



Nachwachsende Rohstoffe

Max Kolb, SS 15 (OC); Matthias Bornitzky, WS 14/15 (AC); Philipp Ziegenfuß, Christina Seitz, SS 08
Sebastian Arand, SS 14; Veronika Ullrich, WS 22/23; Patrick Lorenz, WS 22/23

Gliederung

1	Beispiele chemischer Bausteine.....	3
1.1	Methanol (C1).....	3
1.2	Glycerin (C3)	3
1.3	Bernsteinsäure	4
1.4	Cellulose.....	4
2	Ethen und Ethanol – Struktur, Herstellung, Verwendung	5
3	Kraftstoffe	6
3.1	Bio-Ethanol.....	6
3.2	Bio-Gas	7
3.3	Vor- und Nachteile.....	8
4	Holz als nachwachsender Rohstoff zur Kraftstoff-Produktion.....	8
5	Nachwachsende Rohstoffe auf Fett-Basis.....	10
5.1	Verarbeitung und Verwendung von Raps.....	10
5.2	Aufbau des Rapsöls	10
5.3	Vom Rapsöl zum Biodiesel.....	11
6	Tenside und Klebstoffe.....	12
6.1	Die Verseifungsreaktion	13
6.2	Tenside.....	13
6.3	Klebstoffe und Styling-Produkte	13
7	Mikrobielle und chemische Synthese von biologisch abbaubaren Produkten (Polyester)	13
7.1	Biologische Abbaubarkeit	13
7.2	Polyester	14
7.3	Synthese von Poly(3HB)	14
7.4	Wiederverwertung der Poly(3HB) durch Bakterien	15
7.5	Großtechnische Verfahren	15
7.6	Eigenschaften und Anwendung von PHFs	16

Einstieg 1: Würde man eine Umfrage machen, ob fossile oder nachwachsende Rohstoffe besser sind, so entscheidet sich die Mehrzahl sicher für nachwachsende Rohstoffe. Die große Effektivität und das breite Einsatz-Spektrum von diesen sind bemerkenswert, zudem sind sie umweltschonender als fossile Rohstoffe.

Begründen lässt sich dies durch einige kleine organische Moleküle, welche in großer Anzahl auf der Welt vorkommen. Chemische Bausteine wie Methanol oder Glycerin geben nachwachsenden Rohstoffen genau die Eigenschaften, die für den Menschen sehr nützlich sind. Zwei Bausteine stechen jedoch durch besonders viele Verwendungsmöglichkeiten hervor: Ethen und Ethanol.

Einstieg 2: Die Liste der dem Menschen bekannten Pflanzen-Arten ist lang, die durch ihn genutzten auch. Betrachtet man allerdings jene Arten, die die großflächig angebaut werden, ändert sich dies. Von landwirtschaftlichem Nutzen dagegen scheinen nur einige wenige wie z. B. Weizen, Soja oder Kartoffeln zu sein. Es kommt also folglich zum Anbau von Mono-Kulturen mit entsprechenden Konsequenzen. Darin unterscheiden sich auch Nachwachsende Rohstoffen nicht, jedoch können sie trotzdem helfen das Welt-Klima zu schützen und zu verbessern. Wie, soll nachfolgend am Beispiel von Kraftstoffen, Tensiden und Klebstoffen kurz erläutert werden.

Nachwachsende Rohstoffe sind Stoffe, die aus lebender Materie stammen und von Menschen zielgerichtet für Zwecke außerhalb des Nahrungs- und Futterbereiches verwendet werden.

Sie werden also stofflich oder energetisch genutzt. Die Gesamt-Anbaufläche für Nachwachsende Rohstoffe in Deutschland beträgt ca. 17 Mio. Hektar (ha) und teilt sich folgendermaßen auf:

Pflanze (genutzter Bestandteil)	Fläche in ha	Fläche in %
Gesamt-Anbaufläche (BRD)	17.000.000	100,00
Raps	1.100.000	6,47
Mais, ... (Energie)	295.000	1,74
Kartoffeln (Stärke)	128.000	0,75
Zucker-Rübe	18.000	0,01
Heil-Pflanzen	10.000	0,01
Sonnenblumen	5.000	<0,01
Lein (Öl)	3.000	<0,01
Hanf (Fasern)	2.000	<0,01
gesamt		ca. 10

Einstieg 3: Viele Ölförder-Stätten befinden sich in kriegsgefährdeten Gebieten, wie dem Irak. Der Kampf um fossile Brennstoffe macht deutlich, dass diese zu den wichtigsten strategischen Gütern überhaupt zählen und zurecht als „Schmiermittel der Wirtschaft“ bezeichnet werden. Für Europa bedeutet das eine Abhängigkeit von Staaten wie Russland oder den USA, da diese für den Erdöl-Export verantwortlich sind. Daraus resultiert unter anderem eine Einschränkung in der außenpolitischen Handlungsfähigkeit. Einen möglichen Weg zur Unabhängigkeit soll hier die Bio-Technologie bieten.

Einstieg 4: Ich hatte eine Lehrerin, die meinte, dass es immer nach „Pommesbude“ riecht, wenn sie mit ihrem Auto vorbeifährt. Sie würde immer gefiltertes Fett von „Pommesbuden“ holen und damit ihr Auto tanken. Ob das funktioniert und ob jedes Fett für jedes Auto getankt werden kann, soll der Beitrag klären.

Einstieg 5: Bei der Frage, wie man Erd-Öl bzw. fossile Brennstoffe durch Biokraft-Stoffe ersetzen kann, kommt es zum Konflikt zwischen Klima-Schutz und Flächen-Konkurrenz zwischen Energiepflanzen-Anbau und Nahrungsmittel-Produktion. Steigende Erdöl-Preise, sinkende Funde und Förderung schufen Ende des 20. Jahrhunderts das Verlangen nach Rohstoff-Alternativen.

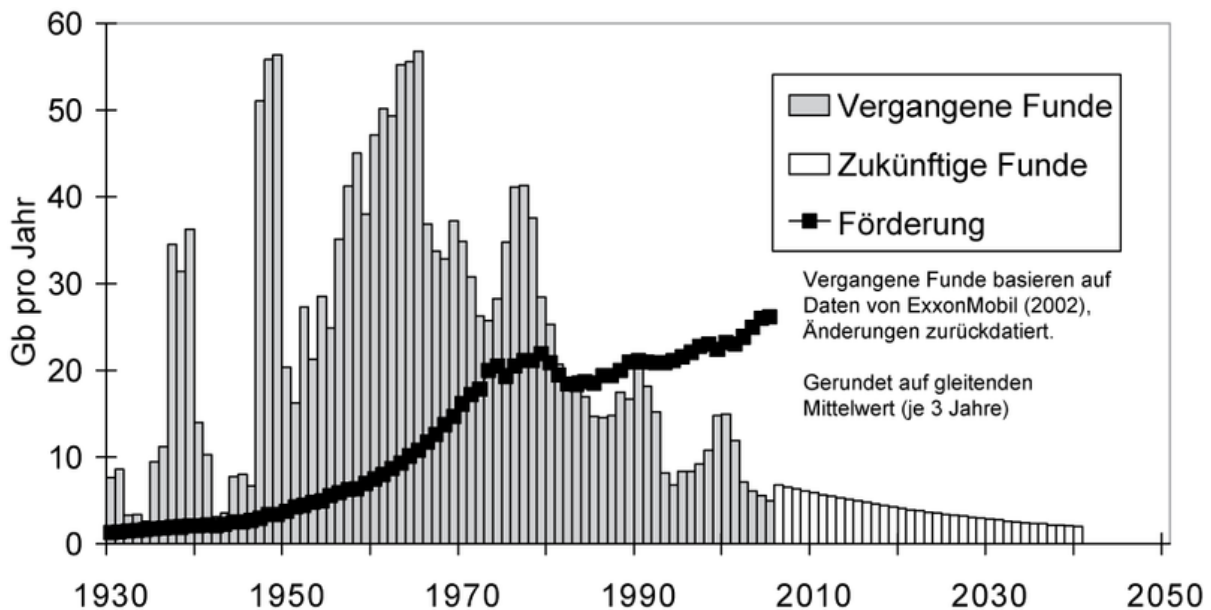


Abb. 1: Erdöl-Funde und Förderung [Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.]

Einstieg 6: Wenn man heutzutage die Zeitung öffnet, findet man sie fast überall: Berichte über Kunststoffe in der Umwelt. Betrachtet man den Plastikverbrauch pro Kopf in Europa lässt sich feststellen, dass Deutschland zum oberen Drittel gehört. Produkte wie der „Nachhälter“, eine biologisch abbaubare Kunststoffverpackung, versuchen diesem Müllproblem entgegenzuwirken. Im Beitrag wird u.a. beschrieben, woran die biologische Abbaubarkeit liegt.

1 Beispiele chemischer Bausteine

1.1 Methanol (C1)

Methanol ist ein C1 Baustein und der „kleinste“ Alkohol. Unter Normal-Bedingungen ist es eine stechend riechende, farblose Flüssigkeit. Methanol wird zum Beispiel durch Kohle-Vergasung hergestellt und dient heutzutage als Desinfektionsmittel, Plattform-Chemikalie (Ameisensäure, Formaldehyd etc.), Biodiesel oder Brennstoff.

1.2 Glycerin (C3)

Glycerin ist ein C3 Baustein und der einfachste dreiwertige Alkohol. Es kommt in der Natur in großer Anzahl vor. So dient es Pflanzen beispielsweise als Frost-Schutz. Für den Menschen ist es dahingehend interessant, da es als Lebensmittel-Zusatz, Frostschutz-Mittel, Feuchtigkeitsspender in der Kosmetik, Tabak-Anfeuchter und als Sprengstoff dient.

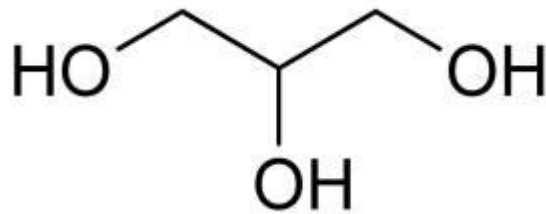


Abb. 2: Struktur-Formel für Glycerin

1.3 Bernsteinsäure

Bernsteinsäure ist eine farblose, kristalline Dicarbonsäure. Sie kommt in Pflanzen (Citrat-Zyklus) aber auch in Tieren (Harnstoff-Zyklus) häufig vor. Die Herstellung erfolgt durch katalytische Hydrierung von Malein- oder Fumarsäure. Sie dient als Lebensmittel-Zusatz, als Plattform-Chemikalie (Polyester), Geschmacksverstärker und zur Parfüm-Herstellung.

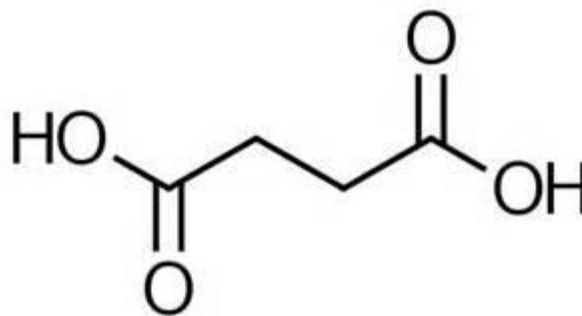


Abb. 3: Struktur-Formel für Bernsteinsäure

1.4 Cellulose

Cellulose ist der Haupt-Bestandteil von pflanzlichen Zell-Wänden und damit auch das häufigste vorkommende Polysaccharid. Sie besteht aus β -1,4-glycosidisch verknüpften β -D-Glucose Molekülen und ist unverzweigt aufgebaut. Die Cellulose-Fasern haben in höheren Pflanzen statisch-stabilisierende Funktion.

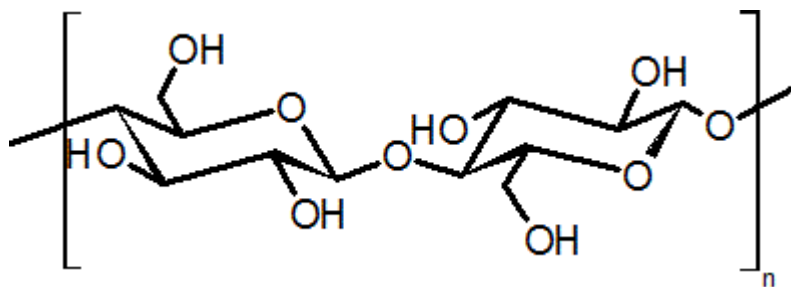


Abb. 4: Struktur-Formel für Cellulose

2 Ethen und Ethanol – Struktur, Herstellung, Verwendung

Ethanol und besonders Ethen sind beide C₂-Verbindungen, die sich in eine erstaunliche Fülle von verschiedenen Substanzen umwandeln lassen

	Ethen	Ethanol
Zustand	<ul style="list-style-type: none"> • gasförmig 	<ul style="list-style-type: none"> • flüssig
Herstellung	<ul style="list-style-type: none"> • thermisches Cracken • säurekatalysierte Dehydratisierung von Ethanol 	<ul style="list-style-type: none"> • alkoholische Gärung von Zucker, Stärke und Maltose • chemische Synthese aus Wasser und Ethen
Verwendung	<ul style="list-style-type: none"> • Polyvinylchlorid (PVC) • Polyethylen (PE) • „Kunststoff“ allgemein • Hormon zur Blüh-Indikation und Fruchtreife • Brenngas • Ausgangsstoff zahlreicher organischer Verbindungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Lösemittel • Desinfektionsmittel • Brennstoff • Treibstoff • Genussmittel • Lebensmittel-Zusatz

Tab. 1: Ethen und Ethanol im Überblick

Experiment:

1. Verbrennung von Ethanol. Ziel: Aufzeigen des Ethanols als guten Brennstoff
2. Oliven-Öl wird jeweils zu Ethanol und Wasser gegeben. Ziel: Aufzeigen des Ethanols als gutes Lösemittel

Material:

- Abdampfschale
- Glimm-Span
- Feuerzeug
- 2 Reagenzgläser
- 2 Stopfen

Chemikalien:

- **Ethanol** (Spiritus)
CAS-Nr.: 64-17-5
- **Oliven-Öl**
- **Wasser**



Gefahr

H225, H319
P210, P240, P305+P351+P338,
P403+P233

Durchführung:

1. Das Ethanol wird durch den Glimm-Span entzündet
2. Oliven-Öl wird jeweils in ein Reagenzglas zu Ethanol und Wasser gegeben

Beobachtung:

1. Ethanol verbrennt mit heller, auffälliger Flamme
2. Während sich das Oliven-Öl in Ethanol gut löst, bilden sich in Wasser zwei Phasen

Interpretation:

1. Anhand der langen Verbrennungsdauer und der enormen Flamme kann man von der guten Eignung des Ethanols als Brennstoff ausgehen
2. Dadurch lässt sich zeigen, dass Ethanol ein sehr gutes Lösemittel ist

3 Kraftstoffe

„Die langfristig massiv steigenden Energie-Preise für Benzin, Diesel, Gas, Heizöl und Elektrizität sind die Zeichen der beginnenden weltweiten Energie-Krise.“ Belege dafür sind u. a. „The Limits To Growth“ (Club of Rome) oder die statistischen Reichweiten von Erdöl (41 a), Erdgas (67 a), Kohle (192 a) und Uran (50 a ohne Brut-Reaktoren) [13].

Solche existentiellen und finanziellen Bedrohungen, wie eine zu erwartende Energie-Krise, motivieren den Menschen erfahrungsgemäß in besonderer Weise zur Handlung. So gibt es in diesem Bereich ständig neue Innovationen, wie z. B. Ethanol aus Zellulose oder Algen.

Die Hauptproduktionsländer sind dabei:

Position	Land	Energie-Pflanze	Ertrag in Liter
1	USA	Mais (<i>Zea mays</i>)	18,4 Mrd.
2	Brasilien	Zucker-Rohr (<i>Saccharum officinarum</i>)	15,0 Mrd.
...	Deutschland	Raps (<i>Brassica napus</i>)	1,8 Mrd.

3.1 Bio-Ethanol

Die Gewinnung von Ethanol aus Zucker-Rohr findet vorrangig in Brasilien Anwendung. Die Produktionskosten liegen hier bei etwa 0,17 € pro Liter, was unter anderem durch staatliche Subventionen Förderung und billige Arbeitskräfte ermöglicht wird. So verdient ein Arbeiter, der etwa zehn Tonnen Zucker-Rohr pro Tag erntet, etwa 180 € pro Woche. Reines Ethanol verfügt über 113 Oktan (Benzin: 91) und einen Energie-Gehalt im Vergleich zu Benzin von ca. 67%.

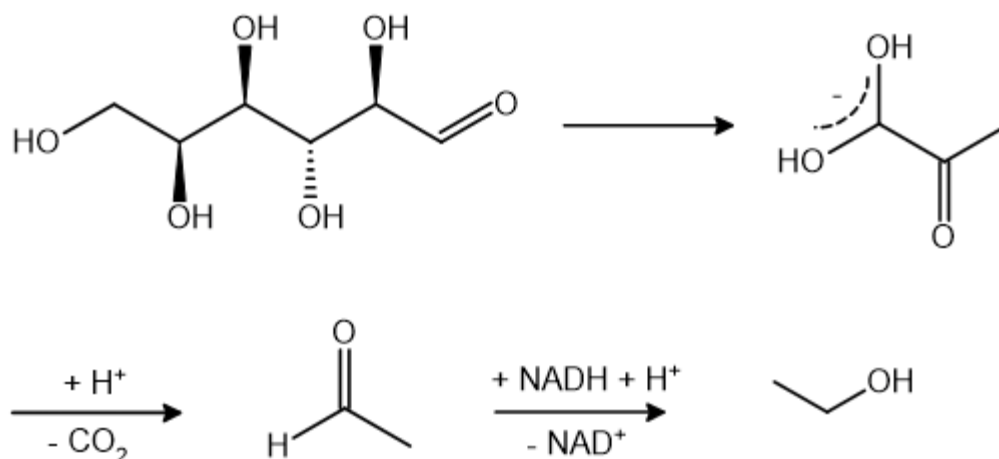


Abb. 5: Vergärung im Überblick [24]

3.2 Bio-Gas

Bio-Gas kann aus Klär-Schlamm, Gülle, Essensresten oder nicht verbrauchten Pflanzenteilen bestehen. Die Zusammensetzung des Gases ähnelt sehr dem Faulgas. Es besteht zum größten Teil aus Methan. Weitere Bestandteile sind Kohlenstoffdioxid, Wasser, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Der gesamte Prozess wird mit Hilfe von Mikro-Organismen geleitet und gliedert sich in 4 Schritte:

1. **Hydrolyse:** Mittels hydrolytischer Reaktionen findet die Aufspaltung von Bio-Polymeren statt. Sie werden in ihre Grund-Bausteine zerlegt.
2. **Fermentation:** Die einzelnen Grund-Bausteine können mit Hilfe von Bakterien-, Pilz- und Zell-Kulturen oder durch den Zusatz künstlicher Enzyme zu CO_2 , H_2 , Fettsäuren und Carbonsäuren umgesetzt werden.
3. **Acetogenese:** Die gebildeten Carbonsäuren werden durch acetogene Mikro-Organismen zur Essigsäure umgesetzt.
4. **Methanogenese:** Es gibt zwei Möglichkeiten Methan zu gewinnen. Die Produkte der Acetogenese können entweder durch Methan-Bildner (methanbildende Lebewesen) oder durch Oxidation von Wasserstoff.

Anschließend muss noch eine Reinigung des Produkts erfolgen. 3,56 Liter Bio-Gas entsprechen ca. 1,4 Liter Benzin.

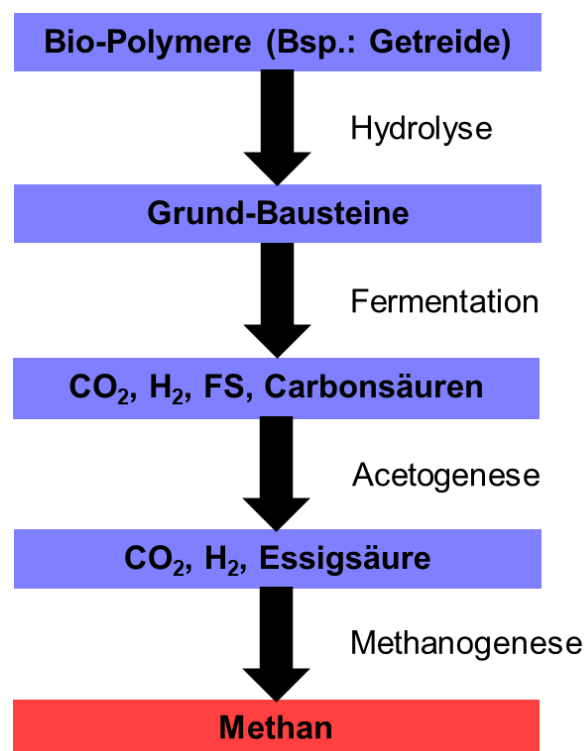


Abb. 6: Mechanismus der Biogas-Herstellung.

3.3 Vor- und Nachteile

Vorteile	Nachteile
Teils geringere CO ₂ -Emission	Konkurrenz zur Nahrungsmittel-Industrie
Nachwachsend	geringer Mehr-Verbrauch
regionale Wert-Schöpfung	Bio-Diesel chemisch leicht aggressiv
weniger Abhängigkeit von politischen Krisen	Brand-Rodung im Regenwald

4 Holz als nachwachsender Rohstoff zur Kraftstoff-Produktion

Als kostengünstiger Rohstoff erscheint Holz zunächst sehr geeignet. Verholzte Pflanzenteile bestehen jedoch aus Lignocellulose. Diese ist komplex zusammengesetzt und damit nur schwer enzymatisch abbaubar.

Die Lignocellulose besteht aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Die Cellulose-Stränge liegen in einer Matrix aus Hemicellulose und Lignin.

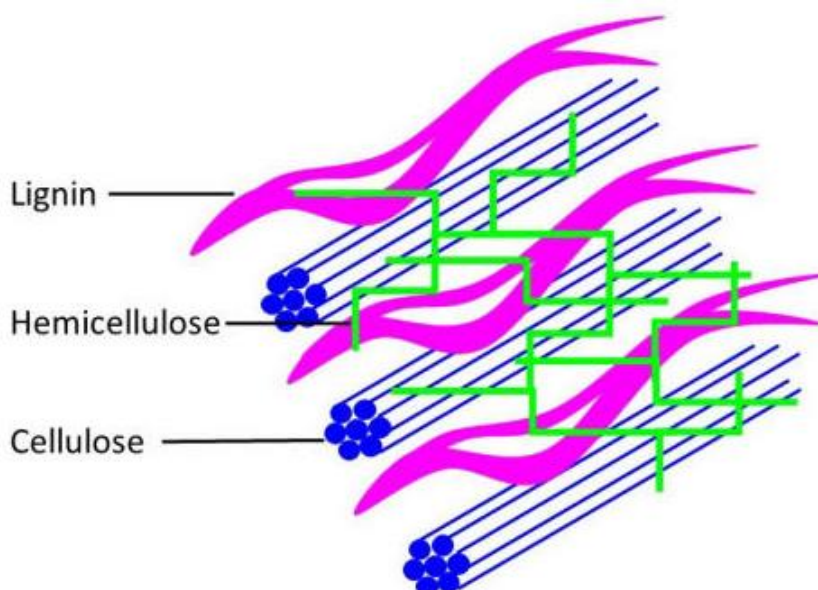


Abb. 7: schematischer Aufbau der Lignocellulose

Das Problem bei dieser dicht gepackten Form der Cellulose ist, dass die in der Biotechnologie verwendeten Enzyme, die β -1,4-glycosidischen Bindungen der Cellulose nicht erreichen und spalten können. Einen möglichen Löseweg bietet hier die anorganische Chemie. Mit Methoden der Vorbehandlung, wie alkalischer Quellung kann die innere und äußere Oberfläche des Holzes erhöht werden, sodass die Enzyme die einzelnen Komponenten umwandeln können.






Experiment 2: alkalische Quellen von Sägemehl. Nachweis mittels Fehling-Probe.

Ziel: Aufzeigen der geöffneten Struktur durch Nachweis von Cellulose

Material:

- Brenner, Feuerzeug
- 3 Reagenzgläser
- Reagenzglas-Gestell
- 3 Stopfen für Reagenzgläser
- Saugflasche
- Büchner-Trichter
- Wasserstrahl-Pumpe
- Filter-Papier
- Magnetrührer, heizbar
- Magnetrührstäbchen, -Entferner

Chemikalien:

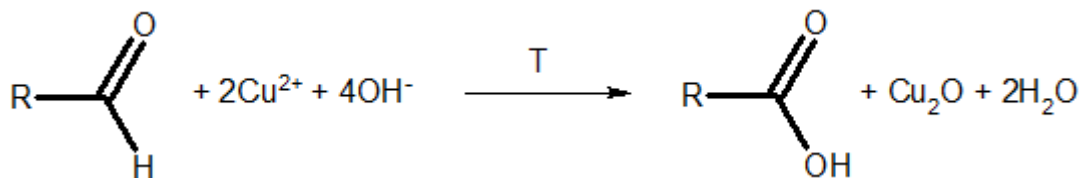
- **Schwefelsäure**
c= 1 mol/L
CAS-Nr.: 7664-93-9
 Gefahr
H290, H314
P280, P310, P305+P351+P338
- **Natronlauge**
c= 1 mol/L
CAS-Nr.: 1310-73-2
 Gefahr
H290, H314
P280, P303+P361+P353,
P305+P351+P338
- **Fehling I-Lösung**
  Gefahr
H318
P280, P305+P351+P338
- **Fehling II-Lösung**
 Gefahr
H314
P280, P303+P361+P353,
P305+P351+P338, P310
- **VE-Wasser**
- **Glucose** (Traubenzucker)
CAS-Nr.: 50-99-7

Vorbereitung: Sägemehl wird mit 20 mL Schwefelsäure auf 60°C erhitzt und mit 25 mL VE-Wasser zum kochen gebracht. Anschließend mit Hilfe einer Saugflasche abfiltriert. Danach wird durch die Zugabe von Natronlauge ein neutraler pH-Wert eingestellt.

Durchführung: 5 mL des Holz-Extrakts werden mit 10 mL Fehling I- und 10 mL Fehling II-Lösung versetzt und über dem Brenner bis zum Sieden erhitzt. Diese Durchführung wird für eine Glucose-Lösung und eine Sägemehl-Suspension wiederholt.

Beobachtung: Die Farbe des Holz-Extraktes und der Glucose-Lösung ändert sich ins rot-braune. Bei der Sägemehl-Suspension ist keine Farb-Änderung zu beobachten.

Interpretation: Die Aldehyd-Gruppe der Glucose reagiert mit den Cu^{2+} -Ionen der Fehling-Lösung. Es entsteht eine Säure und rot-braunes Kupfer(I)-oxid.



Bei der Sägemehl-Suspension liegen die Glucose-Stränge nicht frei vor und somit findet keine Reaktion der Aldehyd-Gruppe mit der Fehling-Lösung statt. Dies ist der Beweis dafür, dass die alkalische Quellung zur Herstellung von fermentierbaren Intermediaten aus Lignocellulose notwendig ist.

5 Nachwachsende Rohstoffe auf Fett-Basis

5.1 Verarbeitung und Verwendung von Raps

Raps ist ein nachwachsender Rohstoff. Als nachwachsende Rohstoffe werden im Allgemeinen land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte bezeichnet, die nicht als Nahrungsmittel verwendet werden.

Aus Raps kann unter anderem Öl gewonnen werden.

Experiment: Rapssamen mörsern

Ziel: Gewinnung von Öl aus Rapssamen

Material: Mörser, Pistill

Chemikalien: Rapssamen (z.B. aus Bio-Läden)

Durchführung: Rapssamen werden gemörsert, bis Ölschlieren zu erkennen sind.

Beobachtung: Es kommt sehr wenig Öl aus den Samen. Der Rest bleibt als Schrot zurück.

Interpretation: Ein hoher Kraftaufwand ist nötig für einen geringen Ertrag.

Großtechnisches Verfahren:

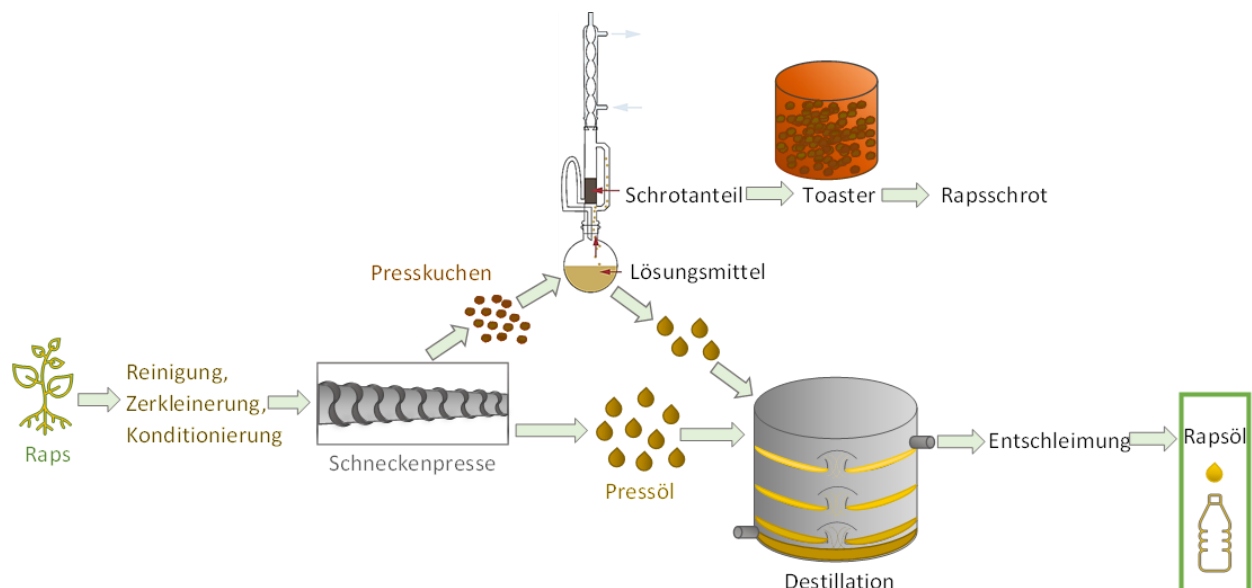


Abb. 8: Verarbeitung von Raps in der Industrie.

Alle Produkte, die durch die Verarbeitung der Rapspflanze gewonnen werden, werden für unterschiedliche Zwecke genutzt. Das Öl wird als Nahrungsmittel, Treibstoff, Tenside und Schmierstoffe verwendet. Das Rapsschrot ist ein Dünger oder Tierfutter. Die vollständige Nutzung macht die Rapsverarbeitung nachhaltig.

Nachhaltigkeit: "Dauerhafte Entwicklung ist Entwicklung, die die Bedürfnisse der Gegenwart befriedigt, ohne zu riskieren, dass künftige Generationen ihre Bedürfnisse nicht befriedigen können." (Brundtland-Bericht von 1987)

5.2 Aufbau des Rapsöls

Öle und Fette, wie das Rapsöl, sind Triglyceride. Das sind Ester des Glycerins mit verschiedenen, überwiegend langkettigen Carbonsäuren, den Fettsäuren.

Der sogenannte „alte Raps“ enthält die ernährungsphysiologisch bedenkliche Erucasäure und eignet sich nicht als Nahrungsmittel. Er ist ausschließlich als Rohstoff für die chemische Industrie nutzbar.

Beim „Doppel-Null-Raps“ (00-Raps) ist der Erucasäuregehalt hingegen besonders niedrig. Er hat einen hohen Gehalt an Ölsäure (50-65 %), Linolsäure (15-30 %) und Linolensäure (5-13 %).

In anderen Sorten ist ein geringer Anteil an Erucasäure enthalten.

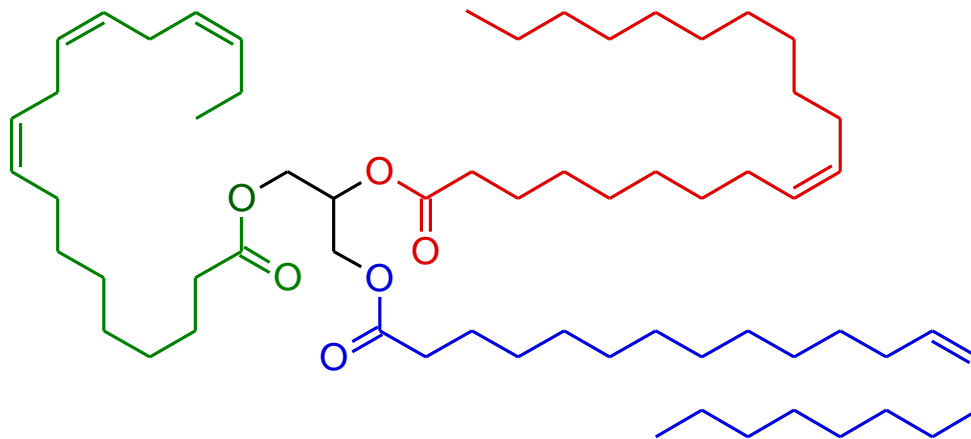


Abb. 9: Beispiel eines Fettmoleküls aus verestertem Glycerin mit α -Linolensäure, Gadoleinsäure und Erucasäure.

5.3 Vom Rapsöl zum Biodiesel

Der in Deutschland hergestellte Bio-Kraftstoff stammt fast vollständig aus den ölhaltigen Samen des Raps. Die Produktionskosten liegen bei 0,88 € und der Energie-Gehalt im Vergleich zu herkömmlichen Diesel bei 91%, was zu geringem Mehr-Verbrauch führt. Prinzipiell kann jedoch jedes Pflanzen-Öl oder Tier-Fett als Ausgangsstoff verwendet werden. Wirtschaftlich relevant sind neben Raps- noch Soja- und Palm-Öl. Vor allem letzteres steht in direkter Konkurrenz zur Agrar-Produktion und führt u. a. zu Brand-Rodungen im tropischen Regenwald.

Biodiesel besteht aus Pflanzenölmethylestern bzw. Fettsäuremethylestern, auch Fatty Acid Methyl Ester (FAME) genannt. Speziell der Rapsölmethylester wird mit RME abgekürzt. Biodiesel ist also nicht mit Pflanzenöl zu verwechseln, sondern wird daraus hergestellt.

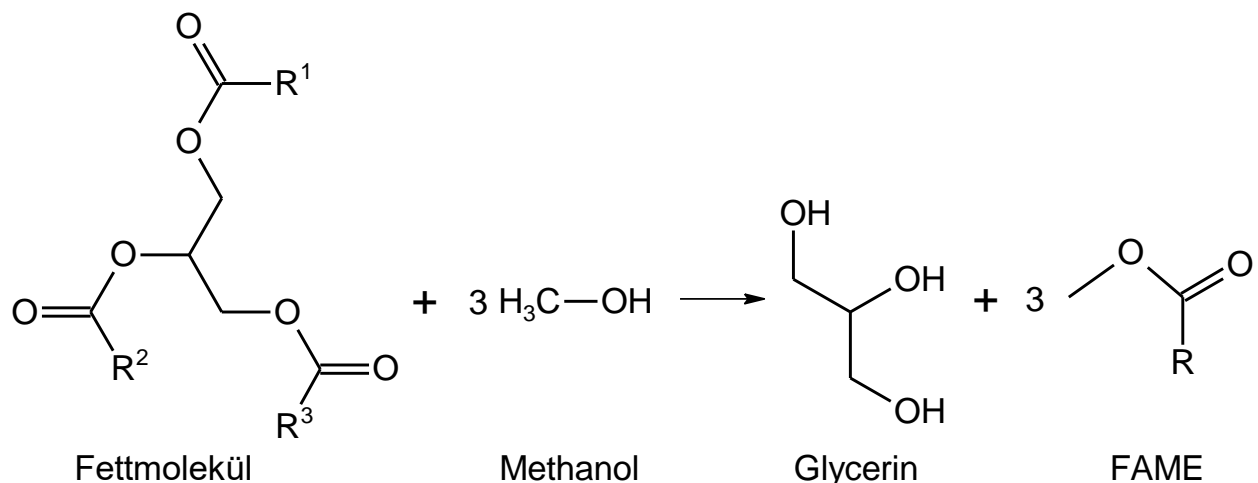


Abb. 10: Umesterung der Fettmoleküle.

Die Umesterung kann sowohl alkalisch als auch sauer katalysiert werden. Im Folgenden ist der Mechanismus für die basische Variante zu sehen. Zunächst wird der Alkohol deprotoniert. Dann greift das Methanolat-Anion das positiv polarisierte Carbonyl-Kohlenstoffatom des Esters an:

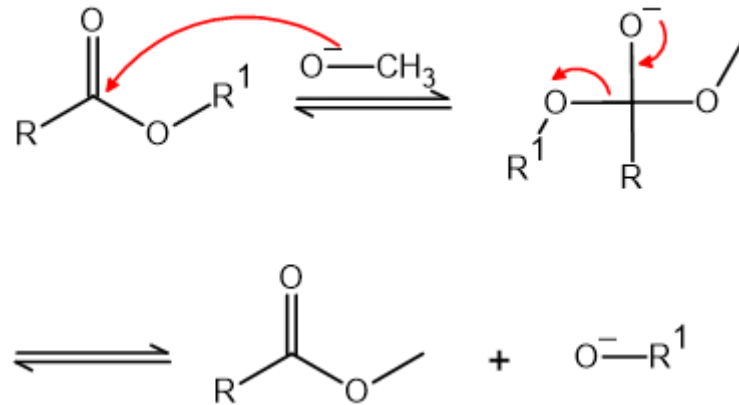


Abb. 11: Mechanismus der basisch katalysierten Umesterung [16].

Nach der eigentlichen Reaktion erfolgen weitere, eher technische Schritte zur Aufreinigung (u. a. Entfernen von Glycerin, Methanol und NaOH durch Waschung und Filter-Prozesse).

Die Viskosität, Brennbarkeit und das Kälte-Verhalten von Bio-Diesel sind denen von herkömmlichem Diesel-Kraftstoff nun sehr ähnlich, sodass die Verwendung im Auto-Motor prinzipiell ohne Umrüstung möglich ist. Jedoch sind Fettsäuremethylester chemisch leicht aggressiv und greifen Dichtungen und Schläuche aus bestimmten Kunststoffen an, sodass die Verwendung nicht für jedes Auto-Modell geeignet ist.

Ein Beispiel eines geeigneten Dieselmotors ist der Elsbett-Motor. Er ist sowohl auf die Nutzung mit reinem Pflanzenöl, als auch auf Biodiesel angepasst. Ein herkömmlicher Dieselmotor hat bei dauerhafter Nutzung von Biodiesel eine kürzere Lebensdauer und ist nicht auf die Nutzung von reinem Pflanzenöl angepasst.

Bio-Diesel ist seit 2013 nicht mehr als 100%-Mischung an deutschen Tankstellen im Verkauf, jedoch als 7%-Beimischung (Blends) im normalen Diesel-Kraftstoff enthalten - Tendenz steigend. Jedoch ist schon diese geringe Beimischung nicht allein aus deutschem Anbau erwirtschaftbar, sodass bereits aus anderen Ländern importiert werden muss.

6 Tenside und Klebstoffe

Tenside sind Substanzen, welche die Oberflächen-Spannung einer Flüssigkeit bzw. die Grenzflächen-Spannung herabsetzen. Dies geschieht im Falle eines Wasch-Vorgangs zwischen Wasser und z. B. einem Fett-Fleck, sodass dieser aus der Kleidung entfernt werden kann. Waschaktive Substanzen werden dabei auch als Detergenzien bezeichnet und bestehen aus einer lipophilen Kette und einem hydrophilen Köpfchen (Abb. 12). Im Falle der Kette kommen Reste (R) von C11 bis C15 in Frage, welche aus Fossilien oder Nachwachsenden Rohstoffen (v. a. Palm-Öl) gewonnen werden können.

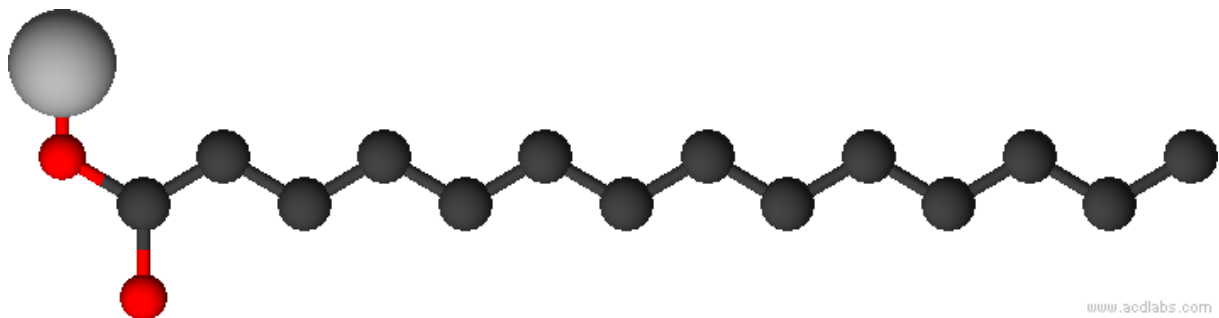
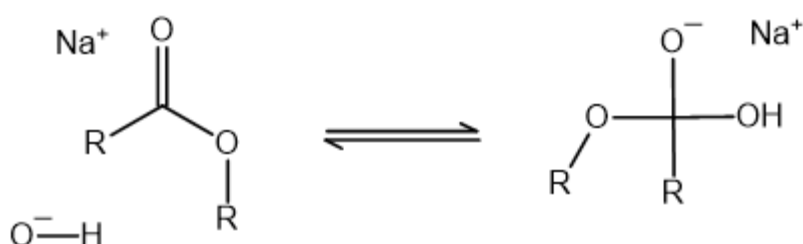


Abb. 12: Kalotten-Model eines Seifen-Moleküls (graue Kugel z. B. Na-Kation)

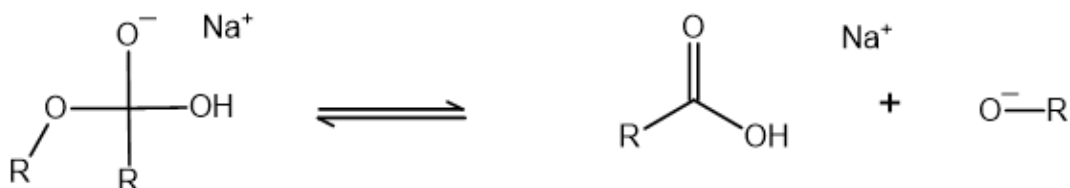
Die Gewinnung von Seife geschieht dabei durch Verseifung (Hydrolyse) von Fetten im Alkalischen wie in 1.2 dargestellt.

6.1 Die Verseifungsreaktion

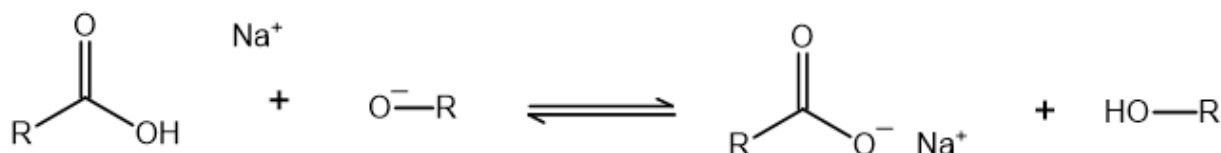
1. Nukleophiler Angriff des Hydroxid-Ions



2. Abspaltung des Alkoholat-Ions und Bildung der Carbonsäure



3. Protonen-Übergang vom Carbonsäure-Molekül auf das Alkoholat-Ion (irreversible)



6.2 Tenside

Bei vielen Wasch-Mitteln liegt das Haupt-Anliegen bei der Verringerung der Dosiermengen z. B. bei "Persil" auf ca. 2/3 der Ausgangsmengen. Verwendet werden hier zusätzlich noch nachhaltige Ausgangsstoffe wie z. B. Palmkern-Öl und Fette zu 35% i. Tr.. Dieser Trend setzt sich auch bei Haarpflege-Produkten fort. So sind beispielsweise die Ausgangsstoffe von "Schauma" bereits rein pflanzlich. Das Shampoo verdient sogar das „Bio“-Logo, da besonders boden-schonende Methoden angewandt werden und weder Pflanzen-Schutzmittel noch Wachstumsförderer eingesetzt werden.

6.3 Klebstoffe und Styling-Produkte

Auch in diesem Bereich finden nachwachsende Rohstoffe immer mehr Verwendung. So besteht der Klebestift eines namhaften deutschen Herstellers seit 2000 zu 90% aus regenerativen Ressourcen. Zurückgegriffen wird dabei hauptsächlich auf Stärke, Cellulose und Proteine. Bei Styling-Produkten wie z. B. „OSiS+“ werden mineralöl-basierte Verdicker-Systeme (Polyacrylate) auf stärke- und cellulose-basierte Rezepturen umgestellt. Der Anteil nachwachsender Rohstoffen beträgt hier 33%.

7 Mikrobielle und chemische Synthese von biologisch abbaubaren Produkten (Polyester)

7.1 Biologische Abbaubarkeit

Biologisch abbaubar ist ein Kunststoff, der durch Mikroorganismen

1. unter O₂-Zufuhr in CO₂, H₂O, mineralische Salze und Biomasse umgewandelt wird.
2. ohne O₂-Zufuhr in CO₂, CH₄, mineralische Salze und Biomasse umgewandelt wird.

Die Abbaubarkeit hängt von

1. den physikalischen Umweltbedingungen wie Temperatur und Feuchtigkeit ab.
2. dem Vorhandensein bestimmter Mikroorganismen ab.

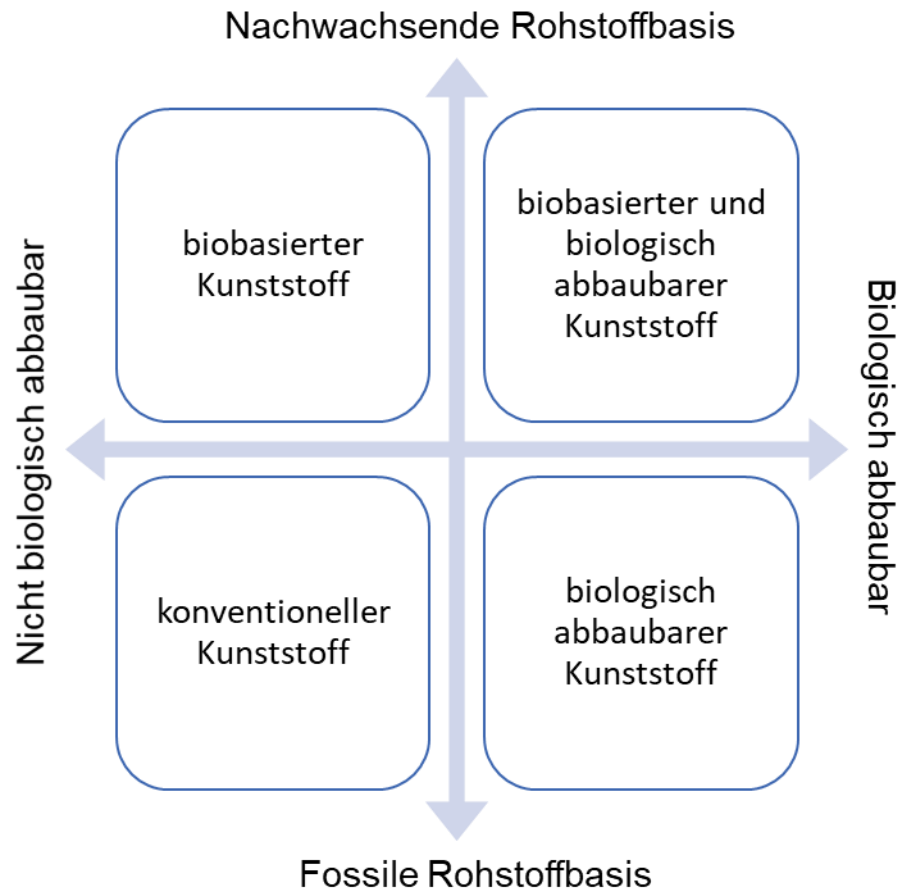


Abb. 13: Einordnung von Kunststoffen nach Rohstoffbasis und Abbaubarkeit

7.2 Polyester

Poly(-3-hydroxybuttersäure) (= Poly(3HB)) ist ein Homopolyester und gehört zur Gruppe der Polyester. Polyester sind Polymere mit Esterbindungen $[-\text{CO-O-R}]$ in ihrer Hauptkette. Neben den synthetischen Polymeren, wie z.B. das Polyethylterephthalat (PET), existieren auch Polyester wie das Poly(3HB) in der Natur.

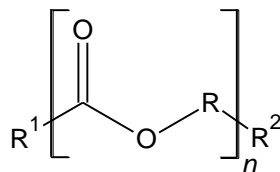


Abb. 14: Wiederholende Einheit eines Polyesters

7.3 Synthese von Poly(3HB)

Im Jahr 1926 identifizierte Lemoigne Poly(3HB) im *B. Megaterium*, das in der Zelle in Form von wasserunlöslichen Einschlüssen, den sogenannten PHF-Grana, gespeichert wird. Poly(3HB) wird synthetisiert, wenn:

1. eine verwertbare C-Quelle, z.B. Glucose, im Überschuss vorhanden ist
2. gleichzeitig ein anderer für das Wachstum essenzieller Nährstoff (N, S, P) nicht oder in nicht ausreichender Menge vorhanden ist.

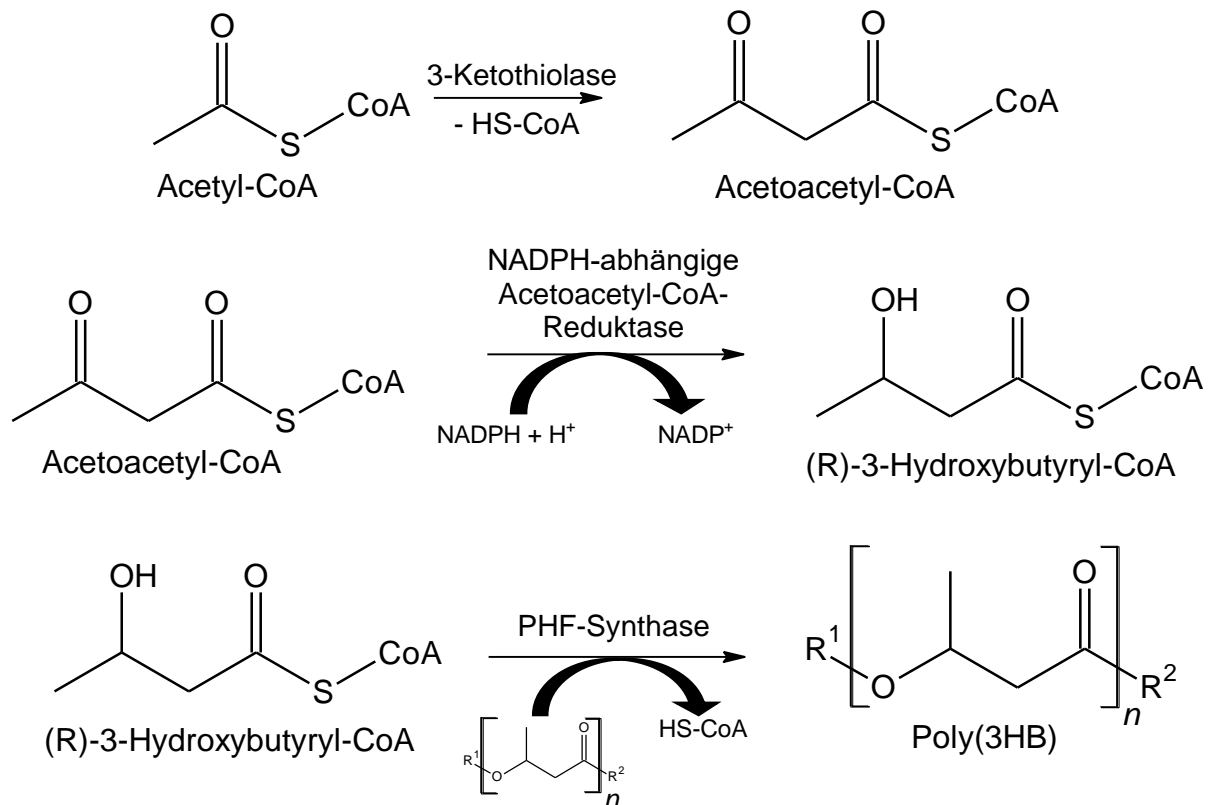


Abb. 15: Synthese von PHFs in *B. Megaterium*

7.4 Wiederverwertung der Poly(3HB) durch Bakterien

Durch die intrazelluläre PHF-Depolymerase wird der in PHF-Grana gespeicherte C wieder in den Stoffwechsel gebracht und zur Erzeugung von ATP genutzt.

Durch die extrazelluläre PHF-Depolymerase können außerhalb der Zelle vorliegende Polyester abgebaut und die Produkte in die Zellen aufgenommen werden.

7.5 Großtechnische Verfahren

Das großtechnische Verfahren kann von Mikroorganismen abhängig und unabhängig durchgeführt werden.

Von Mikroorganismen abhängig: Zellen werden in einem Mineralsalzmedium mit Glucose und Propionsäure gefüttert. Nach vier Tagen wird die Biomasse getrocknet und Zellbestandteile, wie Proteine, mit Hilfe verschiedener Enzyme beseitigt.

Unabhängig von Mikroorganismen durch chemische Synthese:

1. Der Aufwand ist sehr hoch und die Ausbeute meist niedrig.
2. Zur Synthese werden Lactone der entsprechenden Hydroxyfettsäuren verwendet.
3. Polymerisation in Gegenwart eines geeigneten Initiators erfolgt durch Ringöffnung.
4. Je nachdem, ob von racemischen oder enantiomerenreinen Lactonen ausgegangen wird und ob ein chiraler oder achiraler Initiator verwendet wird, führt dies zu isotaktischen (-RRRRR- oder -SSSSS-) oder ataktischen (-SSRSRRS-) PHFs.

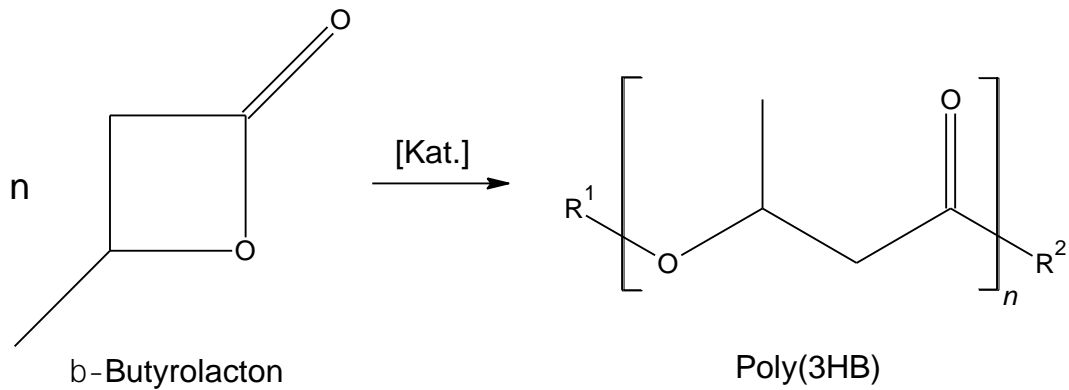


Abb. 16: Chemische Synthese von PHFs

7.6 Eigenschaften und Anwendung von PHFs

PHFs sind wasserunlöslich, thermoplastisch verformbar und biologisch abbaubar

Je nach Zusammensetzung haben sie einen anderen SMP und unterschiedliche physikalische Eigenschaften:

1. Poly(3HB): SMP bei 178°C, wenig biegsam und Bruchdehnung bei 3%
2. Poly(3HB-co-3HV) mit 3HB-Anteilen von 10 oder 20 Mol-%: SMP bei 150°C bzw. 138°C, Bruchdehnung 20% bzw. 100%.

Produkte aus PHFs sind z.B. Shampooflaschen, Trinkbecher, Golfabschlaghalter.

Zusammenfassung: Die Natur beherbergt eine Vielzahl von chemischen Bausteinen, die der Mensch erfolgreich einsetzt. Ethen und Ethanol heben sich durch ihre große Anzahl an Einsatz-Möglichkeiten besonders hervor.

Da die Gewinnung von Ethanol meist durch Gärung erfolgt, müssen Lebensmittel verwendet werden. Zwar werden bis jetzt nur ca. 0,1% der Grund-Nahrungsmittel verwendet, aber in Zukunft könnte diese Zahl deutlich ansteigen. Dadurch könnte es zur Konkurrenz mit der Lebensmittelproduktion kommen.



Abb. 17: Die Kartoffel: Grund-Nahrungsmittel oder Industrie-Material?

Die Anbau-Fläche in Deutschland beträgt rund 17 Mrd. Hektar. 10% davon werden mit nachwachsenden Rohstoffen bewirtschaftet. Raps nimmt etwa 6,47% der Gesamt-Anbaufläche ein. Durch den steigenden Kraftstoffverbrauch werden immer mehr Anbau-Flächen aus der Stilllegung genommen, was sich negativ auf die Arten-Vielfalt auswirkt.

Bei der Verwendung von Raps besteht zusätzlich das Problem, dass die Ausbeute beim großtechnischen Verfahren eher gering ausfällt.

Der Anbau von Öl-Pflanzen für Energie-Zwecke verlängert also das Zeit-Fenster, bis Erdöl zur Neige geht, jedoch ist eine grundlegende Substitution von Heizöl und Diesel durch Bio-Kraftstoffe nicht möglich.

Letztendlich ist auch die Bioethanol-Herstellung aus verholzten Pflanzen-Teilen noch nicht effizient genug, dass weltweit alle Fahrzeuge mit diesem Kraftstoff fahren. Grund dafür sind speziell modifizierte Enzym-Systeme, an denen noch geforscht werden muss.

Fest steht hingegen, dass es mittlerweile möglich ist, Tenside und Klebstoffe auch ohne Erdöl herzustellen, um den Bedarf auch in Zukunft decken zu können.

Auch biologisch abbaubare Kunststoffe können erdölfrei produziert werden. Allerdings bedeutet biologisch abbaubar nicht gleich biologisch basiert. Da der Aufwand bei der Synthese von biobasierten Kunststoffen sehr hoch und die Ausbeute meist niedrig ist, muss weiterhin auf Mineralöl zurückgegriffen werden. Außerdem gestaltet sich der Abbau von biobasiertem Plastik als schwierig. So können beim Abbau von biobasiertem Plastik unter anaeroben Bedingungen unerwünschte Produkte, wie Methan, als Treibhausgas entstehen.

Abschluss 1-3 fehlen

Abschluss 4: *Es ist möglich, Öle zu tanken, solange man einen geeigneten Diesel-Motor wie z.B. den Elsbett-Motor hat und am besten Rapsöl verwendet.*

Abschluss 5 fehlt

Abschluss 6: *Auch wenn biologisch abbaubarer Kunststoff auf den ersten Blick sehr gut klingt, müssen dennoch die Nachteile beim biologischen Abbau beachtet werden. Zudem gibt es noch kein chemisches Syntheseverfahren, das eine Produktion in größeren Mengen ermöglicht.*

Quellen:

1. Bader, J. (2009) Nachwachsende Rohstoffe. Frankfurt am Main: Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie e.V.
2. Sell, D., Puls, J., Ulber, R. (2007) Weiße Biotechnologie - Energielösungen für die Zukunft? aus CiuZ 41, S. 108 - 116. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA
3. <http://www.chemie.de/lexikon/Ethanol.html>, [21.02.23]
4. <http://www.chemie.de/lexikon/Ethen.html>, [21.02.23]
5. http://www.chemieunterricht.de/dc2/nachwroh/nrt_01.htm, [21.02.23]
6. <http://www.welt.de/debatte/kommentare/article129053295/Die-Macht-des-Oels-wird-vor-allem-Putin-nutzen.html>, [21.02.23]
7. http://www.dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/wbt04.pdf, [21.02.23]
8. <http://www.zeit.de/2014/33/erneuerbare-energien-biokraftstoff/seite-2>, [21.02.23]
9. <http://www.educ.ethz.ch/unt/um/che/bc/holzverzuck/holzverzuck.pdf>, 29.02.16 (Quelle verschollen, 19.11.2020)
10. National Geographic, 10/07, S. 96ff
11. Friedrich Fischer/ Achim Lack, Biokraftstoffe, 1. Auflage, Vogel Buchverlag 2007
12. PdN-Ch. 6/45. Jg. 1996
13. bund-rvso.de/energievorrtaete-energiesreserven [21.02.23]
14. wikipedia.org/wiki/Rapsmethylester [21.02.23]
15. messerschmid-energiesysteme.de/nachwachsende-brennstoffe (26.11.2015) (Quelle verschollen; 18.06.2020)
16. de.wikipedia.org/wiki/Umesterung [21.02.23]
17. de.wikipedia.org/wiki/Biodiesel [21.02.23]
18. de.wikipedia.org/wiki/Fettsäuremethylester [21.02.23]

19. marlene-walter.de/chemie/klasse12/rapsoel/v3_biodiesel (26.11.2015) (Quelle verschollen; 18.06.2020)
20. chemistryland.com/Biodiesel/SmallScale/SmallScaleProductionBiodiesel [21.02.23]
21. de.wikipedia.org/wiki/Biogas [21.02.23]
22. de.wikipedia.org/wiki/Biokraftstoff [21.02.23]
23. bio-kraftstoffe.info (26.11.2015) (Quelle verschollen; 18.06.2020)
24. de.wikipedia.org/wiki/Bioethanol [21.02.23]
25. de.wikipedia.org/wiki/Cellulose-Ethanol [21.02.23]
26. de.wikipedia.org/wiki/BtL-Kraftstoff [21.02.23]
27. tfz.bayern.de/biokraftstoffe [21.02.23]
28. ufop.de [21.02.23]
29. carmen-ev.de [21.02.23]
30. de.wikipedia.org/wiki/Fermentation [21.02.23]
31. de.wikipedia.org/wiki/Hydrolyse [21.02.23]
32. de.wikipedia.org/wiki/Acetogenese [21.02.23]
33. de.wikipedia.org/wiki/Methanbildung [21.02.23]
34. umweltlexikon.de/bioenergie [21.02.23]
35. <http://www.umweltbundesamt.de> [21.02.23]
36. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Olfunde.png?uselang=de>; Urheber Florian.Arnd; Lizenz: „[Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 nicht portiert](#)“; [21.02.23]
37. Fonds der chemischen Industrie, Informationsserie Nachwachsende Rohstoffe, Frankfurt a. Main 2009.
38. <https://www.bpb.de/apuz/188663/was-ist-nachhaltigkeit-dimensionen-und-chancen> [21.02.23]
39. <https://www.olionatura.de/basiswissen/pflanzen-verarbeiten/die-soxhlet-extraktion> [21.02.23]
40. https://www.ufop.de/files/3215/1031/4731/WEB_RZ_UFOP_1467_Nachhaltiger_Rapsanbau_101117.pdf [21.02.23]
41. <https://biokraftstoffe.fnr.de/kraftstoffe/biodiesel/> [21.02.23]
42. <http://www.elsbett-museum.de/pflanzenoel/pflanzenoel.html> [21.02.23]
43. <https://www.chemie.de/lexikon/Fettsäuremethylester.html> [21.02.23]
44. A. Steinbüchel, ChiuZ, 1995, 29, 33-41
45. <https://www.iwd.de/artikel/das-plastik-problem-368426/> [21.02.23]
46. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/421/publikationen/18-07-25_abschlussbericht_bak_final_pb2.pdf [21.02.23]
47. <https://www.chemie.de/lexikon/Polyester.html> [21.02.23]
48. https://www.stmuv.bayern.de/themen/biotechnologie/baybiotech/index.htm/fileadmin/baybiotech/mitgliederbereich/Zwischenbilanz_22.03.2017/TP6_Praesentation_170404.pdf [21.02.23]