

Fragen an Dr. Ulf Prüße/Thünen-Institut zum Projekt HMF aus Zuckern

Was ist das Besondere an HMF und welche Basischemikalien könnte es ersetzen? Welche Marktbedeutung (Jato) haben diese momentan anstelle von HMF genutzten Basischemikalien?

HMF hat viele Funktionalitäten, wodurch sich eine breite Folgechemie eröffnet. HMF-Folgeprodukte können als Momomere für Kunststoffe, als Basis für Weichmacher oder auch als Kraftstoffzusatz Verwendung finden. Von der Vielzahl möglicher Produkte ist momentan sicherlich das HMF-Folgeprodukt FDCA, d.h. die Furandicarbonsäure, von besonderer Bedeutung. FDCA bietet die Möglichkeit, als biobasierte Alternative die petrochemisch hergestellte Terephthalsäure in dem Polyester PET zu ersetzen. Dieser neue Kunststoff wäre dann das Polyethylenfuranoat (PEF). Dieser könnte dann vollständig biobasiert sein, da das andere für die PET-Herstellung nötige Monomer, das Ethylenglycol, bereits biobasiert auf dem Markt zur Verfügung steht. Es wird aus Bioethanol hergestellt.

PET selbst zählt mit einer Produktionsmenge von über 50 Millionen Tonnen/Jahr zu den Top 5 der hergestellten Kunststoffe. Hauptsächlich wird es zu Fasern für Textilanwendungen und Verpackungsmaterialien verarbeitet, von denen das bekannteste die PET-Flasche ist.

Wie kann PEF mit dem etablierten petrochemisch-stämmigen PET konkurrieren?

Laut Literatur hat PEF gegenüber PET verbesserte Materialeigenschaften. Hier sind insbesondere die Barriereigenschaften gegenüber Gasen wichtig. PEF ist gegenüber PET bis zu 10 x weniger durchlässig für Sauerstoff und Kohlendioxid. Für ein kohlen säurehaltiges Getränk in einer PEF-Flasche bedeutet dies eine deutlich längere Haltbarkeit. Ansonsten kann PEF aber wie PET verarbeitet werden, d.h. die bestehenden Anlagen zur PET-Verarbeitung können weiter verwendet werden und das sogar bei niedrigerer Temperatur, da PEF einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als PET hat.

Der Ausgangsstoff für HMF wären Kohlehydrate wie Fructose. Können diese preislich gegenüber Erdöl konkurrieren? Sind weitere Ausgangsstoffe für HMF geeignet?

Die niedrigen Ölpreise von zum Teil deutlich unter 50 \$/Barrel in den letzten Jahren haben insgesamt der Entwicklung neuer Verfahren zur Herstellung biobasierter Chemieprodukte ein wenig den Wind aus den Segeln genommen. Eine rein preisliche Konkurrenz ist für viele Produkte bei solchen Ölpreisen schwierig, auch, da neue Produktionsverfahren auf Basis nachwachsender Rohstoffe naturgemäß noch nicht die Reife der seit Jahrzehnten durchgeführten und optimierten petrochemischen Prozesse haben. Dennoch besteht für HMF aus Fructose Aussicht, ein vermarktbare Produkt herzustellen, nicht zuletzt, da das Endprodukt PEF verbesserte Eigenschaften aufweist. Ohne diese Aussicht würde Synvina, das Joint Venture zwischen Avantium und BASF, sicher nicht existieren.

Für die HMF-Herstellung ist tatsächlich Fructose der am besten geeignete Rohstoff. Fructose wird typischerweise durch Isomerisierung aus Glucose gewonnen, die wiederum aus Stärke hergestellt wird. Alternativ kann auch Saccharose als Ausgangsstoff zur Fructoseherstellung genutzt werden. Die Glucose ist natürlich ebenso aus Cellulose herstellbar, allerdings sind die Verfahren zur Celluloseverzuckerung noch vergleichsweise teuer. Die Verwendung von Glucose zur HMF-Herstellung oder sogar Cellulose ohne vorhergehende Verzuckerung ist grundsätzlich attraktiv, allerdings sind hierfür noch keine aussichtsreichen Ergebnisse erzielt worden, so dass nach wie vor Fructose als Rohstoff in Bezug auf die erzielbare HMF-Ausbeute die Nase vorn hat.

Sie nutzen HFIP als Extraktions- bzw. Lösemittel zur HMF-Herstellung. Was ist HFIP und für welche Zwecke wird es derzeit genutzt? Steht es in ausreichenden Mengen und kostengünstig zur Verfügung?

HFIP ist die Abkürzung für Hexafluorisopropanol, eine Chemikalie, die derzeit vor allem als Speziallösemittel für Polymere und als Laufmittelzusatz für chromatografische, d.h. analytische, Anwendungen genutzt wird. HFIP ist im Moment ein Nischenprodukt. Daher wird es derzeit nur in vergleichsweise geringen Mengen hergestellt und ist entsprechend teuer. Um HFIP für eine technische HMF-Herstellung verwenden zu können, muss dessen Produktionskapazität stark erhöht werden, wodurch auch dessen Preis sinken würde. Realistisch erscheint ein HFIP-Preis im Bereich 3-

5 \$/kg, womit es zur HMF-Herstellung attraktiv wird. Am Ende hängt es davon ab, wie oft sich HFIP im Prozess recyceln lässt. Probleme beim Recyceln gibt es bei uns im Labor nicht, allerdings ist es unter Laborbedingungen nicht möglich, eine ausreichend sichere Bilanzierung anzustellen. Hierfür ist ein größerer Maßstab erforderlich, den wir im nächsten Schritt anstreben.

Das TI hat HFIP als Extraktions- und Lösemittel auch zur HMF-Herstellung zum Patent angemeldet. Ist dieser Verwendungszweck also eine „Entdeckung bzw. Erfindung“ des TI und was ist der Vorteil dieses Verfahrens?

Ja, diese Verwendungsmöglichkeit für HFIP war bislang unbekannt. Wir haben entdeckt, dass HFIP eine 10-100fach bessere Extraktion von HMF erlaubt als anderen bislang beschriebenen Extraktionsmittel. Diese ungleich bessere Extraktion beruht auf spezifischen Wechselwirkungen zwischen HFIP und HMF. In der Herstellung von HMF bedeutet dies, dass mit Mineralsäuren als Katalysator sehr hohe HMF-Ausbeuten von über 70 bis zu 90 %, je nach Reaktionsbedingungen, erzielt werden können. Der andere Vorteil von HFIP ist dessen niedriger Siedepunkt von knapp 60 °C, der eine einfache und schonende HMF-Isolierung und Wiedergewinnung des HFIP ermöglicht. Es ist aber auch möglich, Wasser-HFIP-Gemische als Lösemittel und saure Ionentauscher als Katalysator einzusetzen.

Diese Kombination von Vorteilen macht unser Verfahren so attraktiv, was uns bewogen hat, eine internationale Patentanmeldung vorzunehmen. Die Erteilung des Patents in den USA wird in Kürze erfolgen. In naher Zukunft rechnen wir mit der Erteilung auch in anderen Ländern.

Mit HFIP lassen sich auch andere Synthesen durchführen, etwa die von Xylose zu Furfural, von 3-Hydroxypropionaldehyd zu Acrolein, von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran und von 2,3-Butandiol zu Methylethylketon. Welche Synthesen erscheinen Ihnen für eine wirtschaftliche Umsetzung am aussichtsreichsten?

Diese Reaktionen sind nur eine kleine Auswahl aus möglichen Reaktionen, in denen die Verwendung von HFIP Vorteile erbringen kann. Genauer angeschaut haben wir uns bislang erst die Umsetzung von Xylose zu Furfural. Hier lassen sich sogar noch deutlich bessere Ausbeuten als bei der HMF-Herstellung erzielen. Unsere Furfural-Ausbeuten liegen bei bis zu 99 % und sind damit weitaus höher, als sie in dem industriellen Prozess aus Xylose erzielt werden. Dieses Verfahren ist aus heutiger Sicht mit am aussichtsreichsten.

Was andere Reaktionen angeht, müssen erst einmal weitere Versuchsreihen und Optimierungen durchgeführt werden, um das tatsächliche Potential abschätzen zu können. Wir denken, dass wir noch viele weitere aussichtsreiche Prozesse finden können.

Ließen sich mehrere oder alle dieser Synthesen auch sinnvoll in einer Bioraffinerie zusammenfassen? Auf Basis welcher Rohstoffe würde so eine Bioraffinerie arbeiten?

Für die beiden Substanzen HMF und Furfural wäre beispielsweise das folgende Szenario denkbar: Um erst einmal die Technologien in einem mehrere 1.000 – 10.000 Jahrestonnen großen technischen Maßstab zu prüfen und weiter zu entwickeln sowie die neuen Produkte am Markt einzuführen, wäre eine Bioraffinerie auf Basis von Getreide denkbar. Die Stärke könnte nach Isomerisierung zu Fructose zur HMF-Herstellung dienen. Die Hemicellulosen der Spelzen könnten zur Furfural-Herstellung genutzt werden. Bewähren sich die Technologien und sollten diese Prozesse das Potential zur Verdrängung der petrochemischen Prozesse aufzeigen, müssten auch Rohstoffe der zweiten Generation, z.B. Holz oder agrarische Reststoffe, in Betracht gezogen werden. Die Nutzung solcher Rohstoffe führt bei dem derzeitigen Entwicklungsstand aber zu deutlich höheren Verfahrens- und damit Produktkosten, die die Einführung neuer Bioraffinerieprozesse und biobasierter Produkte erschwert.

Wären aus Ihrer Sicht eine staatliche Förderung oder sonstige Änderungen von Rahmenbedingungen erforderlich, damit sich biobasierte Synthesewege wie der von HMF und andere am Markt etablieren?

Idealerweise ist natürlich keine Unterstützung notwendig, weil das Produkt preislich konkurrenzfähig oder einfach das bessere ist, so dass es sich von allein am Markt durchsetzt. Bei anderen Produkten kann auch ein „grünes“ Image den Verbraucher motivieren, sich für ein teureres Produkt zu entscheiden. Aber auch der Gesetzgeber hat Möglichkeiten, die Einführung biobasierter Produkte zu

unterstützen. Auf der einen Seite ist die Förderung von Forschungs- und Entwicklungsvorhaben auf breiter Basis von fundamentaler Bedeutung. Hier können für verschiedene Rohstoffe und unterschiedliche Produkte im Zusammenwirken von akademischer Forschung und industrieller Entwicklung vielversprechende und innovative Prozessrouten identifiziert werden. An dieser Stelle sollte die Unterstützung aber nicht aufhören, damit auch das „Valley of Death“ überwunden werden kann. In aussichtsreichen Fällen könnte durch Förderung auch die Erstellung bis zu einer Referenzproduktionsanlage unterstützt werden, damit sich die Wertschöpfungsketten entwickeln und festigen können. Hier würde das Risiko weniger Mutiger belohnt werden. In Einzelfällen könnten auch zeitliche befristete Markteinführungsprogramme hilfreich sein, wenn es zum Beispiel gilt, Vorbehalte oder Berührungängste der Verbraucher zu überwinden. Aber auch der Staat selbst kann seine Marktmacht einbringen, indem biobasierte Produkte bevorzugt beschafft werden. In den USA ist dies durch das BioPreferred-Programm bereits Realität. In Deutschland zielt ein Projekt der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) seit 2010 darauf, die biobasierte Beschaffung der öffentlichen Hand vor allem durch Information und Öffentlichkeitsarbeit zu fördern.

[Sie suchen aktuell einen Industriepartner, um die HMF-Synthese in den Pilotmaßstab zu skalieren. Welche Voraussetzung sollte dieser mitbringen und was bieten Sie? Was wäre der nächste Schritt nach einer Pilotanlage und wäre das TI auch daran beteiligt?](#)

Wir sind offen für verschiedene Optionen. Eine wäre, mit einem Partner zusammenzuarbeiten, in dessen Produktportfolio HMF und/oder Furfural eine schon bestehende Rolle spielt oder zukünftig spielen soll. Zusätzlich wäre ein breites Produktportfolio von Vorteil, um die Vorteile unseres Verfahrens auch auf andere Produkte, z.B. auch im Feinchemikalienbereich, übertragen zu können, sollte es vorteilhaft erscheinen. Dies wären insbesondere große Unternehmen der chemischen Industrie oder des Anlagenbaus. Offen sind wir aber auch für eine Zusammenarbeit mit einem kleineren Unternehmen, das Chancen in unserem Verfahren sieht. Wir bringen unser umfassendes Know-How des Verfahrens ein und natürlich die Schutzrechte.

Wenn wir mit einem Industriepartner die nächste Phase, d.h. den Betrieb einer Pilotanlage, realisieren können und die Ergebnisse weiterhin so aussichtsreich sind, wie es nach unseren Laboruntersuchungen der Fall ist, würde sich ein weiteres scale-up in den Demonstrationsmaßstab anschließen. Ab diesem Maßstab würden wir vermutlich nur noch beratend tätig sein, alles Weitere dem Industriepartner überlassen und uns neuen Herausforderungen stellen.

[Wie geht es ansonsten weiter am TI im Bereich Grüne Chemie?](#)

Wir sind mit unserem Team derzeit in einigen Projekten vom Aufschluss von Biomasse, über verschiedene fermentative und chemisch-katalytische Konversionsverfahren, den geeigneten Aufbereitungsverfahren bis hin zur Herstellung von biobasierten Polymeren und Materialien unterwegs. Begleitend werden auch Nachhaltigkeitsaspekte der Verfahrenswege untersucht. Uns ist vor allem wichtig, den besten Weg zur Herstellung eines Produktes zu wählen, was unsere Expertisen in verschiedenen Konversionsoptionen, biotechnisch wie chemisch-katalytisch, und die Kenntnis gesamter Wertschöpfungsketten bis hin zu den Produkteigenschaften ermöglichen.

Derzeit bearbeiten wir unter anderem die Herstellung von Itacon-, Bernstein-, Milch- und Fumarsäure durch fermentative Verfahren, die Herstellung von Butanol und Glycolsäure durch chemisch-katalytische Verfahren und die Herstellung von polymeren biobasierten Hotmelts und Bindern für die Batterieproduktion. Aber auch das Thema HMF /FDCA/PEF ist noch auf unserer Agenda, wobei wir uns im Moment auf die Aufbereitungsverfahren konzentrieren.

Für die Zukunft haben wir schon zahlreiche Projektideen und sind immer offen für weitere Themen und Kooperationen mit akademischen und industriellen Partner auch über das HMF-Thema hinaus.