

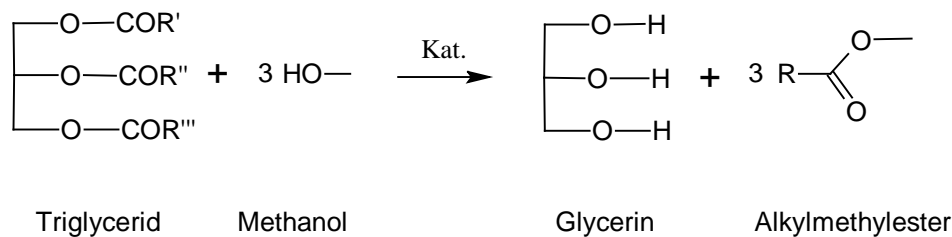
Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)

Torsten Lasse
 Leitung: Dr. P. Reiß
 WS 2008/09

Assistentin: Beate Abé

Schulversuch (Gruppe 7/Veresterung): Herstellung von Biodiesel

Aus handelsüblichem Rapsöl wird der Alternativtreibstoff Biodiesel hergestellt.

Reaktionsgleichung**Chemikalien und eingesetzte Substanzen**

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrenkennzeichnung / Bemerkung	Schuleinsatz (nach Soester Liste u. HessGiss)
Methanol	CH ₃ OH	1 mL	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45	T, F	SI#
Natriumhydroxid	NaOH	0,15 g	35	26-37/39-45	C	SI
Rapsöl (handelsüblich)						

* SI# = Schülerexperimente in der SI zugelassen. Eine oder mehrere der folgenden Gefahren bestehen: Giftig (T), Krebsgefahr Gruppe B, Hautresorption (H), Sensibilisierung (S), Fruchtschädigung (B, C, D). Erforderliche Schutzmaßnahmen sind zu beachten!

Geräte und Materialien

Becherglas 400 mL
 Reagenzgläser 3x
 Reagenzglas-Stopfen, durchbohrt mit Glasrohr (etwa 40 cm)
 Magnetrührer mit Heizplatte, Rührfisch
 Thermofühler
 Pasteurpipette
 Petrischale
 Kleines Stück unbeschichtete Pappe

Versuchsaufbau



Abb. 1.: Versuchsaufbau mit Rückflusskühlung

Durchführung und Beobachtung

Zunächst wurde das Becherglas mit 200 mL Wasser gefüllt. Auf dem Magnetrührer mit Heizplatte erfolgte eine Erwärmung des Ansatzes auf 75 °C. Nun wurden 0,15 g Natriumhydroxid in 50 mL Methanol gelöst und 4 mL dieser Lösung mit 2 mL Rapsöl in ein Reagenzglas mit Rührfisch gegeben. Der Ansatz wurde im Folgenden im Wasserbad erhitzt, nachdem als einfacher Rückflusskühler ein Glasrohr aufgesetzt worden war (s. Abb. 1, Abb. 2).

Während des Erhitzens unter stetigem Rühren durch den Rührfisch entstand zunächst eine trübe Emulsion, die nach etwa 10 Minuten wieder klarer wurde¹. Nun wurde der komplette Ansatz in ein weiteres Reagenzglas gegeben, welches zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser (Aq. Dest.) gefüllt worden war, und der gesamte Ansatz umgeschüttelt. Es ließ sich eine Phasentrennung feststellen, die im Verlauf von 5 Minuten deutlicher hervortrat (s. Abb. 3, Abb. 4). Schließlich wurde die obere Phase mit einer Pasteurpipette abgenommen und in ein weiteres Reagenzglas gegeben.

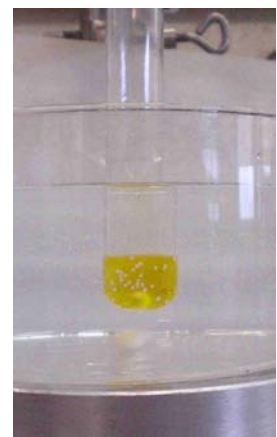


Abb. 2: Ansatz während des Erhitzens

¹ Leider steht (aus technischen Gründen) hiervon kein Bild zur Verfügung.

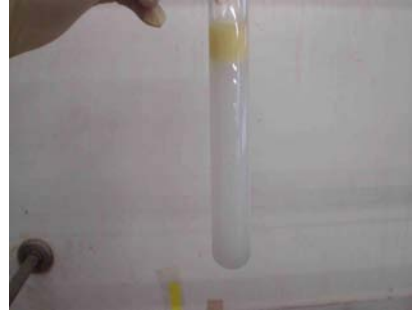


Abb. 3 /Abb. 4: Deutliche Phasentrennung

Mit dem so gewonnenen Biodiesel wurde ein Test auf Fließgeschwindigkeiten durchgeführt. Dazu wurde jeweils ein Tropfen des Rapsöls (Ausgangsstoff) sowie des hergestellten Biodiesels auf gleiche Höhe auf einer Petrischale aufgetragen (s. Abb. 5). Durch das folgende Schräghalten der Schale flossen die Tropfen nach unten. Es konnte festgestellt werden, dass der Biodiesel relativ zum Rapsöl-Tropfen eine höhere Fließgeschwindigkeit aufwies (s. Abb. 6).



Abb. 5 / Abb. 6: Vergleich der Fließgeschwindigkeiten. Links: Start; rechts: nach etwa 1 Minute (jeweils links: Rapsöl; rechts: Biodiesel) (Anmerkung: Die Fließgeschwindigkeiten wurden lediglich auf die geschilderte Art verglichen – es wurden keine Werte ermittelt). Die Versuche wurden 3x wiederholt und ergaben jedes Mal ein vergleichbares Ergebnis.

Zum Test auf Viskosität wurde jeweils ein Tropfen des Rapsöls sowie ein Tropfen des hergestellten Biodiesels auf ein Stück unbeschichtete Pappe aufgetragen (s. Abb. 7). Nach etwa 2 Minuten konnte auf der Unterseite der Pappe ein Durchtritt des Biodiesels beobachtet werden (s. Abb. 8) – hingegen konnte auch nach 10 Minuten kein Durchtritt des Rapsöls beobachtet werden.

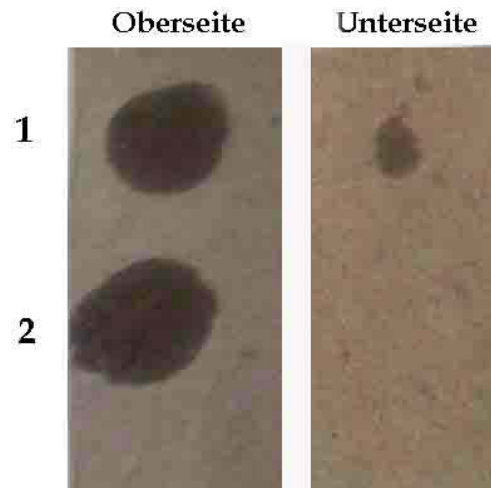


Abb. 7: Vergleich der Viskosität von hergestelltem Biodiesel (1) und Rapsöl (2). Nach etwa 2 Minuten ist auf der Unterseite der Durchtritt des Biodiesels zu sehen.

Entsorgung

Die Ansätze konnten im Lösungsmittelabfall, die Pappe (getrocknet) im Feststoffabfall entsorgt werden. Weiterhin wurden geringe Mengen des entstandenen Biodiesels unter dem Abzug verbrannt.

Fachliche Analyse

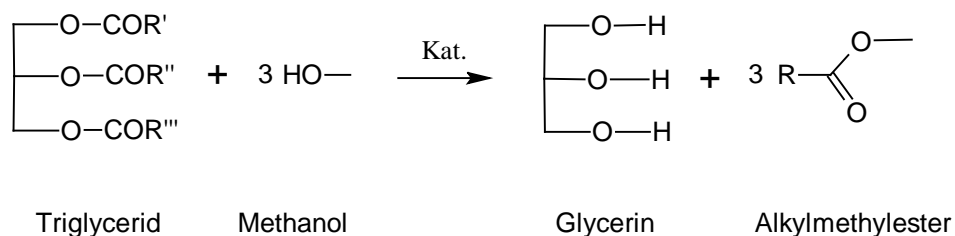
Durch den erhöhten Energiebedarf mit dem Einstieg in das Industriezeitalter sowie der ständig wachsenden Weltbevölkerung ist der weltweite Verbrauch an fossilen Brennstoffen wie Erdöl, Erdgas und Kohle in den vergangenen 100 Jahren um mehr als das Zwanzigfache angestiegen. Obwohl in den Industrieländern der derzeitige Energieverbrauch nicht wesentlich ansteigt, ist in den kommenden Jahrzehnten aufgrund des Einstiegs vieler Entwicklungsländer in die industrielle Produktion mit gleichzeitigem Bevölkerungszuwachs ein zunehmender Energieverbrauch zu erwarten. Die daraus resultierende Verknappung fossiler Brennstoffe verlangt neben dem sparsameren Umgang mit Energie die Suche nach äquivalenten regenerativen Energieträgern einschließlich entsprechender umweltverträglicher Treibstoffe.

Weiterhin stellt die Verwendung von fossilen Brennstoffen eine erhebliche Umweltbelastung dar. Neben den Gefahren bei der Verwendung und dem Transport der fossilen Energieträger (Grundwasserverunreinigung durch geringste Mengen Öl, Pipelines für den Öl- und Gastransport, Tankerunfälle) sowie den entstehenden giftigen Abgasen bei deren Verbrennung²

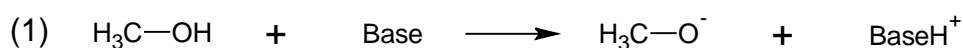
² Je nach verwendetem fossilem Brennstoff unterschiedlich stark.

(darunter Schwefeldioxide, Stickstoffoxide sowie Kohlenstoffmonoxid) trägt das bei der Verbrennung in erheblichen Mengen gebildete Kohlendioxid zum Treibhauseffekt und damit zur Klimaveränderung bei.

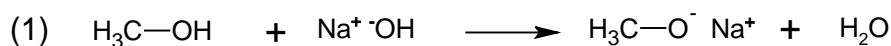
Einen regenerativen Energieträger zur Verwendung als Treibstoff stellt der Raps, bzw. das hieraus gewonnene Rapsöl, dar. Der Vorteil soll neben den nachwachsenden Ressourcen zugleich die höhere Umweltverträglichkeit sein. Aufgrund der hohen Siede- und Flammpunkten eignet sich das Rapsöl jedoch zur direkten Nutzung als Treibstoff nur in einem speziellen Motor, dem so genannten Elsbeth-Motor. Um jedoch einen mit dem Diesel-Kraftstoff vergleichbaren Treibstoff zu erhalten, muss zunächst das Rapsöl in Glycerin und Fettsäuren gespalten und in einem zweiten Schritt mit Methanol verestert werden (Umesterung). Die so entstehenden „Rapssäure-Methylester“ stellen den eigentlichen Biodiesel dar.



In einem ersten Schritt entsteht aus der Reaktion der katalytischen Base (hier Natriumhydroxid bzw. Natronlauge) mit dem Alkohol (hier Methanol) ein Alkoxyd sowie eine ‚protonierte‘ Base (siehe (1)). Da Alkohole als schwache Säuren fungieren können, kann eine starke Base eine Deprotonierung der Hydroxylgruppe bewirken. Neben Wasser bildet sich das entsprechende Alkoxid-Salz.³

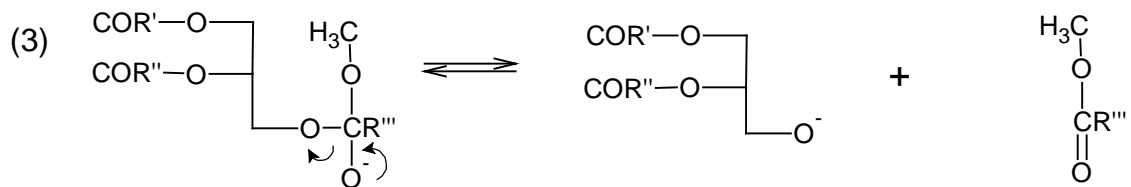
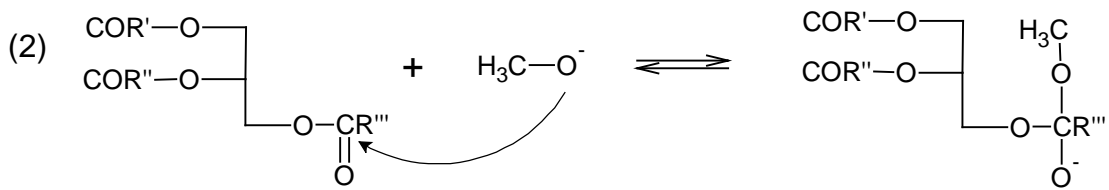


bzw.

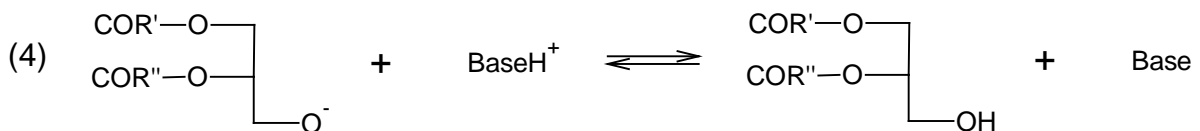


Das (Natrium)Methoxyd greift im nächsten Schritt nucleophil das Triglycerid am Carbonyl-C-Atom an, das Resultat ist ein Übergangszustand (siehe (2)), der im folgenden Schritt in das entsprechende Anion des Diglycerides sowie den Alkyl-Methylester zerfällt (siehe (3)).

³ Es sei noch einmal angemerkt, dass ausschließlich starke Basen Alkohole deprotonieren können. Damit das Gleichgewicht zwischen Alkoxid und Alkohol in Richtung der konjugierten Base verschoben ist, ist die Verwendung einer stärkeren Base (als das Alkoxid) zu empfehlen (d.h. dass die konjugierte Säure schwächer als der Alkohol sein muss).



Im letzten Schritt deprotoniert das Diglycerid die Base (siehe (4)), die im Folgenden für die 2-fache Wiederholung dieser Reaktionsschritte zur Verfügung steht ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^-$, s.o.).



Somit entsteht schließlich das Glycerin sowie 3 Einheiten Alkylmethylester. Die Reaktion wird hauptsächlich basenkatalysiert durchgeführt, ist prinzipiell aber auch säurekatalysiert möglich. In der technischen Herstellung erfolgt nach der hier durchgeführten Umesterung eine Aufreinigung, bei der überschüssiges Methanol sowie Glycerin entfernt und nachfolgend dem Prozess wieder zugeführt werden.

Anhand der hier durchgeführten Tests zur Viskosität bzw. der Fließgeschwindigkeit konnten die Eigenschaften des Biodiesels in Relation zum Rapsöl getestet werden. Die beobachtbare relativ höhere Fließgeschwindigkeit (und geringere Viskosität) des hergestellten Biodiesels im Vergleich zum Ausgangsprodukt Rapsöl entspricht auf Basis der Literaturangaben den Erwartungen⁴. In dieser Beziehung ähneln die Eigenschaften des Biodiesels denen eines herkömmlichen Diesel-Kraftstoffes.

Die Umweltverträglichkeit des Biodiesels wird in den letzten Jahren stark angezweifelt. Er kann zwar biologisch leicht abgebaut werden und ist auch frei von Schwefelverbindungen, jedoch benötigt der Anbau von Raps eine enorme Größe an Anbauflächen, die ohne Einsatz erheblicher

⁴ Quelle u.a.: <http://www.hydrogeit.de/biodiesel.htm>; Zugriff am 5.1.09.

Mengen Dünge- und Schädlingsbekämpfungsmittel kaum durchführbar wäre. Die große Menge an zurückbleibender Biomasse als Nebenprodukt verursacht neben dem Lagerungsproblem ebenfalls eine nicht zu unterschätzende Menge an bakteriell gebildeten Stickstoffoxiden, welche als Treibhausgase eine Rolle spielen. Somit ist die Bilanz aus umweltschutzorientierter Sicht für Biodiesel nicht wesentlich besser als für herkömmlichen Diesel. Neben den ökologischen scheinen hier ökonomische Interessen vielfach hinter der Propagierung des Biodiesels zu stehen – aufgrund von Lebensmittelüberschüssen in der EU (auch Rapsüberschüssen) wurden vom Gesetzgeber Flächen mit dem Ziel der Renaturierung und des Aufforstens stillgelegt, die bei einer notwendigen erhöhten Produktion von Rapsöl der Landwirtschaft wieder zugesprochen werden könnten.

Methodisch-didaktische Analyse

Der Versuch erfordert eine Vorbereitungszeit von etwa 5 Minuten, eine Durchführungsdauer von 15 Minuten und eine Nachbereitungszeit von etwa 5 Minuten. Für die beiden durchgeführten Tests werden aufgrund der Wartezeiten etwa 15 Minuten zusätzliche Zeit benötigt. Somit ist der Versuch problemlos in einer Einzelstunde und aufgrund der verwendeten Chemikalien auch als Schülerversuch durchführbar. Jedoch sollte beim Umgang mit Methanol auf entsprechende Vorsichtsmaßnahmen hingewiesen werden.

Im Lehrplan lässt sich der Versuch in der 12. Jahrgangsstufe als Beispiel für ein großtechnisches Verfahren sowohl in Grund- als auch in Leistungskursen anbringen. Jedoch ist ebenfalls darüber hinaus eine Durchführung mit der Fokussierung auf einzelne Aspekte des Versuches in anderen Themengebieten des Lehrplans denkbar – so z.B. bei der Behandlung von Erdöl und Erdgas als Energieträger (9. Jahrgangsstufe) oder der Behandlung der Stoffklassen der Fette oder Ester (jeweils 11. Jahrgangsstufe).

Grundsätzlich dürfte den Schülern dieses Thema sehr interessant erscheinen, da sich viele (vor allem männliche) Schüler in diesem Lebensalter für Kraftfahrzeuge interessieren. Da ökologische und ökonomische Interessen bei der Propagierung des Biodiesels eine entscheidende Rolle spielen, ist folglich eine entsprechende interdisziplinäre Behandlung des Themas naheliegend. Die Schüler können im Rahmen der thematischen Behandlung des technischen Prozesses der Biodieselerstellung selbstständig die Vor- und Nachteile dieses Alternativkraftstoffes erarbeiten und abschließend eine Kosten/Nutzen-Abwägung durchführen, bspw. in Form einer die Unterrichtsstunde abschließenden Diskussion.

Mit dem hergestellten Biodiesel können zudem weitere Untersuchungen in den Unterricht eingebunden werden. Neben der Flammpunktbestimmung sowie Vergleichen mit

handelsüblichem Diesel-Kraftstoff (oder Heizöl) könnte beispielsweise (im Idealfall) sogar der Betrieb eines passenden Motors demonstriert werden.

Literatur

Blume et al.: Chemie für Gesamtschulen – Band 2 – NRW, 1. Auflage 2000, Cornelsen Verlag, Berlin, S. 190 ff.

McMurry J: Organic Chemistry, 4. Auflage 1996, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, CA, USA

Schuchardt U, Serchelia R, Vargas RM: Transesterification of Vegetable Oils: a Review, Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 9, Nr. 1, 1998, S. 199-210

Idee aus:

<http://www.gymnasium-sulingen.de/faecher/chemie/autoundumwelt/biodiesel.doc>; Zugriff am 2.12.08

Weitere Quellen:

Hessisches Gefahrstoffinformationssystem Schule; <http://www.hessgiss.de/>; Version 2006/07

Soester Liste; <http://h105.ath.cx/fwe.de/gefahstoffdaten.de/index.html> , Zugriff am 20.12.08

Hessischer Lehrplan Chemie G8; unter <http://www.kultusministerium.hessen.de/>; Zugriff am 20.12.08