere Mikroorganismen für die Fermentierung und Chemokatalysatoren, die speziell für die anspruchsvollen Bedingungen bei der selektiven Umwandlung eines hochgradig polaren, hoch oxygenierten und mit verschiedenen Verunreinigungen behafteten Rohstoffs, der oftmals in die flüssige Phase überführt wird, entwickelt werden. Die Herstellung von Chemikalien auf Biobasis sollte nicht nur wirtschaftlich sinnvoll sein, sondern auch klare ökologische Vorteile bieten (d.h. eine verbesserte Bilanz hinsichtlich der Nachhaltigkeit). Der Vergleich von neuen nachhaltigen Ansätzen und petrochemischen Verfahren sollte immer auf der Grundlage einer sorgfältigen technologischen und sozio-ökonomischen Analyse erfolgen.

Es wird oft gesagt, dass die Steinzeit nicht deshalb geendet hat, weil es keine Steine mehr gab^[42] und dass das Zeitalter des Öls nicht enden wird, weil uns die fossilen Brennstoffe ausgehen werden. Ironischerweise könnte man sogar denken, dass die massive Verwendung einer unkonventionellen fossilen Ressource wie Schiefergas eine neue Ära einer nachhaltigeren chemischen Industrie einleiten könnte, in der einige der wichtigsten Massenchemikalien – zumindest teilweise – aus Biomasse hergestellt werden. Die Zukunft wird zeigen, ob das beschriebene Szenario tatsächlich wahr wird. Die Antwort auf diese Frage wird jedoch davon abhängen, ob es Wissenschaft und Industrie gelingt, Olefine und Aromaten effizient aus Biomasse herzustellen.

Eingegangen am 12. Juni 2013,
veränderte Fassung am 13. Juli 2013
Online veröffentlicht am 18. Oktober 2013

Übersetzt von Katrin Harder, Birkenstein

[1] Die Angaben zu den nachgewiesenen und geschätzten Reserven schwanken, ebenso wie die Schätzungen bezüglich der Kosten für die wirtschaftliche Schiefergasförderung. Es sind zwar Preiserhöhungen zu erwarten, aber kurz- und mittelfristig wird das billige Erdgas den US-amerikanischen Herstellern einen erheblichen Vorteil verschaffen. Ob Schiefergas auch langfristig tatsächlich das Blatt wenden wird, bleibt abzuwarten, aber seine

Auswirkungen auf die Herstellung von Rohchemikalien sind bereits deutlich spürbar. Siehe auch Lit. [2].

- [2] J. D. Hughes, *Nature* **2013**, *494*, 307.
- [3] World Energy Outlook **2012**, <http://www.worldenergyoutlook.org>.
- [4] S. Chu, A. Majumdar, *Nature* **2012**, *488*, 294.
- [5] R. B. Jackson, A. Vengosh, T. H. Darrah, N. R. Warner, A. Down, R. J. Poreda, S. G. Osborn, K. Zhao, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 11250.
- [6] *Chem. Eng. News* **2012**, *90*, 6.
- [7] M. M. Wright, Y. Roman-Leshkov, W. H. Green, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2012**, *6*, 503.
- [8] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6424.
- [9] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2012**, *12*, 539.
- [10] E. De Jong, A. Higson, P. Walsh, M. Wellisch, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2012**, *6*, 606.
- [11] http://ec.europa.eu/europe2020/pdf/energy3_en.pdf.
- [12] *Chem. Eng. News* **2013**, *91*, 28.
- [13] Financial Times, 9. Nov. **2012**; <http://www.ft.com/intl/cms/s/0/c7ff93d0-28ef-11e2-b92c-00144feabdc0.html#axzz2Sbwf3dmx>.
- [14] *Chem. Eng. News* **2013**, *91*, 9.
- [15] J. Ding, W. Hua, *Chem. Eng. Technol.* **2013**, *36*, 83.
- [16] H. M. Torres Galvis, J. H. Bitter, C. B. Khare, M. Ruitenberg, A. I. Dugulan, K. P. de Jong, *Science* **2012**, *335*, 835.
- [17] Green propylene, report PERP07/08S11, Nexant Inc.
- [18] *Chem. Eng. News* **2013**, *91*, 24.
- [19] C. Angelici, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijnincx, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1595.
- [20] J. A. Posada, A. D. Patel, A. Roes, K. Blok, A. P. C. Faaij, M. K. Patel, *Bioresour. Technol.* **2013**, *135*, 490.
- [21] M. Mascal, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2012**, *6*, 483.
- [22] M. J. Syu, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2001**, *55*, 10.
- [23] M. Shiramizu, D. F. Toste, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8082.
- [24] M. Peters, J. Taylor, D. A. Henton, L. E. Manzer, WO2010099201A1, **2010**.
- [25] B. N. M. van Leeuwen, A. M. Wulp, I. Duijnstee, A. J. A. van Maris, A. J. J. Straathof, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2012**, *93*, 1377.
- [26] T. W. Lyons, D. Guironnet, M. Findlater, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15708.
- [27] *Chem. Eng. News* **2012**, *90*, 19.
- [28] M. A. Dam, G. J. M. Gruter, L. Sipos, E. De Jong, D. Den Ouden in *Society of Plastics Engineers—EUROTEC 2011 Conference Proceedings*.
- [29] L. Hu, G. Zhao, W. Hao, X. Tang, Y. Sun, L. Lin, S. Liu, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11184.
- [30] R.-J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499.
- [31] T. A. Brandvold, US 2010/0331568A1, **2010**.
- [32] C.-C. Chang, S. K. Green, C. L. Williams, P. J. Dauenhauer, W. Fan, *Green Chem.* **2013**, DOI: 10.1039/C3GC40740C.
- [33] M. Shiramizu, D. F. Toste, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12452.
- [34] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijnincx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552.
- [35] T. D. H. Bugg, M. Ahmad, E. M. Hardiman, R. Rahamanpour, *Nat. Prod. Rep.* **2011**, *28*, 1883.
- [36] M. P. Pandey, C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 29.
- [37] Q. Song, F. Wang, J. Cai, Y. Wang, J. Zhang, W. Yu, J. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 994.
- [38] T. R. Carlson, Y.-T. Cheng, J. Jae, G. W. Huber, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 145.
- [39] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411.
- [40] C. O. Tuck, E. Perez, I. T. Horvath, R. A. Sheldon, M. Poliakoff, *Science* **2012**, *337*, 695.