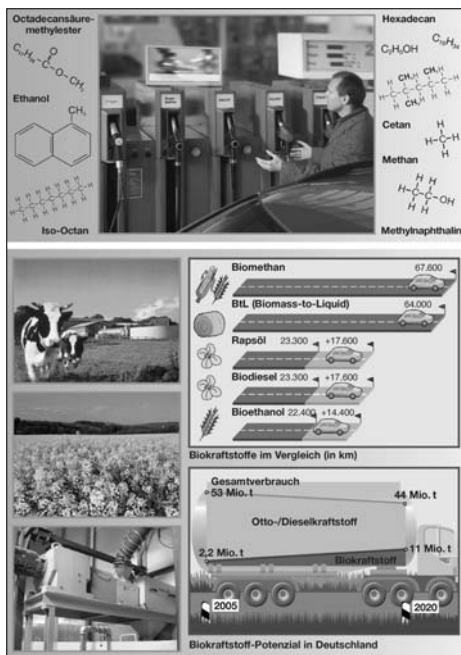


Alternative Kraftstoffe



Folie 9: Alternative Kraftstoffe

Abbildung oben Mitte: Das Foto zeigt, welche Kraftstoffvielfalt es an modernen Tankstellen heute gibt. Dabei fehlen auf dem Foto sogar noch einige Kraftstoffe, wie Biodiesel, Autogas, Wasserstoff und die **BtL**, die **Bi**omass-**t**-**L**iquid-Kraftstoffe, die Diesel und Benzin ersetzen oder ergänzen.

Dass dies nicht einfach ein heiteres Verwirrspiel ist, weiß jeder, der sich Gedanken über die Bestände an fossilen Energieträgern und den Ausstoß von Kohlenstoffdioxid macht. Die heutigen Schüler werden mit Sicherheit das Ende der Erdöl- und Erdgasära noch erleben. Aus diesem Grunde stehen alternative Kraftstoffe heute im Focus. Unter Nachhaltigkeitsbetrachtungen erweisen sie sich oft nicht als Alternative. Deswegen ist auch umweltpolitisch das Thema in der permanenten Diskussion. Aktuelle Hinweise finden sich auf www.chemie-am-auto.de.

Die abgebildeten **Strukturformeln** stellen konventionelle und alternative Kraftstoffe dar, die von den Schülern als Übung zugeordnet bzw. erkannt werden sollen:

Formeln links von oben nach unten:

- 1+2: Name und Formelbeispiel für Biodiesel (Octadecansäuremethylester)
- 3 Name Ethanol
- 4 Strukturformel von Methylnaphthalin = Cetanzahl 0 = Referenzverbindung für die Cetanzahl
- 5 Strukturformel von Heptan, Bestandteil von Benzin
- 6 Name Iso-Octan = Octanzahl 100 = Referenzverbindung für die Octanzahl

Formeln rechts von oben nach unten:

- 1 Name Hexadecan = Cetan = Cetanzahl 100 = Referenzverbindung für die Cetanzahl

- 2 Summenformel von Cetan
- 3 Summenformel Ethanol
- 4 Iso-Octan = Octanzahl 100 = Referenzverbindung für Octanzahl
- 5 Name Cetan
- 6 Name Methan
- 7 Strukturformel von Methan
- 8 Strukturformel Ethanol
- 9 Name Methylnaphthalin (ohne Strukturformel)

Biodiesel, Kraftstoff aus flüssiger Biomasse

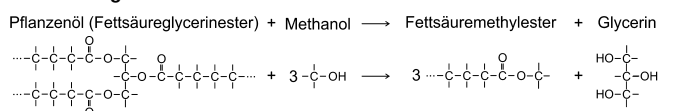
Hierzulande wird **Biodiesel** an verschiedenen Tankstellen angeboten und ist daher am bekanntesten. Er wird bei uns fast ausschließlich aus Rapsöl gewonnen, obwohl auch Altspeiseöl und Tierfette in Frage kommen. Die im Frühjahr strahlend gelb blühenden Rapsfelder kennt inzwischen jeder.

Abbildungen unten links: Rapsamen haben einen Ölgehalt von etwa 40 %. Aus ihnen wird das Öl in der Ölmühle (s. Foto unten links) kalt gepresst oder extrahiert (siehe Kopiervorlage 19, Versuche 1a + 1b).

Wegen seiner hohen Viskosität kann Rapsöl nur in umgerüsteten Dieselmotoren verwendet werden, z. B. in landwirtschaftlichen Fahrzeugen. Diese erreichen aber weder die Abgasnorm Euro-4 noch Euro-5.

Damit es auch in Dieselfahrzeugen im Straßenverkehr genutzt werden kann, lässt man das Rapsöl mit Methanol zum Fettsäuremethylester (**Rapsölmethylester RME**) reagieren (Umesterung). Hier bietet sich wieder die Thematisierung des Zusammenhangs zwischen Molekülgröße, zwischenmolekularer Anziehungskraft und Viskosität an.

Umesterung von Pflanzenöl mit Methanol



Das für die Umesterung verwendete Methanol wird aus Methan gewonnen, welches wiederum aus dem Erdgas stammt, also nicht aus erneuerbaren Energiequellen. Eine Umesterung mit Biomethanol oder -ethanol ist aber ebenso denkbar. Dann wäre ein reiner Biokraftstoff zu erzielen.

Nicht in allen Dieselmotoren darf Biodiesel in höheren Konzentrationen verbrannt werden, da **Gummi- und Kunststoffteile** des Motors bei nicht angepassten Fabrikaten **angegriffen werden können**. Hier ist im Zweifelsfall eine Händleranfrage nötig. Außerdem verträgt sich Biodiesel nicht mit dem Additiv, das einige Hersteller zum Freibrennen des Partikelfilters verwenden.

Kritisch zu sehen ist, dass der CO_2 -Ausstoß von Biodiesel zwar ca. 65 % unter dem von konventionellem Diesel-Kraftstoff liegt, jedoch beim Rapsanbau andere Treibhausgase entstehen. Der Ausstoß von Formaldehyd und der von Ozon erzeugenden Kohlenwasserstoffen steigt sogar an. Inzwischen ist die Verwendung

von Ackerflächen für die Produktion von Kraftstoffen in die Kritik geraten, weil sie in Konkurrenz zum Nahrungsmittelanbau tritt und die Preise für Grundnahrungsmittel weltweit steigen.

Dieses Thema lässt sich anhand der Folie auch sehr gut fächerübergreifend in Politik, Sozial- und Wirtschaftskunde oder Erdkunde aufgreifen.

Bioethanol

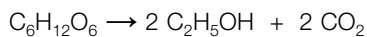
Auch Bioethanol (*siehe Kopiervorlage 20, Versuch 2a +2b*) ist als Kraftstoffalternative heute ein Begriff. Bioethanol entsteht durch Gärung aus zucker- und stärkehaltigen Pflanzen, z. B.

- Getreide: Weizen, Roggen, Mais,
- Kartoffeln,
- Zuckerrohr,
- Holz (selten).

Stärke wird vor der Gärung enzymatisch in Zucker umgewandelt. Diesen Umwandlungsprozess kann übrigens jeder schmecken, da unser Speichel ein solches Enzym (Ptyalin) enthält. Wenn wir uns also die Zeit nehmen, ein Stück trockenes Brötchen fünf Minuten lang zu kauen, ohne es herunterzuschlucken, dann merken wir, wie sich der Stärkegeschmack in Süße umwandelt.

Die Vergärung des Zuckers entspricht genau dem Vorgang, mit dem auch alle Gärungsgetränke (z. B. Wein, Bier) hergestellt werden.

Es lohnt sich an dieser Stelle mit den Schülern über die Bedeutung der heute so beliebten Vorsilbe „Bio“ zu sprechen. Zwar wird Alkohol auch synthetisch auf Erdölbasis aus Wasser und Ethen mit Schwefelsäure als Katalysator hergestellt, aber das klassische (biologische) Gärungsverfahren überwiegt deutlich.



Die Gärung dauert 72–90 Stunden, dabei wird ein Alkoholgehalt von 12–18 Vol.% erreicht. Durch anschließende Destillation und Rektifikation in der Kolonne erzielt man eine Konzentrierung auf maximal 96 Vol.% Alkohol. (Alkohol und Wasser bilden ein azeotropisches Gemisch, das sich durch Destillation nicht vollständig trennen lässt; um 100%igen Alkohol zu gewinnen, verwendet man Trocknungsmittel wie wasserfreies Kupfersulfat oder gebrannten Kalk (CaO). Dies ist aber für den Alkohol als Kraftstoff nicht erforderlich.)

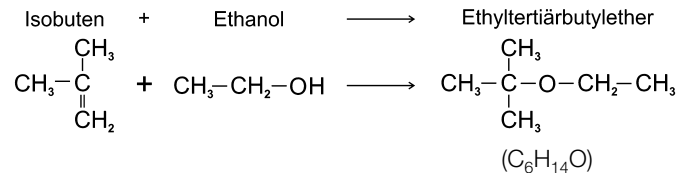
Bioethanol ist als Kraftstoff in Brasilien und Schweden sehr verbreitet. Der CO₂-Ausstoß entspricht genau der durch die Pflanzen eingebundenen Menge. Allerdings wird bei der Herstellung Energie benötigt, deren CO₂-Bilanz in die Berechnung einbezogen werden muss und die stark von dem Energieträger abhängt, der hierzu eingesetzt wird. Zuckerrohr hat eine besonders günstige Bilanz, weil die ganze Pflanze verwendet werden kann.

Motoren müssen an Ethanol als Treibstoff angepasst werden, bzw. FlexiFuel-Vehicle sein, wie sie einige Firmen anbieten (z. B. Ford, Saab, Volvo).

In Deutschland werden dem Benzin zurzeit bis max. 5 Vol.% Bioethanol beigemischt. Das ursprüngliche Vorhaben, bis zum Jahr 2010 10 Vol.% beizumischen, ist aufgrund von Unsicherheiten in der Verträglichkeit vieler Kraftfahrzeuge mit diesem Bioethanol-Anteil gestoppt worden.

Aus Bioethanol wird jedoch *Bio-Ethyl-Tertiär-Butylether (ETBE)* hergestellt, der dem Benzin bis zu 15 Vol.% ohne weiteres zugemischt werden kann und dessen Klopffestigkeit erhöht. Der tertiäre Butylether aus Bio-Ethanol ist steuerfrei, während Methyl-Tertiär-Butylether (MTBE), wenn er mit Methanol aus fossilen Rohstoffen hergestellt wird, dieser Steuerbefreiung nicht unterliegt. Das erklärt die ausschließliche Verwendung von ETBE in Deutschland.

ETBE entsteht aus der Reaktion von 60 % Ethanol mit 40 % 2-Methyl-Propen:



BtL (Biomass-to-Liquid), Kraftstoffe aus fester Biomasse.

BtL-Kraftstoffe werden auch „Designer-Kraftstoffe“ genannt, weil man ihre Zusammensetzung durch die Synthesebedingungen fast beliebig variieren kann. Deshalb kann man Otto-Kraftstoff (SunFuel, SynFuel) ebenso wie Diesel-Kraftstoff (SunDiesel) durch BtL ersetzen.

Ausgangsstoffe für BtL-Kraftstoffe sind reichlich vorhanden:

- Holzabfälle aus der Forstwirtschaft
- Altholz
- Pappeln
- schnell wachsende Gräser
- Reststoffe aus der Müllverwertung
- getrockneter Klärschlamm

Verfahren:

- Partielle Oxidation (Verschwelung) zu Biokoks und teerhaltigem Gas (flüchtige Bestandteile).
- Das Gas wird bei hohen Temperaturen nachoxidiert.
- Der gemahlene Biokoks wird zugeblasen → endotherme Reaktion zu Synthese-Rohgas.
- Fischer-Tropsch-Synthese → ~ 60 % wird als aromaten- und schwefelfreier Diesel-Kraftstoff abdestilliert. Die leichten Fraktionen werden nach Anpassung der OZ dem Otto-Kraftstoff beigemischt oder erneut der Fischer-Tropsch-Synthese zugeführt, so dass weitere längerkettige Dieselbestandteile entstehen. Abfallende Paraffinwachse werden als Grundstoffe in der Chemieindustrie verwendet.

In die Produktion dieser Bio-Kraftstoffe werden große Hoffnungen gesetzt. Sie sind heute bei uns allerdings noch nicht verfügbar.

BtL-Kraftstoffe haben eine hohe Reinheit und sie verursachen weniger Emissionen als die Erdölfraktionen. Betrachtet man darüber hinaus den Ertrag pro Hektar Anbaufläche, wird dieser Bio-Kraftstoff, bei Ausbau und Optimierung der Produktionsanlagen, sicher Zukunft haben, zumal seine Ausgangsstoffe nicht in Nahrungsmittelkonkurrenz stehen.

Biomethan/Biogas (Foto links Mitte):

Biomethan entsteht durch anaeroben Abbau von organischen Stoffen durch Mikroorganismen:

- Rinder- und Schweinegülle

- Futterrüben
- Silomais
- Weidegras
- Bioabfall
- Speiseabfälle
- Abfallfette
- Tierische Nebenprodukte

Als Rückstand entsteht ein Gemisch aus Wasser, nicht abgebauten organischen Stoffen (meist cellulose-reiche oder holzige Stoffe) sowie anorganischen Stoffen wie Sand und Mineralien.

Biogas enthält je nach Ausgangsmaterial:

- 40–75 Vol.% Methan
- 25–55 Vol.% Kohlenstoffdioxid
- 0–10 Vol.% Wasser (außerdem: N, O, H, NH₃, H₂S (riecht daher unentschwefelt nach faulen Eiern))

Methangas ist schon als fossiler Kraftstoff bekannt und als solcher an etlichen Tankstellen für entsprechend umgerüstete, bzw. ausgestattete Fahrzeuge erhältlich. Man braucht einen Tankdruck von 200 bar, d. h. man benötigt schwere Druckgasbehälter, die im Fahrzeug untergebracht werden müssen und ein erhebliches Eigengewicht beisteuern. Andererseits wird Erdgas bis 2018 steuerlich gefördert und führt oft auch zu niedrigeren Versicherungsprämien. Außerdem hat es deutlich bessere Abgaswerte:

- Gegenüber Diesel: weniger Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid, keinerlei Feinstaub, 3,5 % weniger CO₂.
- Gegenüber Benzin: 21 % weniger CO₂.

Um Biomethan als Kraftstoff zu nutzen, muss es gereinigt werden, außerdem muss eine gleichbleibende Zusammensetzung gewährleistet sein. (Heute wird Biomethan noch überwiegend in Gasmotoren für Generatoren zur Stromerzeugung genutzt. Trennt man das CO₂ ab, kann es wie Erdgas ins Netz eingespeist werden.)

Die bisher dargestellten alternativen Kraftstoffe werden aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugt. Man sollte deshalb eine Vorstellung davon entwickeln, was das für unsere Landwirtschaft und die Verfügbarkeit der Kraftstoffe bedeutet.

LPG Liquefied Petroleum Gas, Autogas, Flüssiggas

Wer gelegentlich in die Niederlande fährt, kennt auch die Tankstellen mit dem LPG Zeichen. Auch in etlichen anderen europäischen Nachbarstaaten ist Autogas als Kraftstoff für Ottomotoren etabliert. In Deutschland steigt die Zahl der Nutzer, besonders aufgrund der steuerlichen Förderung. Hierzulande muss LPG nach DIN EN 589 mindestens 95 % Propan und Propen enthalten (dabei muss Propan überwiegen), der Rest ist Butan und Buten.

Autogas wird bei der Erdölförderung, in den Raffinerien und auch als Begleitgas bei der Erdgasförderung gewonnen, sozusagen als „Abfallprodukt“. Es ist in gasförmigem Zustand etwas schwerer als Luft und wird bei einem Druck von acht bar flüssig, wobei es sein Volumen auf ein 1/260 verringert. Das heißt, dass 1.000 Liter gasförmiges Gas nur knapp vier Litern flüssigem Gas entsprechen. Für die Verflüssigung wird also wesentlich weniger Druck benötigt, als bei Methan oder gar Wasserstoff. Dies können Schüler am Beispiel des Butans sehr leicht verstehen. Die billigen Kunststoff-

feuerzeuge halten dem Druck des verflüssigten Butans bereits stand. Propan hat einen niedrigeren Siedepunkt als Butan, muss also unter höherem Druck als Butan verflüssigt werden, dieser liegt aber noch sehr weit unter dem Druck, der für Methan benötigt wird.

Die Abgaswerte von LPG sind bezogen auf den CO₂- und Stickoxidausstoß deutlich günstiger als die von Benzin, außerdem entstehen weniger unverbrannte Kohlenwasserstoffe. Solange Erdöl zur Kraftstoffproduktion genutzt wird, ist Autogas eine sinnvolle und umweltschonende Ergänzung des Angebotes.

Abbildung rechts Mitte: Die Abbildung „Biokraftstoffe im Vergleich“ lässt sich gut durch die Angaben der Tabelle „Effizienz der Biokraftstoffe“ ergänzen. Die Zahlen differieren allerdings etwas, weil ein unterschiedlicher Verbrauch auf 100 km zugrunde gelegt wurde (auf der Folie: Ottomotor 7,4 l/100 km und Diesel 6,1 l/100 km). Die Abbildung auf der Folie berücksichtigt außerdem die zusätzliche Nutzung des Biomethans, das jeweils aus den Resten der Produktion gewonnen werden kann.

Effizienz der Biokraftstoffe

	Ertrag pro ha/Jahr	Effizienz im Vergleich	Reichweite bei Verbrauch von 8 l/100 km
Biodiesel	1.500 l	91 % zu Diesel	17.500 km
Bioethanol	2.500 l	66 % zu Benzin	21.000 km
BtL	4.000 l	93 % zu Diesel	47.250 km
Biomethan	3.500 kg	140 % zu Benzin	61.125 km

FAZ vom 27.03.2007

Hier wird der jährliche Literertrag von einem Hektar Anbaufläche der alternativen Kraftstoffe dargestellt. Die Leistung im Motor wird mit dem Kraftstoff verglichen, der ersetzt wird = Effizienz oder Kraftstoffäquivalent. Daraus errechnet sich die Reichweite in Kilometern. Ein Hektar (10.000 m²) ist kaum mehr als ein Fußballfeld. Betrachtet man den Biodiesel in dem Effizienzdiagramm, so entspricht der Ertrag dieser Fläche der jährlichen Fahrleistung vieler Bundesbürger. Bei einer Fahrzeugdichte von mehr als 40 Millionen Fahrzeugen in der Bundesrepublik brauchte man allerdings eine Fläche von 40 Millionen Hektar!

Die Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe (FNR) prognostiziert für 2020 eine Gesamtanbaufläche für Energiepflanzen von 3,5 Millionen Hektar. Diese Fläche würde dann, sofern man sie ausschließlich für die Gewinnung von Kraftstoffen für straßentaugliche Fahrzeuge verwenden würde, etwa ein Viertel des Bedarfs decken.

So sieht man in der **Abbildung rechts unten** auch, dass für das Jahr 2020 ein Anteil an Biokraftstoffen von einem Viertel des Gesamtverbrauchs angenommen wird. Dies kann tatsächlich nicht über die Anbaufläche, sondern nur über eine drastische Einsparung von Kraftstoff erreicht werden. Dafür sind technische Verbesserungen nötig, aber auch entscheidend die Verantwortung der Autofahrer, die durch spritsparendes Fahrverhalten den Kraftstoffverbrauch ihres Autos deutlich senken können.

Lösungen zu den Kopiervorlagen

Kopiervorlage 18: Alternative Kraftstoffe

1. Super, Bio-Diesel, Bio-Ethanol, Erdgas/Biogas, LPG Benzin und Diesel wurden bisher aus Erdöl gewonnen. Erdöl gehört zu den fossilen Energieträgern, ist also nur begrenzt verfügbar. Erdöl enthält seit Jahrmillionen gebundenen Kohlenstoff, der bei der Verbrennung im Motor als CO_2 wieder frei wird und die Atmosphäre belastet.
2.
 - a) Rapsöl ist wie alle Fette ein Ester, genauer ein Ester aus Glycerin mit drei Fettsäuren. Bei der Umesterung wird der dreiwertige Alkohol Glycerin (Propantriol) durch Methanol ersetzt. Aus einem Fettmolekül entstehen drei Moleküle Rapsölmethylester. Diese Flüssigkeit hat eine geringere Zähigkeit (Viskosität) als das reine Rapsöl und ist deshalb als Kraftstoff besser geeignet.
 - b) Bio-Diesel enthält kein Methanol mehr, es wird nur zur Reaktion gebraucht.
 - c) Glycerin ist eine farblose, ölig fließende, süßliche Flüssigkeit, die vielseitig verwendet wird. In der Kosmetikindustrie (Crèmes, Lippenstift), in der Medizin, in der Lebensmittelindustrie (unter der Bezeichnung E 422) als Feuchthaltemittel ...
3. Beim Vergleich der flüssigen Kraftstoffe spielen die Dichteunterschiede keine große Rolle, da sie gering sind (Octan $0,70 \text{ g/cm}^3$, Hexadecan $0,78 \text{ g/cm}^3$, Ethanol $0,79 \text{ g/cm}^3$). Der Grund für die geringere Energiedichte des Ethanols liegt darin, dass es bereits einmal oxidiert ist, diese Energie also jetzt nicht mehr gewonnen werden kann. Anders ausgedrückt, der Sauerstoff im Molekül liefert keine Energie. (Bezogen auf den Energiegehalt des Ausgangsstoffes Zucker für die Gärung haben die Hefepilze bereits einen Teil der chemischen Energie aufgenommen.)
Methan steht an letzter Stelle, weil dieser unter Normalbedingungen gasige Kraftstoff selbst bei starker Kompression (200 bar) bei weitem nicht die Dichte der flüssigen Kraftstoffe erreicht. 1 kg (Gewicht) Methan ersetzt dagegen etwa 1,4 l Dieselkraftstoff.
4.
 - a) Um $\frac{1}{4}$ des benötigten Kraftstoffes aus erneuerbarer Energie zu gewinnen braucht man riesige Ackerflächen. Für die angegebene Menge braucht man etwa 4 Millionen Hektar.
 - b) Die Verringerung des Kraftstoffverbrauchs ist durch die Entwicklung spritsparender Motoren und die Gewöhnung an sparsames Fahrverhalten zu erwarten.

Kopiervorlage 19: Versuche zur Gewinnung von Pflanzenöl

Versuch 1a: Gewinnung von Pflanzenöl

Beobachtungen: An den Löchern und in der Presse ist eine farblose, ölige Flüssigkeit sichtbar.

Ergebnisse: Das Sonnenblumenöl wurde aus den Samen gepresst. → Verfahren: Auspressen

Versuch 1b: Gewinnung von Pflanzenöl

Beobachtungen: Es bleibt wieder das farblose Sonnenblumenöl zurück.

Ergebnisse: Das Sonnenblumenöl wurde mit Hilfe des Lösungsmittel Benzin aus den zermahlenden

Samen herausgelöst. Den Vorgang nennt man Extrahieren. Das Lösungsmittel wird erwärmt, weil sich Öl in heißem Benzin schneller löst als in kaltem.

Kopiervorlage 20: Versuche zur Gewinnung von Bioethanol

Versuch 2a: Gewinnung von Bioethanol

Beobachtungen: Es kommt zu einer Reaktion mit heftiger Gasentwicklung, die Flüssigkeit riecht nach Trinkalkohol. Kalkwasser wird durch das Gas trüb.

Ergebnisse: Es entstehen Alkohol und Kohlenstoffdioxid.

Die Alkoholkonzentration durch Gärung übersteigt nie 18 %, weil bei dieser Konzentration die Hefepilze absterben.

Versuch 2b: Gewinnung von Bioethanol

Beobachtungen: Es entsteht ein farbloses Destillat → Alkohol.

Der Alkohol lässt sich leicht entzünden.

Erklärung: Der bei 78 °C siedende Alkohol wird von dem höher siedenden Wasser getrennt. Die besondere Mischung von Wasser und Alkohol erlaubt allerdings keine 100%ige Trennung.