

Versuch V1 - Umesterung von Rapsöl zu Rapsmethylester (RME)

1.1 Grundlagen

Rapsmethylester stellt in Europa (mit etwa 75 %) den Großteil des Rohstoffes für Biodiesel. Durch die starke Nachfrage nach Rapsölmethylester ist auch die Anbaufläche für Raps wesentlich gestiegen. So wurde in Deutschland im Jahre 2007 auf 1.120.000 ha (ha = Hektar = 10.000 m²) Raps zur Herstellung von Rapsölmethylester angebaut. Pro ha kann dabei ein Ertrag von ca. 1.200 Liter Rapsölmethylester (H₃COOC-R mit R = C₁₆ - C₂₀) erzielt werden.

Die Beimischung von Rapsölmethylester zum Dieselmotorkraftstoff trägt in begrenztem Rahmen dazu bei, den Ausstoß von Kohlenstoffdioxid aus fossilen Quellen zu vermindern. Bei einer ganzheitlichen Betrachtung des Lebenszyklus von RME resultiert eine Reduktion der CO₂-Emissionen durch die Substitution von Minerale Dieselmotorkraftstoff um etwa 37 %. Diese vergleichsweise geringe Reduktion ist einerseits auf die Umweltauswirkungen der intensiven Landwirtschaft zur Bereitstellung des Rohstoffes Raps zurück zu führen. Andererseits ist sie ein Resultat der Verwendung von Methanol aus fossilen Quellen im Rahmen der Umesterung. Rapsölmethylester ist damit kein Energieträger, der rein aus nachwachsenden Quellen hergestellt wird. Im Vergleich zu Minerale Dieselmotorkraftstoff enthält Rapsölmethylester fast keinen Schwefel.

Rapsölmethylester ist biologisch abbaubar und zeigt daher eine geringere Ökotoxizität als fossiler Dieselmotorkraftstoff. Der Einsatz von Rapsölmethylester in umweltsensiblen Bereichen, wie z. B. in Binnengewässern, Wasserschutzgebieten, Bergregionen sowie in der Landwirtschaft ist daher dem Einsatz von Minerale Dieselmotorkraftstoff vorzuziehen.

1.2 RME-Erzeugung

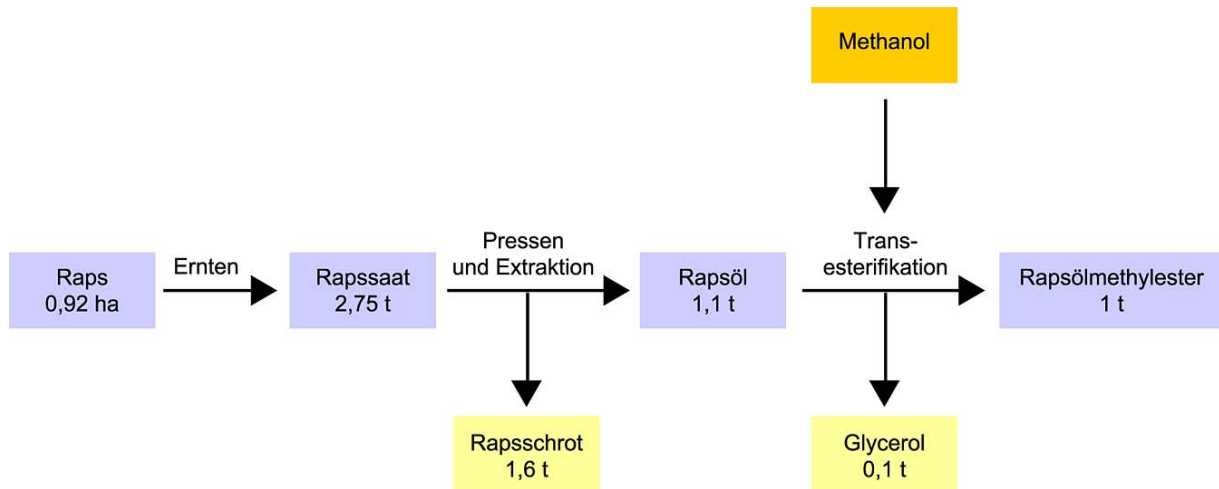


Abb. 1: Herstellung von Rapsölmethylester (Roempp Chemielexikon)

1.2.1 Vorbehandlung des Rapsöls

Nach der Anlieferung wird das eingesetzte Rapsöl zunächst gereinigt und durch Zugabe von Phosphorsäure entsäuert. Dabei entstehen Schleimstoffe, die sogenannte Rapsseife, welche vom Öl abgetrennt werden müssen. Dann wird dem Rapsöl Natronlauge zur Neutralisation zugegeben. Dadurch werden die zuvor zugegebene Phosphorsäure und die restlichen Fettsäuren vollständig neutralisiert. Nach der möglichst vollständigen Entfernung der Rapsseife mit Hilfe einer Zentrifuge, wird das Öl einem Vakuumtrockner zur Trocknung zugeführt.

1.2.2 Umesterungsprozess

Der Hauptprozess der RME-Erzeugung, die Umesterungsreaktion, beruht auf der chemischen Reaktion von Triglyceriden mit Methanol zu Fettsäuremethylestern und Glycerin, welche in Gegenwart eines alkalischen Katalysators beschleunigt abläuft.

Als Umesterung wird eine chemische Reaktion bezeichnet, bei der ein Ester in einen anderen übergeführt wird, z. B. durch Alkoholyse in Gegenwart von Säuren, durch Reaktion eines Esters mit einem Alkoholat oder durch Einwirkung von zwei verschiedenen Estern bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Säuren oder Alkalien. Da es sich bei diesen Reaktionen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, müssen geeignete Reaktionsbedingungen eingestellt werden, um das

Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben. Dies kann z. B. durch Zugabe eines Reaktionspartners im Überschuss oder durch Destillation eines flüchtigen Produkts aus dem Gleichgewichtsgemisch erzielt werden. Ohne Beeinflussung des Reaktionsgleichgewichts kommt die Umesterung bei etwa 66 % der möglichen Ausbeute an Rapsölmethylester zum Erliegen.

Die technische Umesterung erfolgt in zwei seriellen Reaktoren, um einen hohen Umsatzgrad zu erzielen. Beiden Reaktoren wird kontinuierlich sowohl Methanol als auch Natriummethylat als Katalysator zugeführt. Unter atmosphärischem Druck und Temperaturen um ca. 50 - 60 °C werden die Esterbindungen der Triglyceride aufgetrennt und neu verknüpft.

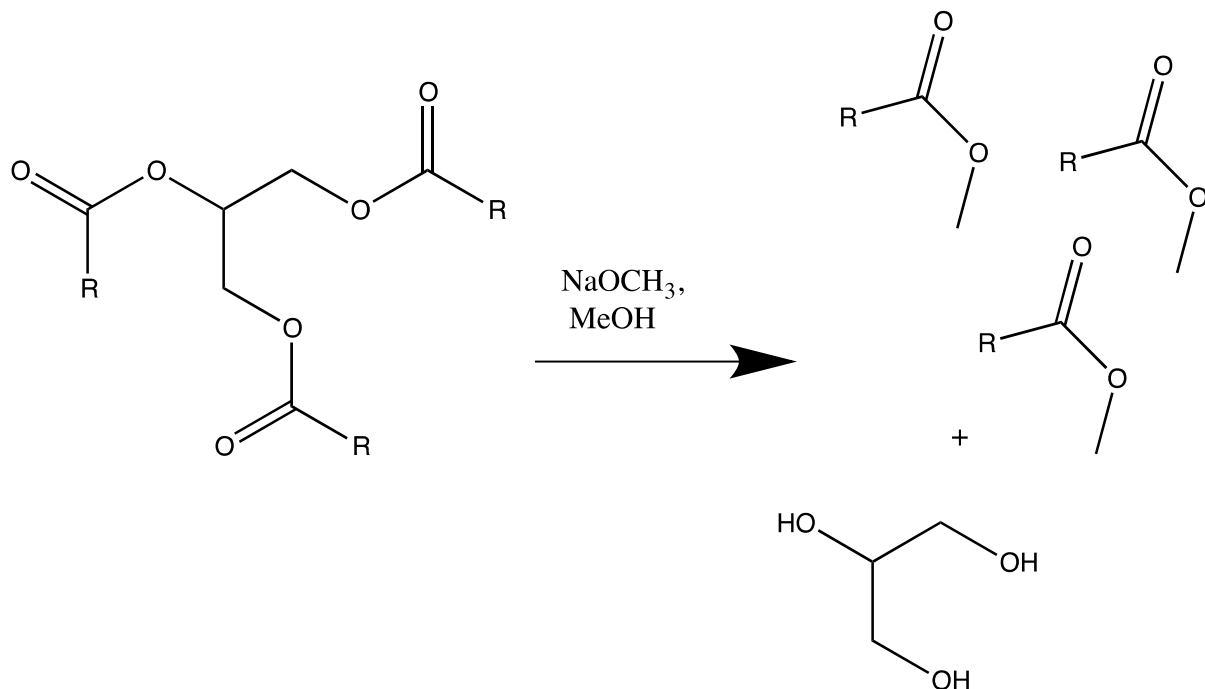
1.2.3 Produktaufbereitung

Die ölige Phase enthält nach der Umesterungsreaktion weiterhin Methanol, Glycerin, Katalysatoren und weitere Komponenten. Die wasserlöslichen Stoffe werden durch einen Waschvorgang entfernt und mit Hilfe von Phasenseparatoren (aufgrund der unterschiedlichen Dichte) voneinander getrennt. Anschließend wird der RME in Vakuumtrocknern getrocknet und steht schließlich zur Verwertung zur Verfügung.

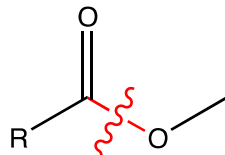
1.2.4 Weitere Beispiele für großtechnische Umesterungen

Großtechnische Umesterungen finden auch statt bei der Herstellung von Zuckertensiden, von Monoacylglycerolen aus Triacylglycerolen, in der Margarineindustrie zur Herstellung von Fetten mit veränderten Eigenschaften, in der Kunststoffindustrie bei der Herstellung von Polyethylenterephthalat aus Dimethylterephthalat und von Polycarbonaten aus Kohlensäureestern.

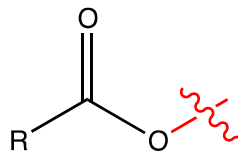
1.3 Chemische Hintergründe zur Umesterungsreaktion



Die Hydrolyse von Carbonsäureestern kann prinzipiell entweder als Carboxyl-O-Spaltung, d.h. als S_N-Reaktion am Carboxyl-Kohlenstoff:



oder als Alkyl-O-Spaltung erfolgen

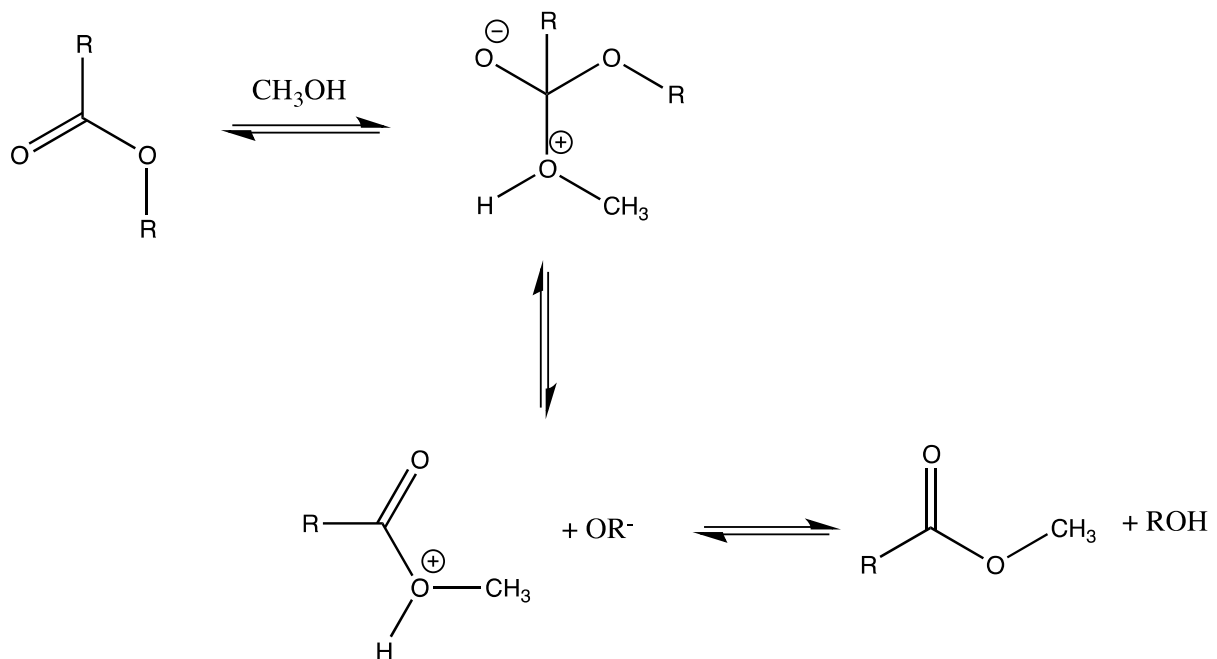


Die Hydrolyse von Carbonsäureestern kann wahlweise säurekatalysiert oder basevermittelt (d.h. als sog. „Verseifung“) vorgenommen werden. Basenkatalysierte Esterhydrolysen sind nicht möglich, da die freiwerdenden Carbonsäuren die zugegebenen Basen protonieren und somit verbrauchen.

Basenvermittelte Esterhydrolysen besitzen aufgrund der unvermeidlichen Säure/Base-Folgereaktion eine hohe thermodynamische Triebkraft, sodass das Hydrolyse-

gleichgewichts vollkommen auf Seiten des Carboxylats liegt. Säurekatalysierte Esterhydrolysen fehlt ein entsprechender Beitrag zur Triebkraft. Deshalb können säurekatalysierte Esterhydrolysen nur dann vollständig verlaufen, wenn ein Edukt in großem Überschuss verwendet und somit das Hydrolyse-Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben wird.

Carbonsäureester beliebiger Alkohole werden im Basischen quantitativ verseift und zwar nachdem B_{AC2} -Mechanismus. Der B_{AC2} -Mechanismus ist eine S_N -Reaktion am Carboxyl-Kohlenstoff. Die C-O-Bindung des freigesetzten Alkohols wird also nicht neu geknüpft, sondern aus dem Ester übernommen.



1.4 Physikalisch-chemische Aspekte der Umesterungsreaktion

Prinzipiell kann die Umesterung als Folge von Verseifung und Veresterung betrachtet werden; In beiden Fällen gilt die Taft-Gleichung:

$$\lg(k/k_0) = \rho^* \sigma^* + E_S (+ E_R)$$

Die Taft-Gleichung ging durch Erweiterung aus der Hammett-Beziehung hervor, welche Thermodynamik und Kinetik verknüpft. Diese Beziehung wurde entwickelt für Substitutionsreaktionen an zweitsubstituierten Benzolen. Betrachtet man bei der alkalischen Hydrolyse von substituierten Benzoesäureestern die relativen Geschwindigkeitskonstanten bezogen auf den unsubstituierten Ester sowie den relativen pK_s -Wert des Esters bezogen auf die entsprechend substituierte Benzoesäure, so erhält man bei doppeltlogarithmischer Darstellung den Graphen einer Linearfunktion.

Die Taft-Gleichung gibt eine sogenannte *lineare freie Enthalpie-Beziehung* (LFEB), mit der sich – über die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. die chemischen Gleichgewichte – säure- und basenkatalysierte Esterbildungen und -hydrolysen, Solvolysen, Säure- und Basenstärken miteinander vergleichen und auf die Einflüsse eventuell vorhandener Substituenten untersuchen lassen. Die Taft-Gleichung stellt einen Formalismus dar, um Systeme zu quantifizieren, bei denen sterische Effekte im Reaktionsverlauf eine Rolle spielen.

Die Taft-Gleichung erfasst elektronische (polare, ρ^* und σ^*) und sterische (E_S), ggf. auch Resonanz-Einflüsse (E_R) der molekularen Struktur auf die Aktivierungsenergien, wobei k die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante der betreffenden Substanz bzw. k_0 die einer entsprechenden Referenzsubstanz ist. ρ^* eine Reaktionskonstante, σ^* eine Substituentenkonstante, deren jeweiliger Wert nach Taft in eine Polaritätsskala eingeordnet werden kann; ρ^* und σ^* werden gelegentlich auch *Taft-Konstanten* genannt.

Mit Hilfe dieser Beziehung ist es möglich eine kinetische Größe mit einer Thermodynamischen zu korrelieren, um einen Zusammenhang zwischen Reaktivität und Struktur zu erhalten. Dieser Zusammenhang zwischen Reaktivität und Kinetik, sowie zwischen Struktur und Thermodynamik, um über die dritte Verbindung von

Kinetik und Thermodynamik in der Hammett-Beziehung, einen quantitativen Zusammenhang zwischen Reaktivität und Struktur herzustellen.

1.4.1 Erweiterungen der Hammett-Beziehungen nach Taft

Die Hammett-Beziehung beschränkt sich in erster Näherung auf aromatische Ester mit entsprechenden Substitutionsmustern. In aliphatischen Systemen liegen Substituent und Reaktionszentrum in der Regel näher aneinander, sodass auch sterische Effekte berücksichtigt werden müssen. Weiterhin trennt man die Parameter σ und ρ in ihre Bestandteile nach I- und R- Effekt auf. Beispielsweise betrachte man die Hydrolyse eines aliphatischen Esters, und macht folgende Annahmen:

- Elektronische Effekte sind schwach in der sauren Hydrolyse
- Elektronische Effekte sind stark in der alkalischen Hydrolyse
- Keine Resonanzeffekte entlang einer gesättigten C-Kette

1.4.2 Substituentenparameter σ

Sigma (σ) sei ein von ρ , dem Reaktionsparameter unabhängiger Parameter, welcher Substituentenparameter genannt wird. Dies stellt nur eine Näherung dar, da eine Reaktion mit unterschiedlichen Substituenten nie nach exakt dem gleichen Weg verläuft. Qualitativ lässt sich festhalten, dass der Reaktionsparameter die Empfindlichkeit einer Reaktion für Substituenteneffekte darstellt.

Da der Wert des Substituentenparameters σ von weiteren Reaktionsbedingungen, wie z. B. dem verwendeten Lösungsmittel abhängt, werden im Allgemeinen standardisierte Substituentenparameter benutzt, die über viele Reaktionen gemittelt wurden. σ charakterisiert die Fähigkeit eines Substituenten auf die Elektronenverteilung im Übergangszustand einzuwirken. σ -Werte für sind tabelliert und für jede Reaktion, sowie für die Position und der Art des Substituenten.

1.5 Aufgabenstellung

In einer geschlossenen Glas-Rührapparatur soll handelsübliches Rapsöl zu RME umgesetzt und anschließend aufgearbeitet werden.

1.6 Versuchsdurchführung

Geräte: Ölbad, Reaktionskolben (500 ml), Magnetrührwerk, Rückflusskühler, Destillationsaufsatz, Erlenmeyerkolben und weitere Glasgefäße nach Bedarf.

Chemikalien: Rapsöl, Methanol (F,T), Natriummethylat (F,C), Natriumsulfat (wasserfrei), Salzsäure (rauchend)

1.6.1 Versuchsdurchführung

1. Trocknung des Rapsöls

Zu 150 mL Rapsöl werden einige Spatel Natriumsulfat (wasserfrei) gegeben.

2. Trocknung von Methanol

Zur Trocknung reicht es aus, dem Methanol wasserfreies Calciumchlorid (Xi) oder Kieselgelperlen zuzugeben und über Nacht stehen zu lassen. Vor der Reaktion muss das Trockenmittel abfiltriert werden.

3. Lösung von Natriummethylat in Methanol

In 150 ml Methanol werden 1,5 g Natriummethylat gelöst.

4. Reaktion (Abzug)

Die 150 ml wasserfreies Rapsöl werden in den Reaktionskolben gegeben und mit den 150 ml methanolischer Lösung mit dem gelösten Natriummethylat versetzt. Unter kräftigem Rühren wird bis zum Sieden erhitzt (60 °C; Rückfluss).

Nach ca. zwei Stunden Reaktionszeit (oder auch länger) wird die Reaktionsmischung vorsichtig in einem Eisbad abgekühlt und mit Salzsäure neutralisiert (pH 7); Kontrolle erfolgt über Indikatorstäbchen.

Das überschüssige Methanol wird abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird mindestens dreimal mit kaltem Wasser gewaschen, hierbei ist auf eine saubere Phasentrennung zu achten. Anschließend wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert.

1.7 Ergebnis

Das Produkt ist deutlich weniger ölig (viskos) als das Ausgangsmaterial.

1.8 Auswertung der Ergebnisse

Die Bestimmung der Stoffdaten erfolgt im Rahmen weiterer Versuche des Praktikums. Über die Darstellung des RME ist ein Protokoll anzufertigen, welches kurz den theoretischen Hintergrund der Synthese aufzeigt.

1.9 Kontrollfragen

- **Warum und in welcher Konzentration wird heute RME dem Mineraldiesel beigemischt? Wie ist RME bzgl. der Nachhaltigkeit zu bewerten?**
- **Welche Änderungen bzgl. der Stoffeigenschaften erwarten Sie durch die Umesterung von Rapsöl zu RME? Fassen Sie ihre Erwartungen in einer Tabelle kurz zusammen.**
- **In welchen pH-Bereichen laufen Umesterungsreaktionen ab, in welchen pH-Bereichen passiert nichts?**
- **Welcher Katalysator wird eingesetzt? In welcher Menge wird dieser benötigt; katalytisch oder stöchiometrisch?**
- **Wie kann das Gleichgewicht der Umesterung zugunsten höherer Ausbeuten beeinflusst werden?**
- **Welche molekülspezifischen Parameter werden in den Gleichungen von Hammett berücksichtigt, welche Erweiterungen gibt es nach Taft?**