

**Prof. Dr. Kurt Wagemann, Dr. Kathrin Rübberdt**

# Billiges Schiefergas – Totengräber einer jungen Bio-Ökonomie?

# DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. - Auf einen Blick

- fördert den themenbezogenen Austausch in einem großen interdisziplinären Netzwerk
- identifiziert Trends in Forschung und Technologie
- gestaltet den Fortschritt in Chemischer Technik, Biotechnologie und verwandten Forschungsgebieten



- Über 5.700 Mitglieder (davon mehr als 650 Unternehmen und Institutionen)
- Thematische Arbeit in ca. 100 Gremien
- Tagungen, Kolloquien und Weiterbildung
- Studien, Positionspapiere und Broschüren
- Nachwuchsförderung
- ACHEMA: Weltweite Leitveranstaltung für Prozessindustrie und Biotechnologie
  - 3.800 Aussteller
  - 175.000 Besucher



# Warum befasst sich die DECHEMA mit Shale Gas?

**Klimaschutz**  
*ProcessNet-FG SuPER*

**Verfahrenstechnik**  
*diverse DECHEMA- und  
ProcessNet -Gremien*

**Rohstoffbasis**  
*diverse DECHEMA- und  
ProcessNet -Gremien*

**Mikrobielles Geschehen in  
Tiefenbohrungen**  
*TAK Geobiotechnologie*

**Boden- und  
Grundwasserschutz**  
*ProcessNet-FG SuPER*

*Bild: Ruhrfish, GFDL. CC-BY-SA via Wikicommons*

# Übersicht

- Bioökonomie: Grundidee und Status quo
- Plattformchemikalien
  - aus dem Steam-Cracker
    - aus Naphtha
    - aus Shale Gas
  - aus Biomasse
- Fallbeispiele
  - Propylen
  - Acrylsäure
  - Epichlorhydrin
  - Butadien
  - Aromaten
- Zusammenfassung:
  - Billiges Schiefergas – Totengräber einer jungen Bio-Ökonomie?
  - Empfehlungen für die Bioökonomie

# Bioökonomie – Grundidee und Status Quo

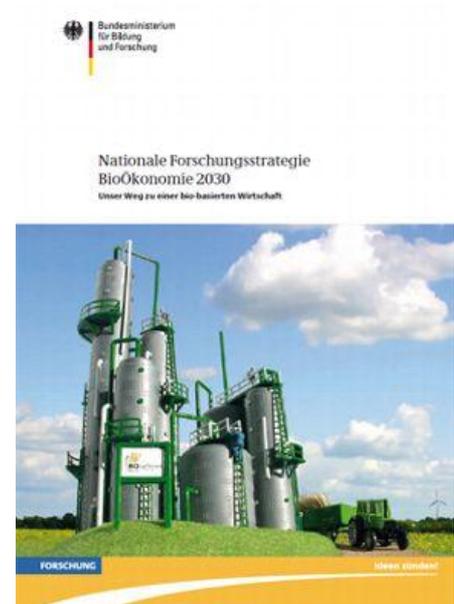


# Bioökonomie nach der Definition des BMBF

„ Unter Bioökonomie wird eine Wirtschaftsform verstanden, welche auf der nachhaltigen Nutzung von biologischen Ressourcen wie Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen basiert.“

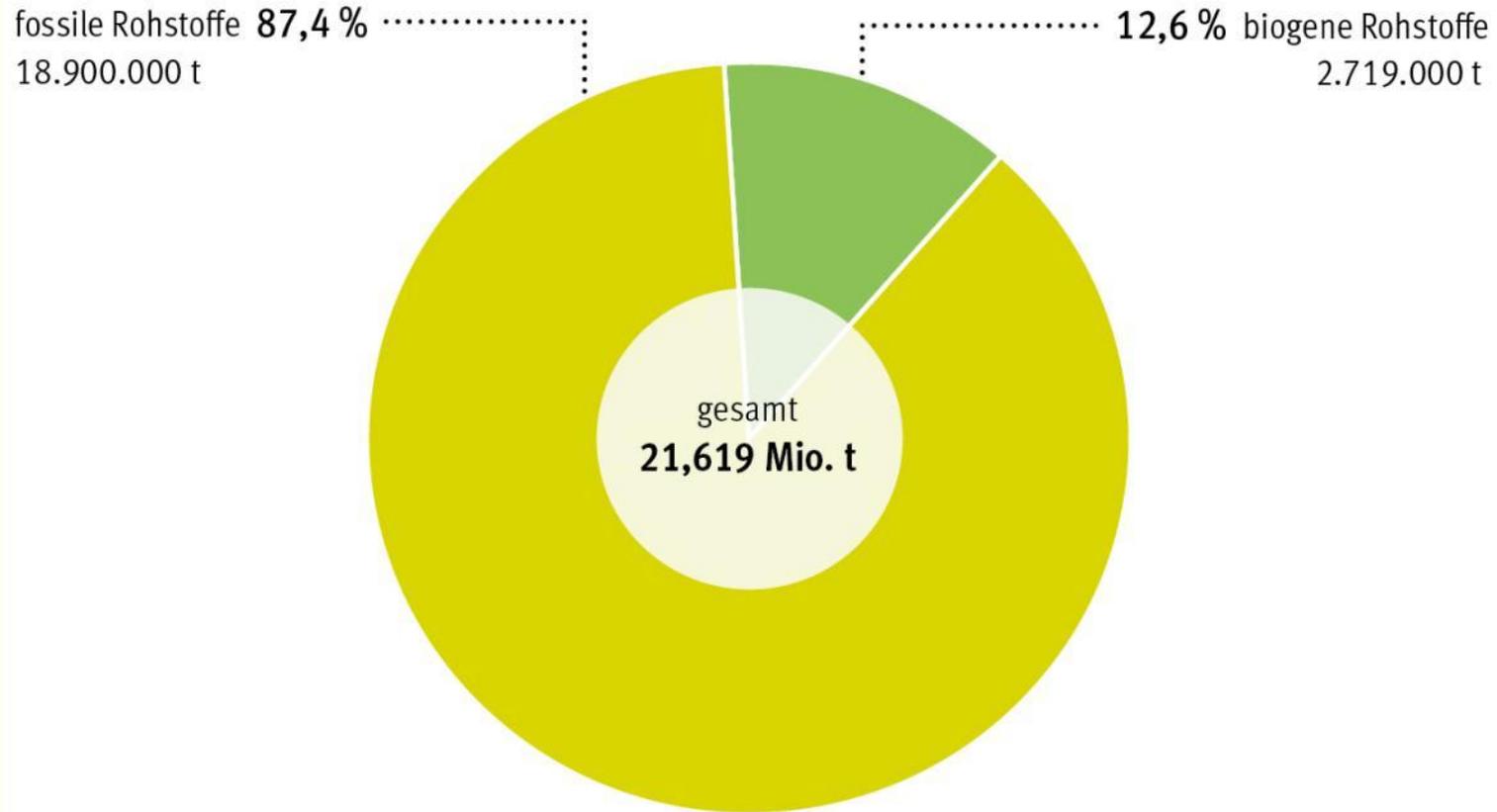
## Handlungsfelder

- weltweite Ernährungssicherheit
- nachhaltige Agrarproduktion
- gesunde und sichere Lebensmittel
- industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe
- Energieträger auf Basis von Biomasse.



# Status Quo der Bioökonomie

## STOFFLICHE EINSATZMENGE ORGANISCHER ROHSTOFFE IN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE IN DEUTSCHLAND 2011

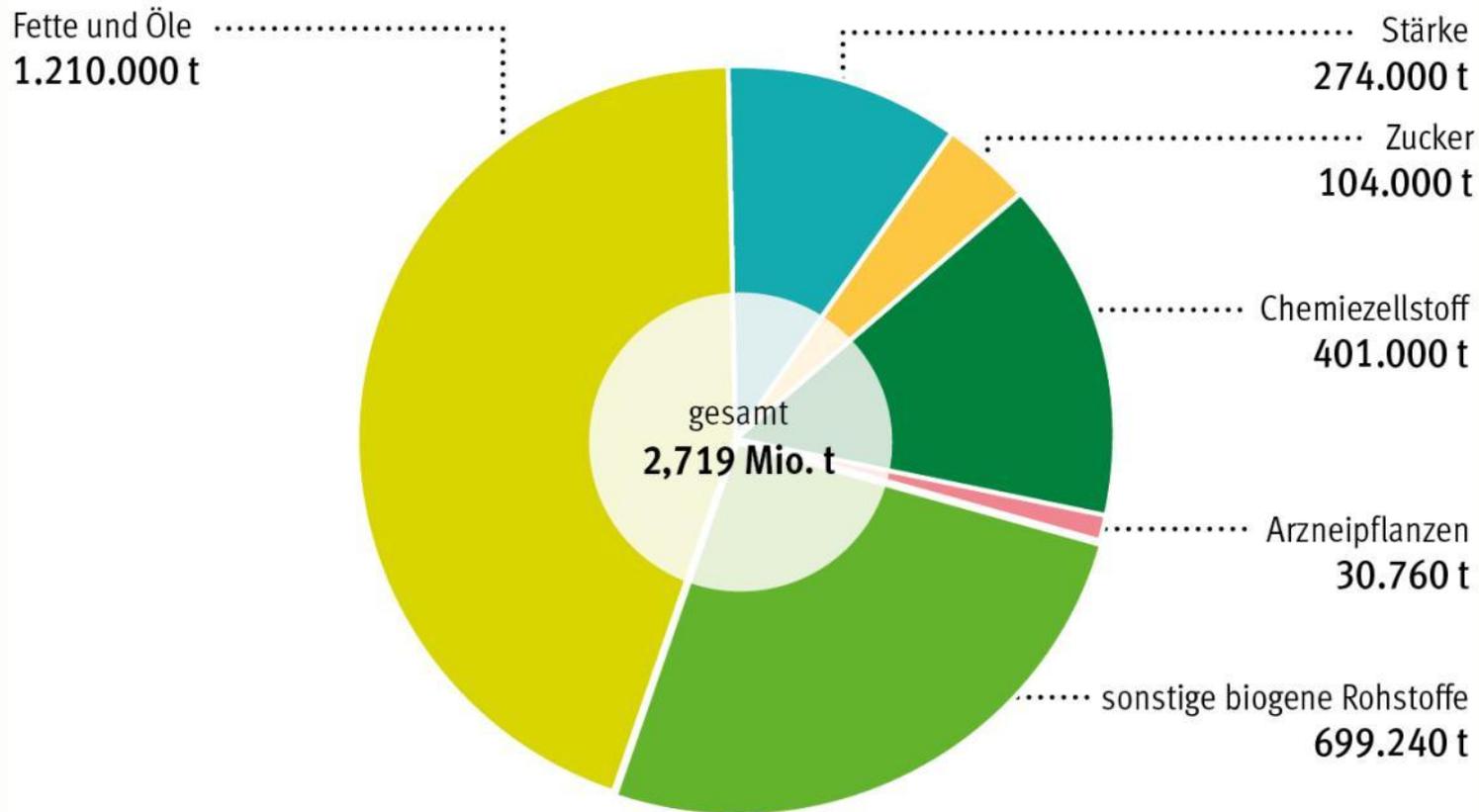


Quelle: FNR, BMELV, VCI (Oktober 2013)

© FNR 2013

# Verwendung biogener Rohstoffe

## STOFFLICHE EINSATZMENGEN NACHWACHSENDER ROHSTOFFE IN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE IN DEUTSCHLAND 2011



Quelle: FNR, BMELV (Oktober 2013)

© FNR 2013

# Plattformchemikalien

- aus dem Steam-Cracker
  - aus Naphtha
  - aus Shale Gas
- aus Biomasse



Quelle: BDXX, LHcheM alle via Wikicommons, GFDL



# Steam Cracker: Produktspektrum

Rohstoff	Ethylen	Propylen	Butadien	Aromaten	Andere
Ethan	84	1,4	1,4	0,4	12,8
Propan	45	14,0	2,0	3,5	35,5
Butan	44	17,3	3,0	3,4	32,3
Naphtha	34,4	14,4	4,9	14,0	32,3
Gas-Öl	25,5	13,5	4,9	12,8	43,3

Quelle: <http://chemengineering.wikispaces.com/Petrochemicals>

## Composition of Natural Gases

	Natural gas gen. *	„wet“ Shale Gas (Marcellus Well)	„dry“ Shale Gas (Haynesville Well)
Methane	70-90%	79,4 %	95 %
Ethane	0-20%	16,1 %	0,2 %
Propane	0-20 %	4,0 %	
Butane	0-20 %		
Carbon Dioxide	0-8 %	0,1 %	4,8 %
Oxygen	0-0,2 %		
Nitrogen	0-5 %	0,4 %	0,1 %
H <sub>2</sub> S	0-5 %		
Noble gas	traces		

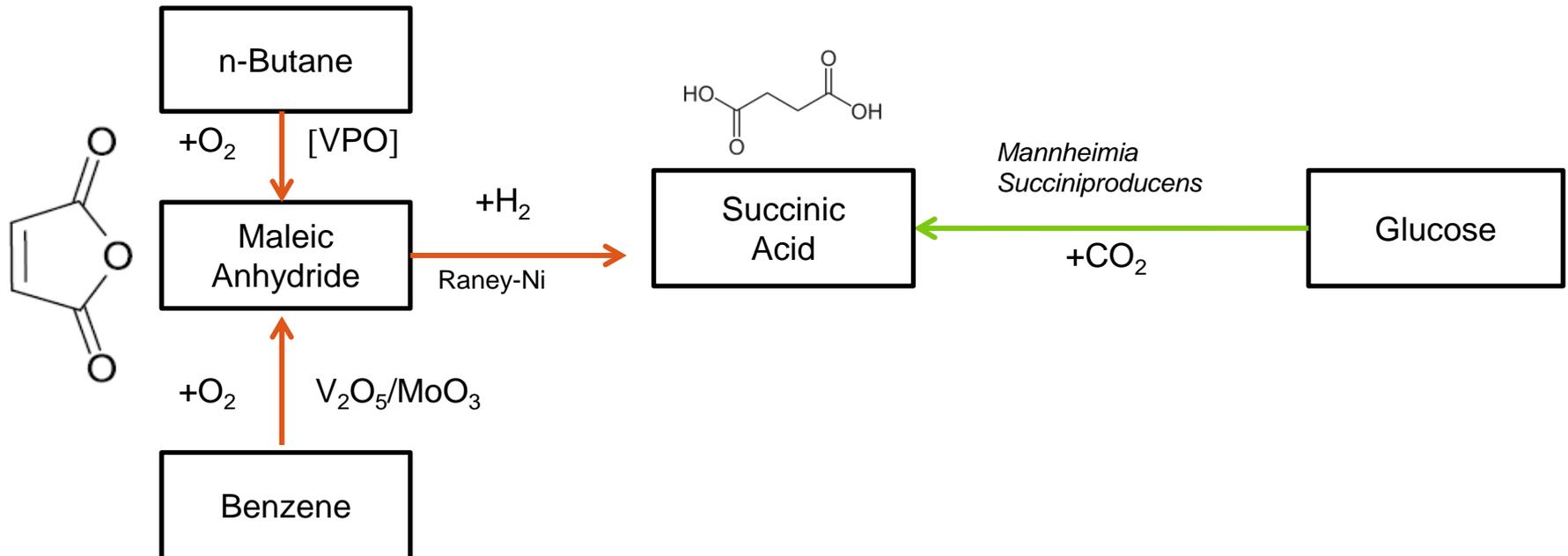
\* Naturalgas.org; Oil & Gas Journal March 9, 2009

# Vergleich: Darstellung von Milchsäure und Bernsteinsäure

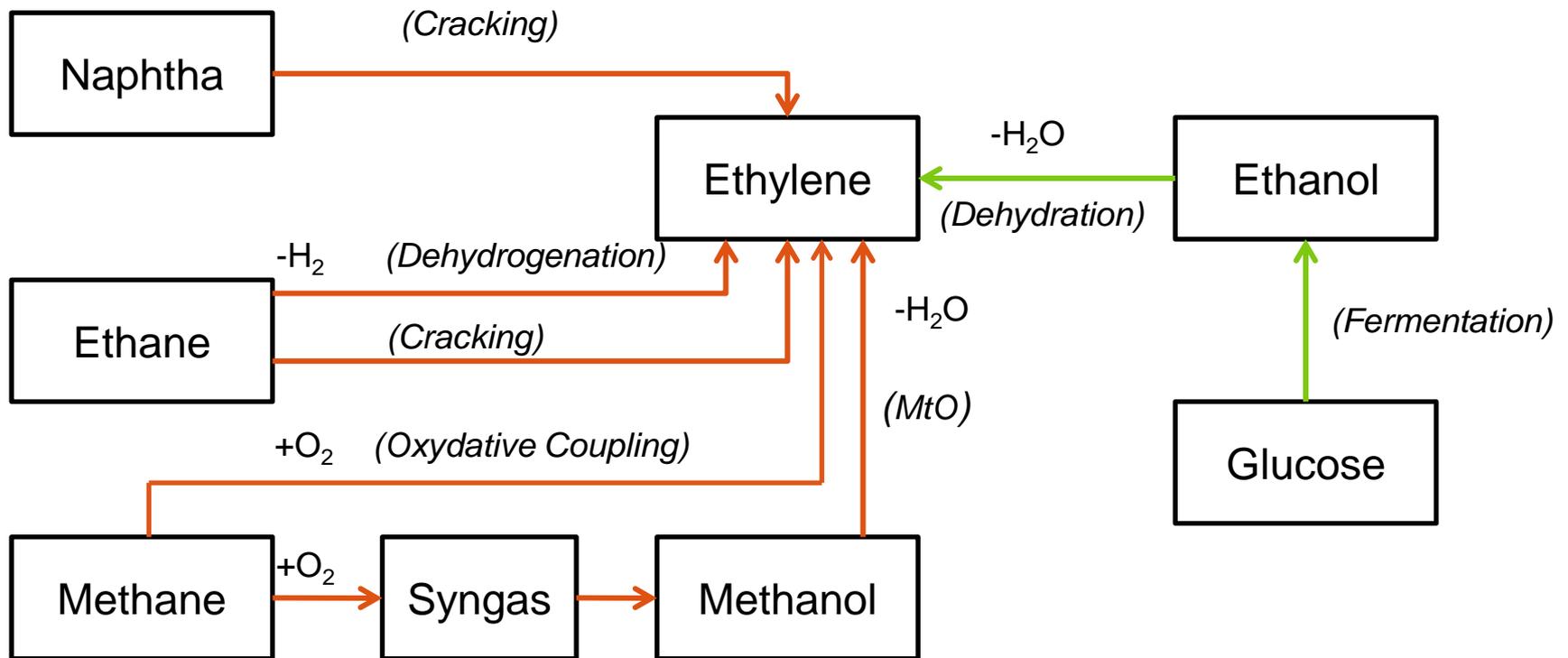
## Milchsäure



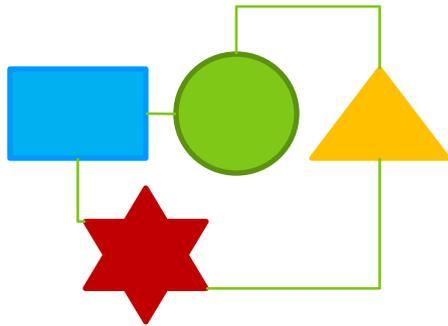
## Bernsteinsäure



# Wege zum Ethen

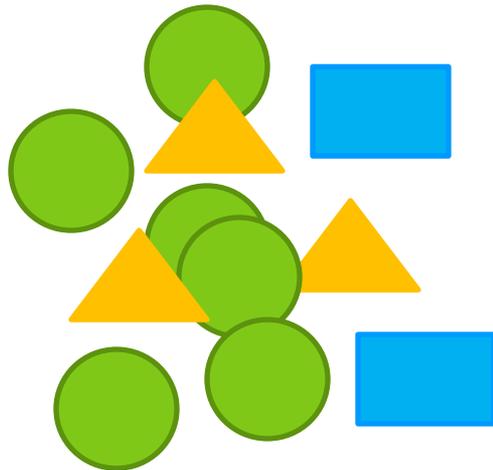
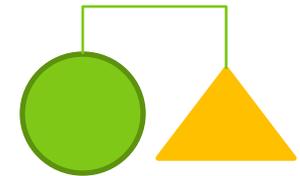


# Grundsätzlich unterschiedliche Herangehensweisen



Biomasse: komplexe Moleküle

Gezielte Defunktionalisierung / Abbau



Erdöl / Erdgas: Gemisch kleiner Moleküle

Gezielte Funktionalisierung / Aufbau



## Verfügbarkeit von Grundchemikalien: Effekte des Shale Gas Booms

	Verfügbarkeit (aus fossilen Rohstoffen)
Ethylen	↑
Propylen	↓
Butadien	↓
Aromaten	↓
Funktionalisierte C3-Verbindungen	↓
Methan	↑

Chancen für eine bio-basierte Herstellung?

# DoE Screening Strategy: Potential Candidates as Platform Chemicals (2004)

	<b>Direct Product Replacement</b>	<b>Novel Products</b>	<b>Building Block Intermediates</b>
Characteristic	Competes directly against existing products and chemicals derived from petroleum	Possesses new and improved properties for replacement of existing functionality or new applications	Provide basis of a diverse portfolio of products from a single intermediate
Examples	Acrylic acid obtained from either propylene or lactic acid	Poly(lactic acid) (glucose via lactic acid is sole viable source)	Succinic, levulinic, glutamic acids, glycerol, syngas
Upside	Markets already exist Understand cost structures and growth potential Substantial reduction in market risk	Novel products with unique properties hence cost issues less important No competitive petrochemical routes Differentiation usually based on desired performance New market opportunities Most effective use of properties inherent in biomass	Product swing strategies can be employed to reduce market risks Market potential is expanded Capital investments can be spread across wider number of unit operations Incorporates advantages of both replacement and novel products
Downside	Strictly competing on cost Competing against depreciated capital Limited (green label) "market differentiation" for biobased vs. petrochemical based sources	Market not clearly defined Capital risk is high Time to commercialization may be long	Identifying where to focus R&D

## DoE 2004: 12 potenzielle Kandidaten für Plattformchemikalien

1,4-Dicarbonsäuren (z.B. Bernsteinsäure)		Itakonsäure	
2,5-Furandicarbon- säuren		Lävulinsäure	
3-Hydroxypropion- säure (Milchsäure)		3- Hydroxybutyrolacton	
Asparaginsäure		Glycerin	
Glucarsäure		Sorbit	
Glutaminsäure		Xylit	

Source: DoE, 2004

# DoE 2004: 12 potenzielle Kandidaten für Plattformchemikalien

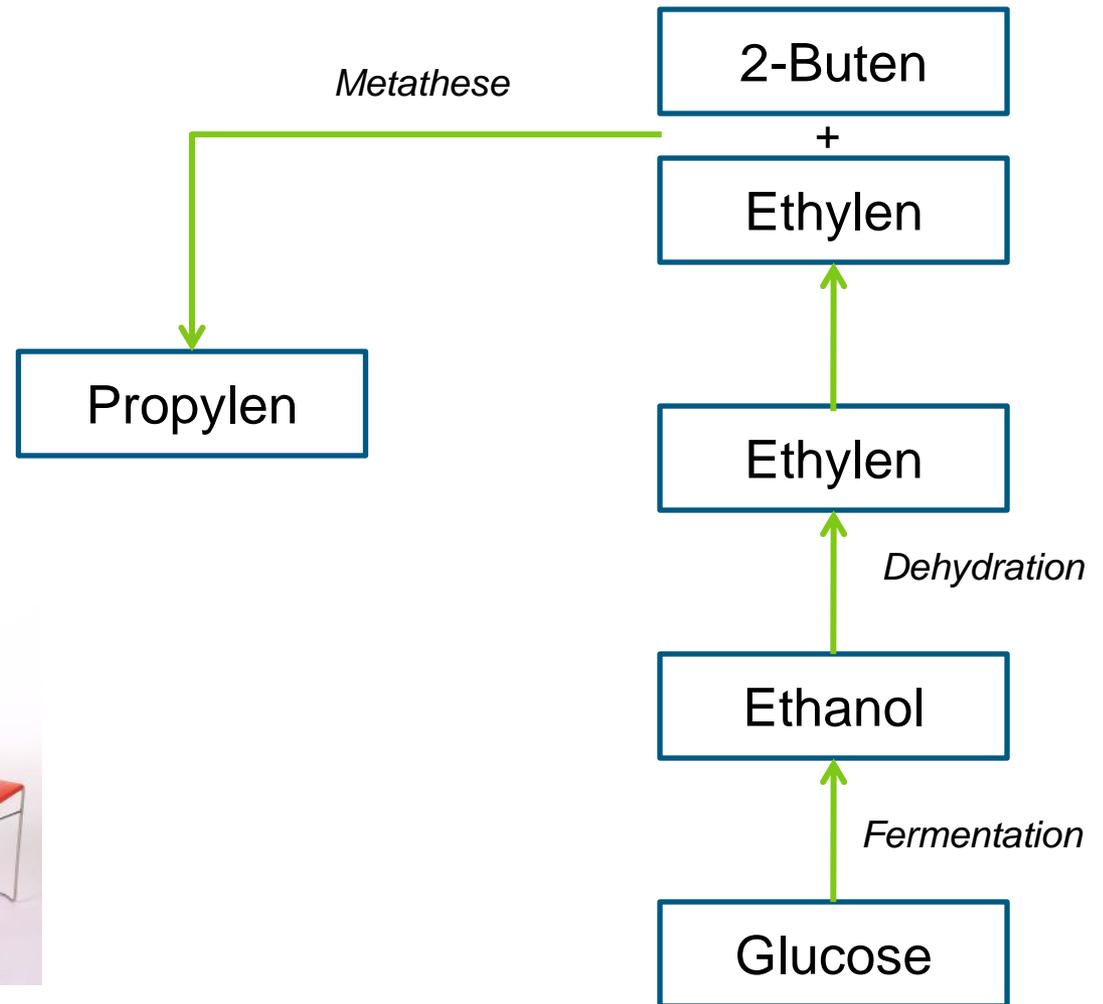
1,4-Dicarbonsäuren (z.B. Bernsteinsäure)		Itakonsäure	
2,5-Furandicarbonsäuren		Lävulinsäure	
3-Hydroxypropion- säure		3- Hydroxybutyrolacton	
Asparaginsäure		Glycerin	
Glucarsäure		Sorbit	
Glutaminsäure		Xylit	

Legend: DoE 2004 revisited (Jim Lane, BiofuelsDigest, 01/2013) „hot“ / „warm“ / „cold“

# Fallbeispiele

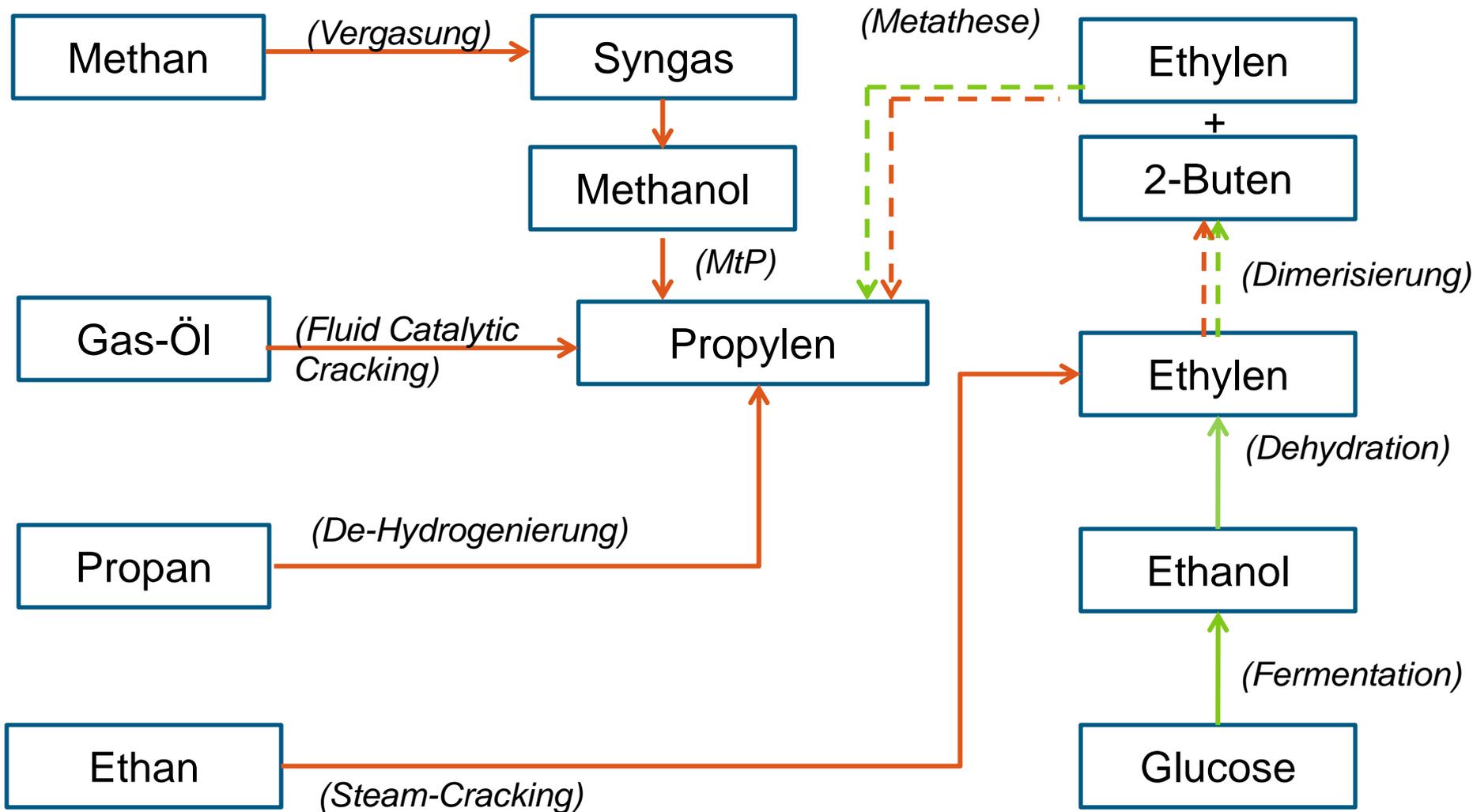


# Biobasierte Wege zum Propylen

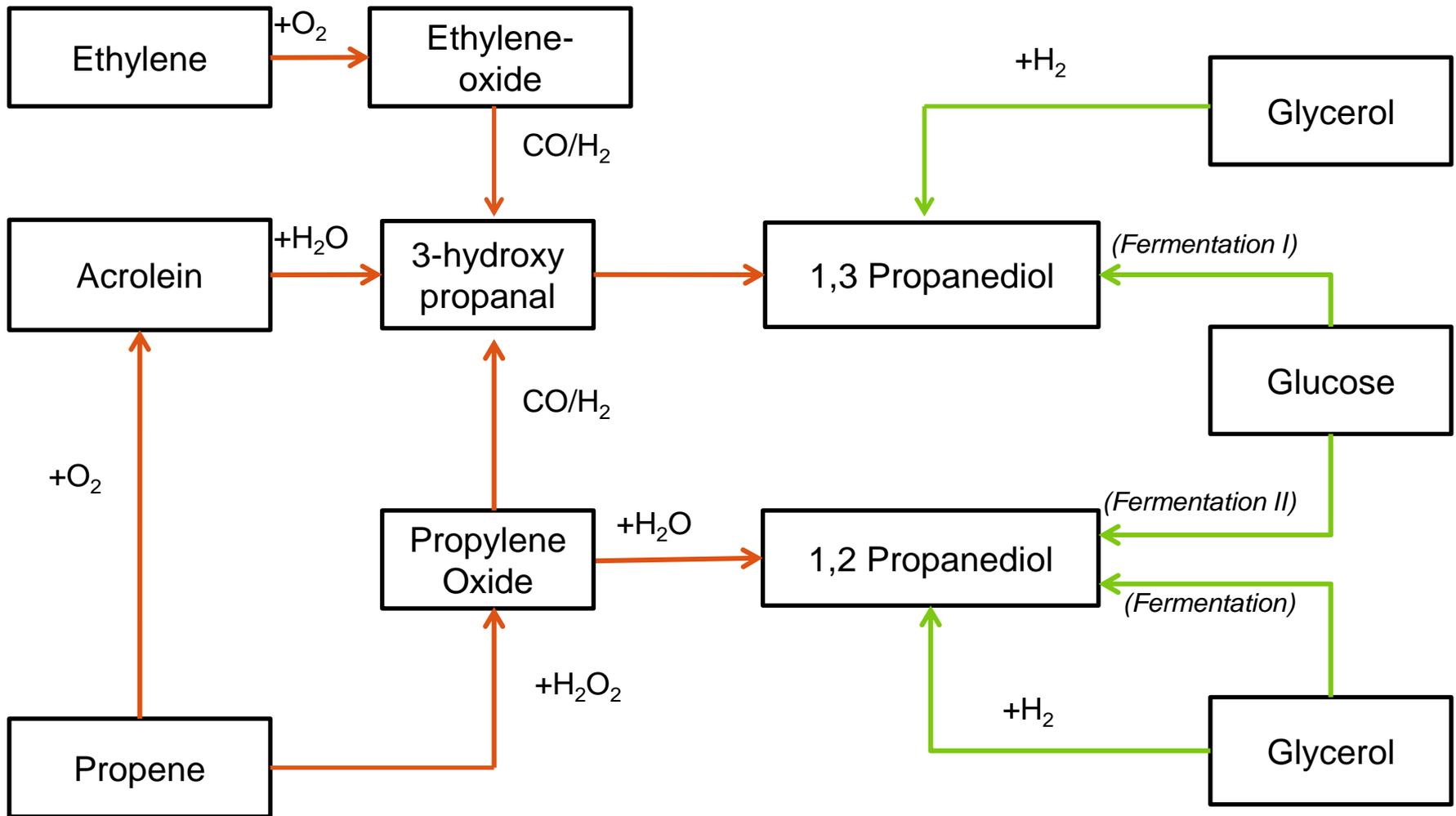


Pictures: Plastic lid: public domain; Kochbeutel: Echtner; chair: Alex Rio Brazil – all via Wikicommons

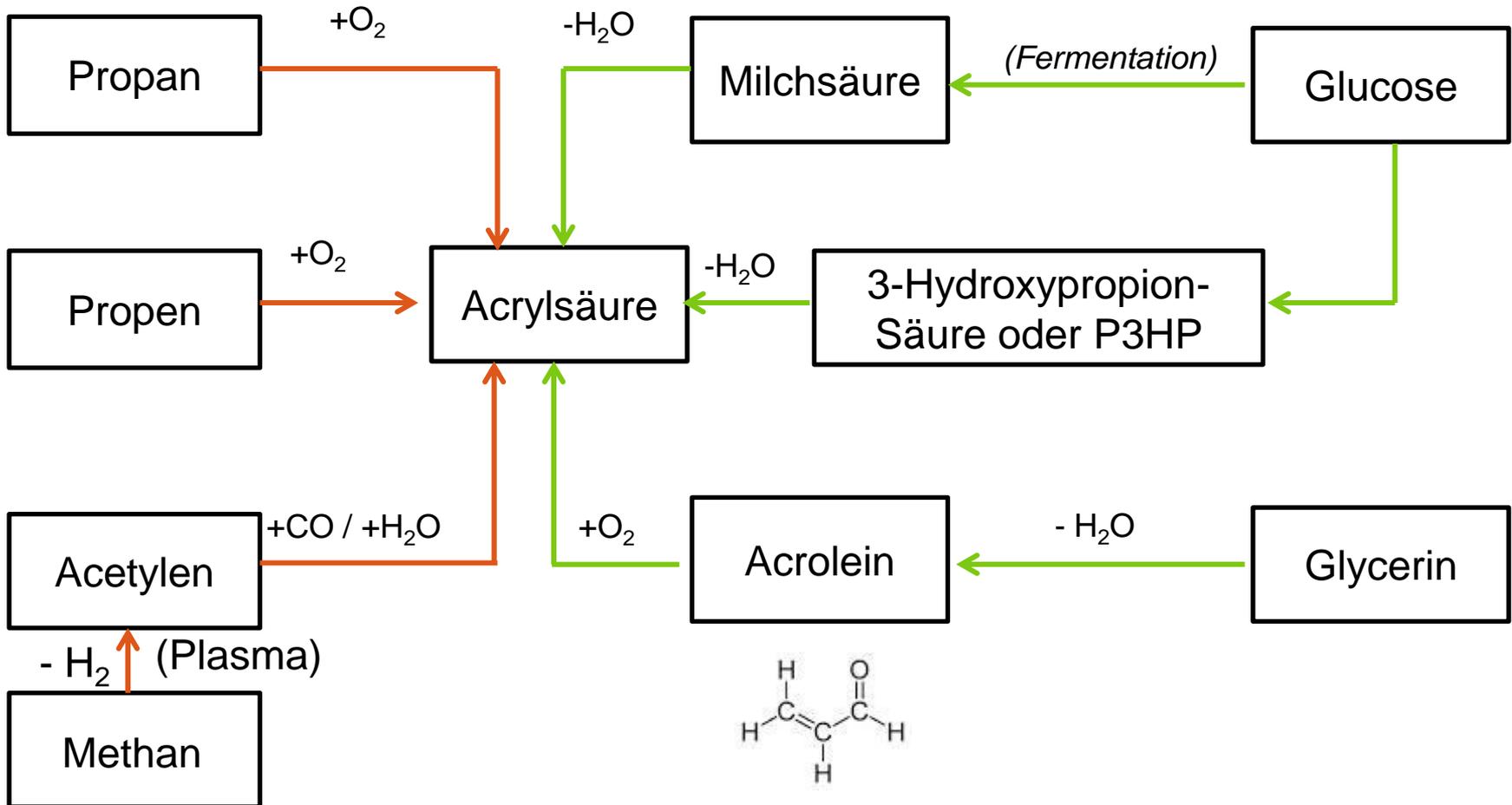
# „Andere“ Zugänge für Propylen



# Propanediol

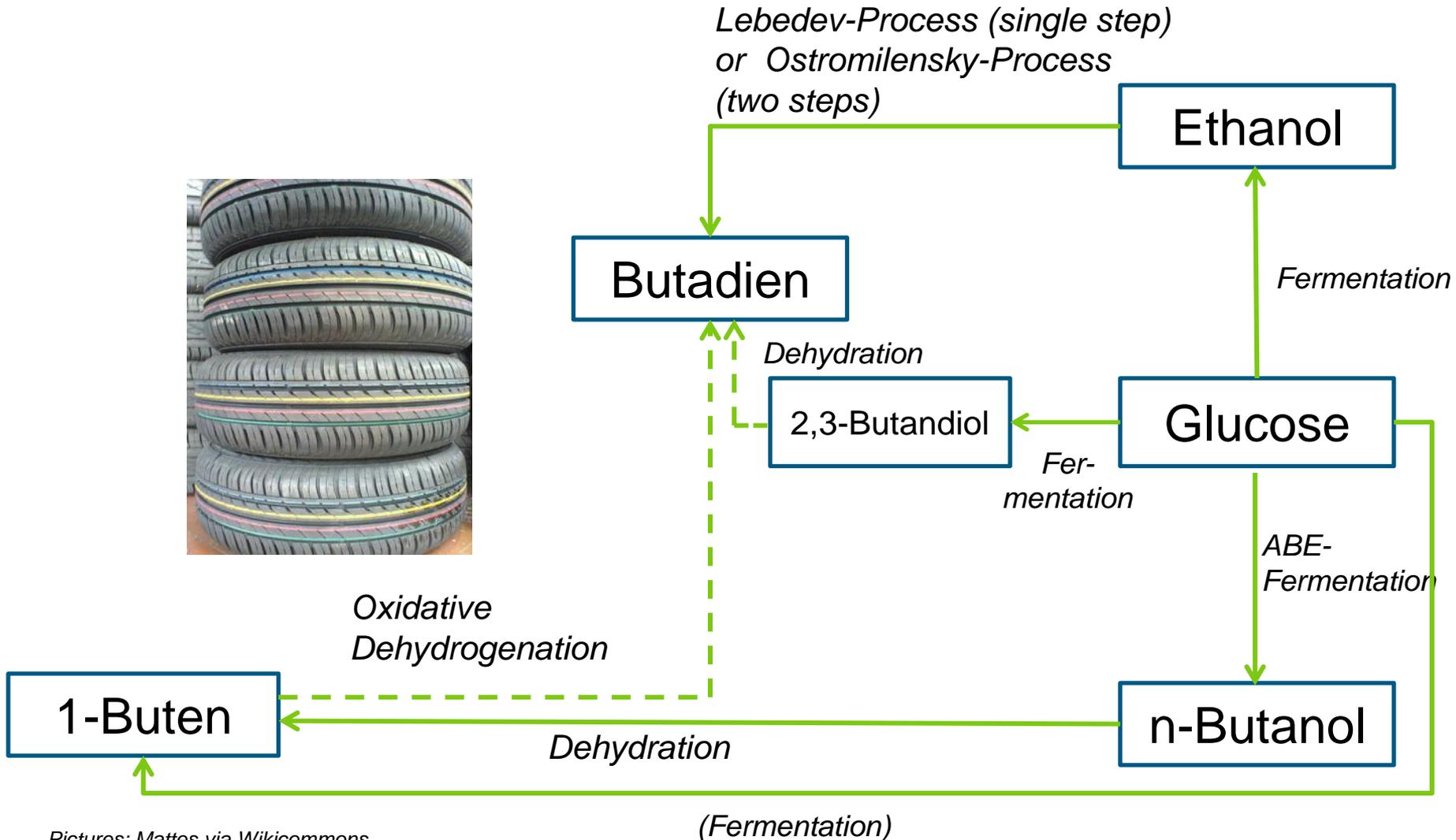


# Herstellung von Acrylsäure





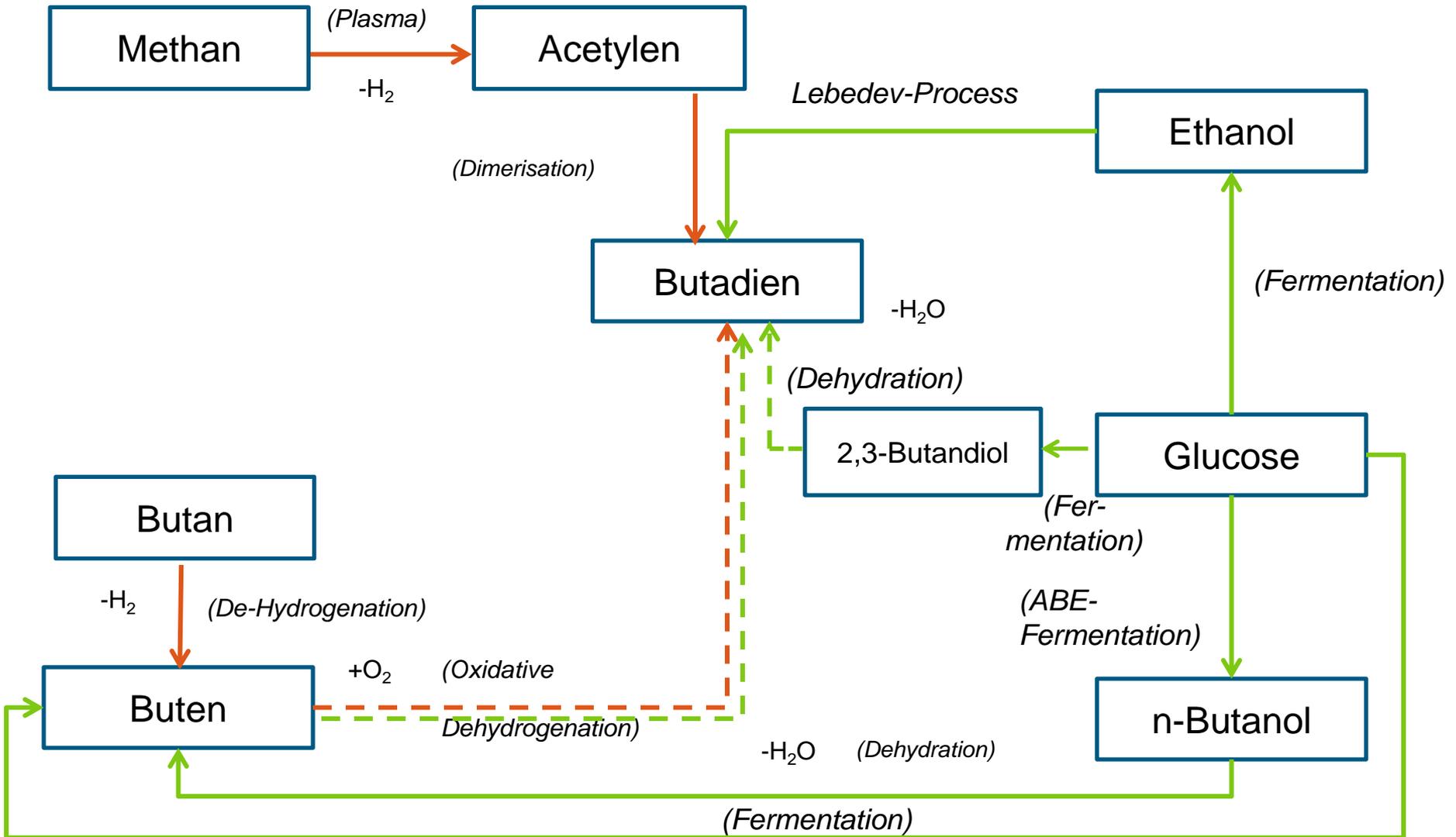
# Biobasierte Wege zu Butadien



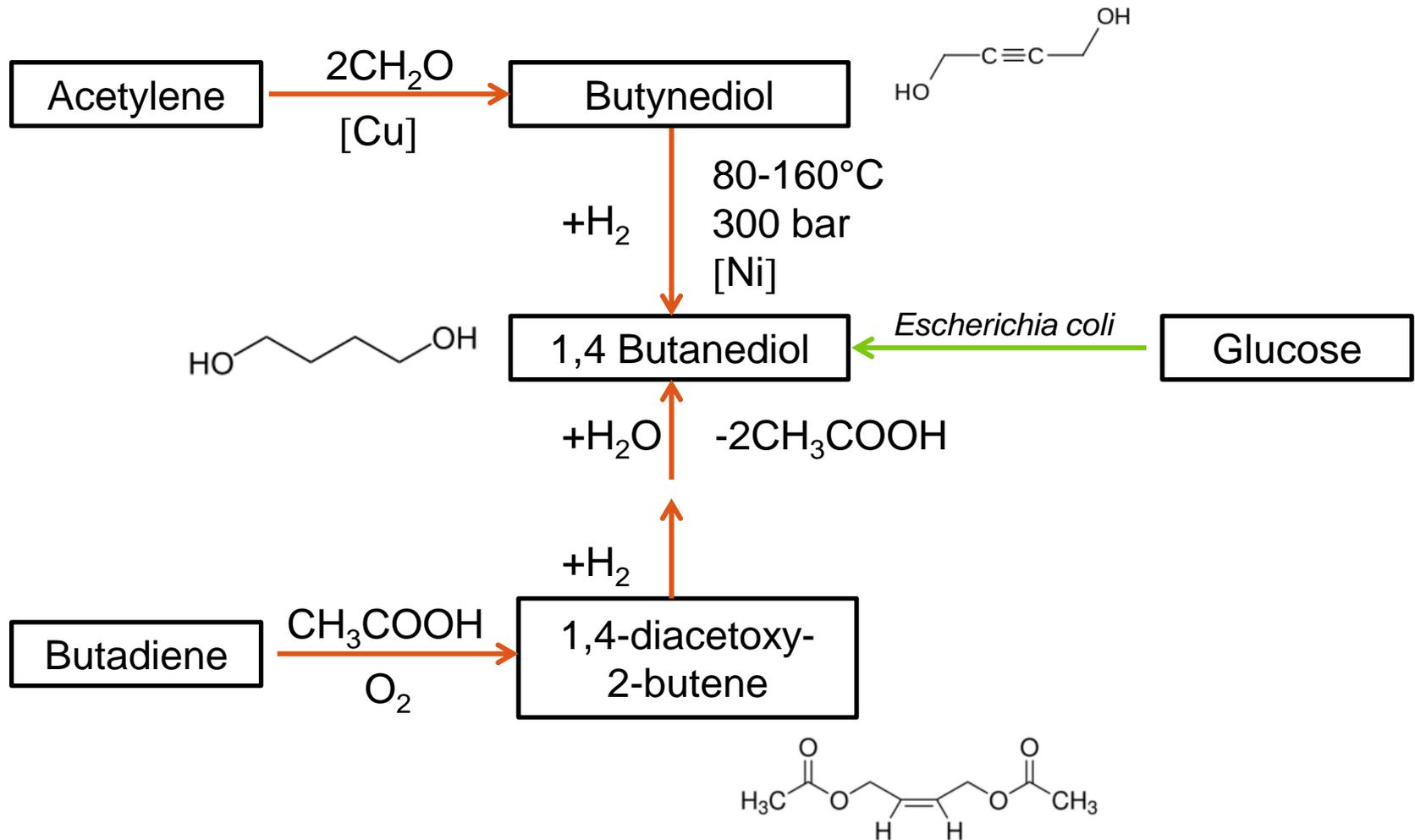
Pictures: Mattes via Wikicommons

(Fermentation)

# „Andere“ Wege zu Butadien



# Wege zum 1,4-Butandiol (BDO)



# Herstellung von Aromaten



Naphtha

(via Cracking)

CO + H<sub>2</sub>

(Vergasung)

Biomasse

Methanol

(MtA)

BTX

(Fermentation + Chemische  
Synthese - Labormaßstab)

Glucose

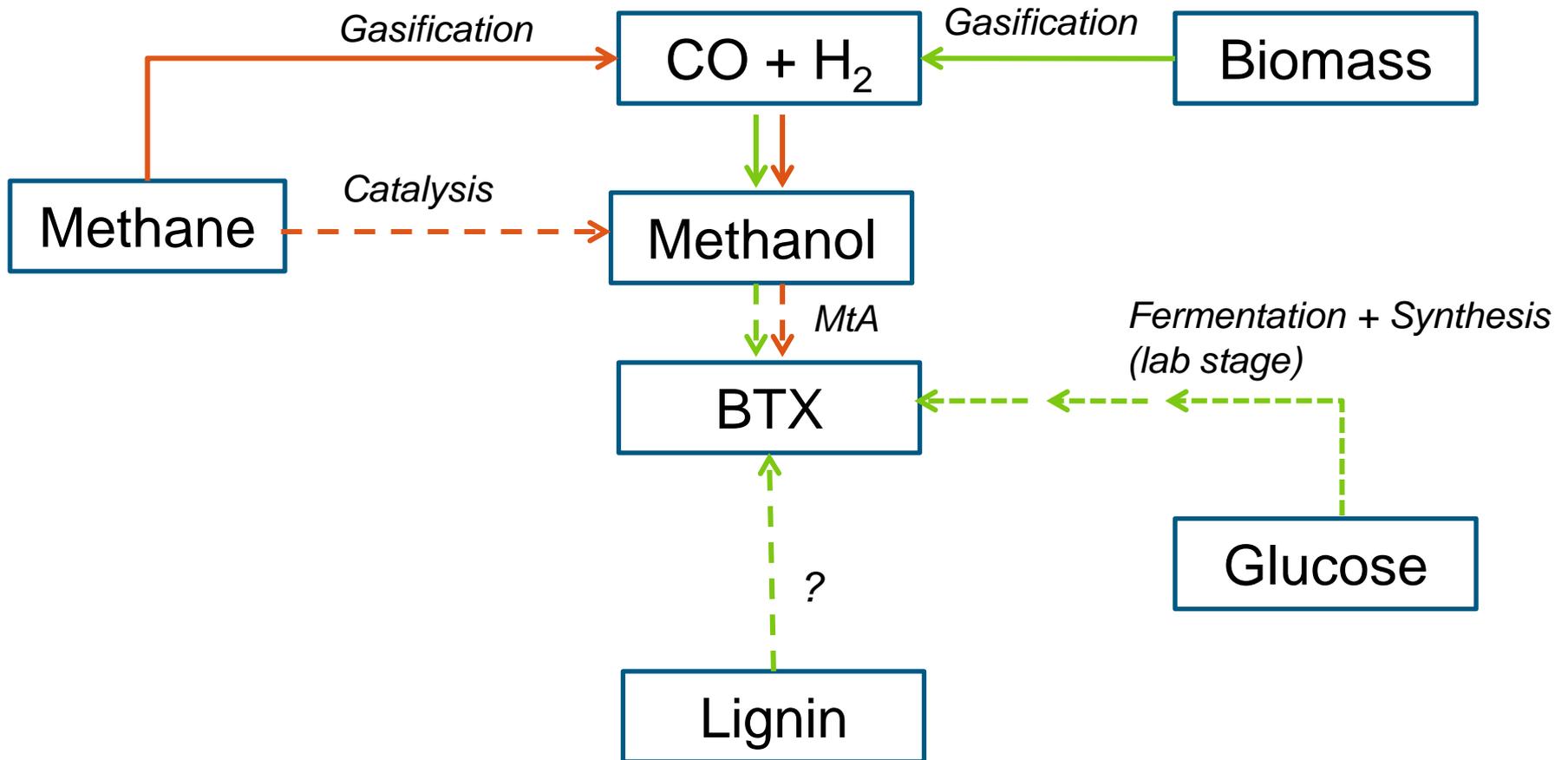
Lignin

?

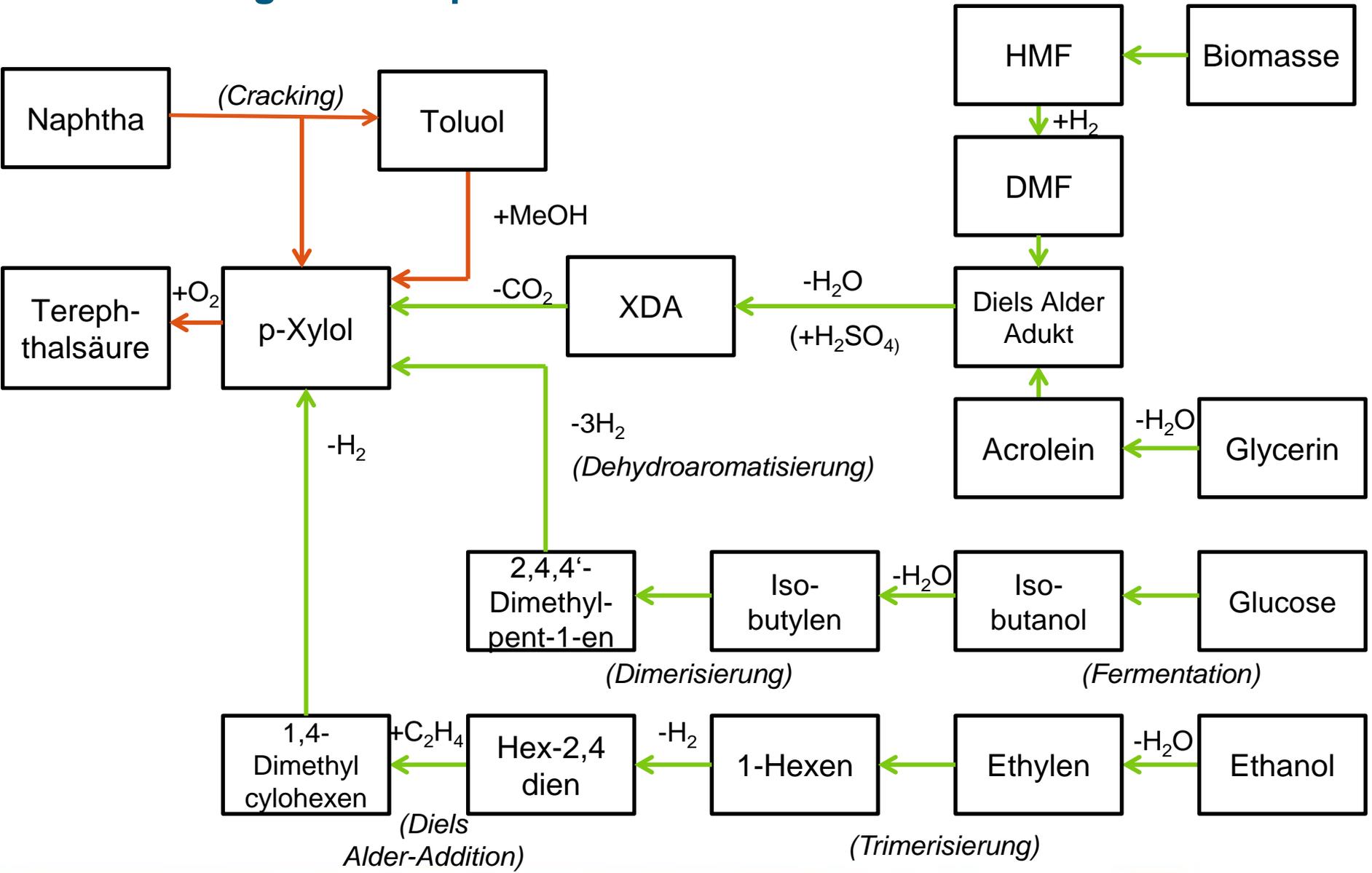


Pictures: Sandwichplatte: elya; Ibuprofen: Mk2010; radio antenna: Inkwina – all via Wikicommons

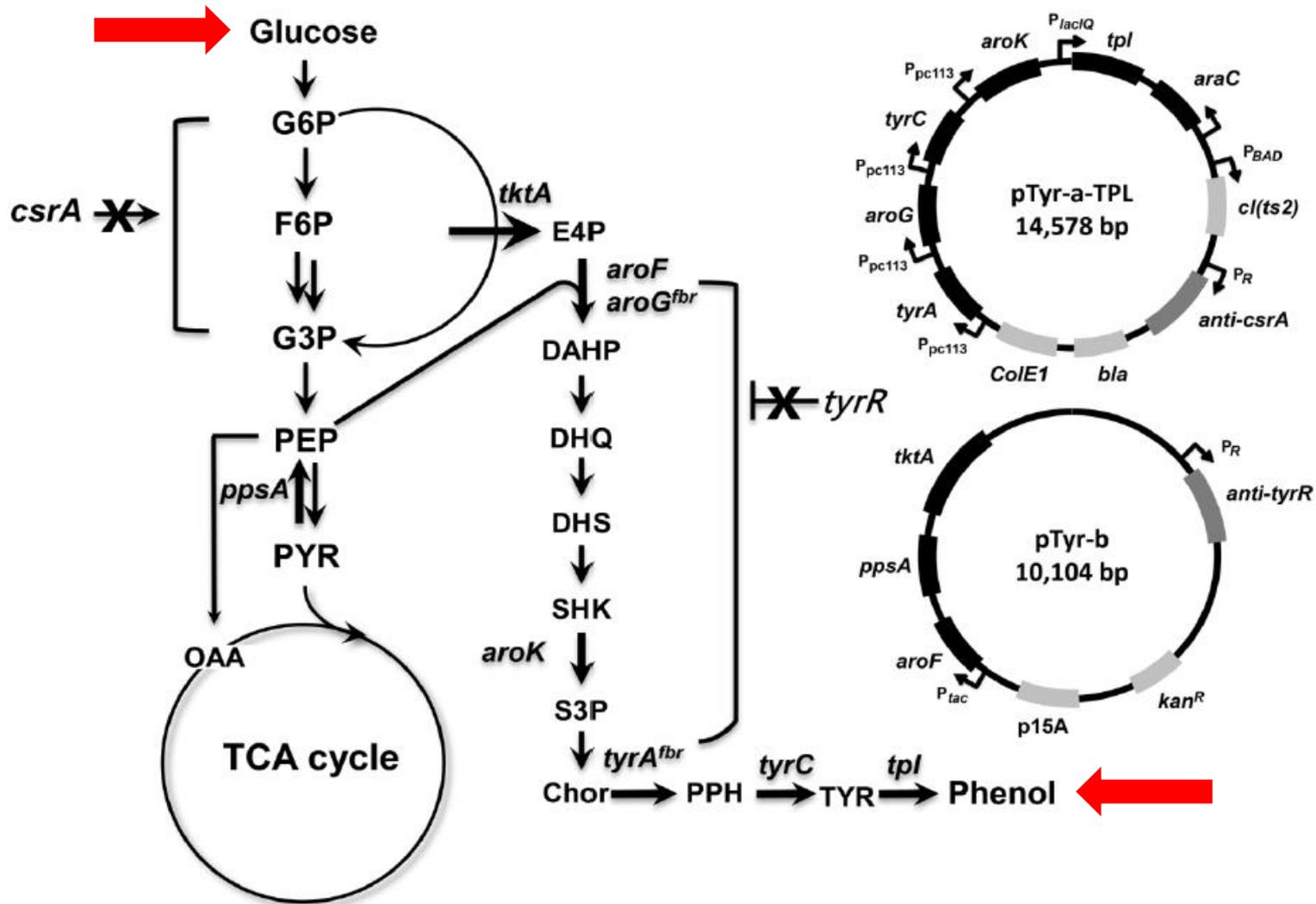
# „Other“ Pathways to Aromatics



# Herstellung von Terephthalsäure



# Biobased Pathways to Aromatics



Source: B. Kim, H. Park, D. Na, S.Y. Lee, Biotechnology Journal 2014, 9

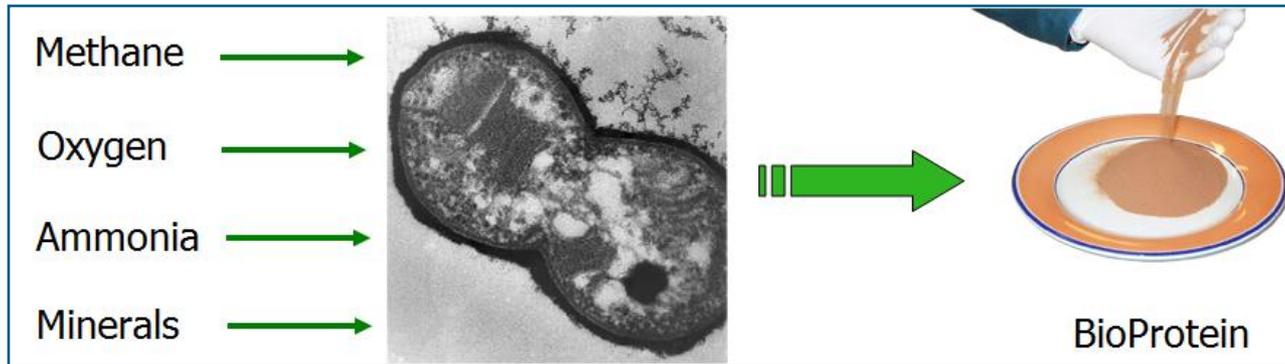
# Zusammenfassung

# The Effects on Bio-Based Platform Chemicals

	Availability fossil	Competitiveness biobased
Ethylene	↑	↓
Propylene	↓	?
Butadiene	↓	?
Aromatics	↓	?
Functionalised C3-, C4- and C5- Compounds	↓	↑ (?)
Polyethylene <sub>fossil</sub> vs. Polyethylene <sub>green</sub>	↑	↓
Polyethylene <sub>fossil</sub> vs. Polylactic acid <sub>biobased</sub>	↑	↓ (?)
Methane	↑	↓

# Methane as Feedstock for Industrial Biotechnology

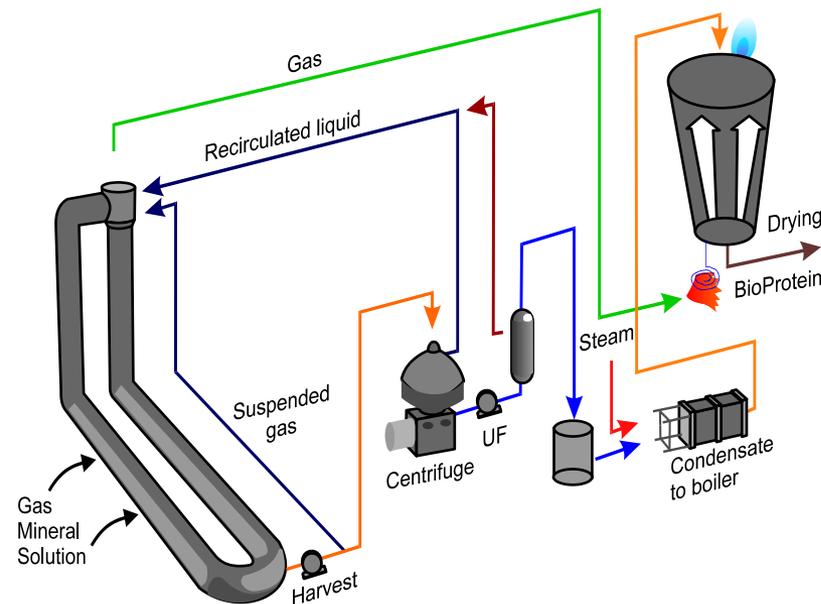
→ Realized on large scale: Norferm (50/50 Joint Venture DuPont / Statoil): 1998 – 2006



Product:  
single cell protein

Fermenter:  
continuous loop reactor,  
300 m<sup>3</sup>

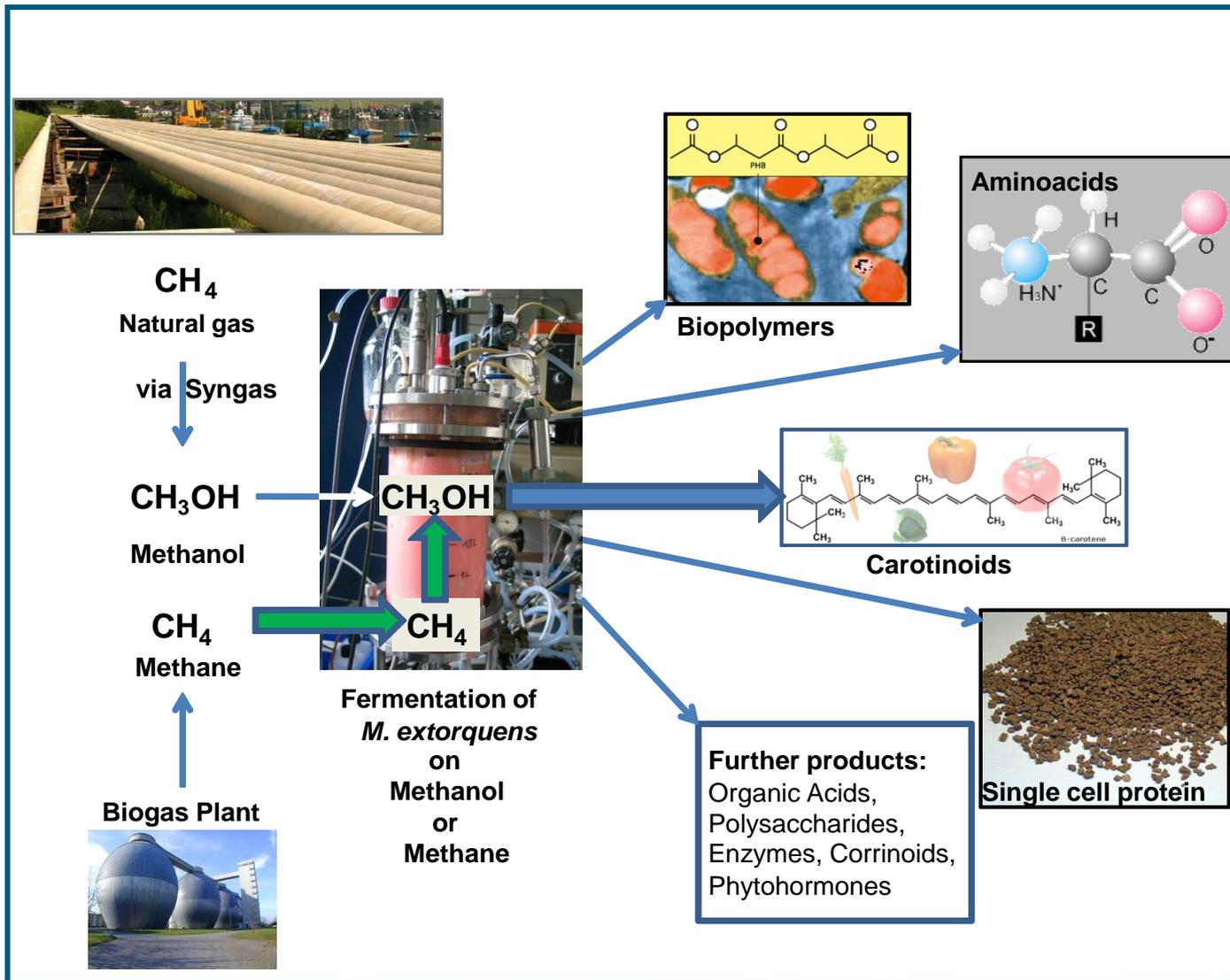
Organism:  
*Methylococcus capsulatus*



Source: Presentation Gunnar Kleppe, Norferm  
Nyskaping i norsk bioteknologi, Trondheim, 2005

# Methane as Feedstock for Industrial Biotechnology

→ *Methylobacterium extorquens* as „microbial cell factory“



Source:  
J. Schrader  
DECHEMA-  
Forschungsinstitut

# Syngas as Feedstock for Industrial Biotechnology

- Production Organisms: Bacteria, i.e. *Clostridium ljungdahlii*
- Products:
  - Alcohols: i. e. Indirect bioethanol process
$$6 \text{ CO} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4 \text{ CO}_2$$
$$6 \text{ H}_2 + 2 \text{ CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{ H}_2\text{O}$$
  - Diols: i.e. 2,3 Butanediol
  - Carboxylic acids: i.e. Succinic acid
  - Esters

## Was macht die Industrie? Beides – Beispiel BASF

- Propylen-Produktion auf Erdgas-Basis in USA wird geprüft (Investition > 1 Mrd US\$)

- Finanzierung einer Juniorprofessur (Verfahrensentwicklung für den Rohstoffwandel) an der TU Kaiserslautern

- 3-Hydroxypropionsäure (Vorstufe für Acrylsäure) im Pilotmaßstab
- Bernsteinsäure im kommerziellen Maßstab
- Butandiol im kommerziellen Maßstab

# Conclusions for the Effects on the Bioeconomy

## Short term

- Bio-based drop-in solutions will not profit from the shale gas boom (exception: functionalised molecules)
- Opportunities for processes that make use of nature's synthesis efforts

## Medium term

- Depending on price developments, bio-based chemicals will gradually become competitive (e.g. butadiene)

## Long term

- Shale gas is a limited resource
- Bio-based options are available – they should be further developed