

Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt  
Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie

Entwicklung von oxidationsstabilen Schmierstoff-Grundölen auf  
Basis von Monoalkylestern aus Altspeise- und Tierfetten

**Dipl.-Ing. Univ. Oliver Falk**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan  
für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur  
Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor-Ingenieurs**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff  
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat., Dr. agr. habil. Dr. h.c.  
Müfit Bahadir, Technische Universität Braunschweig  
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich

Die Dissertation wurde am 19.02.2004 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für  
Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 04.06.2004 angenommen.



**Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2001 bis 2004 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie an der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München. Sie ist aus dem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekt „Kühlschmierstoffe aus Altspisefetten und technischen Tierischen Fetten“ hervorgegangen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff, für die Überlassung des Themas, seine Betreuung und die mir übertragene Verantwortung bei der Bearbeitung des Projekts bedanken. Mein Dank gilt auch den Herren Univ.-Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Müfit Bahadir und Univ.-Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich für die Übernahme der Koreferate und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Braunschweiger Projektpartnern Dr.-Ing. Ralf Bock, Dipl.-Geoökol. Tina Dettmer und Dr. Hubertus Wichmann für die konstruktive und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Herzlicher Dank gilt auch all meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Auch meinen Diplomanden, Semestranten und HiWis möchte ich an dieser Stelle für ihre tatkräftige Mitarbeit danken.

Meiner Frau Nina danke ich für ihre grenzenlose Geduld und ihre moralische Unterstützung.

Nina, Peter, Winnie und Regina: vielen Dank fürs Korrekturlesen!

“Last but not least“ geht mein Dank an meine Eltern, die mir durch materielle und ideelle Unterstützung mein Studium erst ermöglicht haben.

You can fool some people sometimes,  
but you can't fool all the people all the time.

Bob Marley

## Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>Abkürzungen, Einheiten, Formelzeichen .....</b>	<b>VIII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>XI</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XV</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Problemstellung und Zielsetzung.....</b>	<b>2</b>
<b>3 Grundlagen.....</b>	<b>5</b>
3.1 Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe.....	5
3.2 Lipidchemie natürlich basierter Schmierstoffe.....	9
3.3 Besonderheiten der Rohstoffe Altspeise- und Tierfette.....	14
3.3.1 Fettverderb .....	15
3.3.1.1 Hydrolytischer Fettverderb.....	15
3.3.1.2 Oxidativer Fettverderb .....	17
3.3.1.3 Polymerisationsreaktionen von Fettsäuren.....	23
3.3.1.4 Oxidationsstabilität von Fetten und Fettsäureestern.....	27
3.3.2 Altspeisefette .....	30
3.3.2.1 Altspeisefettmengen und -entsorgung .....	30
3.3.2.2 Reinigung von Altspeisefetten .....	31
3.3.3 Technische Tierfette .....	32
3.3.3.1 Tierfettmengen und –entsorgung.....	32
3.3.3.2 Probleme im Zusammenhang mit BSE.....	33
3.4 Theorie der Um- und Veresterung .....	35
3.4.1 Chemische Reaktionen bei der Umesterung .....	35
3.4.2 Chemische Reaktionen bei der Veresterung .....	38
3.4.3 Katalysatoren für die Um- und Veresterung.....	40
3.4.4 Alkohole für Monoester basierte Schmierstoffe.....	41
3.4.5 Technische Verfahren der Um- und Veresterung.....	43
3.5 Fraktionierungsverfahren in der Fettchemie.....	45
3.5.1 Destillative Trennmethoden .....	46
3.5.2 Fraktionierung durch Kristallisation (Winterisierung).....	48
3.6 Hydrierung von Fettsäuren und deren Estern .....	53
<b>4 Material und Methoden .....</b>	<b>58</b>
4.1 Rohstoff Altspeise- und Tierfette.....	58

4.2	Versuchsaufbauten.....	59
4.2.1	Versuchsaufbauten für die Um- und Veresterungsversuche .....	59
4.2.2	Versuchsaufbauten für die Destillationsversuche.....	64
4.2.3	Versuchsaufbauten für die Winterisierungsversuche .....	66
4.2.4	Versuchsaufbau für die Hydrierversuche .....	67
4.3	Analytik der Rohstoffe und Produkte .....	69
4.3.1	Sulfatasche.....	70
4.3.2	Gesamtverschmutzung .....	70
4.3.3	Kinematische Viskosität .....	70
4.3.4	Peroxidzahl.....	71
4.3.5	Säurezahl / freie Fettsäuren .....	71
4.3.6	Wassergehalt .....	72
4.3.7	Pour Point.....	72
4.3.8	Flammpunkt.....	73
4.3.9	Kaliumgehalte.....	74
4.3.10	Jodzahl .....	74
4.3.11	Fettsäurezusammensetzung .....	74
4.3.12	Umesterungsgrade .....	76
4.3.13	Oxidationsstabilität .....	77
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>78</b>
5.1	Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse.....	78
5.2	Rohstoffanalytik der Altspeise- und Tierfettproben.....	80
5.2.1	Sulfatasche und Gesamtverschmutzung der Rohfettproben .....	80
5.2.2	Kinematische Viskositäten der Rohfettproben.....	82
5.2.3	Peroxidzahlen der Rohfettproben.....	83
5.2.4	Säurezahlen und freie Fettsäuren der Rohfettproben .....	85
5.2.5	Wassergehalte der Rohfettproben.....	87
5.2.6	Jodzahlen der Rohfettproben .....	88
5.2.7	Fettsäurezusammensetzung der Rohfettproben .....	90
5.3	Versuche zur Umesterung der Fette mit Methanol .....	92
5.3.1	Versuche zur Umesterung von Altspeisefetten mit Methanol .....	92
5.3.2	Versuche zur Umesterung von Tierfetten mit Methanol .....	96
5.3.3	Analytische Beurteilung der hergestellten Methylester .....	102
5.4	Veränderung der Fettsäuremuster durch Destillation .....	103
5.4.1	Versuche zur fraktionierten Destillation von Tierfett-Methylestern.....	104

5.4.2	Versuche zur fraktionierten Destillation von Altfett-Methylestern .....	113
5.5	Veränderung der Fettsäuremuster durch Winterisierung .....	118
5.5.1	Versuche zur fraktionierten Kristallisation von Tierfett-Methylestern..	119
5.5.2	Versuche zur fraktionierten Kristallisation von Altfett-Methylestern....	122
5.6	Veränderung der Fettsäuremuster durch Hydrierung.....	125
5.6.1	Versuche zur Hydrierung von Tierfett-Methylestern.....	126
5.6.2	Versuche zur Hydrierung von Altspeisefett-Methylestern .....	129
5.6.3	Versuche zur Hydrierung von Tierfett-2-Ethyl-1-Hexyl-Estern .....	132
5.7	Vergleich der Verfahren zur Änderung der Fettsäuremuster.....	136
5.8	Versuche zur Umesterung der Methylester mit Alkoholen bis C 8 .....	138
5.8.1	Umesterung von Tierfett-Methylestern mit 2-Ethyl-1-Hexanol .....	139
5.8.2	Umesterung von Tierfett-Methylestern mit 1- und 2-Butanol.....	142
5.8.3	Umesterung von Tierfett-Methylestern mit 1- und 2-Propanol .....	146
5.8.4	Umesterung von Tierfett-Methylestern mit Ethanol.....	149
5.8.5	Analytik der hergestellten Fettsäure-Alkylester .....	150
5.8.6	Beurteilung der Ester hinsichtlich ihrer Eignung als Kühlschmierstoff	156
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>159</b>
<b>7</b>	<b>Summary.....</b>	<b>162</b>
<b>8</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>A</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>M</b>
9.1	Zahlenwerte der Reproduzierbarkeitsversuche.....	M
9.2	Zahlenwerte der Rohfettanalysen .....	N
9.3	Zahlenwerte der Analysen zu den Destillierversuchen.....	P
9.4	Zahlenwerte der Analysen zu den Winterisierungsversuchen.....	R
9.5	Zahlenwerte der Analysen zu den Hydrierversuchen.....	S
9.6	Zahlenwerte der Analysen zu den Umesterungsversuchen .....	U
9.7	Normen für natürlich basierte Kraftstoffe.....	V

**Abkürzungen, Einheiten, Formelzeichen**

1-PE	1-Propylester
2-PE	2-Propylester
1-BE	1-Butylester
2-BE	2-Butylester
2-EH	2-Ethyl-1-Hexanol
AME	Altspeisefett-Methylester
atm	atmosphärisch
$a_w$	Wasseraktivität
BHT	Butylhydroxitoluol
BSE	Bovine spongiforme Enzephalopathie (Rinderwahnsinn)
CEC	Commission of European Community
CFPP	Cold Filter Plugging Point (Grenzwert der Filtrierbarkeit)
CJK	Creutzfeldt-Jakob-Krankheit
CP	Cloud Point
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
Da	Dalton
DA	Destillierter Altspeisefett-Methylester
DD	Doppelt destillierter Tierfett-Methylester
DDA	Doppelt destillierter Altspeisefett-Methylester
DGF	Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften e.V.
$D_i$	Innendurchmesser
DIN	Deutsches Institut für Normung
DT	Destillierter Tierfett-Methylester
EE	Ethylester
EG	Europäische Gemeinschaft
EHE	Ethylhexylester
el.	elektrisch
EN	Euro-Norm
Fa.	Firma
FAAE	Fatty Acid Alkyl Ester (Fettsäure-Alkylester)
FAME	Fatty Acid Methyl Ester (Fettsäure-Methylester)
FFA	Free Fatty Acid (Freie Fettsäure)
FI	Flow Indication
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
GC	Gaschromatograph



GV	Gesamtverschmutzung
HDPE	High Density Polyethylene (Polyethylen hoher Dichte)
ISO	International Organization for Standardization
JZ	Jodzahl
$k_{1,2,3}$	Konstante <sub>1,2,3</sub>
Kat.	Katalysator
kin.	kinematische
KSS	Kühlschmierstoff
Kühl.	Kühlung
LTV	Landtechnischer Verein in Bayern e.V.
M	Motor
Mass.-%	Massenprozent
ME	Methylester
nvCJK	neue Variante Creutzfeld-Jakob-Krankheit
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
Ox.-Sta.	Oxidationsstabilität
p	Druck
PCI	Pressure Control Indication
PE	Polyethylen
PI	Pressure Indication
POZ	Peroxidzahl
POZ	Peroxidzahl
ppm	parts per million
PRI	Pressure Registration Indication
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon <sup>®</sup> )
R&I	Rohrleitung & Instrumentisierung
SA	Sulfatasche
SC	Speed Control
SCI	Speed Control Indication
SP	Schmelzpunkt
SZ	Säurezahl
T	Temperatur
TBA	Tierkörperbeseitigungsanlage
TC	Temperature Control
TCI	Temperature Control Indication
TFAE	Tierfett-Alkylester
TFEHE	Tierfett-2-Ethyl-1-Hexyl-Ester

TFME	Tierfettmethylester
TI	Temperature Indication
TKBA-VO	Tierkörperbeseitigungsanlagen-Verordnung
TKBG	Tierkörperbeseitigungsgesetz
TRI	Temperature Registration Indication
TSE	Transmissible spongiforme Enzephalopathie
UE	Umesterung
VbF	Verordnung über brennbare Flüssigkeiten
WGK	Wasser-Gefährdungs-Klasse
WI	Weight Indication
Wint.	Winterisierung

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 3.1: Struktureller Aufbau von Fetten [7,100] .....	10
Abbildung 3.2: Lipase katalysierte positionsspezifische Esterspaltung [1] .....	16
Abbildung 3.3: Bildung eines Monohydroperoxides durch enzymatische Oxidation von Linolsäure [1].....	18
Abbildung 3.4: Teilreaktionen bei der Autoxidation von Fetten [7].....	19
Abbildung 3.5: Bildung von Hydroperoxiden durch angeregten Sauerstoff [7] .....	21
Abbildung 3.6: Cycloaddition bei der Polymerisation von ungesättigten Fettsäuren [7].....	23
Abbildung 3.7: Polymerbildung über – O – bzw. – O – O – Brücken [7] .....	24
Abbildung 3.8: Viskositätsänderung durch Polymerisation beim Erhitzen von Fett [99].....	25
Abbildung 3.9: Fettverderb in Abhängigkeit von Zeit und Sauerstoffaufnahme [30] .....	26
Abbildung 3.10: Verfahren zur Altspeisefettreinigung [52].....	31
Abbildung 3.11: Verfahrensablauf in einer Tierkörperbeseitigungsanlage [63] .....	33
Abbildung 3.12: Reaktionsschritte bei der Umesterung von Triglyceriden [45,98].....	36
Abbildung 3.13: Mechanismus der sauer katalysierten Umesterung [100].....	36
Abbildung 3.14: Mechanismus der basisch katalysierten Umesterung [100].....	37
Abbildung 3.15: Mechanismus der sauer katalysierten Veresterung [40].....	39
Abbildung 3.16: Kristallstruktur von Stearinsäuremethylester und Ölsäure [42] .....	49
Abbildung 3.17: Schmelztemperaturen von Fettsäuremethylestern unterschiedlicher Kettenlänge [7,42] .....	50
Abbildung 4.1: R&I – Schema der Technikumsanlage zur Methylester- Herstellung .....	61
Abbildung 4.2: R&I – Schema der Technikumsanlage zur Umesterung von FAME .....	63
Abbildung 4.3: Aufbau der Labordestillieranlage .....	65
Abbildung 4.4: R&I – Schema der Technikumsanlage zur Destillation von FAME ....	66
Abbildung 4.5: R&I – Schema des Laborautoklaven zur Härtung von FAME .....	68
Abbildung 4.6: Oxidationskurve bei der Rancimat-Methode.....	77
Abbildung 5.1: Sulfataschen und Gesamtverschmutzungen der Tierfettproben.....	80
Abbildung 5.2: Sulfataschen und Gesamtverschmutzungen der Altspeisefettproben .....	80

Abbildung 5.3: Kinematische Viskositäten der Tierfettproben.....	82
Abbildung 5.4: Kinematische Viskositäten der Altspeisefettproben .....	82
Abbildung 5.5: Peroxidzahlen der Tierfettproben.....	83
Abbildung 5.6: Peroxidzahlen der Altspeisefettproben .....	84
Abbildung 5.7: Säurezahlen und FFA der Tierfettproben.....	85
Abbildung 5.8: Säurezahlen und FFA der Altspeisefettproben .....	85
Abbildung 5.9: Wassergehalte der Tierfettproben.....	87
Abbildung 5.10: Wassergehalte der Altspeisefettproben .....	87
Abbildung 5.11: Jodzahlen der Tierfettproben .....	88
Abbildung 5.12: Jodzahlen der Altspeisefettproben.....	89
Abbildung 5.13: Fettsäurezusammensetzung der Tierfettproben .....	90
Abbildung 5.14: Fettsäurezusammensetzung der Altspeisefettproben .....	90
Abbildung 5.15: Flussdiagramm der Altspeisefett-Methylester-Herstellung.....	95
Abbildung 5.16: Flussdiagramm der Tierfett-Methylester-Herstellung .....	98
Abbildung 5.17: TFME vor und nach Destillation, AME ohne Destillation .....	100
Abbildung 5.18: Fettsäurezusammensetzung und Oxidationsstabilitäten von TFME-Proben bei der Labordestillation (DT: destillierter TFME).....	104
Abbildung 5.19: Jodzahlen und Pour Points von TFME-Proben bei der Labordestillation (DT: destillierter TFME) .....	105
Abbildung 5.20: Säurezahlen und Viskositäten von TFME-Proben bei der Labordestillation (DT: Destillierter TFME).....	107
Abbildung 5.21: Temperatur- und Druckverläufe bei der Technikumsdestillation von Tierfett-Methylester .....	108
Abbildung 5.22: Fettsäurezusammensetzung und Oxidationsstabilitäten von TFME-Proben nach doppelter Destillation (DD: Doppelt destillierter TFME) ...	110
Abbildung 5.23: Jodzahlen und Pour Points von TFME-Proben nach doppelter Destillation (DD: Doppelt destillierter TFME) .....	111
Abbildung 5.24: Säurezahlen und kinematische Viskositäten von TFME-Proben nach doppelter Destillation (DD: Doppelt destillierter TFME).....	112
Abbildung 5.25: Fettsäurezusammensetzung und Oxidationsstabilitäten von AME-Proben bei der Labordestillation (DA: destillierter AME).....	113
Abbildung 5.26: Fettsäurezusammensetzung und Oxidationsstabilitäten von AME-Proben nach doppelter Destillation (DDA: doppelt destillierter AME) .....	115
Abbildung 5.27: Jodzahlen und Pour Points von AME-Proben nach einfacher Destillation (DA: destillierter AME).....	116

Abbildung 5.28: Säurezahlen und kinematischen Viskositäten von AME-Proben nach einfacher Destillation (DA: destillierter AME).....	117
Abbildung 5.29: Fettsäurezusammensetzung und Oxidationsstabilitäten der winterisierten TFME-Proben.....	119
Abbildung 5.30: Jodzahlen und Pour Points der winterisierten TFME-Proben .....	120
Abbildung 5.31: Säurezahlen und kin. Viskositäten der winterisierten TFME-Proben .....	121
Abbildung 5.32: Fettsäurezusammensetzung und Oxidationsstabilitäten der winterisierten AME-Proben.....	122
Abbildung 5.33: Jodzahlen und Pour Points der winterisierten AME-Proben .....	123
Abbildung 5.34: Säurezahlen und kin. Viskositäten der winterisierten AME-Proben .....	124
Abbildung 5.35: Fettsäurezusammensetzung und Oxidationsstabilitäten der hydrierten TFME-Proben.....	126
Abbildung 5.36: Jodzahlen und Pour Points der hydrierten TFME-Proben .....	127
Abbildung 5.37: Säurezahlen und kinematischen Viskositäten der hydrierten TFME-Proben.....	128
Abbildung 5.38: Fettsäurezusammensetzung und Oxidationsstabilitäten der hydrierten AME-Proben.....	129
Abbildung 5.39: Jodzahlen und Pour Points der hydrierten AME-Proben .....	130
Abbildung 5.40: Säurezahlen und kinematische Viskositäten der hydrierten AME-Proben.....	131
Abbildung 5.41: Fettsäurezusammensetzung und Oxidationsstabilitäten der hydrierten TFEHE-Proben.....	133
Abbildung 5.36: Jodzahlen und Pour Points der hydrierten TFEHE-Proben .....	134
Abbildung 5.43: Säurezahlen und kinematische Viskositäten der hydrierten TFEHE-Proben.....	135
Abbildung 5.44: Umesterungsgrad bei der Ethylhexylester-Herstellung in Abhängigkeit der Temperatur.....	139
Abbildung 5.45: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-Ethylhexylester aus TFME.....	141
Abbildung 5.46: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-1-Butylester aus TFME .....	143
Abbildung 5.47: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-2-Butylester aus TFME .....	144

Abbildung 5.48: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-1-Propylester aus TFME.....	146
Abbildung 5.49: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-2-Propylester aus TFME.....	148
Abbildung 5.50: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-Ethylester aus TFME.....	149
Abbildung 5.51: Kinematische Viskosität der hergestellten Fettsäure-Alkylester....	151
Abbildung 5.52: Pour Point der hergestellten Fettsäure-Alkylester.....	152
Abbildung 5.53: Flammpunkt der hergestellten Fettsäure-Alkylester.....	152
Abbildung 5.54: Säurezahl der hergestellten Fettsäure-Alkylester.....	154
Abbildung 5.55: Oxidationsstabilität der hergestellten Fettsäure-Alkylester.....	155

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Preisspannen von Schmierstoffen [18] .....	6
Tabelle 3.2: Rechtliche Rahmenbedingungen beim Schmierstoffeinsatz [10,18] .....	7
Tabelle 3.3: Definition der Kühlschmierstoffe nach DIN 51385 [71] .....	8
Tabelle 3.4: Einteilung und Zusammensetzung der wichtigsten Lipide [38] .....	9
Tabelle 3.5: Eigenschaften von Fettsäuren und deren Methylestern [7,12,42,65].....	11
Tabelle 3.6: Fettsäurezusammensetzung von Tierfetten in Mass.-% [29*,49**] .....	12
Tabelle 3.7: Fettsäurezusammensetzung wichtiger Pflanzenöle in Mass.-% [29] .....	13
Tabelle 3.8: Reaktionen und Reaktionsprodukte beim Erhitzen von Fetten [7] .....	14
Tabelle 3.9: Dissoziationsenergien und relative Oxidationsgeschwindigkeiten von Fettsäuren und deren Methylestern [7,37*,38] .....	20
Tabelle 3.10: Testverfahren für die Oxidationsstabilität von Schmierstoffen und Biodiesel.....	27
Tabelle 3.11: Katalysatoren für Um- und Veresterungsprozesse von Fettsäureestern [12,43] .....	40
Tabelle 3.12: Physikalische Daten von Estern unterschiedlicher Alkohole [43,65**,25*,24***].....	41
Tabelle 3.13: Physikalische Daten unterschiedlicher Alkohole [39].....	42
Tabelle 3.14: Überblick über gebräuchliche Um-/Veresterungsverfahren für Fette und Öle .....	44
Tabelle 3.15: Siedetemperaturen von Fettsäuremethylestern [25,42,65] .....	46
Tabelle 3.16: Auswirkungen der Selektivität auf die Härtung von Fetten [12] .....	55
Tabelle 4.1: Herkunft der Altspeisefettproben .....	58
Tabelle 4.2: Technische Daten der Technikumsanlage zur Methylester- Herstellung .....	62
Tabelle 4.3: Für die Umesterungsversuche verwendete Chemikalien.....	64
Tabelle 4.4: Technische Daten des Hochdruck-Laborautoklaven zur Härtung von FAME .....	69
Tabelle 4.5: Fettsäure-Methylester-Standard für die GC-Analytik .....	75
Tabelle 5.1: Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse .....	78
Tabelle 5.2: Umesterungsgrade und Ausbeuten bei den Versuchen zur Herstellung von Altfett-Methylester .....	93
Tabelle 5.3: Prüfergebnisse von eigenhergestellten Tierfett- und Altfettmethylestern und industriellem Tierfettmethylester .....	102

Tabelle 5.4: Drücke und Temperaturen bei der Labordestillation von Tierfett- Methylester .....	106
Tabelle 5.5: Ranking für den Vergleich der Verfahren zur Änderung der Fettsäuremuster .....	136
Tabelle 5.6: Ranking zur Feststellung der Eignung als Kühlschmierstoff .....	156
Tabelle 9.1: Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse von TFME .....	M
Tabelle 9.2: Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse von Altspeisefett .....	M
Tabelle 9.3: Reproduzierbarkeit der Fettsäurezusammensetzung von TFME .....	M
Tabelle 9.4: Reproduzierbarkeit der Fettsäurezusammensetzung von Altspeisefett .....	N
Tabelle 9.5: Zahlenwerte der Tierfettanalysen .....	N
Tabelle 9.6: Zahlenwerte der Altspeisefettanalysen .....	O
Tabelle 9.7: Zahlenwerte der Fettsäurezusammensetzung der Tierfette .....	O
Tabelle 9.8: Zahlenwerte der Fettsäurezusammensetzung der Altspeisefette .....	O
Tabelle 9.9: Zahlenwerte zum Destilliersversuch mit TFME (Labor) .....	P
Tabelle 9.10: Zahlenwerte zum Destilliersversuch mit TFME (Technikum/Labor) .....	P
Tabelle 9.11: Zahlenwerte zum Destilliersversuch mit AME .....	Q
Tabelle 9.12: Zahlenwerte zum Versuch doppelte Destillation von AME .....	Q
Tabelle 9.13: Zahlenwerte zum Winterisiersversuch mit TFME .....	R
Tabelle 9.14: Zahlenwerte zum Winterisiersversuch mit AME .....	R
Tabelle 9.15: Zahlenwerte zum Versuch Hydrierung von TFME .....	S
Tabelle 9.16: Zahlenwerte zum Versuch Hydrierung von AME .....	S
Tabelle 9.17: Zahlenwerte zum Versuch Hydrierung von TF-2-Ethyl-1-Hexyl- Ester .....	T
Tabelle 9.18: Zahlenwerte der Umesterungsgrade bei der Ethylhexylesterherstellung in Abhängigkeit der Temperatur .....	U
Tabelle 9.19: Analysenergebnisse der hergestellten Alkylester .....	U
Tabelle 9.20: DIN EN 14214 [82] .....	V
Tabelle 9.21: „Weihenstephaner Standard“ für Rapsöl [95] .....	W



## 1 Einleitung

Die kommerzielle Versorgung der modernen Gesellschaft mit Energie und Konsumgütern basiert überwiegend auf der Nutzung fossiler Rohstoffe. Neben der Endlichkeit dieser Ressourcen verbunden mit ständig steigendem Weltenergieverbrauch macht auch das gestiegene Umweltbewusstsein der Verbraucher die Suche nach alternativen Rohstoffquellen unabdingbar.

Bei Erdöl, dem derzeit wichtigsten fossilen Rohstoff, gehen die Experten davon aus, dass der "mid depletion point" – das weltweite Fördermaximum – bereits in 15 bis 25 Jahren erreicht sein wird. Ab diesem Zeitpunkt werden die geförderten Mengen voraussichtlich exponentiell abnehmen, bis die derzeit bekannten Reserven an konventionellem Erdöl in ca. 50 Jahren erschöpft sein werden. Bei zusätzlicher Betrachtung der unkonventionellen Erdölvorkommen – Schweröle, Ölsand und Ölschiefer – liegt die derzeitige statistische Reichweite bei ca. 80 Jahren. Darüber hinaus sind die Reserven geopolitisch ungünstig verteilt. Über 70 % der Vorkommen befinden sich in Ländern mit politisch oder sogar militärisch ausgetragenen Konflikten [17]. Darüber hinaus wirken viele der in Mineralölprodukten enthaltenen Kohlenwasserstoffe toxisch und stellen bei Unfällen oder Leckagen Probleme für das Ökosystem dar [18].

Vor dem Hintergrund dieser Entwicklung erscheinen ein nachhaltiges Wirtschaften mit den vorhandenen Ressourcen und eine Erschließung umweltfreundlicher Rohstoffe und Technologien unumgänglich. Dabei rückt die Nutzung nachwachsender Rohstoffe immer mehr in den Vordergrund, wobei besonders im Bereich natürlich vorkommender Fette und Öle in den letzten Jahren viel Entwicklungsarbeit geleistet wurde. So ist z.B. Rapsöl basierter Biodiesel - mit einem Marktvolumen von über 1 Mt/a in Deutschland - inzwischen ein weitgehend akzeptierter Ersatz für mineralischen Dieselkraftstoff. Auch bei der Entwicklung von biologisch schnell abbaubaren Schmierstoffen rücken natürliche Fette und Öle immer mehr in den Focus. Gerade in umweltsensiblen Bereichen wie z.B. in Land- und Forstwirtschaft oder in wasserbaulichen Anlagen werden verstärkt Rapsöl basierte Schmierstoffe eingesetzt. Aber auch in der metallverarbeitenden Industrie wird versucht, die aus arbeitsphysiologischen sowie ökologischen Gründen bedenklichen mineralölbasierten Kühlschmierstoffe durch Produkte auf Basis von natürlich vorkommenden Ölen und Fetten zu ersetzen [18].

## 2 Problemstellung und Zielsetzung

In Deutschland werden pro Jahr ca. 1,1 Mt mineralölbasierte Schmierstoffe verbraucht. 50 % davon gelangen systembedingt oder durch Unfälle und Leckagen in die Umwelt. Gerade die Gruppe der Verlustschmierstoffe, wie z.B. Kühlschmierstoffe, Sägekettenöle oder Drahtseilschmierstoffe, gehen gebrauchsbbedingt fast vollständig verloren. Dies stellt ein großes Problem dar, da die in Mineralölprodukten enthaltenen Kohlenwasserstoffe toxisch auf Säugetiere, Fische und Bakterien wirken [18].

In Deutschland sind in der metallverarbeitenden Industrie etwa eine Million Werkzeugmaschinen im Einsatz. Sie benötigen aufgrund des hohen Energieumsatzes in der Kontaktzone zwischen Werkzeug und Werkstück große Mengen an Kühlschmierstoffen (KSS). Jährlich werden in Deutschland ca. 45000 m<sup>3</sup> nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe verbraucht. Hierbei handelt es sich vor allem um mineralölbasierte Produkte, die aufgrund der Entsorgungssituation, der schlechten Umweltverträglichkeit und des negativen arbeitsphysiologischen Beeinflussungspotentials (z.B. durch Kontakt mit Ölnebeln bzw. Öldämpfen) als bedenklich eingestuft werden. Beim Einsatz verbleiben Restmengen dieser bedenklichen Kühlschmierstoffe z.B. im Schleifschlamm und als Anhaftung am Werkstück und an den Spänen. Ein Teil geht über Verdampfung in die Atmosphäre [6,9,18].

Eine Möglichkeit, die Umweltverträglichkeit beim spanenden Prozess zu verbessern und die Gesundheitsgefährdung zu reduzieren, ist die Substitution der mineralölbasierten Produkte durch Kühlschmierstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Derartige Kühlschmierstoffe wurden bereits im Rahmen eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsvorhabens entwickelt und getestet [9]. Es handelte sich hierbei um einen Monoalkylester auf Basis von hochraffiniertes Palmitinsäure. Trotz des Nachweises der verbesserten Umweltverträglichkeit werden diese Kühlschmierstoffe zur Zeit wegen ihres vergleichsweise hohen Preises noch nicht in dem Umfang eingesetzt, wie dies wünschenswert wäre.

Lösungsansatz:

Der hohe Preis für Schmierstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe ist einerseits in dem hohen Syntheseaufwand begründet, andererseits in den Rohstoffpreisen. Esterbasierte Schmierstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe werden üblicherweise durch Veresterung von Fettsäuren mit den entsprechenden Alkoholen hergestellt. Zu diesem Zweck muss erst Fett unter hohen Temperaturen und hohem Druck in Fettsäuren und Glycerin gespalten werden. Anschließend werden die Fettsäuren unter hohem Energieeinsatz verestert [43,53,125].

Der Preis für das Endprodukt Kühlschmierstoff kann drastisch gesenkt werden, wenn entsprechende Rohstoffe kostengünstig zur Verfügung gestellt werden. Ein Beispiel für derartige Rohstoffe sind Fette, die bei der Tierkörperverwertung oder der Altspeisefettsammlung gewonnen werden.

Auch beim Beschreiten neuer Wege bei der chemischen Synthese liegt ein großes Einsparpotential. Bei der Suche nach anderen Synthesewegen zur Esterherstellung rückt die Biodieselindustrie ins Blickfeld, wo große Mengen von Fettsäuremethylester durch das Verfahren der basisch katalysierten Umesterung sehr kostengünstig hergestellt werden [121]. Solche Methylester eignen sich hervorragend als Rohstoff für die Esterherstellung mit "höheren Alkoholen". Durch nochmalige Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol kann in nur wenigen Syntheseschritten ein Alkylester basiertes Schmierstoffgrundöl hergestellt werden [107,111]. Bei Verwendung von Rapsöl, wie es bei der Biodieselherstellung üblicherweise eingesetzt wird, ergeben sich aufgrund des hohen Anteils an (mehrfach) ungesättigten Fettsäuren beim Einsatz als Schmierstoff Probleme mit der Alterungsstabilität [6]. Dieses Problem kann umgangen werden, wenn Öle und Fette mit geringerem Anteil an ungesättigten Fettsäuren verwendet werden bzw. wenn der gesättigte Anteil durch Verfahren der Fraktionierung oder Härtung erhöht wird.

Altspeise- und Tierfette scheinen sich wegen ihres niedrigen Preises und des hohen Anteils gesättigter Fettsäuren gut als alternativer Rohstoff für Schmiermittel auf Basis synthetisierter Ester zu eignen.

Zielformulierung:

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Monoester basiertes Kühlschmierstoffgrundöl aus Altspeise- und Tierfetten zu entwickeln und den Einfluss der Modifikation der Fettsäurezusammensetzung auf die Oxidationsstabilität der Ester zu untersuchen.

Die Arbeit ist systematisch aus folgenden Punkten aufgebaut:

- Analytik der Rohstoffe Altspeise- und Tierfette auf verschiedene fett-spezifische Parameter, um die Eignung für die Umesterung beurteilen zu können
- Verfahrensoptimierung bzw. –entwicklung für die Umesterung von Altspeise- und Tierfetten mit Methanol
- Planung und Bau einer geeigneten Technikumsanlage
- Versuche zur Fraktionierung der Fettsäuremethylester
- Versuche zur Hydrierung der Fettsäureester
- Betrachtung des Einflusses der einzelnen Verfahren zur Modifikation der Fettsäurezusammensetzung auf die Oxidationsstabilität der Produkte
- Verfahrensentwicklung bzw. –optimierung für die Umesterung der Methylester mit längerkettigen Alkoholen zu den entsprechenden Alkylestern
- Analytik der hergestellten Alkylester auf schmierstoffspezifische Parameter.

Als Ergebnis sollte ein Kühlschmierstoff-Grundöl auf Abfallfettbasis resultieren, das in seinen schmierstoffrelevanten Eigenschaften mit Mineralölprodukten vergleichbar ist, eine ausreichende Oxidationsstabilität aufweist und in der Herstellung deutlich kostengünstiger ist als vergleichbare Schmierstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

## 3 Grundlagen

### 3.1 Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe

Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe lassen sich grundsätzlich in vier Stoffklassen unterteilen:

- natürlich vorkommende Ester (z.B. Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl)
- Polyalkylenglykole auf Mineralölbasis
- Polyalphaolefine und verwandte Kohlenwasserstoffe
- synthetisierte Ester (Monoester, Dicarbonsäureester, Polyolester, Komplexester) auf Basis von natürlichen Ölen und Fetten oder auf Mineralölbasis [14,18].

Von diesen Schmierstoffklassen sind lediglich die natürlich vorkommenden Ester und die synthetisierten Ester auf Basis von natürlichen Ölen und Fetten nicht nur biologisch abbaubar, sondern auch aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt.

Als Schmierstoff auf Basis natürlicher Ester werden in der Regel vollraffinierte Pflanzenöle verwendet, die aufgrund ihrer Fettsäurezusammensetzung auch bei tiefen Temperaturen flüssig sind.

Polyalkylenglykole stammen aus der Petrochemie, wo sie aus den Ausgangsstoffen Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid durch Reaktion mit Alkohol oder Wasser entstehen.

Unter Polyalphaolefinen versteht man Polymerisate aus alpha-Olefinen, wie z.B. Ethylen oder Propylen. Sie werden in der Regel mittels Hydrocrackingverfahren aus dem bei der Erdöldestillation anfallenden Paraffinbrei hergestellt.

Die Rohstoffe für die synthetisierten Ester, Carbonsäuren und Alkohole, stammen ebenfalls größtenteils aus der Petrochemie. Es können allerdings auch Fettsäuren und Fettalkohole aus natürlich vorkommenden Ölen und Fetten sowie biologisch hergestellte Alkohole eingesetzt werden [18].

Als biologisch schnell abbaubar werden Schmierstoffe klassifiziert, die nach den entsprechenden Tests (z.B. OECD Tests, CEC-Abbautest) innerhalb einer festgelegten Messdauer zu mindestens 70 % abgebaut werden. Eine gute Abbaubarkeit wird durch kurze Kettenlängen, lineare Strukturen, Heteroatome und Doppelbindungen bewirkt. Pflanzenöle und synthetisierte Ester auf Basis von

natürlichen Ölen und Fetten erreichen aufgrund ihrer Struktur Abbaugrade von über 90 % [5,125].

Natürlich vorkommende und synthetisierte Ester weisen gegenüber Metalloberflächen eine geringere Grenzflächenspannung als Mineralöle auf und führen deshalb zu besserer Benetzung. Natürliche Öle fanden in der jüngeren Vergangenheit vor allem als Beimengungen zu Mineralölen zur Verbesserung der Druckaufnahmefähigkeit, des Haftvermögens, der Schmierfähigkeit und des Temperatur-Viskositätsverhaltens Anwendung. In allen relevanten Rechtsbereichen ergeben sich bei der Verwendung von biologisch schnell abbaubaren Schmierstoffen Vorteile (vgl. Tabelle 3.2).

Im Vergleich zu den natürlichen Ölen (wie z.B. Rapsöl) weisen synthetisierte Ester eine bessere Alterungsbeständigkeit auf und können durch Auswahl von Alkohol und Carbonsäure speziell auf verschiedene Anwendungsgebiete zugeschnitten werden. Sie bieten also für viele moderne Produktionsverfahren mit hohen Anforderungen an die Schmierstoffe die bessere Alternative [6,60].

Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe sind allerdings aufgrund der höheren Rohstoffpreise und des größeren Syntheseaufwands im Vergleich zu den konventionellen mineralölbasierten Produkten teurer (vgl. Tabelle 3.1). Insbesondere auf nachwachsenden Rohstoffen basierte Produkte, wie die natürlich vorkommenden Öle und Fette und die synthetisierten Ester aus natürlichen Ölen und Fetten, sind am oberen Ende der Preisskala angesiedelt und gegenüber den Mineralölprodukten nicht konkurrenzfähig.

Tabelle 3.1: Preisspannen von Schmierstoffen [18]

	[€/100 Liter] bzw. [€/100 kg]			
	Natürliche Ester	Synthetisierte Ester	Polyalkylenglykole	Mineralöle
Verlustschmierstoffe	120 - 400	ca. 320	-	75 – 500
Haftöle	120 - 250	300 - 500	-	90 – 250
Schmieröle	100 - 700	200 - 700	ca. 400	150 – 400
Getriebeöle	300 - 500	300 - 900	380 – 750	90 – 500
Kühlschmierstoffe	250 - 450	400 - 1800	350 - 500	140 - 450

Sehr stark ausgeprägt sind die Preisunterschiede bei den Kühlschmierstoffen auf Basis der synthetisierten Ester. Diese Produkte sind durchweg um den Faktor 3 – 4 teurer als Mineralölschmierstoffe.

Tabelle 3.2: Rechtliche Rahmenbedingungen beim Schmierstoffeinsatz [10,18]

Gesetz	Aussagen
Chemikaliengesetz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausrichtung auf Arbeitsschutz</li> <li>• Definition von Gefahrstoffen, gefährlichen Zubereitungen und Grenzkonzentrationen</li> <li>• Neuaufnahme des Gefährlichkeitsmerkmals "umweltgefährlich"</li> <li>• Grundöle auf Basis natürlich vorkommender oder synthetisierter Ester sind i.d.R. keine Gefahrstoffe</li> </ul>
Wasserhaushaltsgesetz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dient dem Schutz der Gewässer</li> <li>• Einteilung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen</li> <li>• Beim Einsatz von Stoffen mit WGK &gt; 1 Auflagen für Absicherung der Anlagen</li> <li>• Natürlich vorkommende und synthetisierte Ester i.d.R. als "nicht wassergefährdend" eingestuft</li> </ul>
Umwelthaftungsgesetz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Regelt Haftung der Inhaber bestimmter Anlagen für Schäden</li> <li>• Haftung auch ohne Verschulden für Verursacher schädlicher Umwelteinwirkungen festgeschrieben</li> <li>• Niedrigeres Schadenspotenzial beim Einsatz von biologisch schnell abbaubaren Schmierstoffen</li> </ul>
Bundes-Bodenschutzgesetz, Altlastenverordnung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ziel: Nachhaltige Sicherung oder Wiederherstellung der Funktionen des Bodens</li> <li>• Regelt Sanierung schädlicher Bodenveränderungen und Altlasten</li> <li>• Einsatz von biologisch schnell abbaubaren Schmierstoffen sinnvoll, da hohe Entsorgungskosten für mineralölverseuchtes Erdreich</li> </ul>
Bundes-Immissionsschutzgesetz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schutz von Menschen, Tieren, Pflanzen, Boden, Wasser, Atmosphäre, Kultur- und Sachgüter vor schädlichen Umwelteinwirkungen</li> <li>• Regelt die Beschaffenheit von Schmierstoffen (§34)</li> <li>• Esterbasierte Schmierstoffe sind, im Hinblick auf die geringere Verdampfung beim Einsatz, günstiger zu bewerten als mineralölbasierte Produkte</li> </ul>
Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Förderung der Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen, Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen</li> <li>• Regelt Entsorgung von Altölen</li> <li>• Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten sind im Abfallrecht weitgehend den mineralischen Produkten gleichgestellt</li> </ul>
Abwasserabgabengesetz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Direkteinleiter von Abwässer werden nach Schadeinheiten belastet</li> <li>• Bei Metallbearbeitung durch Kühlschmierstoffe oftmals Belastung von Abwässern</li> <li>• Finanzielle Vorteile bei Verwendung biologisch schnell abbaubarer Schmierstoffe</li> </ul>
Lebensmittelrecht	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nur bestimmte Schmierstoffe als "lebensmitteltechnische Schmierstoffe" zugelassen</li> <li>• Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe nicht immer unbedenklich im Sinne des Lebensmittelrechts</li> </ul>

Der im Zuge dieser Arbeit entwickelte esterbasierte Schmierstoff soll in erster Linie als Kühlschmierstoff (KSS) eingesetzt werden. Der Begriff „Kuschmierstoff“ bezeichnet eine Basisflüssigkeit mit unterschiedlichen Eigenschaften und Aufgaben, die im Allgemeinen aus flüssigen Kohlenwasserstoffverbindungen besteht und je nach ihrer Verwendung weitere unterschiedliche Stoffe enthalten kann. Um die Gesamteigenschaften eines KSS zu beeinflussen, werden Additive im Mengenbereich von 2 – 13 Mass.-% zugesetzt [92]. Es kommen vor allem Anti-

Nebel-Additive (Polymethacrylate), geschwefelte Ester und Antioxidantien (z.B. BHT) zum Einsatz [92].

In der DIN 51385 (vgl. Tabelle 3.3) werden Kühlschmierstoffe nach der Art ihrer Anwendung unterschieden.

Tabelle 3.3: Definition der Kühlschmierstoffe nach DIN 51385 [71]

Nr.	Benennung	Definition
0	Kühlschmierstoff	Stoff, der beim Trennen und teilweise beim Umformen von Werkstücken zum Kühlen und Schmieren eingesetzt wird
1	nichtwassermischbarer Kühlschmierstoff	Kühlschmierstoff, der für die Anwendung nicht mit Wasser gemischt wird
2	wassermischbarer Kühlschmierstoff	Kühlschmierstoff, der vor seiner Anwendung mit Wasser gemischt wird
2.1	emulgierbarer Kühlschmierstoff	Wassermischbarer Kühlschmierstoff, der die diskontinuierliche Phase einer Emulsion (Öl-in-Wasser) bilden kann
2.2	wasserlöslicher Kühlschmierstoff	Kühlschmierstoff, der mit Wasser gemischt Lösungen ergibt; hierzu gehören neben echten Lösungen auch Lösungen der Assoziationskolloide, z.B. „Lösungen von Seifen“
3	wassergemischter Kühlschmierstoff	Mit Wasser gemischter Kühlschmierstoff (wassermischbarer Kühlschmierstoff im Anwendungszustand)
3.1	Kühlschmier-Emulsion (Öl-in-Wasser)	Mit Wasser gemischter emulgierbarer Kühlschmierstoff (gebrauchsfertige Mischung)
3.2	Kühlschmier-Lösung	Mit Wasser gemischter wasserlöslicher Kühlschmierstoff (gebrauchsfertige Lösung)

Produkte auf Basis natürlich vorkommender Rohstoffe werden wegen ihrer Anfälligkeit für Hydrolyse vor allem als nichtwassermischbare KSS eingesetzt [9].



### 3.2 Lipidchemie natürlich basierter Schmierstoffe

Die schmierstoffrelevanten chemischen und physikalischen Eigenschaften eines natürlichen Monoester basierten Schmierstoffes sind in erster Linie von den verwendeten Ölen und Fetten und dem für die Ver- bzw. Umesterung eingesetzten Alkohol abhängig. Um die Reaktionen und Eigenschaften von Schmierstoffen auf Basis von Fetten und Ölen zu verstehen und um bei der Auswahl der Rohstoffe und bei der Synthese Einfluss auf relevante Eigenschaften nehmen zu können, ist es wichtig, über die chemischen Bestandteile, den Aufbau und die Reaktionen von Fetten Bescheid zu wissen.

Die Anzahl der Hauptbestandteile von natürlichen Fetten und Ölen ist relativ gering. Auch die Hauptreaktionen der Fette sind überschaubar. Aufgrund von Nebenbestandteilen und der vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten der einzelnen Bausteine ergeben sich jedoch die unterschiedlichen Eigenschaften [12].

Fette gehören zu der Stoffgruppe der Lipide. Das Hauptkriterium für die Zugehörigkeit einer Substanz zu dieser Gruppe ist die Unlöslichkeit in Wasser. In unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. Benzen, Chloroform oder Diethylether, sind Lipide gut löslich [38]. In Tabelle 3.4 sind die Stoffklassen der Lipide dargestellt.

Tabelle 3.4: Einteilung und Zusammensetzung der wichtigsten Lipide [38]

Untergruppe	Lipid
Einfache Lipide	Fette (Fettsäuren, Glycerin) Wachse (Fettsäuren, Fettalkohole) Sterolester (Fettsäuren, Sterole)
Phospholipide	Glycerophosphatide Sphingophosphatide
Glycolipide	Glyceroglycolipide Sphingoglycolipide Steryglycolipide
Fettbegleitstoffe	Fettsäuren Fettalkohole Kohlenwasserstoffe

Für die Herstellung von natürlich basierten Schmierstoffen ist neben den Fetten (Untergruppe einfache Lipide) nur noch die Gruppe der Fettbegleitstoffe von Bedeutung.

Bei Fetten und Ölen handelt es sich um Ester von Fettsäuren und dem dreiwertigen Alkohol Glycerin (Triacylglyceride bzw. Triglyceride) [21]. In Abbildung 3.1 ist der strukturelle Aufbau eines Triglycerids schematisch dargestellt.

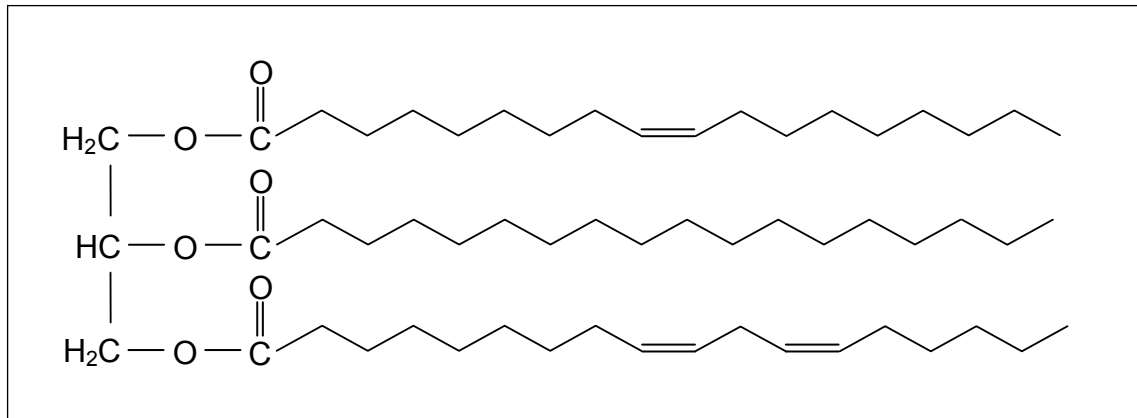


Abbildung 3.1: Struktureller Aufbau von Fetten [7,100]

Durch den symmetrischen Bau des Glycerinmoleküls ergeben sich zwei gleichwertige Außenpositionen und eine zweite davon unterschiedliche Mittelposition, an denen die Fettsäurereste verestert sein können. Die Eigenschaften des Triglycerids werden durch die Art der Fettsäuren und durch die Verteilung auf diese Positionen bestimmt [12].

Von den bis heute mehr als 200 bekannten Fettsäuren kommen in den Speisefetten lediglich 14 verschiedene vor, die mehr als 98% des Anteils aller zum menschlichen Verzehr tauglichen Fette ausmachen (vgl. Tabelle 3.5).

Man unterscheidet zwischen gesättigten Fettsäuren, monounsättigten und polyunsättigten Fettsäuren. Die gesättigten Fettsäuren, zu denen z.B. die Laurin-, Palmitin- und Stearinsäure gehören, enthalten keine Doppelbindungen zwischen C-Atomen. Von ungesättigten Fettsäuren spricht man dann, wenn sie eine (mono) oder mehrere (poly) Doppelbindungen enthalten.

Tabelle 3.5: Eigenschaften von Fettsäuren und deren Methylestern [7,12,42,65]

		Molekularmasse		Schmelztemperatur		Siedetemperatur/ <sup>Druck</sup>		
		[g/mol]		[°C]		[°C/ <sup>mmHg</sup> ]		
		Säure	Methylester	Säure	Methylester	Säure	Methylester	
<b>Gesättigte FS:</b>								
n	$C_nH_{2n}O_2$							
8	Caprylsäure	144,22	158,24	16,7	-36,7	240	195	
10	Caprinsäure	172,27	186,30	31,3	-12,8	271	228	
12	Laurinsäure	200,32	214,35	43,5	5,1	130 <sup>1</sup>	262	
14	Myristinsäure	228,38	242,41	54,4	19,1	149 <sup>1</sup>	114 <sup>1</sup>	
16	Palmitinsäure	256,43	270,46	62,85	30,7	167 <sup>1</sup>	136 <sup>1</sup>	
18	Stearinsäure	284,49	298,51	69,6	37,8	184 <sup>1</sup>	156 <sup>1</sup>	
20	Arachinsäure	312,54	326,57	75,4	46,4	204 <sup>1</sup>	188 <sup>2</sup>	
22	Behensäure	340,59	354,62	79,9	51,8	257 <sup>10</sup>	206 <sup>2</sup>	
<b>Mono- ungesättigte FS:</b>								
n	$C_nH_{2n-2}O_2$							
16	Palmitoleinsäure	254,42	268,45	0,5		218-220 <sup>15</sup>		
18	Ölsäure	282,47	296,49	13	-20	176,5 <sup>1</sup>	166,2 <sup>2</sup>	
22	Erucasäure	338,58	352,61	33,5	4	265 <sup>15</sup>	221-222 <sup>5</sup>	
<b>Poly- ungesättigte FS:</b>								
n	$C_nH_{2n-x}O_2$							
x								
18	4	Linolsäure	280,44	294,48	-5,2	-35	160 <sup>1</sup>	215 <sup>20</sup>
18	6	Linolensäure	278,42	292,46	-11,0	-57	207 <sup>14</sup>	109 <sup>0,018</sup>
20	8	Arachidonsäure	304,46	318,49	-49,5		217-220 <sup>10</sup>	200-205 <sup>2</sup>

Aufgrund des räumlichen Baus (Knick in der Kette) von ungesättigten Fettsäuren lassen sich diese nicht so leicht in ein Kristallgitter einordnen wie die geradlinigen gesättigten Fettsäureketten. Dies bewirkt bei den ungesättigten Fettsäuren und deren Estern eine niedrigere Schmelztemperatur und eine niedrigere Viskosität [12]. Mit der Abnahme der Sättigung sinkt bei gleicher Anzahl an C-Atomen auch die Siedetemperatur.

Neben der Anzahl hat auch die Konfiguration der Doppelbindungen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Fettsäuren und deren Ester. Man unterscheidet generell zwischen cis- und trans-konfigurierten Doppelbindungen, wobei bei der trans-Konfiguration der Knick im Molekül nicht so stark ausfällt wie bei

der cis–Doppelbindung. So weisen trans–Fettsäuren und deren Ester eine wesentlich höhere Schmelztemperatur auf als die entsprechenden cis–Fettsäuren. Neben den cis- oder trans-Isomeren bieten die polyungesättigten Fettsäuren und deren Ester auch die Möglichkeit der Isomerisierung durch Umlagerung von isolierten zu konjugierten Doppelbindungen. In den wichtigsten Nahrungsfetten findet man fast ausschließlich Fettsäuren mit isolierten (d.h. durch jeweils eine Methylengruppe unterbrochenen) Doppelbindungen in cis-Konfiguration. Bei bestimmten technischen Verarbeitungsprozessen (z.B. Hydrierung) kann allerdings eine Isomerisierung auftreten [7,12].

In Kühlschmierstoffen sind wegen der Alterungsstabilität vor allem gesättigte Fettsäureester erwünscht. Polyungesättigte Fettsäuren wirken sich wegen ihrer Reaktivität (vgl. 3.3.1) störend aus. Bei der Auswahl der Rohstoffe sollte daher darauf geachtet werden, Fette mit möglichst hohem Anteil an gesättigten Fettsäuren zu verwenden. In den Tabellen 3.6 und 3.7 ist die Fettsäurezusammensetzung der wichtigsten Tier- und Pflanzenfette dargestellt.

Tabelle 3.6: Fettsäurezusammensetzung von Tierfetten in Mass.-% [29\*,49\*\*]

Fettsäure	Schweine- schmalz*	Rindertalg*	Gänse- schmalz*	Tierfett**	Knochen- fett**	Geflügelfett**
6:0 - 12:0	Summe C6- C12: <0,5	Summe C6- C12: <0,5	NN	Summe C6- C12: 0-0,3	Summe C6-C12: 0	Summe C6- C12: 0,2-0,3
14:0	1,0 - 2,5	2,0 - 6,0	<0,5	Summe C14 - C16:1: 28,1 - 35,9	Summe C14 - C16:1: 22 - 29	Summe C14 - C16:1: 23 - 32,7
16:0	20,0 - 30,0	20,0 - 30,0	22,0 - 25,0			
16:1	2,0 - 4,0	1,0 - 5,0	3,0 - 3,7			
17:0	<1,0	0,5 - 2,0	<0,2			
17:1	<1,0	<1,0	<0,2			
18:0	8,0 - 22,0	15,0 - 30,0	6,5 - 9,5	14 - 18	14-18	6 - 10
18:1	35,0 - 55,0	30,0 - 45,0	51,0 - 57,0	40 - 46	45 - 50	30 - 42
18:2	4,0 - 12,0	1,0 - 6,0	9,1 - 10,0	7 - 10	6 - 11	1 - 6
18:3	<1,5	<1,5	0,3 - 0,5	0 - 1	0 - 1	1 - 6
20:0	<1,0	<0,5	NN			
20:1	<1,5	<0,5	NN			
20:2	<1,0	<0,1	NN			
20:4	<1,0	<0,5	NN			
22:0	<0,1	<0,1	NN			
22:1	<0,5	NN	NN			

NN: nicht nachweisbar

Der Anteil an gesättigten Fettsäuren bewegt sich bei allen Tierfetten nach Tabelle 3.6 zwischen 29 und 69 Mass.-%, er scheint also großen Schwankungen unterworfen zu sein. Den höchsten Sättigungsgrad weist Rindertalg auf. Die Kategorie Tierfett bezieht sich auf Futterfette aus Tierkörperbeseitigungsanlagen vor dem Verfütterungsverbot und weist mit ca. 40 – 50 Mass.-% Sättigung eine relativ geringere Schwankungsbreite auf. Drei- und vierfach ungesättigte Fettsäuren kommen in allen Tierfetten nur in sehr geringen Mengen vor.

Tabelle 3.7: Fettsäurezusammensetzung wichtiger Pflanzenöle in Mass.-% [29]

Fettsäure	Sojaöl	Palmöl	Rapsöl	Sonnenblumenöl	Olivenöl	Kokosfett
08:0	NN	NN	NN	NN	NN	4,6 - 10,0
10:0	NN	NN	NN	NN	NN	5,0 - 8,0
12:0	NN - 0,1	NN - 0,5	NN	NN - 0,1	NN	45,1 - 53,2
14:0	NN - 0,2	0,5 - 2,0	NN - 0,2	NN - 0,2	NN - 0,05	16,8 - 21,0
16:0	8,0 - 13,5	39,4 - 47,5	2,5 - 7,0	5,0 - 7,6	7,5 - 20,0	7,5 - 10,2
16:1	NN - 0,2	NN - 0,6	NN - 0,6	NN - 0,3	0,3 - 3,5	NN
17:0	NN - 0,1	NN - 0,2	NN - 0,3	NN - 0,2	NN - 0,3	NN
17:1	NN - 0,1	NN	NN - 0,3	NN - 0,1	NN - 0,3	NN
18:0	2,0 - 5,4	3,5 - 6,0	0,8 - 3,0	2,7 - 6,5	0,5 - 5,0	2,0 - 4,0
18:1	17,0 - 30,0	36,0 - 44,0	51,0 - 70,0	14,0 - 39,4	55,0 - 83,0	5,0 - 10,0
18:2	48,0 - 59,0	9,0 - 12,0	15,0 - 30,0	48,3 - 74,0	3,5 - 21,0	1,0 - 2,5
18:3	4,5 - 11,0	NN - 0,5	5,0 - 14,0	NN - 0,3	NN - 1,0	NN - 0,2
20:0	0,1 - 0,6	NN - 1,0	0,2 - 1,2	0,1 - 0,5	NN - 0,6	NN - 0,2
20:1	NN - 0,5	NN - 0,4	0,1 - 4,3	NN - 0,3	NN - 0,4	NN - 0,2
20:2	NN - 0,1	NN	NN - 0,1	NN	NN	NN
22:0	NN - 0,7	NN - 0,2	NN - 0,6	0,3 - 1,5	NN - 0,2	NN
22:1	NN - 0,3	NN	NN - 2	NN - 0,3	NN	NN
22:2	NN	NN	NN - 0,1	NN - 0,3	NN	NN
24:0	NN - 0,5	NN	NN - 0,3	NN - 0,5	NN - 0,2	NN
24:1	NN	NN	NN - 0,4	NN	NN	NN

NN: nicht nachweisbar

Die unterschiedlichen Pflanzenöle weisen sowohl in ihrer Fettsäurenverteilung als auch im Sättigungsgrad große Unterschiede auf. Während man beim Stearinsäuregehalt (18:0) bei allen Ölen in der gleichen Größenordnung liegt,

unterscheiden sich die Fette beim Anteil der C10- und C16-Fettsäuren enorm. Vor allem Palm- und Kokosfett besitzen an diesen niedrigeren gesättigten Fettsäuren einen hohen Anteil, der bei Kokosfett bis zu 90 Mass.-% beträgt. Gegen die Verwendung von Soja-, Raps-, Sonnenblumen- oder Olivenöl als Rohstoff für die Schmierstoffherstellung spricht der hohe Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren.

Über die Fettsäurezusammensetzung von Altspesiefetten sind in der Literatur nur unzureichende Angaben zu finden. Verbrauchte Speiseöle dürften im Schnitt aber aus einer Mischung der oben genannten Pflanzenöle bestehen und einen Teil gehärtete Pflanzenöle und Tierfett enthalten. Man kann in etwa von einem Sättigungsgrad von 20 – 40 Mass.-% ausgehen. Altspesiefett kann also ebenfalls als Rohstoff für KSS in Frage kommen.

### 3.3 Besonderheiten der Rohstoffe Altspesie- und Tierfette

Sowohl Altspesie- als auch technische Tierfette weisen aufgrund ihrer Vorbelastung Veränderungen in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften auf.

Tabelle 3.8 gibt einen Überblick über die beim Erhitzen von Fetten ablaufenden Reaktionen.

Tabelle 3.8: Reaktionen und Reaktionsprodukte beim Erhitzen von Fetten [7]

Erhitzen des Fettes	Reaktionen	Produkte
<ul style="list-style-type: none"> <li>ohne Frittiergut</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Autoxidation</li> <li>Isomerisierung</li> <li>Polymerisation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>flüchtige Säuren, Aldehyde, Ester, Alkohole</li> <li>Epoxide</li> <li>verzweigte Fettsäuren</li> <li>Dimere</li> <li>mono- und bicyclische Verbindungen</li> <li>Aromaten</li> <li>Verbindungen mit trans-Doppelbindungen</li> <li>Wasserstoff, CO<sub>2</sub></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>mit Frittiergut</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>zusätzlich Hydrolyse</li> </ul>	zusätzlich: <ul style="list-style-type: none"> <li>freie Fettsäuren</li> <li>Mono- und Diacylglyceride</li> <li>Glycerin</li> </ul>

### 3.3.1 Fettverderb

Beim Verderb von Fetten spielen vor allem die Faktoren Sauerstoff, Wasser, Licht, thermische Belastung, Schwermetallionen, Enzyme und Mikroorganismen eine Rolle. Eine Kombination von zwei oder mehr Faktoren kann den Prozess des Fettverderbs beschleunigen. Die chemischen Reaktionen beim Verderb finden vor allem an der Esterbindung zwischen Alkohol und Fettsäure (Hydrolyse) oder an den Doppelbindungen (Oxidation, Polymerisation) der Fettsäurereste statt [7,12,38].

#### 3.3.1.1 Hydrolytischer Fettverderb

Bei der hydrolytischen Spaltung von Triglyceriden unterscheidet man zwischen chemischer und enzymatischer Hydrolyse.

Zu einer rein chemischen Esterspaltung kann es kommen, wenn alkalische oder saure Medien vorliegen, wobei im sauren Bereich zusätzlich die Anwesenheit von Wasser erforderlich ist. Die alkalische Hydrolyse (Verseifung) kommt im Speisefett praktisch nicht vor, da hier keine basischen Bedingungen herrschen [7,38,48]. Bei Altspese- und Tierfetten könnten während Gebrauch bzw. Herstellung unter Umständen durch den Eintrag von entsprechenden Stoffen (z.B. Reinigungsmitteln) alkalische Milieubedingungen entstehen, so dass eine alkalische Hydrolyse hier nicht komplett ausgeschlossen werden kann. Eine sauer katalysierte Hydrolyse kann eintreten, wenn im Fett geringe Mengen Wasser und freie Fettsäuren vorliegen. Durch hohe Temperaturen wird dieser Prozess noch gefördert [38]. Sowohl bei Altspese- als auch bei Tierfetten liegen Wasser und Belastung durch hohe Temperaturen vor. So wird beim Frittiervorgang Wasser über das zu frittierende (oft gefrorene) Produkt in heißes Fett gebracht. Bei der Herstellung von Tierfett wird vor der Entwässerung bei hohen Temperaturen sterilisiert. Eine sauer katalysierte chemische Hydrolyse ist also sowohl bei Altspese- als auch bei Tierfett zu erwarten. Eine enzymatische Hydrolyse von Fetten kann durch zelleigene Enzyme (z.B. Lipasen aus der Ölsaart, aus Pankreas, Leber und Darmwand) oder durch Fremdlipasen (durch mikrobiellen Befall) hervorgerufen werden [38]. Dabei ist zu beachten, dass die Aktivität von Mikroorganismen mit dem Wassergehalt steigt bzw. Wachstum erst ab einer Wasseraktivität von ca.  $a_w=0,8$  (Schimmelpilze) möglich ist. Lipasen selbst sind bei  $a_w=0,2$  noch aktiv [55]. Sie hydrolysieren ausschließlich

emulgierte Acyllipide, d.h., sie sind nur an der Phasengrenzfläche Wasser/Lipid aktiv. Je größer diese Grenzfläche ist, um so aktiver sind die Lipasen.

Mikrobielle Lipasen sind mitunter sehr hitzestabil. So kann z.B. eine Lipase aus *Pseudomonas fluorescens* eine Pasteurisation oder eine Ultrahecherhitzung überstehen und anschließend noch Esterspaltungen herbeiführen [7,38].

Die Esterspaltung läuft entweder unspezifisch (Fettsäuren der Position 1, 2 und 3 werden gleichermaßen abgespalten), positionsspezifisch (Position 1 und 3 wird bevorzugt abgespalten) oder substratspezifisch (Öl- und Linolsäure werden bevorzugt abgespalten) ab. Abbildung 3.2 zeigt die positionsspezifische Esterspaltung, wie sie z.B. durch Pankreas- oder durch *Aspergillus-niger*-Lipase katalysiert wird [1,7,38].

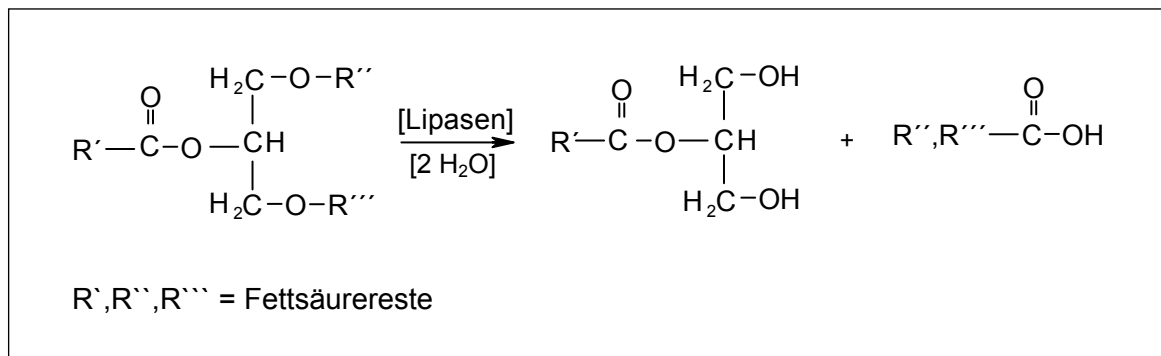


Abbildung 3.2: Lipase katalysierte positionsspezifische Esterspaltung [1]

Eine enzymatische Hydrolyse von Speisefett während des Gebrauchs (z.B. beim Braten oder Frittieren) kann fast gänzlich ausgeschlossen werden, da durch die sehr hohen Temperaturen (ca. 170 °C beim Frittieren) selbst hitzestabile Enzyme inaktiviert werden [7]. Gebrauchtes Speisefett hingegen kann bei Lagerung und Transport leicht mit Wasser verunreinigt werden, so dass sich durchaus geeignete Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen ergeben können. Speziell an der Oberfläche der Sammelgefäße kann ein Befall mit strikt aeroben Spezies, z.B. *Aspergillus* oder *Penicillium*, für enzymatische Fettspaltung sorgen.

Bei Fetten aus der Tierkörperbeseitigung muss mit einem wesentlich höheren Grad an enzymatischer Hydrolyse gerechnet werden. Schlachtabfälle haben aufgrund ihrer Stückigkeit einen guten Kontakt zum Luftsauerstoff, weisen mit ca. 0,98 eine ideale Wasseraktivität für Mikroorganismenwachstum auf und werden während Transport und Lagerung weder gekühlt noch anderweitig konserviert [93]. Vom Zeitpunkt des Anfalls der Schlachtabfälle bis zur Verarbeitung in der TBA können einige Tage



vergehen. Vor allem im Sommer ist daher mit starkem mikrobiellen Befall und damit verbundener Fetthydrolyse zu rechnen. Neben den mikrobiell erzeugten Enzymen kann es auch durch tierkörpereigene Lipasen zu hydrolytischer Fettspaltung kommen, da bei der Tierkörperbeseitigung natürlich auch Innereien - wie Pankreas und Darm - verarbeitet und dabei die entsprechenden Enzyme freigesetzt werden.

Als Spaltprodukte entstehen, sowohl bei der chemischen als auch bei der enzymatischen Hydrolyse, in erster Linie freie Fettsäuren und Di- und Monoglyceride. Kurzkettige Fettsäuren, die besonders geruchsaktiv sind, lassen sich leichter abspalten als langkettige Fettsäuren [7,12]. Diese abgespaltenen freien Fettsäuren wirken autokatalytisch, d.h., sie beschleunigen zusätzlich die Hydrolyse. Sie sind leichter oxidierbar als veresterte Fettsäuren und tragen damit zum weiteren oxidativen Fettverderb bei [7,38]. Bei der Schmierstoffherstellung wirken sich freie Fettsäuren störend auf den Umesterungsprozess aus, da sie zu Katalysatorverlust führen [120]. Im fertigen Schmierstoff sind freie Fettsäuren unerwünscht, da sie an Werkzeugen und -stücken korrosiv wirken können [92].

### 3.3.1.2 Oxidativer Fettverderb

Auch beim oxidativen Fettverderb kann man grundsätzlich zwischen enzymatischer und chemischer Oxidation unterscheiden, wobei hier eine Abgrenzung nicht in jedem Fall möglich ist. Während bei der Hydrolyse von Fetten die Esterbindung zwischen der Fettsäure und dem Alkohol betroffen ist, finden die Oxidationsprozesse primär an den Allyl-Gruppen der Fettsäureketten statt. Als Produkte entstehen - sowohl bei der enzymatischen als auch bei der chemischen Oxidation - in erster Linie Monohydroperoxide, die in vielfältiger Weise unter Molekülaufbau und -abbau weiter reagieren können, so dass schließlich eine große Anzahl an Verbindungen daraus resultiert [7,38].

Bei der enzymatischen Lipidperoxidation wirken pflanzliche bzw. tierische Lipoxygenasen oder Hämiproteine (z.B. Hämoglobin, Myoglobin, Cytochrom C, Chlorophyll, Peroxidase, Katalase) als Katalysatoren. Beide Enzymgruppen sind Metallproteine mit einem Fe-Ion im aktiven Zentrum. Während Lipoxygenasen nur Fettsäuren, die ein 1-cis, 4-cis-Pentadiensystem enthalten (Linol-, Linolen-, Arachidonsäure), peroxidieren, wirken Hämiproteine prooxidativ, d.h., sie können bereits vorhandene Fettsäurehydroperoxide zu Peroxyradikalen oxidieren, die dann

eine Lipidperoxidation initiieren [7,20,42]. Solange sich die Enzymproteine im nativem Zustand befinden, ist die Lipoxygenase der wirksamere Katalysator für die Lipidperoxidation. Durch Hitzebehandlung werden die Lipoxygenasen allerdings inaktiviert, während die Häminproteine nach Denaturierung die Lipidperoxydation teilweise verstärkt katalysieren [7]. In Abbildung 3.3 ist die Bildung eines Monohydroperoxides durch Oxidation von Linolsäure mittels einer Lipoxygenase aus Sojabohnen dargestellt. Bei der enzymatischen Lipidoxidation durch Lipoxygenasen bilden sich vorwiegend konjugierte cis-trans-Hydroperoxide, während bei der chemischen Oxidation hauptsächlich isolierte Hydroperoxide entstehen [1,7,20].

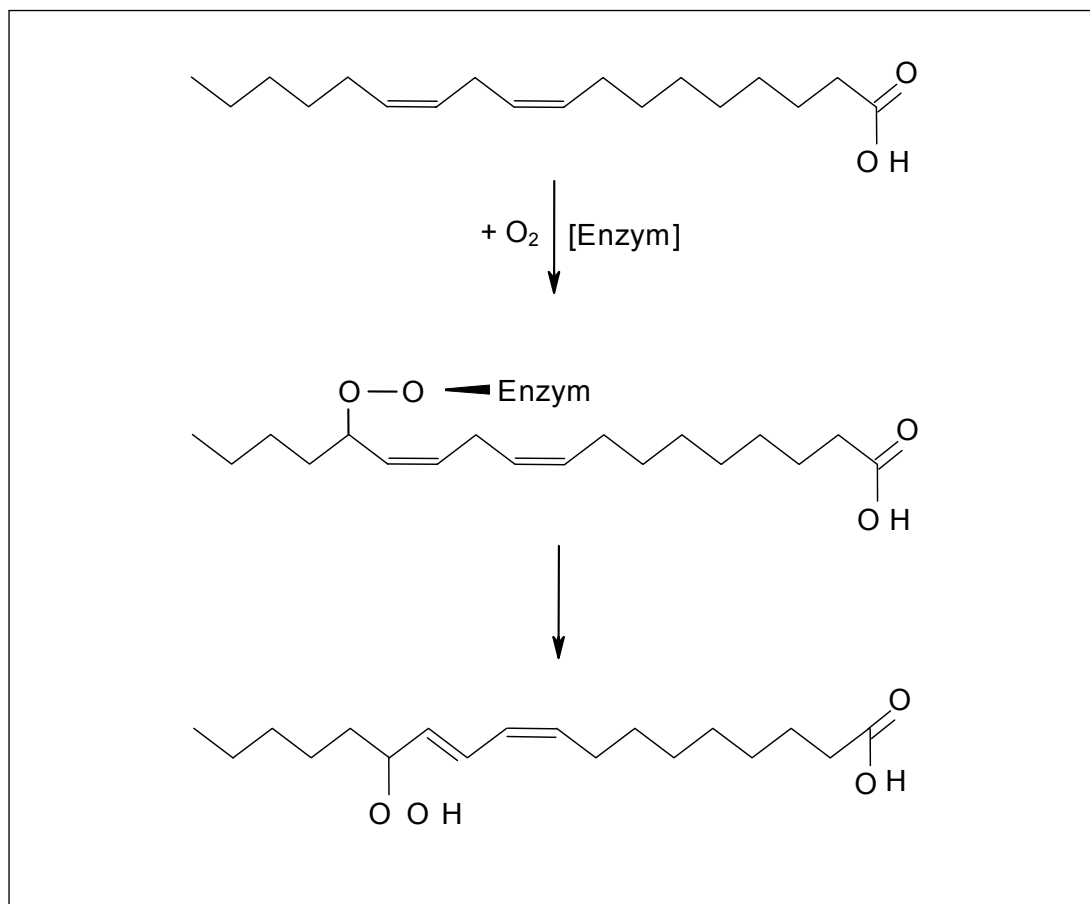


Abbildung 3.3: Bildung eines Monohydroperoxides durch enzymatische Oxidation von Linolsäure [1]

Eine enzymatische Oxidation von Speisefetten durch Lipoxygenasen ist während des Gebrauchs (z.B. Frittieren) so gut wie ausgeschlossen, da diese Enzyme durch die hohen Temperaturen inaktiviert werden. Eine Fettschädigung könnte sich nur durch Häminproteine, wie z.B. Chlorophyll oder Cytochrom, ergeben, die zwar denaturiert werden, aber dennoch katalytisch wirken. Bei mikrobiellem Befall von gebrauchten

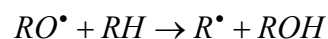
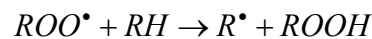
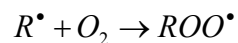
Speisefetten während Lagerung und Transport könnte es auch zu einer durch Lipoxygenase induzierten Fettoxidation kommen.

Bei Fetten aus der Tierkörperbeseitigung kann man mit einem wesentlich höheren Grad an enzymatischer Lipidoxidation rechnen. In Schlachtabfällen liegen ausreichende Sauerstoffkonzentrationen, Katalysatoren in Form des Blutfarbstoffes Hämoglobin und Lipoxygenase (aus mikrobiellem Befall) sowie ideale Temperaturbereiche (0 – 30°C) für die enzymatische Peroxidation vor. Die bei der Verarbeitung vorherrschenden Temperaturen und Drücke haben keinen Einfluss auf die katalytische Wirkung der Häminproteine.

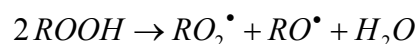
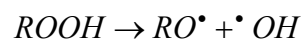
Bei der chemischen Oxidation, die auch als Autoxidation bezeichnet wird, reagieren ebenfalls die ungesättigten Fettsäuren, primär an ihren Allylgruppen, zu Hydroperoxiden. Die Autoxidation stellt eine radikalische Kettenreaktion dar, die nach einer Induktionsperiode sehr schnell ablaufen kann [7,12,37,47]. In Abbildung 3.4 sind die primären Reaktionsschritte der Radikalkettenreaktion dargestellt.

**Kettenstart:** Bildung von Peroxy- ( $ROO^\bullet$ ), Alkoxy- ( $RO^\bullet$ ), oder Alkylradikalen ( $R^\bullet$ )

**Kettenwachstum:**



**Kettenverzweigung:**



**Kettenabbruch:**



$R$  = Fettsäurerest

Abbildung 3.4: Teilreaktionen bei der Autoxidation von Fetten [7]

Für die Bildung der Alkylradikale  $R^\bullet$  werden bevorzugt  $\alpha$ -Methylenprotonen aus ungesättigten Fettsäuren abgespalten. Hierbei hängt die erforderliche Energie stark vom Sättigungsgrad der Fettsäure ab. So wird ein H-Atom aus einer mittelständigen Methylengruppe (wie sie z.B. bei Linolsäure vorkommt), das durch die benachbarten Doppelbindungen weniger resonanzstabilisiert ist als bei einer  $\alpha$ -Methylengruppe einer Monoenfettsäure, leichter abgespalten [7]. In Tabelle 3.9 sind Dissoziationsenergien (D) und relative Oxidationsgeschwindigkeiten ( $V_R$ ) der C-18 Fettsäuren und deren Methylester dargestellt.

Tabelle 3.9: Dissoziationsenergien und relative Oxidationsgeschwindigkeiten von Fettsäuren und deren Methylestern [7,37\*,38]

<b>Fettsäure</b>	<b>D (kJ/mol)</b>	<b><math>V_R</math> Säure</b> [25 °C]	<b><math>V_R</math> Methylester*</b> [37 °C]
Stearinsäure 18:0	414	1	-
Oleinsäure 18:1	334	100	1
Linolsäure 18:2	289	1200	41
Linolensäure 18:3	167	2500	98

Die Geschwindigkeit der Autoxidation ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Hohe Temperatur und Licht fördern die Reaktion, Schwermetallionen können als Katalysator wirken, und bestimmte Stoffe wirken als Inhibitoren, die zu Kettenabbruch führen.

UV-Licht und Metallionen beeinflussen in erster Linie die Startreaktion, die Bildung von Peroxi-, Alkoxi- oder Alkylradikalen. Eine direkte Reaktion von Sauerstoff mit einer Fettsäure ist nicht ohne weiteres möglich, da der Sauerstoff sich normalerweise im Triplettzustand ( $^3O_2$ ) befindet und die Fettsäure in Singulett-Elektronenkonfiguration vorliegt. Führt man dem Sauerstoff Energie zu, geht er in den Singulettzustand ( $^1O_2$ ) über und kann mit ungesättigten Fettsäuren über eine Cyclo-Addition reagieren [7].

Bei der Reaktion von Triplett- zu Singulett- $O_2$  wirken verschiedene Substanzen als Sensibilisatoren (Sen). Dabei werden zwei Reaktionstypen beobachtet. Zum einen kann der Sensibilisator Energie in Form von Licht aufnehmen und gelangt in einen angeregten Zustand (vgl. Gleichung 3.I), wo er direkt mit der Fettsäure unter Radikalbildung reagiert und eine Autoxidation auslöst. Zum anderen gibt der Sensibilisator die aufgenommene Energie an den Sauerstoff ab, der dadurch in den Singulettzustand übergeht (vgl. Gleichung 3.II).



<sup>(1)</sup> Planck'sches Wirkungsquantum

<sup>(2)</sup> Frequenz der elektromagnetischen Strahlung



Als Sensibilatoren wurden mit Chlorophyllen, Phäophytinen und Riboflavin Verbindungen ausgemacht, die in jedem Pflanzenöl in geringer Konzentration vorliegen [7,20,37].

Abbildung 3.5 zeigt, wie der angeregte Sauerstoff im Singulettzustand mit den Allylgruppen von Linolsäure zu vier verschiedenen Hydroperoxiden reagieren kann. Diese Reaktion wird auch als Fotoxygenierung bezeichnet.

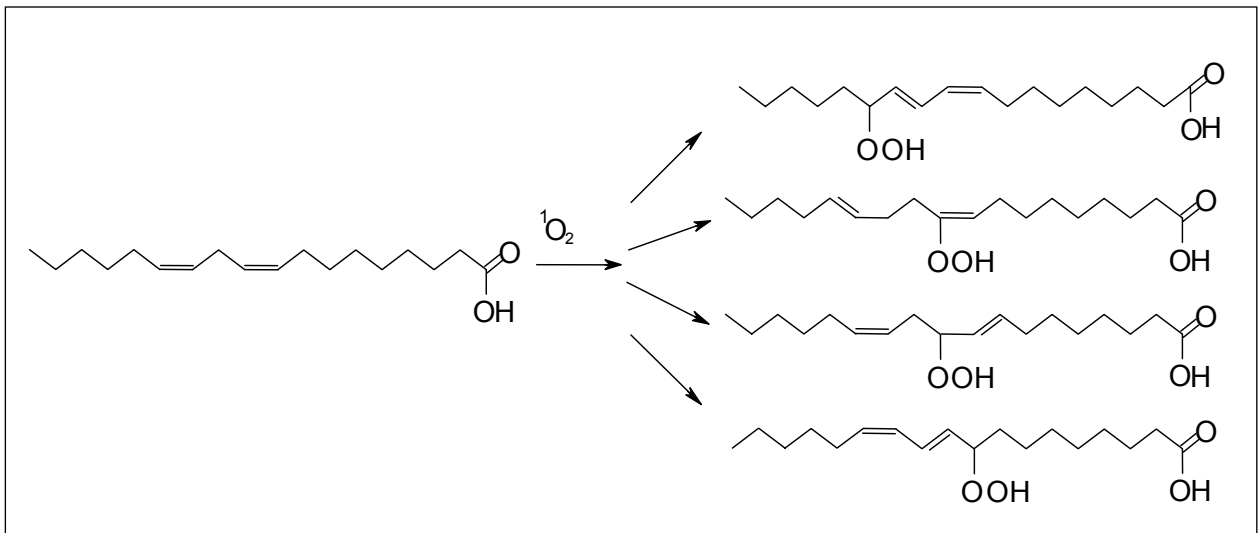


Abbildung 3.5: Bildung von Hydroperoxiden durch angeregten Sauerstoff [7]

Neben Licht können auch Schwermetallionen die Startreaktion der Autoxidation begünstigen. Vor allem  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  und  $Mn^{2+}$  kommen als Katalysator in Frage. Die für eine Katalyse notwendigen Mengen sind im Allgemeinen sehr gering und liegen bei Ölen mit hohem Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren zwischen 0,01 ppm (Cu) und 0,03 ppm (Fe). Bei Fetten mit hohem Sättigungsgrad liegen die Grenzkonzentrationen bei 0,2 ppm (Cu) bzw. 2 ppm (Fe).

Schwermetallionen können die Radikalkettenreaktion starten, indem sie bereits vorhandene Hydroperoxide unter Radikalbildung spalten (vgl. Gleichung 3.III und 3.IV) [7,37,64].



Je niedriger die Oxidationsstufe des Metallions ist, desto schneller verläuft diese Reaktion. Die Geschwindigkeit der schwermetallkatalysierten Hydroperoxidspaltung hängt auch wesentlich vom pH-Wert ab. Die stärkste katalytische Wirkung wird bei Fe und Cu bei pH 5,5 erreicht und entspricht in etwa dem Hundertfachen in Vergleich zu pH 7. Häminverbindungen katalysieren die Zersetzung von Hydroperoxiden ca. um den Faktor  $10^3$  schneller als Metallionen allein [7].

Oberhalb von etwa 60 – 100 °C werden bei der Autoxidation gebildete Hydroperoxide sofort in Hydroxy- und Alkoxyradikale zersetzt, die wegen ihrer hohen Reaktivität auch H-Atome aus gesättigten Fettsäuren abspalten können [7,37].

Sowohl bei gebrauchten Speisefetten als auch bei technischen Tierfetten kann man mit einem hohen Grad an chemischer Oxidation rechnen. Gerade beim Frittierprozess findet bei hohen Temperaturen ein reger Kontakt mit Luftsauerstoff ohne Lichtausschluss statt. Auch die Anwesenheit von Metallionen kann nicht ausgeschlossen werden, da sich Fe- und Cu-Spuren immer im Fett finden und auch aus dem (Edelstahl-)Frittiergefäß bzw. aus der Pfanne Metallionen herausgelöst werden können. Die Tierfette werden bei der Sterilisation zwar nicht sehr lange und nicht sehr hoch erhitzt, chemische Oxidationsprozesse sind aber dennoch zu erwarten, da auch hier Metallionen (aus dem Tier) vorliegen und während der Verarbeitung reger Kontakt zu Metalloberflächen besteht. Die rein chemische über Licht und Metall katalysierte Oxidation dürfte bei Tierfett allerdings geringer ausfallen als die enzymatische Reaktion.

Sowohl bei der enzymatischen als auch bei der rein chemischen Autoxidation von Fettsäuren werden aus den primär gebildeten Hydroperoxiden eine Vielzahl von flüchtigen Sekundärverbindungen gebildet, die für den unangenehmen Geruch der verdorbenen Fette verantwortlich sind. Im Einzelnen entstehen geruchsaktive Carbonylverbindungen wie Aldehyde und Ketone, Methylketone, Alkane und Alkene [7,37,38].

Bei der Schmierstoffherstellung müssen diese geruchsaktiven Substanzen in einem zusätzlichen Reinigungsschritt entfernt werden, da sie sonst noch teilweise im fertigen Alkylester vorhanden wären. Bei der Schmierstoffanwendung, insbesondere

bei Kühlschmierstoffen, würden die flüchtigen Verbindungen während der Anwendung frei werden und für starke Geruchsbelästigung sorgen. Außerdem wirken viele dieser Substanzen prooxidativ, d.h., sie könnten die Autoxidationsprozesse im fertigen Schmierstoff fördern und somit für eine geringe Alterungsstabilität sorgen. Verfahrenstechnisch kann die Reduzierung dieser Verbindungen über Destillation oder Behandlung mit Aktivkohle gelöst werden.

### 3.3.1.3 Polymerisationsreaktionen von Fettsäuren

Bei einer rein thermischen bzw. thermisch oxidativen Belastung von Fetten kann es zur Bildung von polymeren Verbindungen kommen. Ist Sauerstoff an der Polymerisationsreaktion beteiligt, so spricht man von Oxipolymerisation, sonst von einfacher Polymerisation [38].

Eine merkliche thermische Polymerisation findet erst ab Temperaturen über 200 - 250 °C statt und kann auf zwei Wegen vor sich gehen: zum einen können die ungesättigten Fettsäuren dimerisieren (intermolekular), zum anderen zyklisieren (intramolekular). Bei der Zyklisierungsreaktion werden Isolen- in Konjugenfettsäuren umgelagert, die dann über eine 1,4- Cycloaddition sogenannte Diels-Alder-Addukte ergeben (vgl. Abbildung 3.6).

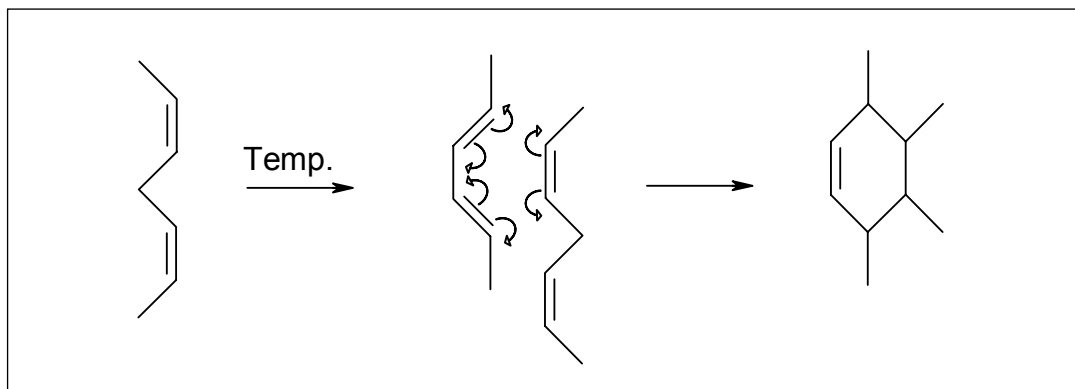


Abbildung 3.6: Cycloaddition bei der Polymerisation von ungesättigten Fettsäuren [7]

Oxipolymere entstehen vor allem beim Braten und Frittieren, wenn Fette bei hohen Temperaturen mit Luftsauerstoff in Kontakt kommen. Die Polymerbildung läuft hierbei intra- oder intermolekular über  $-O-$  bzw.  $-O-O-$  Brücken ab (vgl. Abb. 3.7) [7,38].

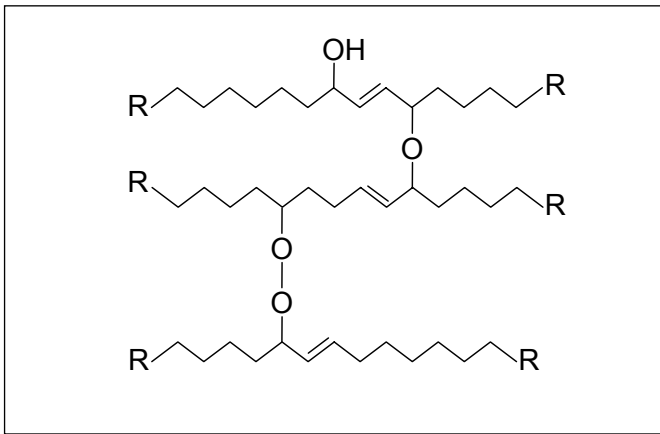


Abbildung 3.7: Polymerbildung über – O – bzw. – O – O – Brücken [7]

In Frittierfetten werden je nach Frittierdauer und –temperatur Polymeranteile von über 10 Mass.-% gefunden [41,99].

Durch die Molekülvergrößerung bei der intermolekularen Polymerisation ergibt sich eine Erhöhung der Viskosität und der Siedetemperatur des Fettes sowie eine Verschlechterung der biologischen Abbaubarkeit. Außerdem können diese Verbindungen wegen ihrer OH-Gruppe grenzflächenaktiv wirken und zu Schaumbildung führen [7,38].

In Abbildung 3.8 sind die kinematischen Viskositäten eines Pflanzenöls in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer (bei 170 °C) und eines daraus hergestellten Methylesters dargestellt.

Bei der Umesterung mit Methanol werden auch polymere Triglyceride umgeestert, wobei nur mehr über die Fettsäureketten verbundene Methylester als Dimere übrigbleiben. Aus diesem Umstand erklärt sich auch die in Abbildung 3.8 beobachtete Viskositätserhöhung bei den Estern [99].



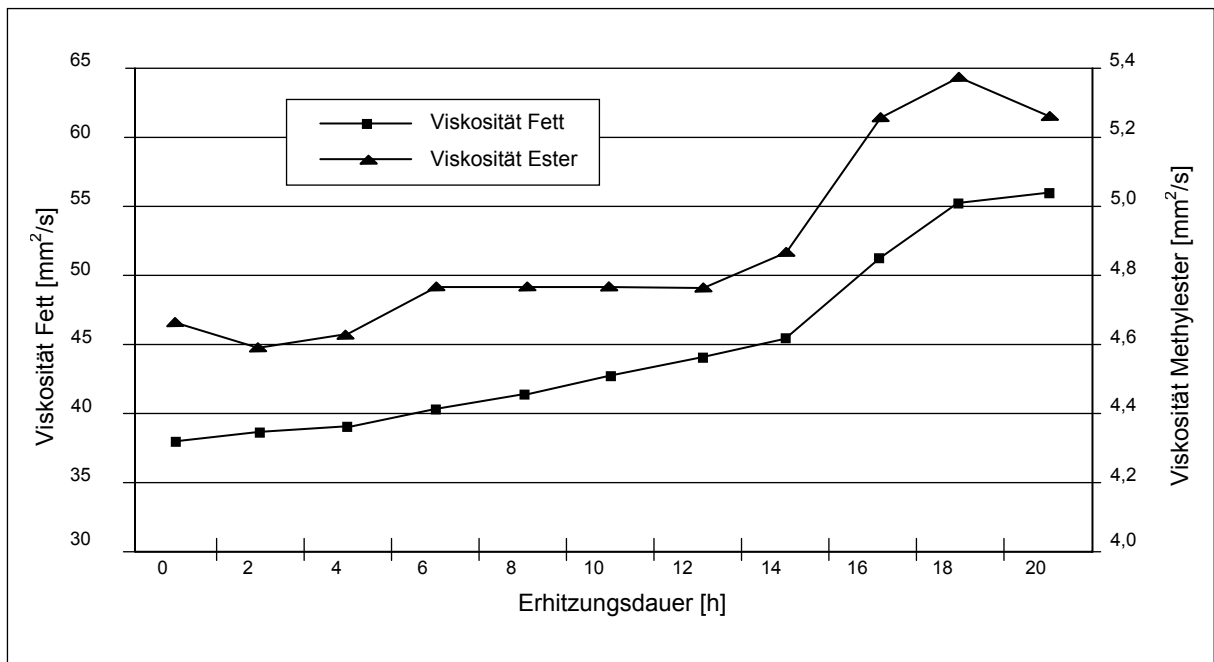


Abbildung 3.8: Viskositätsänderung durch Polymerisation beim Erhitzen von Fett [99]

In Tierfetten dürfte der Polymerisationsgrad weitaus geringer ausfallen als bei den Altspesiefetten, da sie nur während des Sterilisationsprozesses relativ kurz einer erhöhten Temperatur (mindestens 133 °C, 20 min) ausgesetzt sind.

Beim Um- bzw. Veresterungsprozess sind polymere Verbindungen im Fett wenig störend. Die im Produkt verbleibenden dimeren Fettsäurealkylester können bei der Anwendung als Schmierstoff jedoch durch eventuelle Schaumentwicklung störend wirken.

Generell kann man davon ausgehen, dass Verderbnisreaktionen in allen gebrauchten Speisefetten und Tierfetten aus der Tierkörperbeseitigung vorkommen. Dies muss als gegeben hingenommen werden, da Änderungen im Herstellungsprozess der Tierfette bzw. schonenderer Umgang mit Speisefetten nicht machbar bzw. nicht finanzierbar sind. In den warmen Monaten sollte allerdings eine möglichst schnelle Verarbeitung von Schlachtabfällen und Tierkadavern in der Tierkörperbeseitigung durchgeführt werden, um den mikrobiellen Verderb zu reduzieren.

In Abbildung 3.9 sind noch einmal die Zunahmen der Produkte des oxidativen Fettverderbs in Abhängigkeit von der Zeit und der Sauerstoffaufnahme zusammengefasst.

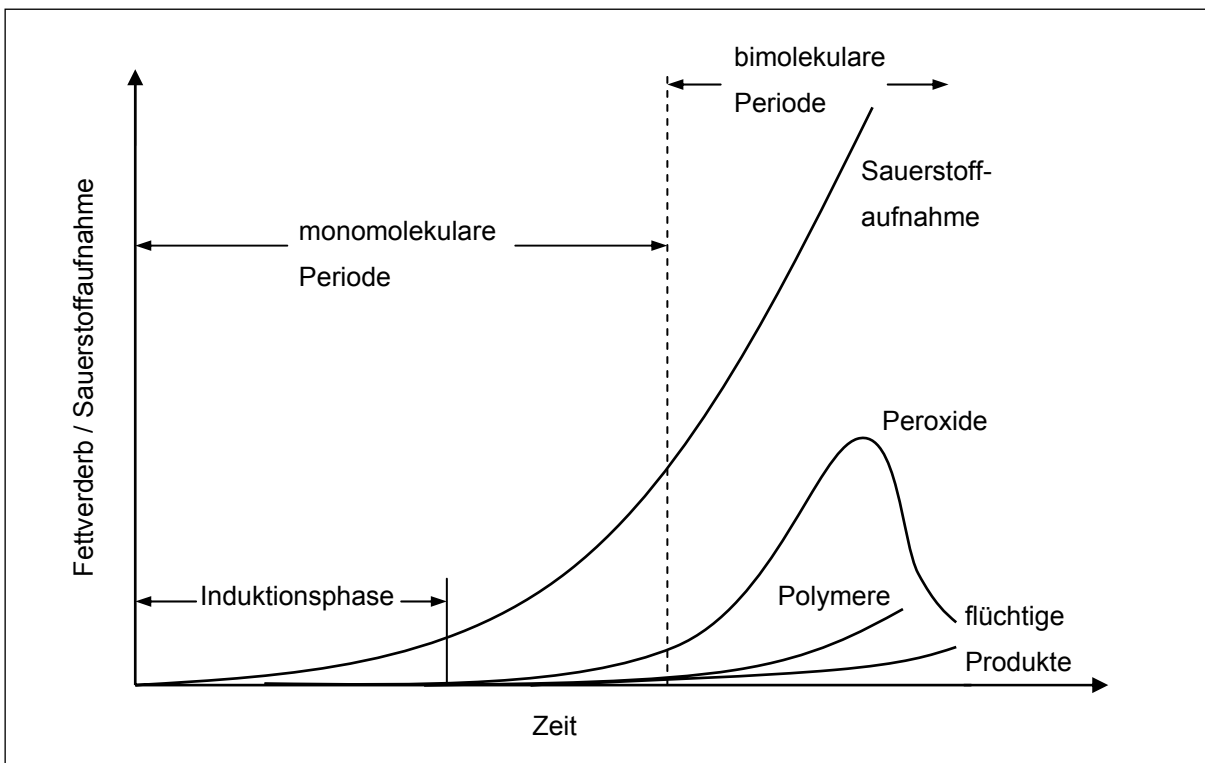


Abbildung 3.9: Fettverderb in Abhängigkeit von Zeit und Sauerstoffaufnahme [30]

In einem Monoalkylester basierten Schmierstoff aus natürlich vorkommenden Fetten und Ölen können die gleichen Verderbnisreaktionen ablaufen, wie sie auch im Fett beobachtet werden.

Durch Hydrolyse kann die Esterbindung gespalten werden, und es entstehen Fettsäuren und Alkohol, wobei bei Monoestern bessere Hydrolysebeständigkeiten als bei Triglyceriden gemessen werden. Ester mit verzweigten Alkoholen mit mindestens acht C-Atomen sind hydrolytisch am stabilsten [14,125].

Gerade Kühlschmierstoffe sind aufgrund des intensiven Sauerstoffkontaktes und der hohen Temperaturen während der Anwendung besonders anfällig für autoxidativen Verderb und Oxipolymerisationsreaktionen. Die oxidativen Verderbnisprozesse finden im Esterschmierstoff genauso wie im Fett an den Allyl-Gruppen der ungesättigten Fettsäureketten statt.

### 3.3.1.4 Oxidationsstabilität von Fetten und Fettsäureestern

Oxidations- oder Alterungs- bzw. Lagerstabilität ist ein Maß für die Widerstandsfähigkeit eines Lipids gegenüber enzymatischer bzw. chemischer Oxidation und Oxipolymerisation. In sämtlichen Tests für die Oxidationsstabilität wird versucht, die normalerweise im Produkt vorkommenden Oxidationsprozesse auf verschiedene Weise zu beschleunigen, um eine Aussage über die Alterungsbeständigkeit treffen zu können [37]. Die Alterung wird bei den meisten Tests durch hohe Temperaturen ( $> 100\text{ °C}$ ) und regen Sauerstoffkontakt, teilweise auch durch Vorhandensein von Metallkatalysatoren soweit beschleunigt, dass eine automatisierte Versuchsdurchführung möglich ist. Die gebräuchlichsten Testverfahren für Schmierstoffe und Biodiesel sind in Tabelle 3.10 aufgelistet.

Tabelle 3.10: Testverfahren für die Oxidationsstabilität von Schmierstoffen und Biodiesel

Test	Methode
Baader-Alterung (z.B. DIN 51554)	Proben werden bei 95 bzw. 110 °C unter Luftzutritt und periodischem Eintauchen einer Drahtwendel aus Kupfer als Alterungsbeschleuniger über 72 bzw. 140 h gealtert. <i>Prüfparameter:</i> Verseifungszahl, dielektrischer Verlustfaktor, Viskosität. <i>Anwendungsbereich:</i> Isolier-, Schmier- und Hydrauliköle [72,96]
TOST-Test (z.B. DIN 51587)	Probe wird mit dest. H <sub>2</sub> O versetzt und in Gegenwart von Stahl- und Kupferdraht unter Einleitung von O <sub>2</sub> bei 95 °C über 1000 h gealtert. <i>Prüfparameter:</i> Neutralisationszahl. <i>Anwendungsbereich:</i> Dampfturbinen- und Hydrauliköle [75]
Oxygen Bomb Test (z.B. DIN 51808)	Probe wird im Prüfgerät, das mit O <sub>2</sub> bis zu einem Druck von 7,0 bar gefüllt und anschließend in ein Heizbad von 99 °C gestellt wird, bei einem Druck von 7,7 bar oxidiert. <i>Prüfparameter:</i> Druckabfall nach bestimmter Prüfdauer. <i>Anwendungsbereich:</i> Schmierfette [77]
DIN 51352	Probe wird unter Einleiten von Luft bei einer Temperatur von 200 °C zweimal 6 h gealtert. <i>Prüfparameter:</i> Koksrückstand nach Conradson. <i>Anwendungsbereich:</i> Schmieröle auf Mineralölbasis [70]
Active Oxygen Method (Rancimat – Methode) (z.B. DIN EN 14112)	Definierter Luftstrom wird durch temperierte (110 °C) Probe geleitet. Die während der Oxidation freigesetzten Dämpfe werden zusammen mit der Luft in einen Kolben mit H <sub>2</sub> O geleitet, der eine Leitfähigkeitsmessung enthält. <i>Prüfparameter:</i> Leitfähigkeit. <i>Anwendungsbereich:</i> Fettsäuremethylester, Fette und Öle [81,62]

Die Oxidationsstabilität wird meistens über die Dauer der Induktionsphase definiert, in welcher der für die Beurteilung der Oxidation ausschlaggebende Parameter auf einem konstantem Niveau bleibt. Auch über Festlegen eines relevanten Höchstwerts für den jeweiligen Prüfparameter kann die Oxidationsstabilität definiert werden [37].

Einen Rückschluss, von den Testergebnissen auf die tatsächliche Alterungsbeständigkeit oder Lagerfähigkeit von Schmierstoffen zu ziehen, ist allerdings fast unmöglich. Es besteht zwar die Möglichkeit, einen Test bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen und über Extrapolation die Induktionszeit einer viel tieferen Lager- bzw. Anwendungstemperatur zu berechnen, da es sich bei Oxidationsprozessen jedoch um äußerst komplizierte und vielschichtige Reaktionen handelt, sind die Ergebnisse solcher Berechnungen nicht mit den tatsächlichen Stabilitäten identisch [37,62]. Die standardisierten Tests eignen sich aus diesem Grund weniger für fundierte Aussagen über die tatsächliche Oxidationsbeständigkeit eines Schmier- oder Kraftstoffs, sondern dienen vor allem dem Vergleich mehrerer Produkte untereinander [37,96].

Im Bereich der Fettsäuremethylester basierten Kraftstoffe steht die Oxidationsbeständigkeit zur Zeit im Mittelpunkt der Normungsbestrebungen. Bedingt durch einen Viskositätsanstieg bei Oxipolymerisationsprozessen während der (unsachgemäßen) Lagerung von Biodiesel kann es zu Schäden an den Einspritzpumpen kommen [13,19,31]. Als Testmethode für Fettsäuremethylester wird der Rancimattest in den entsprechenden Normen gefordert.

Kühlschmierstoffe auf natürlicher Basis sind während der Anwendung durch lokal hohe thermische Belastungen, intensiven Luftsauerstoffkontakt und Kontakt zu Metallen (z.B. Schleifspänen) wesentlich stärker Oxidationsprozessen ausgesetzt als Fettsäureester basierte Kraftstoffe. Oxidativ bedingte Veränderungen in den chemischen und physikalischen Eigenschaften wirken sich nachteilig auf das Schmierverhalten (z.B. Änderung der Viskosität), auf die Werkstücke (z.B. Korrosion durch freie Säuren) und die Arbeitsbedingungen (z.B. Geruchsbelästigung) aus [92]. Normative Regelungen, die sich speziell mit der Oxidationsbeständigkeit von Kühlschmierstoffen beschäftigen, existieren nicht. Man muss sich daher bei der Beurteilung von Kühlschmierstoffen auf Basis von natürlichen Ölen und Fetten auf Vergleiche mit den Grenzwerten für die Alterungsbeständigkeit von allgemeinen Schmierstoffen oder - bei der Verwendung von Monoalkylester basierten Grundölen - von Biodiesel berufen.

Um eine möglichst gute Alterungsstabilität zu erreichen, sollten die natürlich basierten Schmierstoffgrundöle durch entsprechende Verfahren oder chemische Zusätze weniger anfällig für Oxidationsprozesse gemacht werden.

Die Natur begegnet der chemischen und enzymatischen Fettoxidation durch die Bildung von Substanzen, die den Verderb verhindern sollen. Als oxidationshemmende Substanzen sind Antioxidantien sowie Synergisten (z.B. Citronensäure), die verbrauchte Antioxidantien regenerieren können, zu nennen. Es gibt viele natürliche Antioxidantien, die in kleiner Menge die Autoxidation von Fetten hemmen bzw. unterdrücken können [7,117]. Man kennt verschiedene Gruppen von chemischen Verbindungen, die hemmende Eigenschaften besitzen, wobei in natürlichen Fetten vor allem phenolische Verbindungen von Bedeutung sind. In der Natur kommen vor allem Flavonoide, Gossypol (Baumwollsaat) und Tocopherole bzw. Tocotrienole in Raps-, Sonnenblumen- und Sojaöl vor. Die im Verlauf der Autoxidation gebildeten Radikale können den Antioxidantien leicht ein Wasserstoffradikal abspalten, was zu einem Abbruch der Reaktionskette führt. Die Phenolradikale sind in der Lage, das im Molekül verbliebene, ungepaarte Elektron durch Mesomerie zu stabilisieren („quenchen“) [1,7,38,97].

Um die natürlichen Antioxidantien aus den Rohfetten zu erhalten, sollte während der Schmierstoffherstellung auf möglichst schonende Prozessführung geachtet werden. Allerdings sind hohe Temperaturen und Drücke sowie Destillationsschritte nicht in jedem Fall vermeidbar, so dass das fertige Grundöl noch mit synthetischen Antioxidantien additiviert werden muss. Im Bereich der biologisch schnell abbaubaren Schmierstoffe und der Biokraftstoffe haben nur wenige künstliche Antioxidantien tatsächlich praktische Bedeutung erlangt. Es werden vor allem Phenole (z.B. BHT), dimere Phenole und alkylierte Diphenylaminderivate eingesetzt [8,118].

Neben der Additivierung ist die Steigerung des Sättigungsgrades durch Verringerung der Doppelbindungen im den Fettsäureketten ein geeignetes Mittel zur Verbesserung der Oxidationsstabilität [14,37,125]. Dies kann durch Fraktionierung oder Hydrierung erreicht werden [12].

### 3.3.2 Altspeisefette

Unter Altspeisefett versteht man gebrauchtes, evtl. verunreinigtes, überlagertes oder verdorbenes Frittier-, Brat-, Back- und Grillfett sowie Speisefett, das aufgrund von veränderter Zusammensetzung oder Eigenschaft nicht mehr für den menschlichen Verzehr bzw. zum bestimmungsgemäßen Gebrauch verwendet werden kann [120].

#### 3.3.2.1 Altspeisefettmengen und -entsorgung

Genauere Zahlen über die in Deutschland gesammelten Mengen an Altspeisefett aus Gastronomie und Lebensmittelindustrie sind aufgrund der Vielzahl von kleinen Altfett-Sammelbetrieben schwer zu ermitteln. Die Niederrheinische Fettschmelze GmbH ist nach eigenen Angaben mit 20 kt/a der größte Altfettentsorger in Deutschland. „Altfettentsorgung & Recycling Willi Lesch“ ist in Bayern und Baden-Württemberg der größte Altfettentsorger mit derzeit 12 kt/a [36].

Laut Schätzungen liegt das sammelbare Potential an Brat- und Frittierfetten aus Gastronomie und Lebensmittelindustrie in Deutschland zwischen 150 und 380 kt/a [52,54]. Die tatsächlich gesammelte Menge liegt zwischen 100 und 120 kt/a. Die Sammelquote von Altfett mit hoher Qualität könnte leicht gesteigert werden, wenn Altspeiseöle und -fette aus Privathaushalten erfasst würden. In Deutschland könnten damit zusätzlich 50 kt/a Altspeisefett gesammelt werden [36].

Die Menge an gesammelten Speiserest- und Abscheiderfetten bewegt sich in Deutschland zwischen 40 und 60 kt/a [52].

Die Sammelpraxis der einzelnen Unternehmer bei der Altfettentsorgung aus der Gastronomie unterscheidet sich nur unwesentlich. Den Altfetterzeugern z.B. Restaurants oder Imbissstuben wird eine Sammeltonne zur Verfügung gestellt, die in einem bestimmten Turnus (eine Woche bis zwei Monate) abgeholt und durch eine leere Tonne ersetzt wird. Teilweise wird die Fettsammlung kostenlos durchgeführt, teils erhalten die Altfettsammler 25 – 125 €/t für das Einsammeln [36,120].

### 3.3.2.2 Reinigung von Altspisefetten

Vor einer Weiterverarbeitung müssen die gesammelten Fette aufgereinigt werden. Bei der Reinigung werden in erster Linie feste Verunreinigungen, Sedimente und Wasser abgetrennt, und man erhält durch Mischen von Altfetten unterschiedlicher Qualität ein Mischfett mit relativ konstanter Zusammensetzung (vgl. Abbildung 3.10) [36,120].

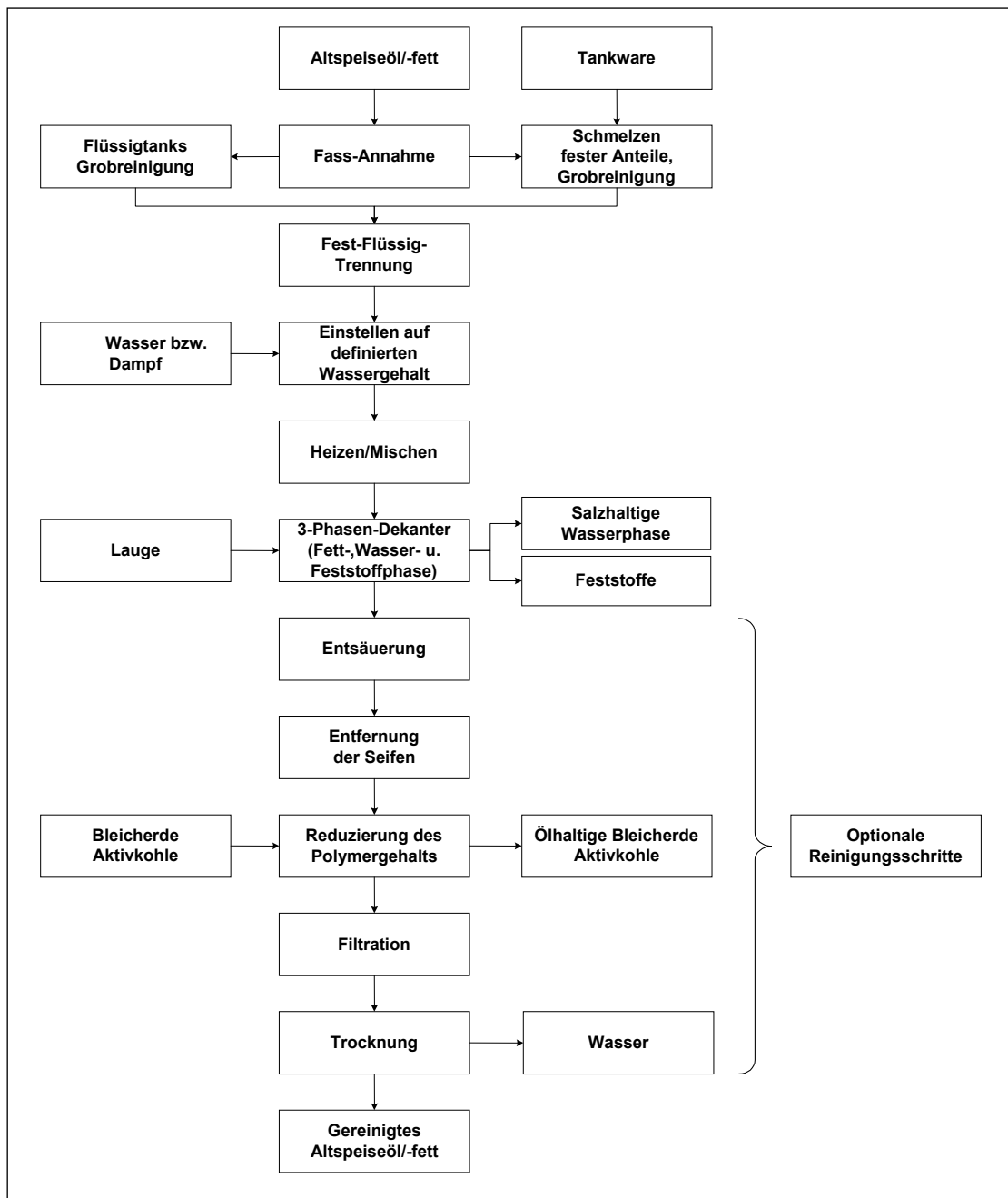


Abbildung 3.10: Verfahren zur Altspisefettreinigung [52]

Die größeren Feststoffe werden in der Regel über Siebe entfernt. Feinkörnige Feststoffanteile werden entweder durch ein statisches Absetzverfahren oder mit Hilfe von Dekantern abgetrennt [36,120].

Derart gereinigte Abfallfette werden ca. 50 % unter den Weltmarktpreisen für frische Pflanzenöle gehandelt.

### **3.3.3 Technische Tierfette**

Schlachtabfälle, Tierkörper und Tierkörperteile müssen in Deutschland entsprechend dem Tierkörperbeseitigungsgesetz verarbeitet werden. In den 43 deutschen Tierkörperbeseitigungsanlagen wird aus diesen Rohstoffen Tiermehl und Tierfett hergestellt. Neben einem Verfütterungs- und Exportverbot (seit 01.12.2000) wurde aufgrund der BSE-Krise auch die Verwertung von Tierfett zu industriellen Produkten eingeschränkt [63,88].

#### **3.3.3.1 Tierfettmengen und –entsorgung**

Die Herstellung von Tierfett und Tiermehl ist im Tierkörperbeseitigungsgesetz (TKBG) und den zugehörigen Verordnungen geregelt. In § 3 des TKBG ist geregelt, dass die Verarbeitung so zu erfolgen hat, dass keine Gefahr für die Gesundheit von Mensch und Tier sowie für die Umwelt auftritt. In der 2. Änderung TKBA-VO 1997 § 5 Abs. 1 Satz 2 wird die entsprechende Aufbereitung geregelt: „Tierkörper müssen:

- zu Partikeln von höchstens 50 mm zerkleinert werden,
- erhitzt werden, bis die Weichteile zerfallen,
- zur Sterilisation mindestens 20 Minuten lang bei mindestens 133 °C und einem Druck von 3 bar heiß gehalten werden“ [124].

In Abbildung 3.11 ist der Verfahrensablauf in einer Tierkörperbeseitigungsanlage dargestellt. Die in der TBA angelieferten Schlachtabfälle und Tierkadaver werden mit Schnecken in einen Brecher gefördert und dort zerkleinert. Anschließend wird der Fleischbrei 20 min bei 3 bar und 133 °C unter ständigem Rühren autoklaviert. Nach dem Entspannen wird der sterilisierte Fleischbrei durch Scheibentrockner und Verdampfer getrocknet, wobei rund 70 % des Wassers entfernt werden. Das getrocknete Produkt wird mechanisch mit Schneckenpressen in eine trockene Phase (Schilfer) und eine Fettphase getrennt. Der Schilfer wird gekühlt, zu Mehl vermahlen



und in Kraft- oder Zementwerken verbrannt. Das in Dreiphasendekantern geklärte und entwässerte Fett wird dann einer weiteren Verwendung zugeführt (z.B. Lipochemie, Biodiesel, Verbrennung) [88].

In Deutschland wurden 2001 aus 2846 kt Tierkörpern, Tierkörperteilen und Schlachtabfällen 422 kt Tiermehl und 244 kt Tierfett hergestellt [69].

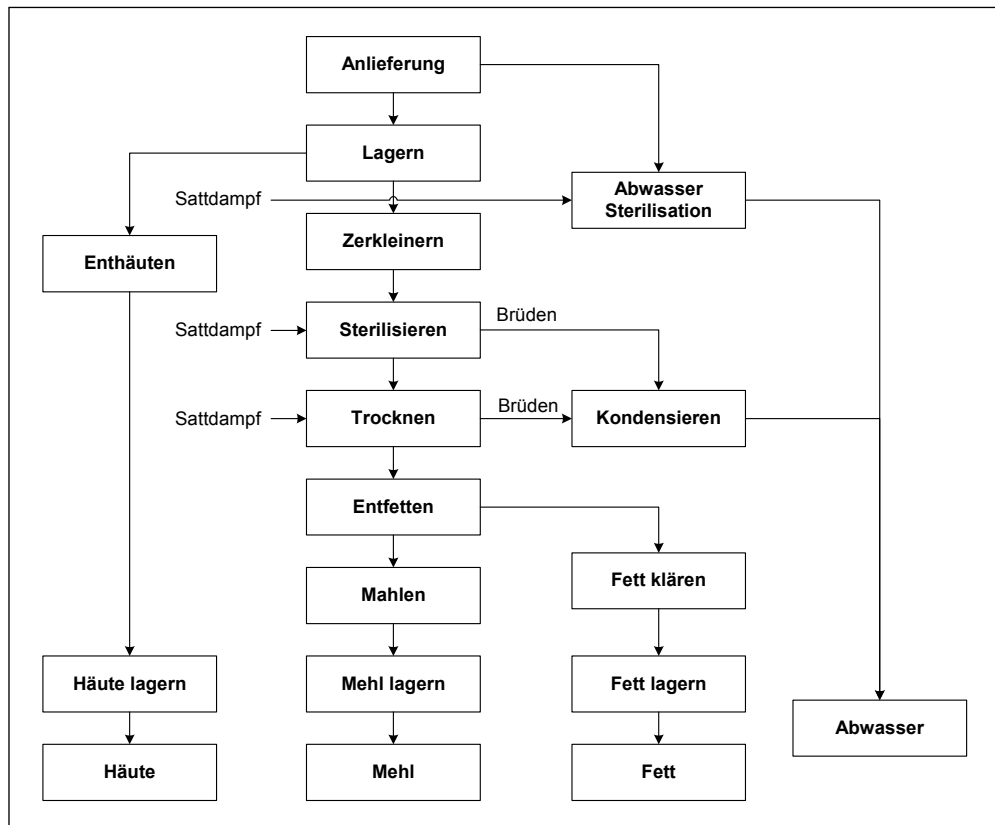


Abbildung 3.11: Verfahrensablauf in einer Tierkörperbeseitigungsanlage [63]

### 3.3.3.2 Probleme im Zusammenhang mit BSE

BSE (bovine spongiforme Enzephalopathie) gehört zur Gruppe der transmissiblen spongiformen Enzephalopathien (TSE), das sind Krankheiten, die sich durch schwammartige Degeneration des zentralen Nervensystems auszeichnen. Diese Krankheiten können bei unterschiedlichen Spezies auftreten. Rinder erkranken an BSE, Schafe und Ziegen an Scrapie und der Mensch an der Creutzfeldt-Jakob-Krankheit (CJK). Hervorgerufen werden diese Krankheiten durch den neuen Erregertypus der Prionen. Es handelt sich bei den infektiösen Prionen um Proteine mit einem Molgewicht von 33 bis 36 kDa, die durch Genmutation oder Infektion aus körpereigenen Eiweißen gebildet werden. Sie werden vom Immunsystem nicht erkannt, häufen sich im zentralen Nervensystem an und führen dadurch zu

Funktionsausfällen und schließlich zum Tod. Als Ursprung von BSE gilt die Übertragung des Scrapieerregers vom Schaf auf das Rind. Denn in Großbritannien wurde Tiermehl und Tierfett aus Schafskadavern ungenügend erhitzt und an Rinder verfüttert. Darüber hinaus wurden auch die Kadaver der an BSE verendeten Rinder zu Tiermehl verarbeitet und wiederum an Rinder verfüttert, so dass der inzwischen an das Rind adaptierte Erreger massenhaft in die Tierbestände gelangte [16].

Es wird auch diskutiert, dass durch den Verzehr von infektiösem Rindfleisch eine neue Variante der Creutzfeldt-Jakob-Krankheit (nvCJK) beim Menschen ausgelöst werden kann. Um Mensch und Tier zu schützen, wurde eine Reihe von Maßnahmen ergriffen. So wurde nach dem Auftreten des ersten BSE-Falles in Deutschland am 1.12.2000 ein Verfütterungsverbot von Tiermehl und -fett an landwirtschaftliche Nutztiere erlassen. Gleichzeitig wurden die Verbringung dieser Futtermittel in die EU-Staaten und der Export in Drittländer untersagt.

In der EG-Verordnung Nr. 1774 „Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte“ vom 03.10.2002 wird Tiermaterial in drei Kategorien eingeteilt. Material aus der Kategorie 1 (z.B. TSE-verdächtige oder -erkrankte Tiere, andere Tiere als Nutz- und Wildtiere, Versuchstiere) inklusive ausgeschmolzener Fette muss bis auf wenige Ausnahmen verbrannt werden, wobei als Mindestanforderung das entstehende Verbrennungsgas 850 °C für zwei Sekunden erreichen muss. Ausgeschmolzene Fette aus Material der Kategorie 2 (z.B. Erzeugnisse, die Rückstände von Tierarzneimittel enthalten, Tiermaterial aus der Behandlung von Abwässern) dürfen für bestimmte technische Zwecke, unter anderem auch zur Herstellung von Biodiesel, verwendet werden. Dabei muss allerdings sichergestellt sein, dass bei der Umesterung mindestens 200 °C und ein entsprechend angemessener Druck während 20 Minuten erreicht werden. Für Fette, die aus Material der Kategorie 3 (z.B. Schlachtkörperteile, die aus kommerziellen Gründen nicht für den menschlichen Verzehr bestimmt sind) hergestellt wurden, gibt es keine besonderen Auflagen hinsichtlich ihrer Verwendung als Rohstoff für die Methylesterherstellung [123]. Eine Verwertung von Tierfett der Kategorie 3 zu Kühlschmierstoffen ist somit aus Sicht des Infektionsschutzes ohne Bedenken möglich.

2001 gingen in Deutschland von 244 kt hergestelltem Tierfett 139 kt in die chemische Industrie, 96 kt in die thermische Verwertung, 3 kt wurden verbrannt und 5 kt wurden zu Futtermitteln für nicht Lebensmittel liefernde Tiere verarbeitet [69].

### 3.4 Theorie der Um- und Veresterung

Die Herstellung eines Monoalkylesters aus natürlich vorkommenden Fetten kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen werden Ester in der Oleochemie in der Regel über eine Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen hergestellt, zum anderen ist die großindustrielle Methylesterherstellung durch Umesterung von Triglyceriden mit Methanol aus der Biodieselherstellung bekannt. Monoalkylester unterscheiden sich wesentlich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften von den ursprünglichen Triglyceriden.

#### 3.4.1 Chemische Reaktionen bei der Umesterung

Der Begriff Umesterung beschreibt eine wichtige Reaktionsgruppe in der organischen Chemie, bei der ein Ester durch Austausch des Alkohols in einen anderen Ester umgewandelt wird [100]. Gleichung 3.V zeigt das allgemeine Reaktionsschema jeder Umesterung.



Unter Umesterung eines Triglycerids kann man einerseits den Austausch des Glycerins durch drei andere Alkohole verstehen, wobei eine schwere Glycerinphase und eine leichte Esterphase entstehen. Diese Reaktion wird auch als Alkohololyse bezeichnet. Andererseits versteht man unter Umesterung den inter- und intramolekularen Austausch von Fettsäureketten innerhalb des Triglycerids [12,44]. Während diese Art der Umesterung, vor allem in der Lebensmittelindustrie zur Veränderung von Schmelzpunkt und Streichverhalten von Speisefetten (z.B. Margarine) angewandt wird, erlangte die Alkohololyse bei der Fettsäuremethylester-Herstellung (Biodiesel) große Bedeutung. Für die Schmierstoffherstellung ist ausschließlich die Alkohololyse von Bedeutung [7,120]. Aus diesem Grund wird im Laufe dieser Arbeit der Begriff Umesterung als Synonym für die Alkohololyse gebraucht.

Bei der Umesterung von Triglyceriden handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die durch starke Säuren oder Basen katalysiert wird. Durch eine überstöchiometrische Zugabe von Alkohol kann das Gleichgewicht zu Gunsten der Bildung des entsprechenden Esters verschoben werden. Der gleiche Effekt wird

erreicht, wenn das abgespaltene Glycerin kontinuierlich aus der Reaktion entfernt wird [32,100]. Die Reaktion erfolgt nicht sofort vollständig, sondern schrittweise. Die Reaktionsschritte der Umesterung von Triglyceriden sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion setzt sich aus den Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen zusammen, die durch Druck, Temperatur und Katalysatorauswahl beeinflusst werden können [120].

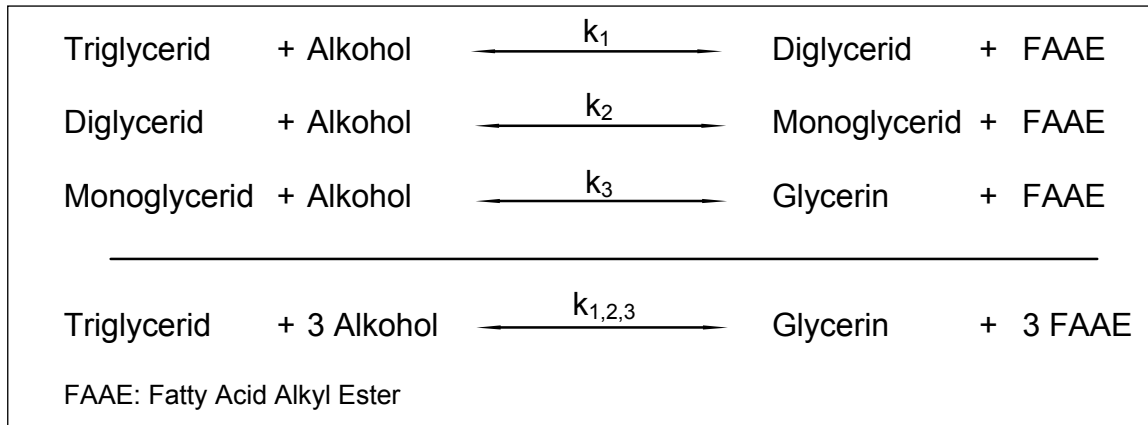


Abbildung 3.12: Reaktionsschritte bei der Umesterung von Triglyceriden [45,98]

Der genaue Reaktionsmechanismus unterscheidet sich grundlegend bei der basisch und der sauer katalysierten Umesterung.

In Abbildung 3.13 ist der Mechanismus der sauer katalysierten Umesterung dargestellt.

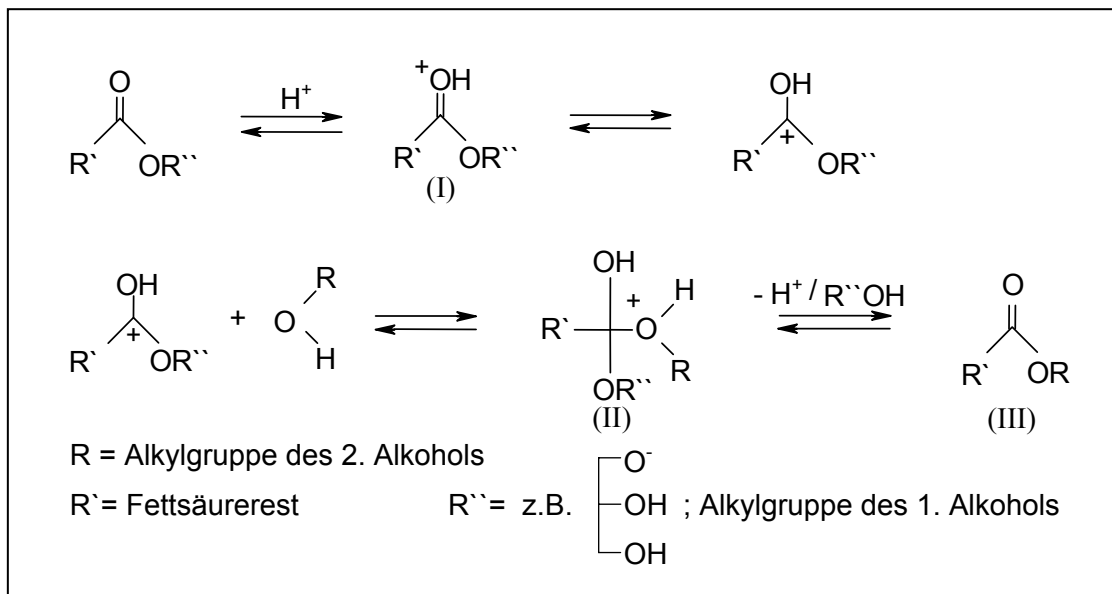


Abbildung 3.13: Mechanismus der sauer katalysierten Umesterung [100]

In einem ersten Schritt wird bei der sauer katalysierten Umesterung die Carbonylgruppe des Esters durch die Säure protoniert (I). Der anschließende nucleophile Angriff des Alkohols produziert ein tetraedisches Intermediär (II), aus welchem der ursprüngliche Alkohol abgespalten und der neue Ester (III) gebildet wird. Bei diesem Schritt wird auch der Katalysator  $H^+$  regeneriert.

Beim sauren Prozess finden vor allem Brønsted-Säuren, insbesondere Sulfonsäuren und Schwefelsäure, Anwendung als Katalysator. Diese Katalysatoren ergeben zwar sehr gute Ausbeuten an Alkylestern (> 99 Mass.-%), die Reaktionen erfordern allerdings Temperaturen von über 100 °C und mehr als 3 h Zeit für die komplette Umsetzung [40,100,122].

In Abbildung 3.14 ist der detaillierte Mechanismus einer basisch katalysierten Umesterung am Beispiel eines Triglycerids dargestellt.

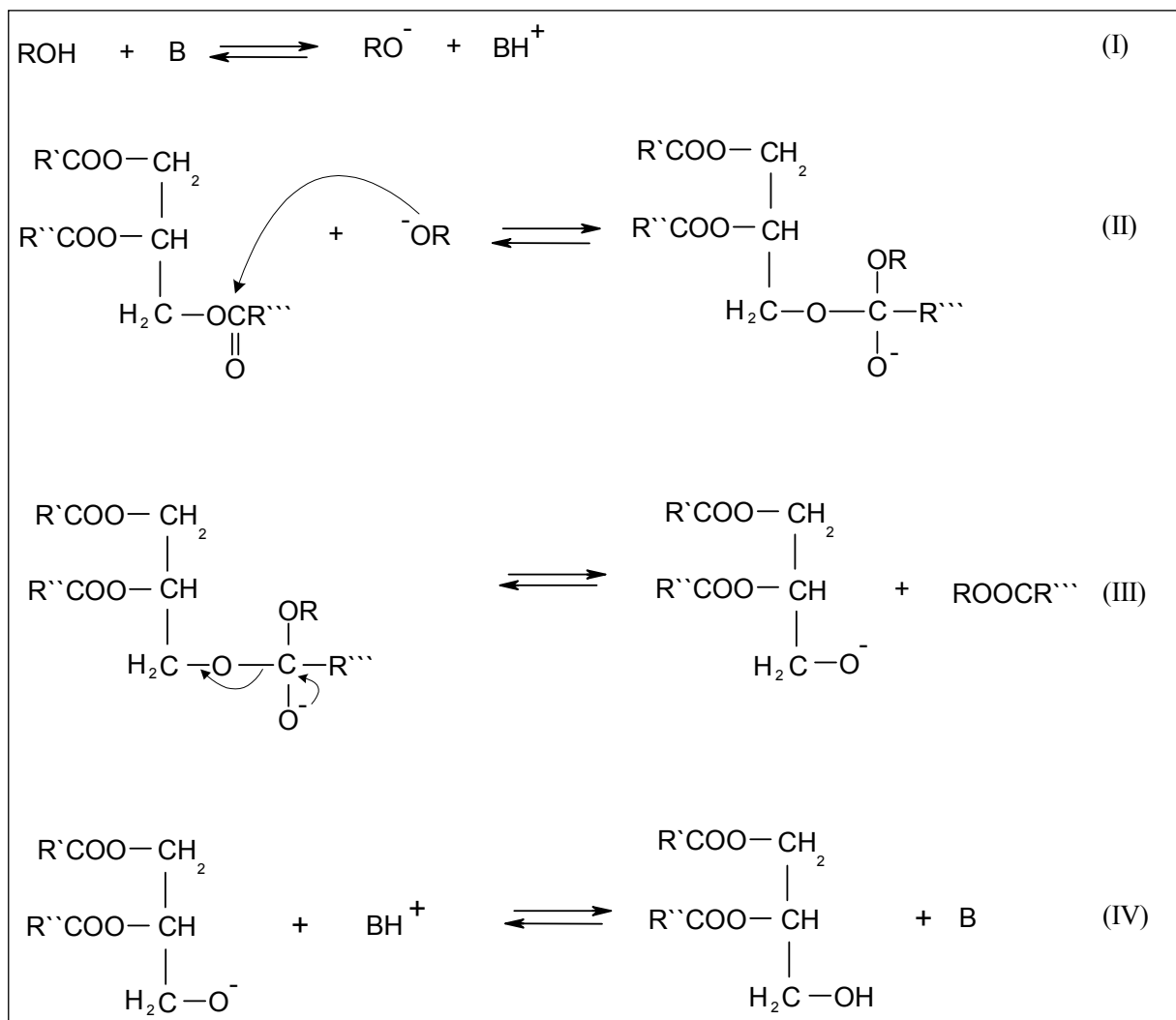
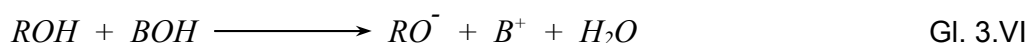


Abbildung 3.14: Mechanismus der basisch katalysierten Umesterung [100]

In einer Vorreaktion (I) reagiert der basische Katalysator (B) mit dem Alkohol (ROH), wobei das entsprechende Alkoxidanion ( $RO^-$ ) und die protonierte Base ( $BH^+$ ) entstehen. Durch einen nucleophilen Angriff des Alkoxidions auf die Carbonylgruppe des ursprünglichen Esters wird ein tetraedisches Intermediär gebildet (II), das in den neuen Alkylester und das Anion des entsprechenden Alkohols (in diesem Fall Diglycerid) gespalten wird (III). Dieses Anion reagiert mit der protonierten Base unter Aufnahme eines  $H^+$ -Ions und regeneriert so den Katalysator, der nun wieder für einen neuen Zyklus zur Verfügung steht [40,100,122]. Dieser Reaktionsmechanismus trifft generell auf die Umesterung von Fettsäurealkylestern zu. So läuft z.B. auch die Umesterung von Fettsäuremethylester mit Ethylhexanol zu dem entsprechenden Ethylhexylester ebenfalls nach diesem Schema ab.

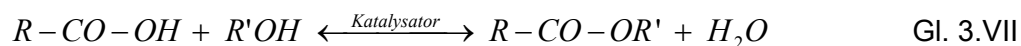
Bei Verwendung von Alkalihydroxiden als Katalysator entsteht bei der Vorreaktion mit dem Alkohol Wasser (vgl. Gleichung 3.VI), das sich unter Umständen störend auf die weitere Reaktion auswirken kann.



Die basisch katalysierte Umesterung läuft wesentlich schneller ab als der sauer katalysierte Prozess. So werden z.B. mit alkalischen Alkoholaten Umesterungsgrade von mehr als 98 Mass.-% in 30 min erreicht. Aus diesem Grund und aufgrund des Umstandes, dass alkalische Katalysatoren weniger korrosiv sind als saure, werden im industriellen Umesterungsprozess fast ausschließlich basische Katalysatoren verwendet [100].

### 3.4.2 Chemische Reaktionen bei der Veresterung

Unter dem Begriff Veresterung versteht man die Esterbildung durch eine Kondensationsreaktion von Carbonsäure (z.B. Fettsäure) und Alkohol unter Wasserabspaltung. Gleichung 3.VII zeigt das allgemeine Reaktionsschema jeder Veresterung.



Bei der Veresterung handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die im Allgemeinen durch Protonen katalysiert wird. Durch einen Überschuss an Säure oder Alkohol oder durch Entfernung des abgespaltenen Wassers lässt sich das Gleichgewicht in Richtung der Esterbildung verschieben. Als Katalysatoren kommen vor allem Brønsted- und Lewis-Säuren zum Einsatz. Es ist aber auch eine Veresterung mit amphoteren Hydroxiden (z.B. Aluminaten) möglich.

Der genaue Reaktionsmechanismus der Veresterung ist in Abbildung 3.15 dargestellt.

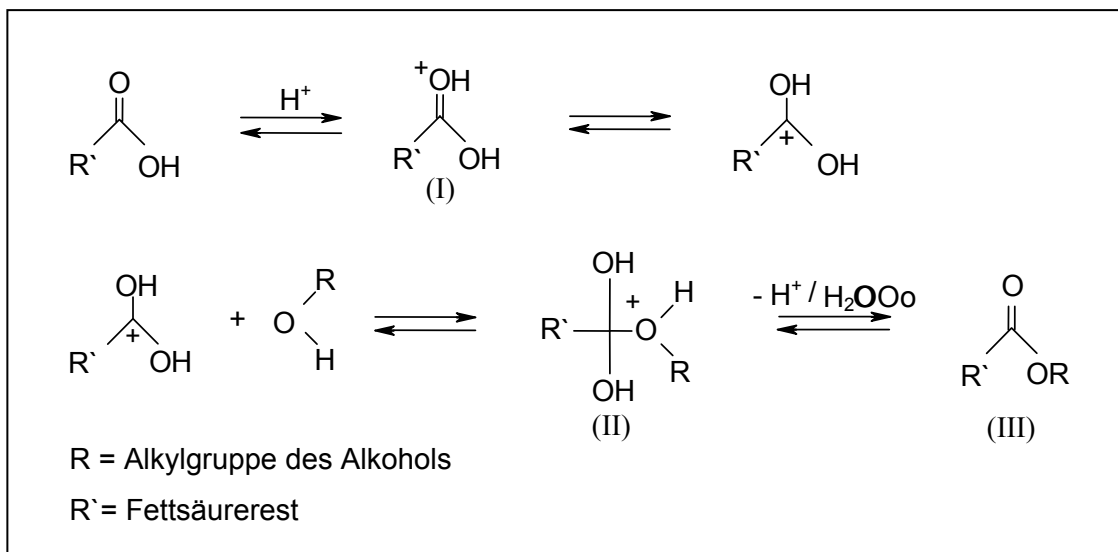


Abbildung 3.15: Mechanismus der sauer katalysierten Veresterung [40]

In einem ersten Schritt wird die Carboxylgruppe der Fettsäure durch den Katalysator protoniert (I). Dieses mesomere Oxonium-Ion bildet anschließend mit dem Alkohol ein Oxonium-Ion mit drei O-C Bindungen (II), aus welchem durch Wasserabspaltung der Ester (III) gebildet wird. Bei diesem Schritt wird auch der Katalysator  $H^+$  regeneriert [40].

Falls natürlich vorkommende Fette als Ausgangsstoff für eine Veresterungsreaktion verwendet werden sollen, müssen diese erst in Glycerin und Fettsäuren gespalten werden. Diese Spaltreaktionen werden in der chemischen Industrie in der Regel mittels Hochdruckhydrolyse bei Temperaturen zwischen 210 und 260 °C und Drücken zwischen 19 und 60 bar durchgeführt [40,122].

### 3.4.3 Katalysatoren für die Um- und Veresterung

Wie in Kapitel 3.4.1 bereits erwähnt, finden für die Umesterung vor allem basische Katalysatoren, für die Veresterung vor allem saure Katalysatoren Verwendung. Tabelle 3.11 gibt einen Überblick über die gebräuchlichsten Katalysatoren für Um- und Veresterungsprozesse.

In der Regel werden homogene Katalysatoren verwendet, die nach der Reaktion durch Neutralisationsprozesse aus dem Produkt entfernt werden müssen [43]. Eine enzymkatalysierte Umesterung mittels Lipasen ist ebenfalls möglich, befindet sich derzeit allerdings noch im Erprobungsstadium [15].

Tabelle 3.11: Katalysatoren für Um- und Veresterungsprozesse von Fettsäureestern [12,43]

Katalysator	Verwendung	Vorteile	Nachteile
Natrium/Kalium	Umesterung	sehr gute Aktivität, leicht zu entfernen	Schwierig zu handhaben. Reagiert mit Wasser unter Wasserstoffbildung (Explosionsgefahr!).
Kaliumhydroxid	Umesterung	sehr gute Aktivität, akzeptabler Preis, leicht zu entfernen	Führt in Nebenreaktion zu Verseifung. FFA wirken sich störend aus.
Natriumhydroxid	Umesterung	gute Aktivität, niedriger Preis, leicht zu entfernen	Führt in Nebenreaktion zu Verseifung. FFA wirken sich störend aus.
Kaliumalkoholat	Umesterung	beste Aktivität, leicht zu entfernen	Führt in Nebenreaktion zu Verseifung. FFA, Peroxide und Wasser wirken sich störend aus.
Natriumalkoholat	Umesterung	sehr gute Aktivität, akzeptabler Preis, leicht zu entfernen	Führt in Nebenreaktion zu Verseifung. FFA, Peroxide und Wasser wirken sich störend aus.
Schwefelsäure	Veresterung (Umesterung)	gute Aktivität (Veresterung), niedriger Preis, leicht zu entfernen	Korrosionsprobleme. Evtl. Reaktion mit Doppelbindungen. Dunkle Farbe des Produktes.
Toluolsulfonsäure	Veresterung (Umesterung)	akzeptabler Preis, helle Farbe des Produkts	Schwer zu entfernen. Stark hygroskopisches Pulver.
Salzsäure	Veresterung	sehr niedriger Preis, leicht zu entfernen	Nur Verwendung als alkoholische HCL-Gas Lösung. Korrosionsprobleme.
Zinkpulver	Veresterung	akzeptabler Preis, leicht zu entfernen, helle Farbe des Produkts	Bildung von Zinkseifen. Nur bei $T > 160\text{ °C}$ aktiv.

In der industriellen Praxis wird bei Veresterungen in erster Linie Schwefelsäure eingesetzt. Bei Umesterungen finden vor allem Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Natriumalkoholat Verwendung [12,40,122].



Alkalihydroxide werden in Mengen von 0,5 – 2,0 % (Mass.-% bezogen auf umzuesterndes Fett / Fettsäurealkylester) eingesetzt. Natriumalkoholate finden in Mengen von 0,2 bis 2,0 Mass.-% als Umesterungskatalysator Verwendung [12,60]. Schwefelsäure wird bei der sauren Veresterung in Mengen von 0,5 – 2 Mass.-% eingesetzt [42,110].

Verunreinigungen im umzuesternden Rohstoff, wie z.B. freie Fettsäuren, Wasser oder Peroxide, können mit Alkalihydroxiden und Alkalialkoholaten reagieren und so zu Katalysatorverlust führen. Die Produkte dieser Reaktionen (z.B. Seifen) wirken sich im Schmierstoff störend aus und müssen daher aufwändig entfernt werden [43,120].

Auf den sauren Veresterungsprozess haben Verunreinigungen weniger Einfluss.

#### 3.4.4 Alkohole für Monoester basierte Schmierstoffe

Die physikalischen Eigenschaften des Esters hängen neben der Fettsäure auch von der Art des Alkohols ab, mit dem diese verestert ist (vgl. Tabelle 3.12). So steigen Viskosität und Flammpunkt mit steigender Kettenlänge an, der Pour Point nimmt zu. Verzweigte Ketten bewirken eine Abnahme des Pour Points und eine Zunahme der Viskosität [43,58,83].

Tabelle 3.12: Physikalische Daten von Estern unterschiedlicher Alkohole [43,65<sup>\*\*</sup>,25<sup>\*</sup>,24<sup>\*\*\*</sup>]

Ester	Kin. Viskosität 40 °C [mm <sup>2</sup> /s]	Kin. Viskosität 100 °C [mm <sup>2</sup> /s]	Pour Point [°C]	Flammpunkt [°C]
Methyl-				
myristat	k.A.	k.A.	+18,5 <sup>(SP)**</sup>	140
palmitat	5,0	1,8	+30,5 <sup>(SP)**</sup>	150
stearat	6,2	2,3	+39,1 <sup>(SP)**</sup>	165
oleat	4,7	1,8	-20 <sup>(SP)*</sup> ; -12 <sup>(EP)***</sup>	180
iso-Propyl-				
palmitat	6,0	2,2	+12	165
oleat	5,9	2,2	-15	170
n-Butyl-				
stearat	7,2	2,6	+20	200
oleat	6,2	2,3	-20	195
iso-Butyl-				
stearat	7,2	2,6	+18	180
oleat	6,6	2,4	-18	190
2-Ethylhexyl-				
palmitat	8,5 <sup>***</sup>	2,5 <sup>***</sup>	0 <sup>***</sup>	200 <sup>***</sup>
stearat	10,0	3,1	+7	215
oleat	8,8	2,9	-30	195

(SP) Schmelzpunkt; (EP) Erstarrungspunkt; k.A. keine Angaben in der Literatur

Für die Auslegung der technischen Prozesse bei der Esterherstellung ist die Kenntnis einiger physikalischer Daten der verwendeten Alkohole unerlässlich, wie z.B. Siedetemperaturen, Flammpunkte oder Löslichkeiten in Wasser (vgl. Tabelle 3.13).

Tabelle 3.13: Physikalische Daten unterschiedlicher Alkohole [39,40]

<b>Alkohol</b>	<b>Siedetemperatur [°C]</b>	<b>Flammpunkt [°C]</b>	<b>Löslichkeit in H<sub>2</sub>O [20°C]</b>
Methanol	64,5	11	vollständig mischbar
Ethanol	78,3	12	vollständig mischbar
1-Propanol	97,2	15	vollständig mischbar
2-Propanol	82,4	12	vollständig mischbar
1-Butanol	117,7	37	77 g/l
2-Butanol	99,5	24	90 g/l
2-Ethyl-1-Hexanol	185,3	75	1,1 g/l

Die Geschwindigkeit der Umesterungsreaktion Triglycerid zu Fettsäurealkylester hängt von der Struktur des Alkohols ab. Bei primären Alkoholen (z.B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 2-Ethyl-1-Hexanol) läuft die Reaktion schneller ab als bei sekundären (z.B. 2-Propanol, 2-Butanol), bei diesen wiederum schneller als bei tertiären. Innerhalb jeder Reihe sinkt die Umesterungsgeschwindigkeit mit steigender Molekülmasse des Alkohols [120].

Für Monoester basierte Schmierstoffe kommen prinzipiell Alkohole bis zu C-8 in Frage. Auf Dicarbonsäureester wird zurückgegriffen, wenn höhere Viskositäten erreicht werden sollen [14].

### 3.4.5 Technische Verfahren der Um- und Veresterung

Verfahren zur Umesterung von natürlichen Fetten und Ölen mit kurzkettigen einwertigen Alkoholen sind in zahlreichen Patenten und Veröffentlichungen beschrieben. Die meisten Verfahren arbeiten drucklos bei relativ niedrigen Reaktionstemperaturen und geringfügig überstöchiometrischer Alkoholmenge. Die Umesterung wird teils diskontinuierlich im Batch-Verfahren, teils semikontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt. Die Trennung von Fettsäurealkylester und Glycerinphase erfolgt durch statische oder mechanische Dekantierung. Das Glycerin kann vermarktet werden.

Besonderes Augenmerk wird in diesem Kapitel auf Verfahren gelegt, die Fette mit hohem FFA-Gehalt (hohem Verderbnisgrad) umestern. So werden z.B. Umesterungen von Altspeisefetten oder Rindertalg beschrieben. Diese Verfahren arbeiten teilweise mit einer Kombination von sauer katalysierter Veresterung der freien Fettsäuren und anschließender basischer Umesterung der verbleibenden Mono-, Di- und Triglyceride [105,106,108,110]. Auf diese Weise werden alle Fettsäureketten aus dem Rohstoff zu Estern konvertiert, die freien Fettsäuren wirken nicht mehr als Katalysatorgift und unerwünschte Verseifungsreaktionen werden unterbunden. In einigen Verfahren wird aber auch zuerst basisch umgeestert und anschließend wird die Abzugsphase, die freie Fettsäuren und Fettsäuresalze enthält, sauer verestert [101,112,116]. Bei diesen Verfahren ist der erhöhte Verbrauch des basischen Umesterungskatalysators (durch Reaktion mit den FFA, Seifenbildung) von Nachteil.

Zur Reinigung der Rohester wird bei den meisten Verfahren sauer und/oder neutral gewaschen (Neutralisation bzw. Hydratisierung der Katalysatorreste) und destilliert (Entfernung von Alkohol- und Wasserresten). Auch die Verwendung von Ionenaustauschern zum Zweck der Neutralisation wird beschrieben [45].

Als Katalysatoren werden vor allem Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid und Natriummethylat verwendet. Als Alkohol findet in erster Linie Methanol Verwendung, da hier die höchsten Umesterungsgrade in der kürzesten Zeit erreicht werden [89,120]. Es wird allerdings auch über die Verwendung von Ethanol, 1- und 2-Propanol, 1- und 2-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol und 2-Ethylhexanol berichtet, wobei die Umsetzungsraten mit steigender Kettenlänge des Alkohols stark abnehmen [32,56,89,112,119]. Auch über die Umesterung von Fettsäuremethylestern mit C<sub>2</sub> bis C<sub>5</sub> Alkoholen wird berichtet [111].

Beim industriellen Prozess der reinen Veresterung von Fettsäuren und Alkoholen wird je nach verwendetem Katalysator bei Temperaturen zwischen 110 und 250 °C und Drücken zwischen 1 und 100 bar gearbeitet [53,102,107,114].

Tabelle 3.14 gibt einen Überblick über Um- und Veresterungsverfahren, wie sie in der chemischen Industrie und bei der Biodieselherstellung Verwendung finden.

Tabelle 3.14: Überblick über gebräuchliche Um-/Veresterungsverfahren für Fette und Öle

Verfahren	Beschreibung
Vogel & Noot GmbH [92] = BDI Anlagenbau GmbH [112]	Katalytische Umesterung von pflanzlichen und tierischen Fetten und Abfallfetten mit bis zu 15 Mass.-% FFA, bevorzugt mit NaOH, KOH oder NaOCH <sub>3</sub> . Abtrennung von Fettsäuren, Fettsäuresalzen und anderen Fettsäureverbindungen aus der Glycerinphase und sauer katalysierte Veresterung der Fettsäuren (Katalysator H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Toluolsulfonsäure).
Bio-Energy Technology LTD. [110]	Esterherstellung aus pflanzlichen und tierischen Fetten mit bis zu 17 Mass.-% FFA. Saure Vorveresterung der FFA mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Anschließend Neutralisation und basische Umesterung (mit NaOH) der Triglyceride. Waschung des Rohesters mit H <sub>2</sub> O, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaCl und Detergent.
L.U.T. GmbH [105]	Gleichzeitige saure Ver- und Umesterung von Fetten mit bis zu 85 Mass.-% FFA (Kat.: Toluolsulfonsäure). Drucklos, T = 75 – 85 °C. Dauer: 3 mal 3 h.
Mittelbach [101]	Basisch katalysierte Umesterung von Abfallfetten mit bis zu 10 Mass.-% FFA (Katalysator: NaOH, KOH). Keine saure Veresterung, sondern Ausgleich des Katalysatorverlustes über Katalysatormenge. Neutralisation des Rohesters über Ionenaustauscher.
Kao Corporation [102]	Reiner Veresterungsprozess von Fettsäuren mit Alkoholen mit einem heterogenen Katalysator bei T = 180 – 230 °C und Atmosphärendruck.
Zoecon Corporation [114]	Reiner Veresterungsprozess von Fettsäuren mit Alkoholen mit einem Titan-katalysator bei T = 110 – 200 °C und Atmosphärendruck.
Henkel KGaA [108]	Saure Vorveresterung von pflanzlichen und tierischen Fetten mit FFA bis zu 30 Mass.-% bei T = 50 – 120 °C, P = 1 – 5 bar mit vorzugsweise Toluolsulfonsäure als Kat. und Methanol als Alkohol. Nachfolgend alkalische Umesterung der Triglyceride bei T = 40 – 60 °C und Atmosphärendruck.
Henkel KGaA [109]	Verfahren für die saure Vorveresterung von pflanzlichen und tierischen Fetten mit FFA bis zu 30 Mass.-% bei T = 55 – 65 °C und Atmosphärendruck mit sauren Kationenaustauschern als Katalysator und vorzugsweise Methanol als Alkohol.
Henkel KGaA [111]	Kontinuierliche, alkalisch katalysierte Umesterung von Triglyceriden in einer Reaktionskolonne bei T = 180 – 200 °C und P = 200 – 300 hPa. Es ist auch die Umesterung von FAME mit Alkoholen bis C <sub>5</sub> zu den entsprechenden Alkylestern beschrieben.
Henkel KGaA [107]	Beschreibung einer Reaktionskolonne mit der kontinuierliche Veresterungen aber auch Umesterungen von FAME mit Isopropanol möglich sind.

In Deutschland werden 2003 voraussichtlich 1056 kt Fettsäuremethylester als Biodiesel, vorwiegend aus Raps, hergestellt werden. Altspisefett findet nur geringfügig als Zumischung Verwendung. „SARIA Bio-Industries GmbH & Co. KG“, der größte Tierkörperbeseitiger Deutschlands, stellte 2002 12 kt FAME aus technischem Tierfett für die eigene LKW-Flotte her [11]. In Österreich wurden ca. 24 kt/a an AME produziert [99].

### 3.5 Fraktionierungsverfahren in der Fettchemie

Die Fettsäurezusammensetzung hat großen Einfluss auf wichtige chemische und physikalische Parameter eines Ester basierten Schmierstoffes. So begünstigt ein hoher Anteil an Monoen- und Polyenfettsäureresten zwar einerseits das Kälteverhalten (Pour Point, Cloud Point, CFPP) positiv, andererseits sind solche Produkte anfällig für Oxidations- und Polymerisationsreaktionen (vgl. Kapitel 3.3.1.2 und 3.3.1.3). Ein hoher Gehalt an gesättigten Fettsäureestern führt zu einer guten Oxidationsbeständigkeit, jedoch auch zu einem hohen Stockpunkt [14,125].

Bei Kühlschmierstoffen ist, aufgrund des intensiven Luftkontakts des Schmierstoffs, eine gute Oxidationsbeständigkeit außerordentlich wichtig, um ausreichend lange Schmierstoffstandzeiten zu erreichen. Die Kältebeständigkeit dieser Schmierstoffe muss dagegen nicht ausgeprägt niedrig ausfallen, da die Werkzeugmaschinen in der Regel in beheizten Hallen stehen. Aus persönlichen Gesprächen mit Vertretern von Cognis GmbH und Castrol Industrie GmbH ging hervor, dass Produkte mit einem Pour Point bis zu 10 °C als Kühlschmierstoff eingesetzt werden können. Es ist also im Bereich der Kühlschmierstoffe sinnvoll, ein Fettsäureestergemisch mit hohem Sättigungsgrad und möglichst niedrigem Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren als Basisöl zu verwenden.

In der fettchemischen Industrie sind im Prinzip zwei Wege zur Änderung der Fettsäurezusammensetzung bekannt: die Reduzierung des Sättigungsgrades durch Hydrierung und die Trennung gesättigt/ungesättigt bzw. kurzkettig/langkettig durch verschiedene Fraktionierungsverfahren.

Als Verfahren für die Fraktionierung von Fetten, Fettsäuren und Fettsäureestern kommen fraktionierte Kristallisation, flüssig-flüssig Extraktion, Extraktion mit überkritischen CO<sub>2</sub>, chromatographische Methoden, Membranfiltration und fraktionierte Destillation in Frage [91]. Während Fette in der Lebensmittelindustrie vor allem durch Kristallisation fraktioniert werden, finden bei der Trennung von Fettsäuren und Fettsäureester Destillation oder Kristallisation bzw. eine Kombination dieser beiden Verfahren Anwendung [12,42,53].

Bei der Produktion eines Ester basierten Schmierstoffes mit hohem Sättigungsgrad ist es sinnvoll, die Fraktionierung beim Alkylester und nicht beim Ausgangsfett vorzunehmen, da auf diese Weise auch destillative Trennmethode angewendet werden können und die fraktionierte Kristallisation in weniger Trennstufen ablaufen kann [12,42].

### 3.5.1 Destillative Trennmethode

Die Trennung von Fettsäure- und Fettsäureestergemischen mittels Destillation beruht auf den unterschiedlichen Siedetemperaturen und Dampfdrücken der Einzelkomponenten. Dabei hat die Länge der Fettsäureketten einen größeren Einfluss auf die Trennung als der Sättigungsgrad. Während beispielsweise die Ester von C12-, C14-, C16-, C18- und C20-Säuren gut voneinander zu trennen sind, können die Ester von 18:0, 18:1, 18:2 und 18:3 kaum durch Destillation getrennt werden [42]. Der Grund für diesen Umstand sind die unterschiedlichen Siedetemperaturdifferenzen (vgl. Tabelle 3.15). Während die gesättigten Fettsäuren und deren Methylester eine Siedetemperaturdifferenz von ca. 20 – 25 K zu den jeweiligen nächstlängeren oder kürzeren Ketten aufweisen, zeigen die Säuren einer Kettenlänge untereinander nur Unterschiede um die 10 K. Die Siedetemperaturunterschiede sollten allerdings deutlich mehr als 10 K betragen, da sonst ein unverhältnismäßig großer Verfahrensaufwand die Prozesskosten für die Trennung stark in die Höhe treibt [53]. Durch Destillation kann man also eine Erhöhung des Sättigungsgrades nur durch eine Abtrennung der C18- und C20-Fractionen erreichen. Eine Gewinnung der Stearinfraktion ist auf diesem Weg nicht möglich.

Tabelle 3.15: Siedetemperaturen von Fettsäuremethylestern [25,42,65]

Fettsäuremethylester		Siedetemperatur [°C] bei Druck =		
		< 1 kPa	< 10 kPa	> 10 kPa
C 14:0	Myristinsäure-	110 bei 100 Pa	155 bei 1 kPa	295 bei 100 kPa
C 16:0	Palmitinsäure-	129 bei 100 Pa	177 bei 1 kPa	216,5 bei 20 kPa
C 16:1	Palmitoleinsäure-	140,5 bei 666,6 Pa	*	*
C 18:0	Stearinsäure-	156 bei 133,3 Pa	215 bei 2 kPa	*
C 18:1	Ölsäure-	149,7 bei 100 Pa	195,6 bei 1 kPa	340 bei 100 kPa
C 18:2	Linolsäure-	169 bei 133,3 Pa	*	*
C 18:3	Linolensäure-	109 bei 2,4 Pa	*	*

\* k.A in der Literatur

Wie aus Tabelle 3.15 ersichtlich ist, müsste man bei Destillation unter Atmosphärendruck Temperaturen weit über 350 °C wählen (Siedetemperatur Ölsäuremethylester = 340 °C). Da man allerdings ab Temperaturen von 260 - 270 °C

mit starker thermaler Schädigung des Produktes rechnen muss, empfiehlt es sich, eine Destillation von FAME nur unter Vakuum durchzuführen [4,22].

Die Destillation erfolgt im einfachsten Fall aus einer beheizten Blase, in der die Flüssigkeit verdampft wird. Der aufsteigende Dampf wird in einem Kondensator niedergeschlagen und in Vorlagen aufgefangen. Mit nur einer Blase ist allerdings wegen der zu geringen Siedetemperatur-Differenzen von Fettsäuren und deren Ester keine besonders gute Trennwirkung zu erzielen [59,122]. Die einfache Destillation kann dennoch zur Reinigung von Fettsäureestergemischen eingesetzt werden. Dabei werden leichtflüchtige, geruchsaktive Komponenten, wie z.B. Aldehyde, Ketone oder kurzkettige Fettsäuren und deren Ester, mit dem Vorlauf abgetrennt. Schwerflüchtige Bestandteile, wie z.B. Farbstoffe, Salze, Metalle oder Proteine (z.B. Prionen!), verbleiben im Destillationssumpf. Als Produkt erhält man ein FAME-Gemisch mit sehr hoher Reinheit [67].

Um eine ausreichende Fraktionierung zu erreichen, muss man eine mehrfache Destillation durchführen. Man kann hierfür z.B. eine Anlage mit mehreren Blasen und Dephlegmatoren benützen. Noch bessere Trennergebnisse werden allerdings auf Anlagen mit Destillierkolonnen erzielt. Bei diesem Verfahren, das auch als Rektifizieren bezeichnet wird, werden Flüssigkeit und Dampf unter unmittelbarer Berührung im Gegenstrom zueinander geführt. Im industriellen Prozess werden kontinuierlich arbeitende Rektifizierkolonnen eingesetzt, die einen oder mehrere Zu- und Abläufe besitzen. Am unteren Säulenende haben diese Kolonnen einen Verdampfer, der die durch die Kolonne strömende Dampfmenge erzeugt. Ein Teil des oben austretenden Dampfes wird kondensiert und als Rückfluss zurückgegeben, der andere Teil wird als Destillat gewonnen [122].

Als Rektifizierapparate werden Boden- und Füllkörperkolonnen sowie Sonderkonstruktionen (z.B. Vigreuxkolonnen im Laborbereich) verwendet. Bei großen Kolonnendurchmessern ( $> 1 - 2$  m) werden fast ausschließlich Bodenkolonnen eingesetzt, während beim Vakuumbetrieb und bei niedrigeren Kolonnendurchmessern Füllkörpersäulen wegen des niedrigeren Druckabfalls günstiger sind. Als Füllkörper werden Raschig- oder Pallringe, Berl-, Interlox- oder Torussättel oder Interpackkörper aus Steinzeug, Porzellan, Glas oder Edelstahl verwendet. Der Füllkörperdurchmesser sollte kleiner als  $1/10$  bis  $1/20$  des Kolonnendurchmessers sein, um eine optimale Phasenverteilung von Dampf und Flüssigkeit und damit verbunden eine optimale Trennwirkung zu erzielen [122].

Bei der Destillation von Fettsäurealkylestern im industriellen Maßstab wird mit Temperaturen im Bereich von 100 bis 250 °C unter vermindertem Druck von 1 bis 100 mbar, in Sonderfällen bis  $10^{-3}$  mbar gearbeitet [103,104,115]. Da bei hohen Temperaturen nicht nur thermische Schädigungen am Fettsäureestermolekül (z.B. Polymerisation) auftreten, sondern auch natürliche Antioxidantien, wie z.B. Tocopherole, zerstört werden, sollte man versuchen, den Destillationsprozess über das Vakuum auf möglichst niedrige Temperaturen einzustellen [4,23]. Mit den in der Industrie verwendeten Dampfstrahlvakuumumpfen kann ein Vakuum von bis zu ca. 1 mbar Enddruck erreicht werden [122].

### 3.5.2 Fraktionierung durch Kristallisation (Winterisierung)

Die Trennung von Fettsäure- und Fettsäureester-Gemischen mittels Fraktionierung durch Kristallisation beruht auf unterschiedlichen Schmelzpunkten und Löslichkeiten der Einzelkomponenten [12]. Dabei hat der Sättigungsgrad einen größeren Einfluss auf die Trennung als die Länge der Fettsäureketten.

Die Kristallstruktur von Fettsäuren wurde schon vielfach untersucht. Abhängig von der Kristallisationstemperatur, der geraden oder ungeraden Anzahl von C-Atomen und der Anzahl und Lage von Doppelbindungen kristallisieren sie in unterschiedlich stabilen Kristallformen aus. Methylester gesättigter Fettsäuren bilden nur eine stabile Kristallform aus, die als  $\beta'$ -Struktur bezeichnet wird. Von ungesättigten FAME ist in der Literatur keine Kristallstruktur zu finden. Sie dürften aber, da sie sich nur durch den Methylrest unterscheiden, ähnliche Strukturen wie ungesättigte Fettsäuren ausbilden [42].

Fettsäureester kristallisieren, indem sich Lagen paralleler Fettsäureestermoleküle aufeinanderstapeln. Die gesättigten Fettsäureester ordnen sich jeweils parallel und mit entgegengesetzten Enden zueinander an. Bei Ölsäure bildet sich im Gegensatz zu den linearen Ketten der Stearinsäuremethylester zwischen den Ketten eine Art Fischgrätmuster. Dieser Knick an den cis-Doppelbindungen erschwert die Einordnung in ein Kristallgitter und sorgt für den wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt von ungesättigten Fettsäuren und deren Ester [3,42]. In Abbildung 3.17 ist die  $\beta'$ - Kristallstruktur von Stearinsäuremethylester und im Vergleich dazu die Struktur von Ölsäure aufgetragen.



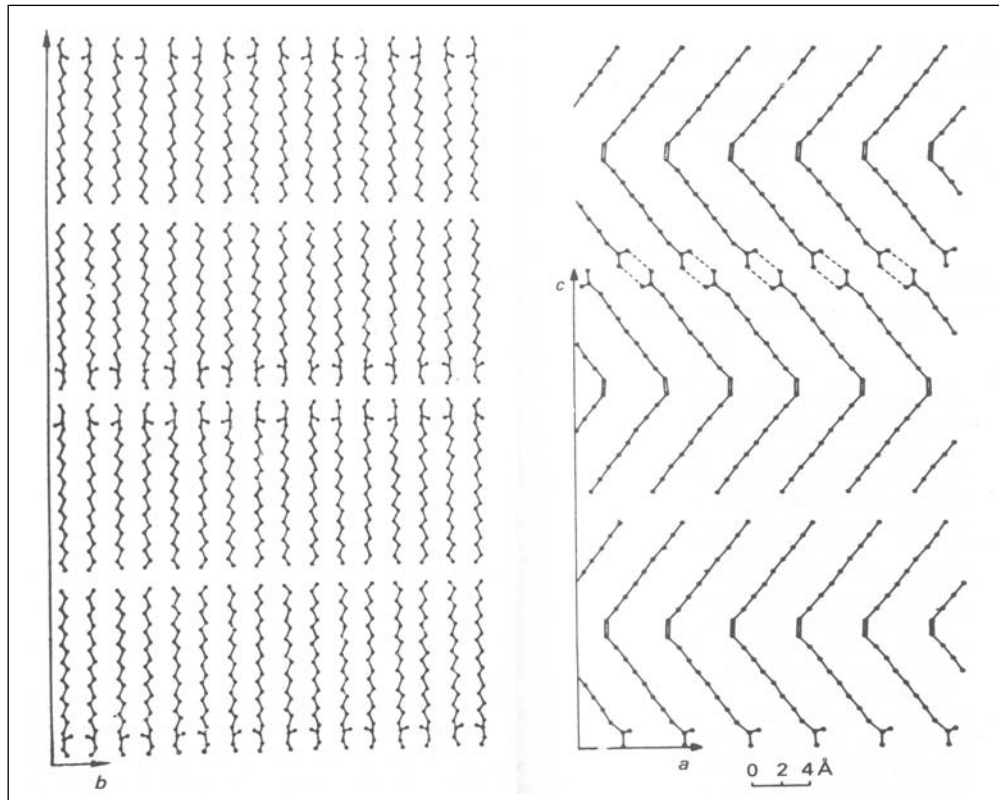


Abbildung 3.16: Kristallstruktur von Stearinsäuremethylester und Ölsäure [42]

Die Kristallisations- und Schmelztemperatur eines FAME steigt mit der Kettenlänge des Fettsäurerestes an. Ungesättigte FAME haben grundsätzlich eine niedrigere Schmelztemperatur als gesättigte. Ein langkettiger einfach ungesättigter Fettsäuremethylester kann daher eine wesentlich niedrigere Schmelztemperatur aufweisen als ein FAME mit einem kurzkettigen gesättigten Fettsäurerest. Auch mit steigender Anzahl an Doppelbindungen sinkt die Schmelztemperatur, allerdings nicht in dem Ausmaß wie von gesättigt zu einfach ungesättigt. Auch die Stellung der Doppelbindung im Molekül hat einen erheblichen Einfluss auf die Schmelztemperatur. Je näher die Doppelbindung am Carboxyl- bzw. Esterende liegt, desto geringer fällt der Schmelztemperaturunterschied im Vergleich zum gesättigten Molekül aus. Trans- Fettsäuren und deren Ester weisen, aufgrund des weniger stark ausgeprägten Knicks an der Doppelbindung, eine höhere Schmelztemperatur auf als cis- Fettsäuren [7,42]. Abbildung 3.17 zeigt die Schmelztemperaturverläufe verschiedener Fettsäuremethylester in Abhängigkeit von Kettenlänge und Sättigungsgrad.

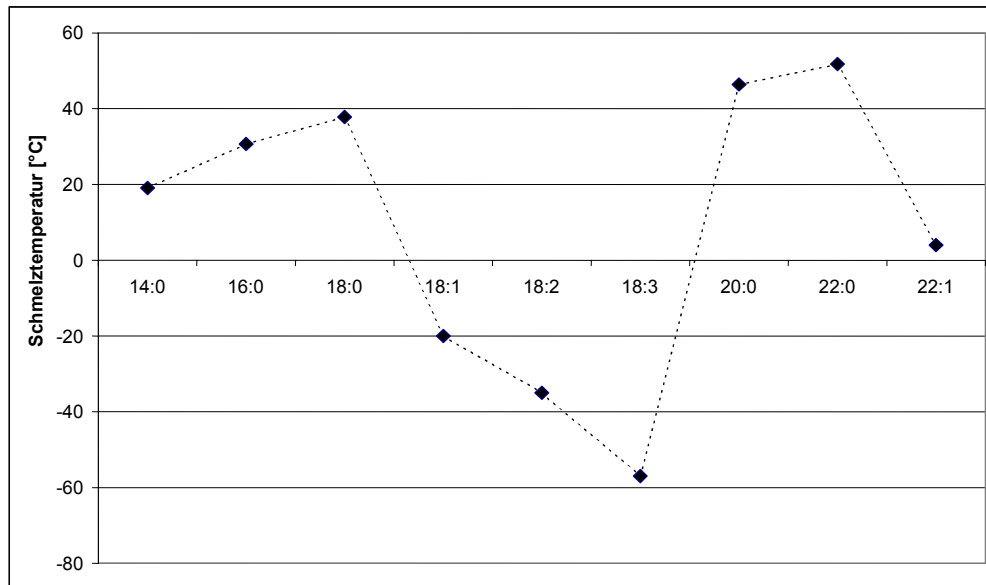


Abbildung 3.17: Schmelztemperaturen von Fettsäuremethylestern unterschiedlicher Kettenlänge [7,42]

Um eine Fraktionierung in einem ökonomisch sinnvollen Rahmen durchführen zu können, sollten die Schmelztemperaturunterschiede deutlich mehr als 10 K betragen, da ansonsten ein unverhältnismäßig großer Verfahrensaufwand betrieben werden muss. Aus diesem Grund ist die Trennung von gesättigten FAME (14:0, 16:0, 18:0, 20:0, 22:0), branchenüblich als „Stearin“ bezeichnet, von ein- und mehrfach ungesättigten Estern (18:1, 18:2, 18:3, 22:1), dem „Olein“, mittels Kristallisation gut möglich, während die Trennung von Öl- und Linolsäure- oder Linol- und Linolensäuremethylester technisch und wirtschaftlich Schwierigkeiten bereitet [53].

#### Technische Verfahren der Kristallisation:

Bei den Fraktionierungsverfahren kann man zwischen trockener Kristallisation und Kristallisation mit Lösungsmitteln, dem Lanza- oder Lipofrac-Verfahren bei Fetten und dem Umnetzverfahren bei Fettsäuren sowie deren Estern unterscheiden [12,42,53].

Alle Verfahren haben folgende vier Prozessschritte gemeinsam:

1. Die Löslichkeit der höher gesättigten Fettsäureester im Gemisch wird durch das Kühlen herabgesetzt. Dies führt zu einer (Über-) Sättigung.

2. In der gekühlten übersättigten Schmelze bzw. Lösung werden durch Mischen und/oder Animpfen Kristallisationskeime geschaffen. Das Kristallwachstum wird angeregt.
3. Das Kristallwachstum wird durch geeignete Temperatur/Zeit- Programme und durch langsames Rühren verstärkt. Die Kristallisationswärme wird durch beständiges Kühlen abgeführt.
4. Die Kristalle werden von der flüssigen Phase durch mechanische Trennverfahren abgetrennt [48].

Vor dem Abkühlen muss das Fettsäureestergemisch unabhängig vom Verfahren auf 10 – 20 K über die Schmelztemperatur der am höchsten schmelzenden Fraktion erwärmt und bis zum vollständigen Schmelzen gehalten werden, um ein „Kristallisierungsgedächtnis“ auszuschließen. Ansonsten können bereits vorhandene Kristalle als Keim für die weitere Kristallisation dienen und verstärkt auch ungesättigte FAME mit niedrigerer Schmelztemperatur gemeinsam mit den gesättigten Estern auskristallisieren. Um die Entstehung von großen Kristallen, die leichter über Filtration oder Zentrifugation entfernt werden können, zu fördern, sollte bei allen Verfahren die Temperatur langsam über 2 bis 4 h gesenkt und für 4 bis 24 h gehalten werden [42,48,94].

Bei der trockenen Kristallisation, dem einfachsten Kältefraktionierungsverfahren, erfolgt die Trennung ausschließlich aufgrund der unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen der einzelnen Komponenten. Das Fettsäureestergemisch wird dabei langsam auf Kristallisationstemperatur abgekühlt und über eine bestimmte Zeitspanne bei dieser Temperatur gehalten, um das Wachstum von großen (Stearin- und Palmitin-) Kristallen zu ermöglichen [44,48]. Die Kristallisationstemperatur liegt dabei in dem schmalen Fenster zwischen Cloud Point und Pour Point ( $\Delta T = 2 - 3 \text{ K}$ ) des Gemisches [33]. Der Prozess findet in Kristallisatoren, gekühlten langsam mischenden Rührwerksbehältern, statt. Die Abtrennung der Kristalle kann über Schwerkraft oder mittels Filtration erfolgen. Im industriellen Prozess werden üblicherweise Vakuumband- oder Vakuumtrommelfilter und seit kurzer Zeit auch semipermeable Membranfilter eingesetzt. Das Trockenverfahren hat den Vorteil, dass keine Lösungs- oder Netzmittel eingesetzt werden und deshalb sofort ein reines Produkt gewonnen wird. Somit zeichnet sich die Trockenfraktionierung durch den geringsten verfahrenstechnischen Aufwand und die niedrigsten Betriebskosten aus. Allerdings werden im Vergleich zu den anderen

Kältefraktionierungsverfahren mit 60 bis 78 Mass.-% Sättigungsanteil in der Stearinfraktion die geringsten Trennschärfen erreicht [12,42].

Die Nassfraktionierung (Kristallisation mit Lösungsmitteln) beruht weniger auf den unterschiedlichen Schmelztemperaturen der FAME als auf dem unterschiedlichen Löseverhalten von Olein und Stearin im Lösungsmittel bei bestimmter Temperatur. Die Trennung mit Lösungsmitteln bringt reinere Fraktionen, da die Kristallisation nicht nur von der Temperatur abhängig ist, sondern auch von der Art und Menge des Lösungsmittels. Durch den Einsatz von Lösungsmitteln bilden sich weniger Oleineinschlüsse in den Kristallen, da das Olein gelöst vorliegt. Aus diesem Grund reduziert sich auch die Viskosität des Gesamtsystems während der Filtration und die Tendenz zur Bildung von Mischkristallen. Sind besonders reine Fraktionen gewünscht, kann bei der Filtration mit Lösungsmittel nachgewaschen werden [12]. Als Lösungsmittel kommen sowohl unpolare (z.B. Hexan) als auch polare (z.B. iso-Propanol, Aceton) Reagenzien in Frage [34,48].

Beim Prozess der Nassfraktionierung wird der aufgeschmolzene Fettsäureester mit dem Lösungsmittel vermischt und in einem Kristallisator auf die entsprechende Temperatur abgekühlt. Nach der Kristallbildung erfolgt die Trennung mittels Filtration und die Lösungsmittelrückgewinnung durch Destillation. Der Vorteil einer hohen Trennschärfe wird bei diesem Verfahren durch hohen apparativen Aufwand und hohe Betriebskosten erkauft [48].

Das Lanza- oder Lipofrac- und das Umnetzverfahren beruhen auf dem gleichen Prinzip. Bei niedrigen Temperaturen erfolgt eine Kristallisation der gesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäureester in dem flüssigen ungesättigten Anteil des Gemisches unter Bildung einer Dispersion. Durch Zugabe einer wässrigen Netzmittellösung (z.B. wässrige Natriumlaurylsulfatlösung mit Magnesiumsulfat) werden die flüssigen ungesättigten Komponenten emulgiert, wobei die Stearinkristalle von anhaftendem Olein gereinigt werden. Durch Zentrifugation dieser Emulsion/Dispersion wird die Oleinphase von der wässrigen Stearinkristall-Dispersion getrennt. Die Stearin/Wasser-Dispersion wird auf 70 °C erwärmt, und die geschmolzene Stearinfraktion (v.a. Palmitin- und Stearinsäureester) wird vom Wasser abgetrennt. Das Wasser kann im Prozess wiederverwertet werden [12,48,53]. Bei ökonomisch sinnvollem Betrieb werden mit diesem Prozess Stearinphasen mit einem Anteil von 80 Mass.-% gesättigter Fettsäureester erhalten [42].

Im Bereich der Herstellung von Biodiesel wird die Winterisierung schon länger als Mittel zur Erhöhung des CP (Cloud Point) und damit der Winterfestigkeit diskutiert. Bei Versuchen mit Sojaölmethylestern konnte der CP um bis zu 20 K gesenkt werden [33,34,57]. Für Biodiesel - basierend auf Altspeise- oder Tierfett - ist die Abtrennung der Stearinfraktion durchaus ein interessanter Ansatz zur Verbesserung der Wintertauglichkeit. Ohne Behandlung weisen diese Fette wegen ihres hohen Sättigungsgrades einen CP von 5 °C (Altfettethylester) bzw. 12 °C (Tierfettmethyl-ester) auf [32].

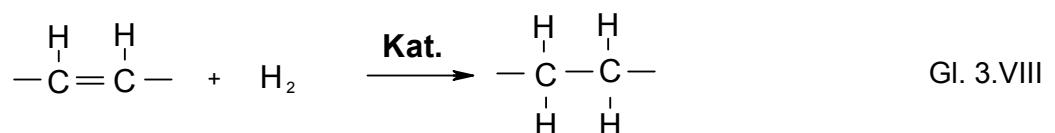
Die abgetrennte Stearinfraktion könnte dann z.B. als Kraftstoff in Stationärmotoren eingesetzt werden oder, wie in dieser Arbeit beschrieben, zu oxidationsstabilen Kühlschmierstoffen weiterverarbeitet werden.

### 3.6 Hydrierung von Fettsäuren und deren Estern

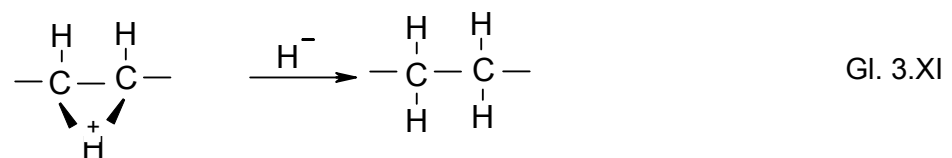
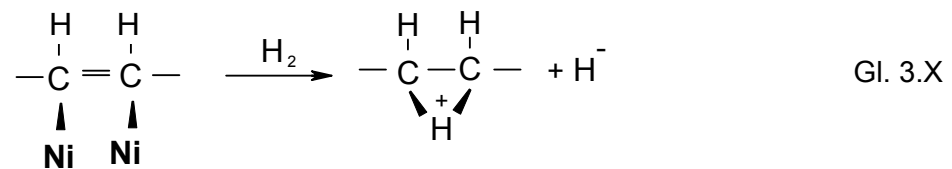
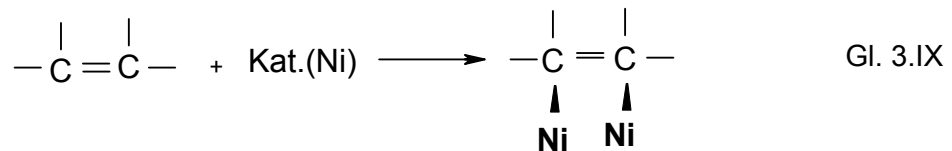
Neben den physikalischen Prozessen der Fraktionierung ist die Hydrierung ein rein chemisches Verfahren zur Modifikation der Fettsäurezusammensetzung durch Umwandlung von ungesättigten in gesättigte Fettsäuren. Die Methode der katalytischen „Härtung“ von Ölen durch Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindungen der veresterten Fettsäuren wurde bereits Ende des 19. Jahrhunderts entwickelt und fand rasch weite Verbreitung in der Lebensmittelindustrie. Neben nahrungsmitteltauglichen Ölen und Fetten werden auch technische Fette und vor allem Fettsäuren hydriert [12]. Fettsäuremethylester werden in der chemischen Industrie in erster Linie zu Fettalkoholen hochdruckhydriert, es ist aber auch eine Hydrierung der Doppelbindungen der Fettsäurekette möglich [53].

Bei der Härtung findet die Addition des Wasserstoffs ausschließlich an den Doppelbindungen der Fettsäureketten statt. Die Carbonylgruppe und der Alkoholrest reagieren bei den für die Härtung gewählten Drücken, Temperaturen und Katalysatoren nicht.

Die katalytische Härtung einer Doppelbindung geht in mehreren Teilschritten vor sich. Die Gesamtreaktion ist in Gleichung 3.VIII dargestellt.



Die Fettsäure- bzw. Fettsäureestermoleküle werden mit ihrer Doppelbindung an der Oberfläche des heterogenen Katalysators adsorbiert (Gleichung 3.IX). Der entstehende Komplex ermöglicht es dem Wasserstoff, der ebenfalls an der Katalysatoroberfläche adsorbiert ist, sich an die Doppelbindung anzulagern (Gleichung 3.X). Es entsteht ein  $\pi$ -Komplex, welcher unter Aufnahme eines weiteren H-Atoms zur gesättigten Verbindung abreagiert (Gleichung 3.XI) [12,55].

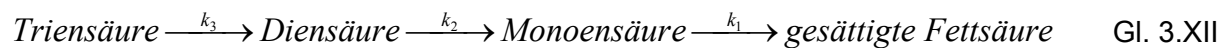


Der im ersten Teilschritt (Gleichung 3.IX) gebildete Komplex liegt auf einem niedrigeren Energieniveau als die Ausgangsstoffe. Dadurch wird die Aktivierungsenergie auf ein Maß abgesenkt, das die Hydrierungsreaktion ermöglicht [12].

Neben dieser erwünschten Hauptreaktion laufen stets in gewissem Maße auch als unerwünschte Nebenreaktionen *cis/trans*- und Stellungsisomerisierungen an den Doppelbindungen ab. Während das Fettsäuremolekül als  $\pi$ -Komplex vorliegt (Gleichung 3.X, 3.XI), besteht die Doppelbindung nicht mehr, und das Molekül ist um die dann temporär vorhandene Einfachbindung frei drehbar. In diesem Zustand kann unter Abspaltung des addierten Wasserstoffatoms die Doppelbindung neu gebildet werden. Je nach Lage kann zu diesem Zeitpunkt die ehemalige *cis*-Doppelbindung entstehen, oder es ergibt sich eine neue *trans*-Doppelbindung. Es besteht auch die Möglichkeit, dass sich über den  $\pi$ -Komplex aus isolierten Doppelbindungen die energieärmeren, konjugierten Doppelbindungen bilden. Gelegentlich kann es bei hochungesättigten Fettsäuren zu Zyklisierungen kommen, wobei zweifach ungesättigte Sechsringe entstehen, die nach der Hydrierung gesättigt sind

[12,46,48]. Gerade die cis/trans- Isomerisierung ist bei der Hydrierung von Schmierstoffgrundölen unerwünscht, da ein hoher trans- Anteil den Schmelzpunkt noch zusätzlich erhöht.

Die Kinetik der Härtungsreaktion eines Fettsäureestergemisches mit unterschiedlicher Anzahl von Doppelbindungen kann vereinfacht durch Gleichung 3.XII beschrieben werden.



Der Umstand, dass einzelne Teilschritte der Reaktion umso langsamer ablaufen, je gesättigter das Estergemisch ist, wird durch den Begriff der Selektivität beschrieben. Dabei wird die Selektivität als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten  $k_x$  der Teilreaktionen ( $S_{32} = k_3 / k_2$ ;  $S_{31} = k_3 / k_1$ ;  $S_{21} = k_2 / k_1$ ) definiert. Die Auswirkungen der Selektivität sind beispielhaft für unterschiedliche  $S_{21}$ -Selektivitäten in Tabelle 3.16 dargestellt [12,48].

Bei Schmierstoffen auf Basis natürlicher Fette wirken sich die ungesättigten Fettsäureester nachteilig auf die Oxidationsstabilität aus. Besonders mehrfach ungesättigte Ketten oxidieren um den Faktor 1000 bis 2500 schneller als gesättigte und 12 bis 25 mal schneller als einfach ungesättigte Fettsäuren (vgl. Tabelle 3.9). Um oxidationsstabilere Kühlschmierstoffe zu erhalten, ist es also durchaus sinnvoll, in erster Linie den Gehalt an Trien- und Diensäuren zu reduzieren. Für die Kinetik der Hydrierreaktion sollte deshalb eine Selektivität  $S_{21}$  von 50 oder größer angestrebt werden.

Tabelle 3.16: Auswirkungen der Selektivität auf die Härtung von Fetten [12]

Selektivität ( $k_2/k_1$ )	Auswirkungen
0	Alle Moleküle reagieren sofort zur gesättigten Säure ( $k_1 \gg k_2$ ); möglich bei hohem Druck und niedrigen Temperaturen mit Platin als Katalysator.
1	Gleiche Reaktionsgeschwindigkeit von Linolsäure zu Ölsäure wie Ölsäure zu Stearinsäure
50	50- mal schnellere Bildung von Ölsäure gegenüber Stearinsäure; mit gutem Nickelkatalysator möglich.
$\gg 50$	Praktisch völlige Bildung von Ölsäure vor der Weiterreaktion zur Stearinsäure; im industriellen Maßstab nicht möglich.

Beeinflussen lässt sich die Kinetik und damit die Selektivität der Härtung durch die physikalischen Reaktionsparameter Druck, Temperatur und Mischintensität. Der

größte Einfluss auf die Selektivität kann allerdings durch die Wahl des Katalysators genommen werden.

Für die Hydrierung sind grundsätzlich Katalysatoren geeignet, die ein möglichst kleines Atomvolumen besitzen. Es kommen somit Elemente wie Nickel, Eisen, Kobalt, Kupfer, Palladium und Platin in Frage, wobei Nickel in der industriellen Praxis der gebräuchlichste Hydrierkatalysator ist. Für die Wirksamkeit des Katalysators ist nicht nur die Menge, sondern auch seine Form entscheidend. Üblicherweise werden heterogene Trägerkatalysatoren, bei denen der Wirkstoff auf inaktivem Material aufgebracht ist, verwendet. Für Spezialzwecke werden neben Nickel auch Edelmetall-Katalysatoren (Platin oder Palladium) verwendet, die sich durch um bis zu hundertfach höhere Aktivität auszeichnen. Neuentwickelte homogene Katalysatoren, wie z.B. Edelmetallkolloide oder Nickelstearate, zeichnen sich zwar durch eine gut steuerbare Selektivität und geringe trans-Bildung aus, sind aber nach der Reaktion nur sehr schwer abtrennbar und wiederverwertbar [12,94,113].

Bei der Verwendung von gereinigten Fettsäureestern kann man bei partieller Hydrierung mit einem Verbrauch von 0,03 – 0,05 Mass.-% Katalysator (mit einem Nickelanteil von 25 Mass.-%) rechnen. Bei vollständiger Härtung oder bei Vorhandensein von Katalysatorgiften - wie Schwefel oder Phosphor - muss der Katalysatoreinsatz entsprechend erhöht werden [94].

Neben der Art des eingesetzten Katalysators ist die Temperatur ein ausschlaggebender Parameter für den Verlauf der Härtung. Die Hydrierung selbst ist eine exotherme Reaktion, bei der ca. 125 kJ pro Mol und Doppelbindung frei werden. Dies bedeutet für jede reduzierte Einheit der Jodzahl eine reelle Erwärmung des Reaktionsgemisches um ca. 1,6 bis 1,7 K. Nach dem Anspringen der Reaktion (im industriellen Prozess meistens bei ca. 150 °C) ist somit keine Energiezufuhr mehr nötig. Wenn die Jodzahl um mehr als 40 Punkte gesenkt werden soll, muss das Reaktionsgemisch sogar gekühlt werden, um eine Temperatur von 220 °C, ab der Fettschädigungen auftreten, nicht zu überschreiten [12,48,94].

In der Praxis ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung stark durch den Massentransport von Wasserstoff ins Öl und vom Öl in den Katalysator limitiert. Wegen der geringen Löslichkeit in Fettsäureestern ist die H<sub>2</sub>-Konzentration immer wesentlich niedriger als die Konzentration der zu hydrierenden Doppelbindungen. So liegt z.B. bei der Härtung eines Öls mit der Jodzahl 90 die Konzentration der Doppelbindungen in der Größenordnung von 3500 mol/m<sup>3</sup><sub>Öl</sub>, während die Wasserstofflöslichkeit bei 5 bar und 180 °C bei ca. 16 mol/m<sup>3</sup><sub>Öl</sub> liegt [44].



Neben der Temperatur kann man vor allem mit dem Druck Einfluss auf die Wasserstofflöslichkeit nehmen. Ein hoher Druck führt zu einer besseren Löslichkeit im Fettsäureestergemisch und erhöht somit die Chance, dass  $H_2$  im richtigen Moment an der Grenzfläche zwischen Katalysator und Ester zur Verfügung steht. Ein großer Anteil an gelöstem Wasserstoff erhöht zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, wirkt sich aber negativ auf die Selektivität  $S_{21}$  aus. Die meisten Hydrierungen werden im industriellen Prozess bei Drücken zwischen 2 und 5 bar durchgeführt. Drücke über 10 bar sind für Härtingsprozesse aus ökonomischen Gründen nicht sinnvoll [12,44,48].

Die Defizite bei der Löslichkeit und beim Massentransport müssen durch intensiven Stoffaustausch ausgeglichen werden. In der Praxis wird dies vor allem durch geeignetes Rührwerksdesign und die Rührgeschwindigkeit oder durch entsprechendes Reaktordesign erreicht. Im industriellen Betrieb wird entweder mit externer Gaszirkulation oder externer Flüssigkeitszirkulation gearbeitet. Bei externer Gaszirkulation wird der nicht gelöste Wasserstoff über Überdruckventile aus dem Kopfraum des Reaktors abgezogen, mittels ölgedichteten Kompressoren auf ein höheres Druckniveau gebracht, mit frischem Wasserstoff vermischt und am Boden des Hydrierautoklaven eingedüst. Leistungsfähige Rührwerke sorgen für gute Durchmischung des Esters mit den Katalysatorpartikeln und den Gasbläschen. Bei externer Flüssigkeitszirkulation wird der Ester am Autoklavenboden abgezogen und im Kreislauf über eine Venturidüse im Kopfraum des Reaktors sowohl mit frischem Wasserstoff als auch mit Wasserstoff aus dem Kopfbereich gemischt. Auf Rührwerke kann bei dieser Art der Prozessführung verzichtet werden [12,48].

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Rohstoff Altspeise- und Tierfette

Um einen Überblick über die zur Verfügung stehenden Tierfettqualitäten und über jahreszeitlich bedingte Qualitätsschwankungen zu bekommen, wurden über einen Zeitraum von einem Jahr (2001) Tierfettproben aus der Tierkörperverwertungsanstalt „Berndt GmbH“ gesammelt und auf fettspezifische Parameter analysiert. In einem zwei- bis dreiwöchigen Turnus wurden die Proben direkt aus der Produktion der TBA gezogen. Die Probenahme fand nach dem Prozessschritt der Fettklärung vor der Lagerung statt (vgl. Abbildung 3.11). Auf diese Weise wurden insgesamt 21 Proben zu je fünf Litern gesammelt. Für die Umesterungsversuche im Technikumsmaßstab wurden von o.g. TBA Tierfettproben der Qualität der Probe vom 5.04.01 in 60 l HDPE-Fässern geliefert.

Die Altspeisefettproben wurden von dem Altfettverwerter „Altfettentsorgung & Recycling Willi Lesch“ bezogen. Zu Analysezwecken wurden insgesamt sieben Proben aus unterschiedlichen Chargen bzw. unterschiedlicher Herkunft gesammelt. Die Proben wurden direkt aus den Sammeltonnen bzw. nach der Reinigung aus der laufenden Produktion entnommen. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Herkunft der Fette.

Tabelle 4.1: Herkunft der Altspeisefettproben

Probenbezeichnung	Probenherkunft
A	Produktion Lesch Mischfett
B	Produktion Lesch Mischfett
C	Produktion Lesch Mischfett
D	Griechisches Restaurant
E	Deutsches Restaurant
F	Chinesisches Restaurant
G	Schnellimbiss

Für die Umesterungsversuche im Technikumsmaßstab wurden darüber hinaus mehrere Altfettproben der Qualität A und B in 60 l Fässern geliefert.

Die mit der Probenahme beauftragten Personen wurden angehalten, die Proben möglichst analog DIN EN ISO 5555 (Tierische und pflanzliche Fette und Öle, Probenahme) zu ziehen [86]. Als Behältnisse wurden 5 l Eimer aus PE und 20 l

Kanister sowie 60 l Fässer aus HDPE verwendet. Die Proben wurden anschließend gekühlt (1°C) und lichtgeschützt aufbewahrt, um den mikrobiologischen oder oxidativen Fettverderb zu minimieren. Bis zum Zeitpunkt der Analyse bzw. der Umesterungsversuche wurden die Proben längstens zwei Monate gelagert.

Während der Versuchsphase dieser Arbeit nahm bei „SARIA Bioindustries GmbH“ die erste Biodieselanlage den Betrieb auf, die FAME aus technischem Tierfett herstellt. Für die weiteren Versuche zur Umesterung mit längerkettigen Alkoholen sowie für die Fraktionierungs- und Hydrierversuche konnten von dieser Firma Biodieselproben bezogen werden, die zu 100 % tierischen Ursprungs waren. „SARIA Bioindustries GmbH“ versichert, dass der von ihnen hergestellte FAME absolut frei von spezifischem Risikomaterial ist.

Altspeisefett wird zwar in Deutschland und Österreich für die Biodieselproduktion verwendet, allerdings nur in Zumischung zu frischen Pflanzenölen. Ein industriell hergestellter, ausschließlich auf Altfett basierender Methylester, konnte daher nicht bezogen werden. Aus diesem Grund musste AME selbst im Technikumsmaßstab hergestellt werden.

## **4.2 Versuchsaufbauten**

Die Versuche zu den Umesterungen der Fette und der Fettsäuremethylester und die Destillier- und Winterisierungsversuche wurden zunächst mit kleinen Mengen im Labor und anschließend im Technikumsmaßstab durchgeführt. Die Hydrierversuche konnten nur in einem Laborautoklaven durchgeführt werden.

### **4.2.1 Versuchsaufbauten für die Um- und Veresterungsversuche**

Die drucklose Umesterung bzw. die Kombination von druckloser saurer Vorveresterung und basischer Umesterung besteht in der Regel aus den Verfahrensschritten der eigentlichen Ver- bzw. Umesterung, der Entfernung von Katalysatorresten (z.B. durch Waschung) und der Entfernung von Methanol- und Wasserresten (z.B. durch Destillation). Sowohl bei der drucklosen Ver- als auch bei der Umesterungsreaktion müssen die Reaktionspartner und Katalysatoren bei

Temperaturen unter der Siedetemperatur des verwendeten Alkohols über eine ausreichende Zeitspanne gut miteinander vermischt werden.

Die Um- und Veresterungsversuche wurden im Labormaßstab in 500 ml Weithals-Erlenmeyerkolben durchgeführt. Die Beheizung erfolgte bei den Umesterungsversuchen über einen Magnetheizrührer, der auch für die Durchmischung mittels Magnetrührstäbchen sorgte. Bei den Veresterungsversuchen wurden die Reaktionsmischungen in einem Wasserbad temperiert, da hier über einen längeren Zeitraum eine konstante Temperatur gehalten werden musste. Die Durchmischung bei diesen Versuchen übernahmen ebenfalls Magnetrührer, die unter dem Wasserbad positioniert waren.

Die Phasentrennungen (Ester/Glycerin, Ester/Waschwasser) wurden entweder statisch über Absetzen in 1000 ml Scheidetrichtern oder mittels Zentrifugation bei ca.  $3000 \text{ min}^{-1}$  durchgeführt (entspricht bei der verwendeten Zentrifuge von „Runne Heidelberg“ einer Zentrifugalziffer von ca. 1200).

Gewaschen wurde im 500 ml Erlenmeyerkolben, indem die Waschlösung langsam in den Rohester geschüttet und durch schnelles Rühren homogen verteilt wurde.

Die destillative Entfernung von überschüssigem Waschwasser und Alkohol wurde in einem Vakuum-Rotationsverdampfer VV 2000 der „Heidolph Instruments GmbH & Co. KG“ mit Wasser- bzw. Ölbad durchgeführt. Das benötigte Vakuum wurde mit einer Labor-Wasserstrahlpumpe erzeugt.

Um ausreichende Mengen an Schmierstoffgrundöl für Schleifversuche, die vom Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik an der „TU Braunschweig“ durchgeführt wurden, herstellen zu können, musste eine Technikumsanlage geplant und gebaut werden. Diese Anlage sollte in der Lage sein, Um- und Veresterungen im diskontinuierlichen Batch-Betrieb durchzuführen. Außerdem sollte durch geringe Umbaumaßnahmen eine Fraktionierung mittels Destillation möglich sein.

Das Herzstück der geplanten Anlage bildet daher ein zylindrokonuscher beheizbarer Rührwerksreaktor (C1C) mit einem maximalen Füllvolumen von 85 l. Dieser Reaktor ist vakuumfest in Edelstahl 1.4301 ausgeführt und mittels elektrischer Außenheizung auf maximal  $250 \text{ °C}$  temperierbar. Über eine Luftkühlung (Gebläse) kann der Reaktor auf Umgebungstemperatur gekühlt werden. Um eine möglichst gute Durchmischung zu gewährleisten, sind an der Reaktorinnenwandung Strömungsbrecher montiert. An den Reaktor ist ein wassergekühlter Kondensator (W1G), ein Kondensatauffangbehälter (B1A) mit 30 l Volumen und eine Drehschieber-

Vakuumpumpe (V11) der „Leybold Vakuum GmbH“ angeschlossen. Um eine schonende sauerstofffreie Verarbeitung gewährleisten zu können, kann die Technikumsanlage komplett mit Schutzgas geflutet werden. Diese Schutzgasvorrichtung wird ebenfalls benötigt, um das Entstehen von explosionsfähigen Gasgemischen (z.B. Methanol/Luft, FAME/Luft) während des Umesterungs- oder Destillierprozesses auszuschließen. Aufgrund der Explosionsgefahr verfügt die Anlage über eine Regelung, die dafür sorgt, dass bei einem plötzlichen Druckanstieg von 100 mbar, wie er bei einem Dichtungsbruch oder bei Öffnen eines falschen Ventils während des Vakuumbetriebes vorkommen könnte, die Behälter der Technikumsanlage schnell mit Schutzgas überflutet und sämtliche elektrischen Einbauten von der Stromversorgung getrennt werden. Um eine möglichst schnelle Schutzgasspülung zu realisieren, wurde zwischen Gasflasche und Rührwerksreaktor ein druckstabiler Behälter (B6A) gesetzt, der mit bis zu 3 bar vorgespannt werden kann. Als Schutzgas wurde Stickstoff gewählt. Abbildung 4.1 zeigt das R&I-Schema der Technikumsanlage für die Methylesterherstellung aus Tier- und Altspeisefetten.

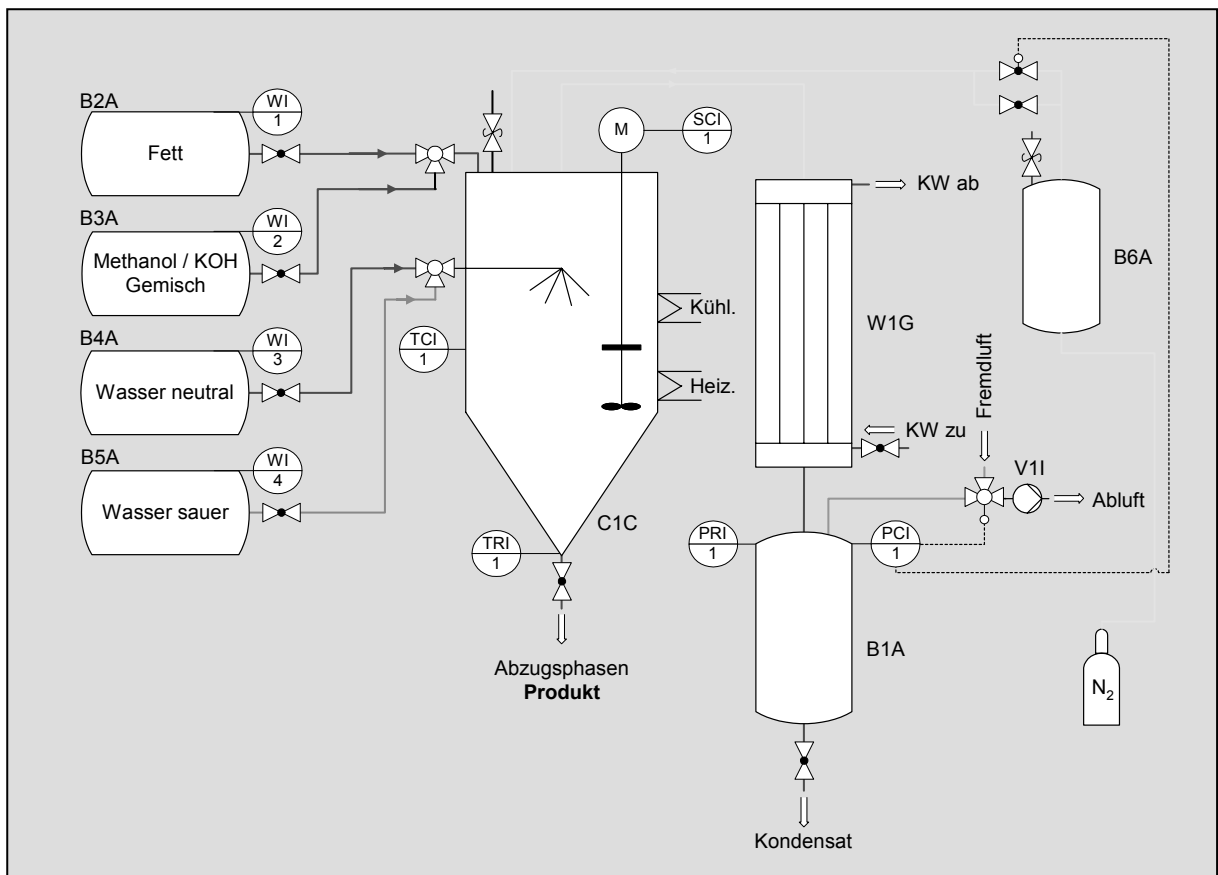


Abbildung 4.1: R&I – Schema der Technikumsanlage zur Methylester-Herstellung

Als Dichtungsmaterialien wurden esterbeständiges Hochtemperatursilikon (am Reaktordeckel), PTFE (an den Ventilen und Verrohrungen) und Aluminium (am Übergang Reaktor / Kondensator) gewählt. Die Verrohrungen wurden in Edelstahl 1.4301 und 1.4541 (Übergang Reaktor / Kondensator) ausgeführt. Sowohl der Reaktor als auch der Druckbehälter für das Schutzgas sind mit festeingestellten Überdruckventilen versehen, die bei 1,1 bzw. 3,0 bar öffnen. In Tabelle 4.2 sind die technischen Daten der wichtigsten Bauteile aufgeführt. Die gesamte Anlage ist in eine 230 l fassende Auffangwanne aus lackiertem Stahl montiert, die beweglich auf Räder gelagert ist.

Tabelle 4.2: Technische Daten der Technikumsanlage zur Methylester-Herstellung

Bauteil	Benennung	Werkstoff- bezeichnung	Technische Daten
C1C	Rührwerksreaktor	1.4301 (V <sub>2</sub> A)	Leistung Heizmantel: 7 kW Leistung Luftkühlung: 0,05 kW Leistung Rührwerk: 0,25 kW Drehzahl Rührwerk: stufenlos bis 880 min <sup>-1</sup> Reaktorvolumen: 85 l
W1G	Rohrbündel- wärmetauscher	1.4301 (V <sub>2</sub> A)	Kühlfläche: 0,871 m <sup>2</sup> Kühlwasservolumenstrom: 0,2 bis 0,9 m <sup>3</sup> /h
B1A	Kondensatauffang- behälter	1.4301 (V <sub>2</sub> A)	Behältervolumen: 30 l
B6A	Druckbehälter Schutzgas	—	Behältervolumen: 25 l
V1I	Drehschieber Vakuumpumpe	—	El. Leistung: 0,37 kW Saugleistung: 4 m <sup>3</sup> /h Max. Endvakuum: 10 <sup>-4</sup> mbar

Für die Messwertaufnahme wurde ein Datenlogger ALMEMO 8990-8V5 der „Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH“ verwendet. Die einzelnen Messfühler wurden mit ALMEMO-Steckern versehen, die programmierbare Datenträger enthalten. Dadurch werden die Fühler beim Anschluss automatisch erkannt, und Messbereich, Messwertkorrekturen, Skalierungen, Dimensionen und Fühlerbezeichnungen werden an den Datenlogger übertragen [2].

Die Technikumsanlage wurde im Rahmen dieser Arbeit nach ersten erfolgreichen Versuchen zur Methylesterherstellung im Labormaßstab mit Hilfe der daraus gewonnenen Daten geplant. Den Bau der Anlage übernahm die „RECORD Maschinenbau GmbH“.

Während der Umesterungsversuche von FAME mit länger-kettigen Alkoholen im Labormaßstab stellte sich heraus, dass es nicht ausreicht, den basischen Katalysator im jeweiligen Alkohol zu lösen und über Vakuum in den im Rührwerksreaktor vorgelegten temperierten FAME zu pumpen. Bei der Umesterungsreaktion mit diesen Alkoholen musste sehr stark auf einen niedrigen Wassergehalt geachtet werden, d.h., auch das beim Lösen des Alkali-hydroxides im Alkohol entstehende Reaktionswasser (aus der Alkoholatbildung, vgl. Gleichung 3.VI) musste teilweise entfernt werden. Diese Entwässerung geschah über Destillation oder mit wasserbindenden Mitteln. Außerdem wurden wesentlich bessere Umesterungsgrade erreicht, wenn die Alkohol/Katalysator-Mischung vor der Zugabe zum FAME auf Reaktionstemperatur (je nach Alkohol 73 – 160 °C) gebracht wurde. Um diese im Laborversuch gewonnenen Kenntnisse auf die Technikumsanlage übertragen zu können, war ein zweiter beheizbarer Rührwerksreaktor (C2C) erforderlich. Ein bereits vorhandener doppelwandiger Glasreaktor der „Karlsruher Glastechnisches Werk Schieder GmbH“ (15 l Schottglas- Reaktor, vakuumfest, max. 250 °C) wurde deshalb an die Technikumsanlage angeschlossen. Abbildung 4.2 zeigt das R&I- Schema der erweiterten Technikumsanlage zur Umesterung von FAME mit länger-kettigen Alkoholen (mit bis zu acht C- Atomen).

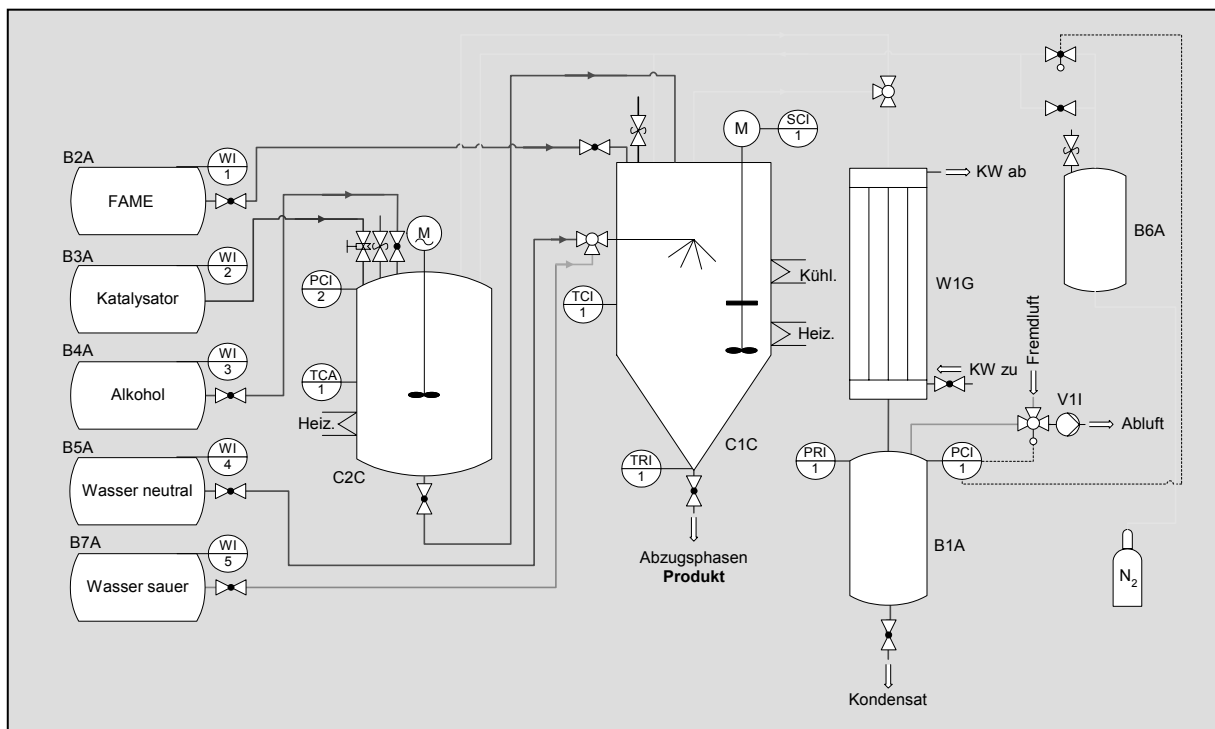


Abbildung 4.2: R&I – Schema der Technikumsanlage zur Umesterung von FAME

In Tabelle 4.3 sind die für die Umesterungsversuche verwendeten Chemikalien und deren Qualitätsstufen dargestellt.

Tabelle 4.3: Für die Umesterungsversuche verwendete Chemikalien

Verfahrensschritt	Chemikalie	Qualitätsstufe
Umesterung Fett zu FAME	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Methanol</li> <li>• KOH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• technisch (&gt; 98 %) bzw. zur Synthese (&gt; 99 %)</li> <li>• p.A. (&gt; 85 %)</li> </ul>
Umesterung FAME zu FFAE	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ethanol</li> <li>• 1- und 2- Propanol</li> <li>• 1- und 2- Butanol</li> <li>• 2- Ethyl-1-Hexanol</li> <li>• KOH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zur Synthese (&gt; 99 %)</li> <li>• zur Synthese (&gt; 99 %)</li> <li>• zur Synthese (&gt; 99 %)</li> <li>• zur Synthese (&gt; 99 %)</li> <li>• p.A. (&gt; 85 %)</li> </ul>
sauer katalysierte Vorveresterung (FAME aus Fett)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Methanol</li> <li>• Schwefelsäure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• technisch (&gt; 98 %) bzw. zur Synthese (&gt; 99 %)</li> <li>• reinst (95,1 – 98,0 %)</li> </ul>
Etwässerung Alkohol / Katalysator-Gemisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Calciumoxid</li> <li>• Blaugel</li> <li>• Molekularsieb</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\geq 95</math> %</li> <li>• Wasseraufnahme <math>\geq 20</math> %</li> <li>• 0,3 nm</li> </ul>
Waschungen der Rohester	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wasser</li> <li>• Schwefelsäure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• vollentsalzt</li> <li>• reinst (95,1 – 98,0 %)</li> </ul>

#### 4.2.2 Versuchsaufbauten für die Destillationsversuche

Für die Laborversuche zur Destillation von FAME wurde ein Aufbau, bestehend aus einem 1000 ml Zweihals-Rundkolben, einer Kolonne nach Vigreux von 600 mm effektiver Länge, einer Destillierbrücke, einem Dimroth-Kühler und einem Dreihals-Kolben zum Auffangen des Destillats, in einem Laborabzug untergebracht. Abbildung 4.3 zeigt ein Foto der Labordestillationsanlage. Die Beheizung des Rundkolbens erfolgte über einen elektrischen Heizwendel mit Sandbad. Das für die Destillation benötigte Vakuum wurde mit einer Drehschieberpumpe Sogevac SV 25 der „Leybold Vakuum GmbH“ erzeugt. Die Kolonne wurde, um zu starke Wärmeverluste zu verhindern, mit aluminiumkaschierter Glaswolle isoliert. Die Vigreux-Kolonne zeichnet sich durch einen sehr niedrigen Druckverlust während der Vakuumdestillation aus, weist allerdings bei einer Trennstufenhöhe von ca. 75 - 120 mm bei 600 mm Länge nur eine theoretische Trennstufenzahl zwischen 5 und 8 auf [68].



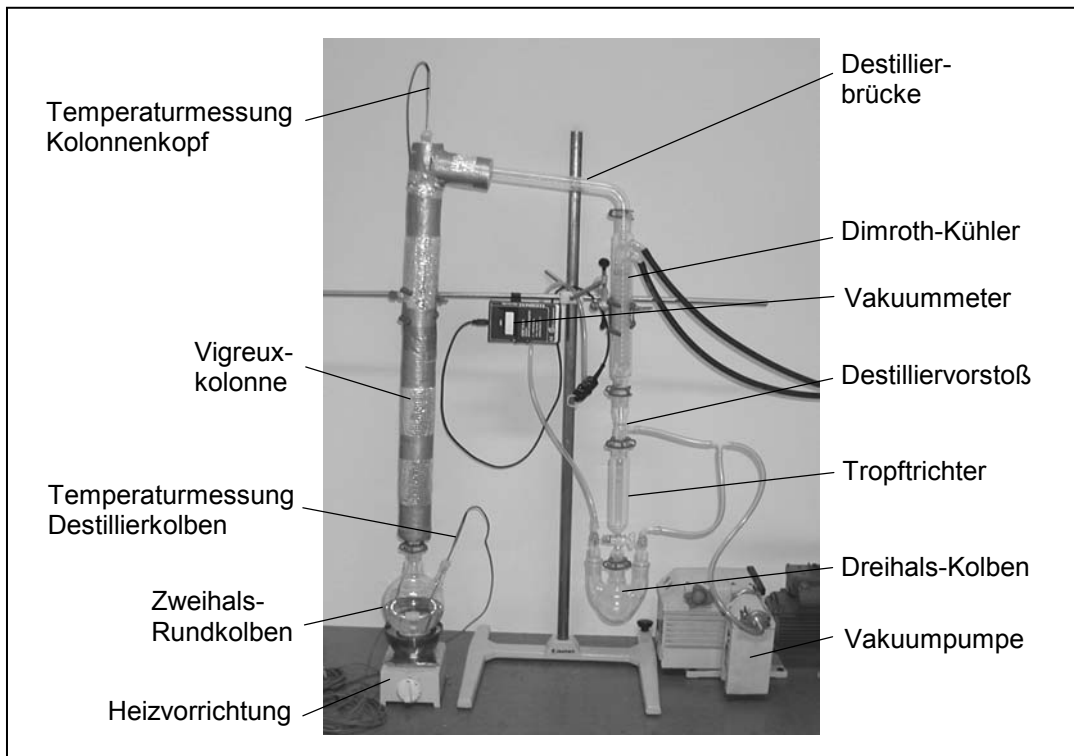


Abbildung 4.3: Aufbau der Labordestillieranlage

Mit zwei ALMEMO Pt 100 Temperaturfühlern und einem digitalen Thermometer GTH 1100/2 DIF der „Greisinger electronic GmbH“ (Auflösung: 1 K, Genauigkeit:  $\pm 0,5$  K) wurden die Produkttemperatur im Destillierkolben und die Brudentemperatur im Kopf der Kolonne aufgenommen. Der Gesamtdruck der Laboranlage wurde mit einem Vakuummeter GDH 12 AN der „Greisinger electronic GmbH“ (Auflösung: 1 mbar, Genauigkeit:  $\pm 0,2$  % vom Messwert) gemessen. Um auch während der Vakuumdestillation Proben aus dem Destillatauffangkolben nehmen zu können, wurde zwischen dem Vakuum-Destilliervorstoß und dem Destillatauffangkolben ein zylindrischer Tropftrichter mit Hahn eingesetzt. Auf diese Weise war es möglich, den Destillatauffangkolben vom Vakuum abzutrennen und über einen Hahn an den Umgebungsdruck anzupassen, während die Destillation unter gleichem Vakuum weiterlief.

Um die Destillationsversuche auch an der Technikumsanlage durchführen zu können, wurde zwischen dem Rührwerksreaktor (C1C), der nun als Destillierblase fungierte, und dem Kondensator (W1G) eine Füllkörperkolonne (K1T) eingesetzt. Diese Kolonne bestand aus einem 1000 mm langen Edelstahlrohr (Werkstoff: 1.4301) mit 100 mm Innendurchmesser, dessen Boden mit einer Siebplatte verschlossen war. Am Brüdeneintritt, in der Mitte der Kolonne und am

Brüdenaustritt konnten mit Pt 100 Messfühlern kontinuierlich die Temperaturen gemessen werden. Als Füllkörper wurden keramische Raschigringe mit einem Durchmesser von 8 mm verwendet. Mit dieser Füllung wird pro m Schütthöhe eine theoretische Trennstufenzahl zwischen 10 und 17 erreicht [122]. Die Kolonne wurde, um zu starke Wärmeverluste zu verhindern, mit 50 mm aluminiumkaschierter Glaswolle isoliert. Abbildung 4.4 zeigt das R&I – Schema der Technikumsanlage zur Destillation von FAME.

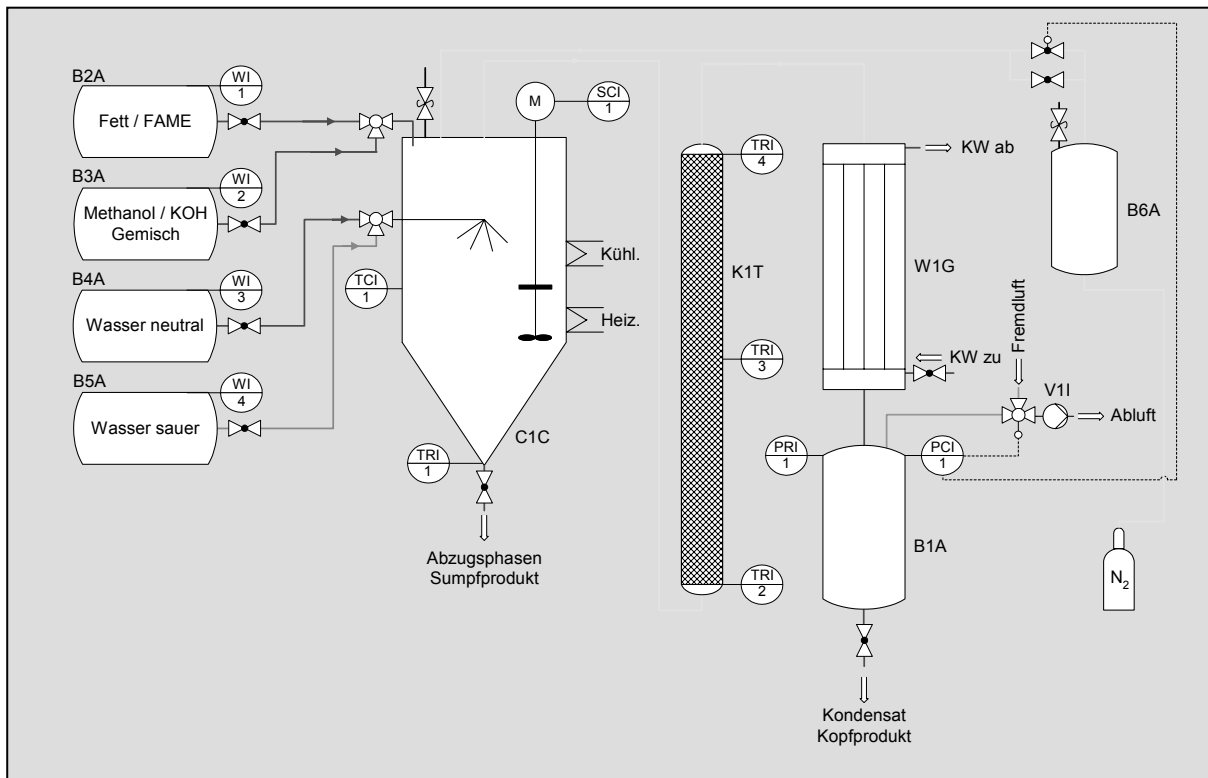


Abbildung 4.4: R&I – Schema der Technikumsanlage zur Destillation von FAME

### 4.2.3 Versuchsaufbauten für die Winterisierungsversuche

Für die Winterisierungsversuche im Labormaßstab wurden Proben der jeweiligen FAME in Bechergläsern in entsprechend temperierten Kühlräumen oder –schränken langsam auf die Kristallisationstemperatur gekühlt und bis zum Auftreten von großen Kristallstrukturen in der gewünschten Menge kühl gehalten. Die Stearin-Kristalle wurden dann mittels Filtration (Porendurchmesser 300 µm) und/oder Zentrifugation (Zentrifuge „Runne Heidelberg“ mit einer Zentrifugalziffer von ca. 1200) von der flüssigen Oleinphase abgetrennt.

Im Technikumsmaßstab konnten die Versuche zur Winterisierung der FAME nicht in dem Edelstahl-Rührwerksreaktor der Technikumsanlage durchgeführt werden, da hier nicht die Möglichkeit einer Kühlung unter die Raumtemperatur bestand. Durch Kombination des doppelwandigen Glasreaktors der „Karlsruher Glastechnisches Werk Schieder GmbH“ (15 l Schottglas-Reaktor) mit einem regelbaren Durchlaufkühler FC 600 der „Julabo Labortechnik GmbH“ konnte allerdings eine ausreichend große Kristallisationsapparatur aufgebaut werden. Allerdings stellte sich bei diesen Versuchen heraus, dass die Kristalle das Ablassventil am Boden des Reaktors verstopfen und somit ein Abziehen der flüssigen Oleinphase verhindern. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Flüssigkeits-/Kristallmischung von oben aus dem Reaktor geschöpft. Die Abtrennung der Kristalle erfolgte wie im Laborversuch mittels Filtration durch ein Edelstahlsieb mit 300 µm Porenweite.

#### **4.2.4 Versuchsaufbau für die Hydrierversuche**

Die Laborversuche zur Hydrierung von FAME wurden in einem Hochdruck-Laborautoklaven Modell IV der „Carl Roth GmbH & Co. KG“ durchgeführt. Dieser Autoklav ist von einer passenden Heizhaube umschlossen und mit einem Magnetrührwerk kombiniert. Die Temperatur kann entweder über ein Thermoelement (Fe-Cu-Ni) im Heizmantel oder über einen Pt 100 Temperaturfühler im Reaktor gemessen werden. In den Autoklavenkopf wurde neben den beiden werksseitig vorhandenen Bohrungen (für den Temperaturfühler und für ein Ventil nebst Manometer und Berstscheibe) eine dritte Bohrung für ein Proben-Entnahme-Rohr angebracht. Dies diente dazu, bei laufendem Versuch kontinuierlich Proben zu nehmen und somit Aussagen über den Härungsverlauf treffen zu können. In die Bohrung für das Thermometer wurde über ein T-Stück neben dem Thermoelement noch ein einstellbares Überdruckventil installiert, um das für die Härtung gewünschte Druckniveau einstellen zu können und ein Überströmen von Wasserstoff zu gewährleisten. Unter der Bohrung für das Ventil wurde ein Tauchrohr angebracht, um den Wasserstoff möglichst nah am Autoklavenboden in den FAME einleiten zu können. Auf diese Weise musste das Gas eine möglichst weite Strecke im Ester zurücklegen, bevor es über das Überdruckventil aus dem Reaktor austrat. Als Dichtungsmaterial wurde Teflon bzw. Feinsilber verwendet. Die Zu- und Ableitung der Gase erfolgte über druckstabile Teflonschläuche mit sehr geringer Permeabilität

für Wasserstoff. Abbildung 4.5 zeigt das R&I – Schema des Laborautoklaven zur Härtung von FAME.

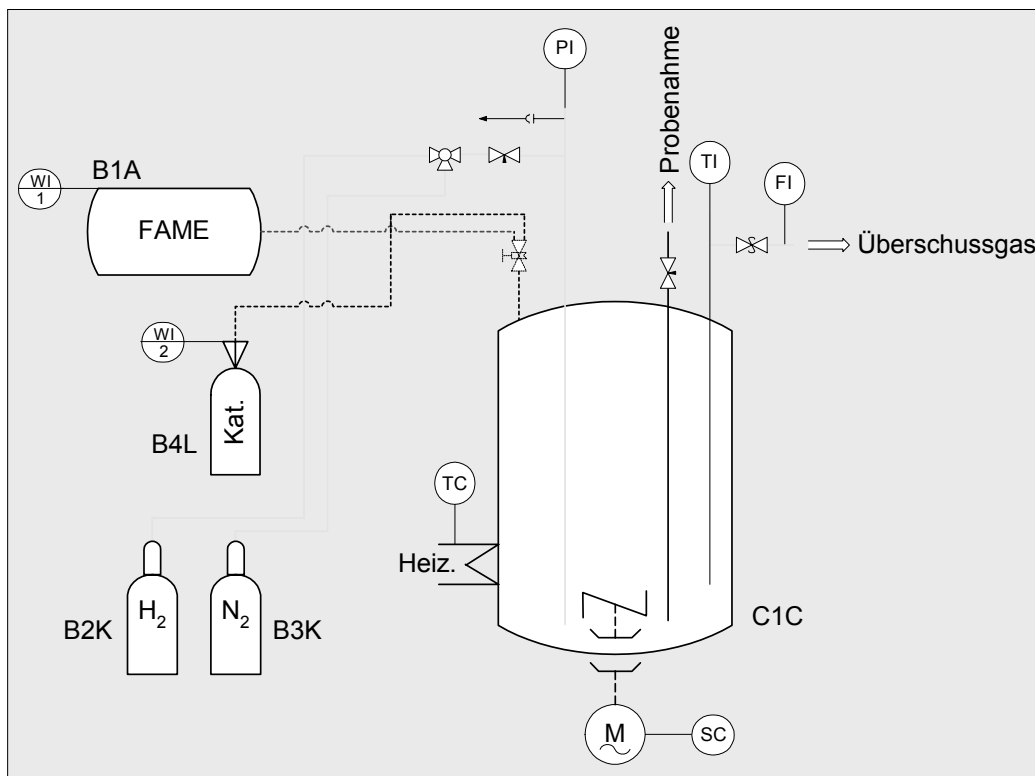


Abbildung 4.5: R&I – Schema des Laborautoklaven zur Härtung von FAME

Um den Autoklaven komplett luftfrei zu bekommen und somit die Möglichkeit einer Knallgasexplosion auszuschließen, wurde vor der Wasserstoffzugabe gründlich mit Stickstoff gespült. Während dieser Spülung wurde im Reaktor ein Druck von 5 bar aufgebaut, und die Verschraubungen wurden mit Seifenlauge auf Dichtigkeit geprüft. Auch nach Beendigung jedes Versuches wurde mit Stickstoff gespült, bevor der Autoklav geöffnet wurde. Um die Gefahr einer Explosion durch austretenden Wasserstoff zu unterbinden, wurde die gesamte Apparatur in einem Laborabzug mit ex-geschützter Luftabsaugung untergebracht, in dem darüber hinaus ein Gaswarngerät installiert wurde.

Die Temperatur im Autoklaven wurde über den Pt 100 Fühler, der im Autoklavenkopf installiert war, mit einem digitalen Thermometer GTH 1100/2 DIF der „Greisinger electronic GmbH“ (Auflösung: 1 K, Genauigkeit:  $\pm 0,5$  K) aufgenommen. Der Druck konnte über ein mechanisches Manometer (1 – 15 bar) abgelesen werden. Der Wasserstoffdurchfluss wurde mit einem Gaszähler TG 3 der „Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH“ bestimmt, der an das Überströmventil angeschlossen war.

In Tabelle 4.4 sind wichtige Kenndaten des Hochdruck-Laborautoklaven dargestellt.

Tabelle 4.4: Technische Daten des Hochdruck-Laborautoklaven zur Härtung von FAME

<b>Hochdruck- Autoklav</b>	
Nenn-/ Arbeitsvolumen	640 / 500 ml (bei D <sub>i</sub> : 50 mm; H <sub>i</sub> : 325 mm)
Werkstoff	V <sub>4</sub> A- Edelstahl, 1.4571
Arbeitstemperatur	max. +300 °C
Arbeitsdruck	max. 100 bar
<b>Autoklavenkopf</b>	
Werkstoff	V <sub>4</sub> A- Edelstahl, 1.4571
Kopfbohrung 1 (Ø 20 mm) werkseitig	Reduzierstück für Manometer mit Berstscheibe + Ventil zu Gaszuleitung + Gaszuleitungsrohr (Umbau; Ø 4 mm; Länge 300 mm; Edelstahl 1.4301)
Kopfbohrung 2 (Ø 18 mm) werkseitig	Anschluss für Thermoelement (Pt100) + seitliche Anschlussöffnung (Umbau) für einstellbares Überströmventil (0,7 bar bis 15 bar)
Kopfbohrung 3 (Ø 12 mm) Umbau	Probenahmerohr (Ø 3 mm; Länge: 280 mm; Edelstahl 1.4301) mit angeschlossenem Nadelventil
<b>Heizhaube + Rührwerk</b>	
Heizleistung	600 W
Drehzahlbereich	0 – 1100 min <sup>-1</sup>
Rührfisch	teflonummantelt; kreuzförmig

Der für die Härtungsversuche verwendete Wasserstoff und Stickstoff entsprachen der Qualitätsstufe 5.0. Als Katalysatoren fanden ein Nickelkatalysator B113W (Nickelgehalt: 40 – 60 Mass.-%) der „Degussa AG“ und ein Palladiumkatalysator (3 Mass.-% Pd auf Aktivkohle) der „Sigma-Aldrich Company Inc.“ Verwendung. Die Entfernung der Katalysatorpartikel aus den Esterproben erfolgte über Filtration mit Faltenfiltern Typ 595½.

### 4.3 Analytik der Rohstoffe und Produkte

Da für Schmierstoffe, insbesondere für Kühlschmierstoffe, keine verbindlichen Normen für Analyseverfahren bestehen, wurde die Rohstoff- und Produktanalytik in dieser Arbeit nach Prüfverfahren durchgeführt, die in der Biodieselnorm DIN EN 14214 (vgl. Anhang, Tabelle 9.20), im „Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff“ des LTV-Arbeitskreises Dezentrale Pflanzenölgewinnung (vgl. Anhang, Tabelle 9.21) und in den DGF-Einheitmethoden für Speisefette festgelegt sind. Die Grenzwerte der DIN EN 14214 und des Qualitätsstandards dienten auch als Grundlage für die Beurteilung der Analyseergebnisse.

### 4.3.1 Sulfatasche

Unter Sulfatasche versteht man den mineralischen Rückstand, der beim Veraschen eines Produkts und Behandlung mit Schwefelsäure als Sulfat verbleibt. Sie stammt in der Regel aus anorganischen Fremdstoffen und enthält neben Alkali- und Erdalkaliverbindungen auch Oxide von Schwermetallen. Die aschebildenden Bestandteile liegen in den Proben vor allem kolloidal verteilt vor. Natrium verdampft bei den vorgeschriebenen Temperaturen und wird somit bei dieser Analyse nicht erfasst [74,90]. Die Sulfatasche der Tier- und Altspeisefettproben wurde bestimmt, um Aussagen über die Verunreinigung mit mineralischen Bestandteilen, wie z.B. Salzen, Sand oder Knochensplittern, treffen zu können. Im fertigen Produkt kann sich ein hoher Sulfataschegehalt aufgrund der enthaltenen Metallspuren negativ auf die Lagerstabilität auswirken. Die Analytik der Sulfatasche erfolgte nach DIN 51575 [74].

### 4.3.2 Gesamtverschmutzung

Unter Gesamtverschmutzung versteht man den Masseanteil an ungelösten Fremdstoffen (Partikeln) im Produkt. Zur Bestimmung wird eine auf 40 °C erwärmte Probe über einen Membranfilter mit einer mittleren Porenweite von 0,8 µm filtriert. Der Masseanteil an Filtrat wird über Differenzwägung bestimmt [78,95]. Die Gesamtverschmutzung erfasst somit die Summe aller Verunreinigungen der Fette mit anorganischen (z.B. Sand, Rost, Knochensplittern) und organischen Fremdstoffen (wie z.B. Fasermaterialien, Kohlenstoffpartikeln vom Frittieren). Auf Basis dieser Analyseergebnisse sollten Entscheidungen über eventuelle weitere Reinigungsschritte, wie z.B. Filtration oder Zentrifugation, die vor dem Umesterungsprozess stattfinden müssen, getroffen werden. Die Analytik der Gesamtverschmutzung erfolgte nach DIN EN 12662 [78].

### 4.3.3 Kinematische Viskosität

Unter Viskosität versteht man die Eigenschaft einer Flüssigkeit, der gegenseitigen laminaren Verschiebung zweier benachbarter Schichten einen Widerstand (innere Reibung, Zähigkeit) entgegenzusetzen. Die kinematische Viskosität wird über den Fließwiderstand einer Flüssigkeit z.B. unter Einwirkung der Schwerkraft bestimmt.

Dabei fließt in einem Viskosimeter (z.B. nach Ubbelohde) ein bestimmtes Probevolumen bei definierter Temperatur durch eine definierte Kapillare. Aus der Durchflusszeit lässt sich die kinematische Viskosität berechnen. Die kinematische Viskosität ist ein wichtiger Parameter für die Beurteilung eines Kühlschmierstoff-Basisöls. Sie beeinflusst das Pumpverhalten, Reibungsverluste, Wärmeverhalten, Belastbarkeit, Filmstärke und in vielen Fällen den Verschleiß der Werkzeuge. In dieser Arbeit wurde die kinematische Viskosität bei 40 °C nach DIN 51562 mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt [35,73].

#### **4.3.4 Peroxidzahl**

Unter der Peroxidzahl versteht man die Menge an aktivem Sauerstoff, die in 1 kg Probe enthalten ist. Sie wird in 1/8 mmol/kg angegeben. Durch Multiplikation mit der Molmasse von Sauerstoff errechnet sich die Menge an aktivem Sauerstoff je kg Probe. Die während der enzymatischen oder chemischen Oxidation gebildeten Hydroperoxide werden bei der Analytik quantitativ nachgewiesen, indem man den peroxidisch gebundenen Sauerstoff mit leicht oxidierbaren Substanzen (z.B. Jod) reagieren lässt. Die POZ kann somit als Parameter für den Verderbnisgrad eines Fettes bzw. Fettsäureesters verstanden werden, wobei man allerdings beachten muss, dass bei sehr starker Oxidation auch die Peroxide weiterreagieren und die POZ deshalb abnimmt. Die POZ wurde in dieser Arbeit gemäß der „Methode nach Wheeler“, DGF Einheitsmethoden C-VI 6a (97) bestimmt [28,61].

#### **4.3.5 Säurezahl / freie Fettsäuren**

Die Säurezahl (SZ) bezeichnet die Menge an Kaliumhydroxid in mg, die zur Neutralisation der in 1 g Fett bzw. Fettsäureester enthaltenen Masse an freien Fettsäuren (FFA) nötig ist. Sie ist somit ein Indikator für den Hydrolysegrad (vgl. Kapitel 3.3.1.1). Bei Kenntnis der Fettsäurezusammensetzung einer Probe lässt sich aus der Säurezahl nach Gleichung 4.1 der Gehalt an freien Fettsäuren in Mass.-% berechnen.

$$FFA [\%] = SZ \cdot \frac{M_{FS} \cdot 100}{56,1 \cdot 1000} \quad \text{Gl. 4.I}$$

$M_{FS}$  = Molare Masse der Hauptfettsäure bzw.  
mittlere molare Masse der gesamten Fettsäuren

Als  $M_{FS}$  wurde mit 282 die molare Masse von Ölsäure gewählt, da dies die massenmäßig am stärksten vertretene Fettsäure in Tierfetten und den meisten in Frage kommenden Pflanzenölen ist (vgl. Tabelle 3.7).

Die Analytik der Säurezahl wurde nach DGF Einheitsmethoden C-V 2 (81) durchgeführt [27,61].

#### 4.3.6 Wassergehalt

Der Wassergehalt der Proben wurde als Masseanteil mittels volumetrischer Karl-Fischer-Titration nach DIN 51777 ermittelt. Diese Methode, die bei Fetten besonders für die Analyse bis zu einem Wassergehalt von 2 Mass.-% geeignet ist, wurde gewählt, da bei den verwendeten Rohstoffen durchweg ein niedriger Wassergehalt erwartet wurde und mit der K.F.-Titration sehr genaue und schnelle Analysen möglich sind. Der Wassergehalt von Altspeise- und Tierfetten gibt Aufschluss darüber, wie gründlich die Wasserabtrennung bzw. die Trocknung während des Verarbeitungsprozesses erfolgt ist (vgl. Abbildung 3.10, 3.11). Sowohl die Rohstoffe Altspeise- und Tierfett als auch die fertigen Ester sollten einen möglichst geringen Wassergehalt aufweisen, da mit steigendem Wassergehalt die Hydrolyseneigung zunimmt und mikrobieller Befall verstärkt auftritt [76,90]. Zudem wirkt sich Wasser durch Reaktion mit dem Katalysator auch noch störend auf die basisch katalysierte Umesterung aus [120].

#### 4.3.7 Pour Point

Der Pour Point gibt einen Hinweis auf das Kälteverhalten eines Schmier- oder Kraftstoffs. Er ist als die niedrigste Temperatur definiert, bei welcher ein Öl noch fließt, wenn es unter festgelegten Bedingungen abgekühlt wird. Da die für die Durchführung nach DIN ISO 3016 erforderliche Probemenge von 40 ml nicht immer vorhanden war, erfolgte die Bestimmung nur in Anlehnung an diese Norm. Ein Probevolumen von 25 ml wurde in einem Wasserbad auf 45°C erwärmt und



anschließend in ein Reagenzglas ( $D_i = 22 \text{ mm}$ ) eingebracht. Dieses befand sich in einem von Kühlflüssigkeit durchströmten und drehbar gelagerten Mantelgefäß. Zur Messung der Temperatur wurde ein Temperaturfühler Pt100 verwendet. In Temperaturschritten von 3 K wurde die Probe durch Drehen der Apparatur auf Fließfähigkeit geprüft. Die Temperatur, bei der das Öl nicht mehr fließfähig war, wurde aufgezeichnet (Stockpunkt). Der Pour Point ergibt sich durch Addition von 3 K [87]. Bei Vergleichsmessungen, die exakt nach DIN ISO 3016 durchgeführt wurden, erhielt man stets das gleiche Ergebnis wie bei der abgewandelten Methode. Da bei dieser Methode das Probenvolumen, die Geometrie des Kühlgefäßes und das Thermometer nicht den Vorschriften der Norm entsprachen, sollten die in dieser Arbeit angegebenen Pour Points dennoch nur zum Vergleich untereinander herangezogen werden.

#### 4.3.8 Flammpunkt

Der Flammpunkt (FP) ist als niedrigste Temperatur definiert, bei der sich in einem geschlossenen Tiegel aus der Probe unter festgelegten Bedingungen Dämpfe in so großer Menge entwickeln, dass sich ein durch Fremdzündung entflammbares Dampf-Luft-Gemisch bildet. Der Flammpunkt bildet die Grundlage für die Einordnung einer Flüssigkeit in die Gefahrstoffklassen nach der VbF. Die Flammpunkte der synthetisierten Esteröle wurden bestimmt, um das Gefahrenpotential abschätzen zu können, das bei ihrer Verwendung als Kühlschmierstoff vorliegt. Durch das Aufsprühen auf ein schnell rotierendes Werkzeug oder ein heißes Werkstück findet immer eine gewisse Verdampfung und Nebelbildung statt. Um die Gefahr einer Explosion möglichst gering zu halten, sollte der Flammpunkt eines KSS relativ hoch (in der Größenordnung um  $200 \text{ °C}$ ) liegen.

Bei den Altspeise- und Tierfetten wurde der Flammpunkt nicht bestimmt, da natürliche Fette und Öle ohnehin einen FP von über  $200 \text{ °C}$  aufweisen und daher keinesfalls unter die VbF fallen. Außerdem hat dieser Parameter keinen Einfluss auf den Verarbeitungsprozess.

Die Analytik des Flammpunktes wurde nach DIN 51777 durchgeführt [83,95].

#### **4.3.9 Kaliumgehalte**

Der Gehalt an Kaliumionen wurde in einigen Produkten nach dem Umesterungsprozess bestimmt, um Aussagen über den Erfolg der Katalysatorabtrennung durch die Waschungen machen zu können. Zu hohe Restgehalte an Lauge beeinträchtigen die Lagerstabilität der Ester, da sie die Hydrolyse begünstigen und zu Korrosionsproblemen bei der Schmierstoffanwendung führen. Die Kaliumgehalte wurden von einem zertifizierten Labor nach DIN 51797-3 bestimmt [80].

#### **4.3.10 Jodzahl**

Die Jodzahl ist ein Maß für den ungesättigten Charakter der in Fetten und Ölen vorkommenden Verbindungen. Je höher die Anzahl der Doppelbindungen pro Einheit Fett ist, desto größer ist die Jodzahl. Neben den Doppelbindungen der Fettsäurereste werden bei der Analytik auch ungesättigte Fettbegleitstoffe miterfasst. Die Jodzahl ist ein Parameter, mit dem Öle unterschiedlicher Herkunft gut charakterisiert werden können. Sie ist in dieser Arbeit neben der Fettsäurezusammensetzung der wichtigste Analyseparameter, um den Erfolg der einzelnen Verfahren zur Änderung des Sättigungsgrades beurteilen zu können. Die Bestimmung erfolgte gemäß der DGF Einheitsmethode C-V 11 b (53) nach der Methode von Kaufmann [26,61].

#### **4.3.11 Fettsäurezusammensetzung**

Um eine differenziertere Betrachtung der Fettsäurezusammensetzung der Altspeise- und Tierfette zu ermöglichen, wurde neben der Jodzahl auch das Fettsäuremuster der einzelnen Proben ermittelt. Bei den Versuchen zur Änderung der Fettsäurezusammensetzung der FAME war diese Analytik das wichtigste Instrument zur Überprüfung des Erfolgs der einzelnen Verfahren. Die Analytik der Fettsäurezusammensetzung erfolgte mittels Gaschromatographie nach EN ISO 5508 [84]. Während FAME nach dieser Methode direkt im GC analysiert werden können, müssen Fette und Öle erst nach DIN EN ISO 5509 zu Methylestern derivatisiert

werden [85]. Diese Derivatisierung wurde mit dem Trimethylsulfoniumhydroxid-Verfahren durchgeführt.

Zur Bestimmung der Fettsäuremuster wurde ein Gaschromatograph Typ 86.10 der „DANI Instruments S.p.A.“ und ein Integrator 3396A der „Hewlett-Packart Company Inc.“ verwendet, der mit einem Flammenionisationsdetektor FID 86/10 und mit einer Säule Carbowax 20 M quervernetzt („GC-Labor M. Leupold“) ausgestattet ist. Die polare stationäre Phase der Säule besteht aus Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 20000 g/mol. Diese Säule ermöglicht eine Auftrennung von FAME mit einer Kettenlänge von C:10 bis C:22. Als mobile Phase wurde Wasserstoff verwendet. Der Injektor war auf ein Splitverhältnis von 1:5 eingestellt.

Für die quantitative Auswertung der Chromatogramme wurde nicht, wie in der EN ISO 5508 empfohlen, das Verfahren der internen Normalisation verwendet, bei dem die Gesamtfläche unter allen Peaks als 100 % der Bestandteile der Probe angesehen wird. Da mit einem externen Standard (vgl. Tabelle 4.5) gearbeitet wurde, der die Fettsäuren, die in Tierfetten und den meisten Pflanzenfetten vorkommen (vgl. Tabelle 3.6, 3.7), im Rahmen der Möglichkeit der verwendeten Säule komplett erfasst, wurde die Summe der Peakflächen der identifizierten Fettsäuren als 100 % genommen, und die prozentualen Anteile der einzelnen Fettsäuren wurden daraus berechnet. Die in dieser Arbeit angegebenen Fettsäurezusammensetzungen geben also das Verhältnis der in der Probe vorkommenden Fettsäuren untereinander an. Durch diese Art der Darstellung werden Störstoffe von der Betrachtung ausgeschlossen, und die einzelnen Ergebnisse sind besser vergleichbar.

Tabelle 4.5: Fettsäure-Methylester-Standard für die GC-Analytik

<b>Fettsäure-Methylester Standard</b>	
Caprinsäure-ME	10:0
Laurinsäure-ME	12:0
Myristinsäure-ME	14:0
Palmitinsäure-ME	16:0
Palmitoleinsäure-ME	16:1
Margarinsäure-ME	17:0
Stearinsäure-ME	18:0
Ölsäure-ME	18:1
Linolsäure-ME	18:2
Linolensäure-ME	18:3
Arachinsäure-ME	20:0
Arachidonsäure-ME	20:4
Behensäure-ME	22:0

### 4.3.12 Umesterungsgrade

Bei den Versuchen zur Methylesterherstellung aus Altspeise- und Tierfett wurde der Gehalt an Mono-, Di- und Triglyceriden im fertigen FAME als Parameter für den Erfolg der Umesterung verwendet. Je niedriger die Restgehalte an Glyceriden liegen, um so höher ist der Umesterungsgrad. Die Mono-, Di- und Triglyceride wurden von einem zertifizierten Labor nach DIN EN 14105 analysiert. Bei dieser Analytik wird neben den Glyceriden auch noch der Gehalt an freiem Glycerin und an Gesamtglycerin erfasst. Man erhält somit noch einen Hinweis auf die Güte der Glycerinabtrennung [79].

Für die Analytik des Umesterungsgrades von FAME zu Alkylestern mit länger-kettigen Alkoholen existiert keine eigene Prüfnorm. Diese Umesterungsgrade wurden gaschromatographisch unter den gleichen Bedingungen wie die Fettsäurezusammensetzung bestimmt. Für den externen Standard wurden neben den unter 4.3.10 erwähnten FAME-Standards auch noch Standards der entsprechenden Alkylester verwendet. Man konnte also aus einem Chromatogramm den prozentualen Anteil an Methylestern und höheren Alkylestern ablesen und daraus nach Gleichung 4.II den Umesterungsgrad berechnen.

$$\text{Umesterungsgrad} = \frac{FAAE_{[Mass. - \%]}}{FAAE_{[Mass. - \%]} + FAME_{[Mass. - \%]}} \times 100 \quad \text{Gl. 4.II}$$

*FAAE: Fatty Acid Alkyl Ester*

*FAME: Fatty Acid Methyl Ester*

### 4.3.13 Oxidationsstabilität

Von den vielen Testmethoden für die Oxidationsstabilität von Schmierstoffen und Biodiesel (vgl. Tabelle 3.10) wurde die „Active Oxygen Method“ gewählt, da sie in der DIN EN 14112 als einzige Analysenmethode speziell für FAME genannt wird.

Die Analysen wurden mit einem Rancimat 743 der „Metrohm AG“ durchgeführt. Bei der gewählten Methode wird eine Probe von 3 g bei einer Temperatur von 110 °C durch einen Luftstrom von 10 l/h oxidiert. Die leichtflüchtigen Oxidationsprodukte werden mit dem Luftstrom in ein Messgefäß überführt, das mit destilliertem Wasser gefüllt ist. In dem Gefäß befindet sich eine Messzelle, die kontinuierlich die durch gelöste Oxidationsprodukte veränderte Leitfähigkeit aufzeichnet (vgl. Abbildung 4.6). Die Oxidationsstabilität bzw. die Induktionsperiode des oxidativen Verderbs ist als Knickpunkt der Oxidationskurve definiert und wird über die zweite Ableitung oder über das Anlegen von Tangenten an die Kurve bestimmt (vgl. Abbildung 4.6) [62,81].

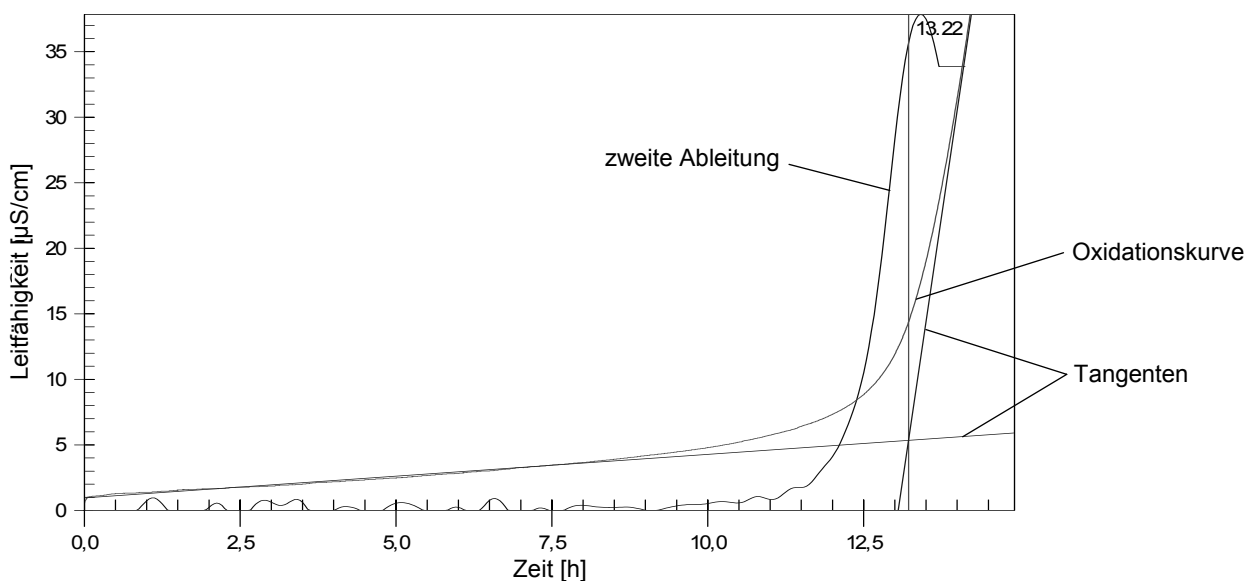


Abbildung 4.6: Oxidationskurve bei der Rancimat-Methode

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse

Die Untersuchungen der Rohfettproben fanden ausschließlich im lehrstuhleigenen Fettlabor statt. Die Analysenparameter wurden dabei so gewählt, dass mit ihnen eine für diese Arbeit, in Hinblick auf die Eignung als Rohstoff für die Schmierstoff-Herstellung ausreichende Charakterisierung der Rohfette möglich ist.

Bei den Alkylestern wurden einige Parameter (Kaliumgehalt, Mono-, Di- und Triglyceride) von der „Analytik-Service-GmbH“ (ASG) analysiert. Bei den selbst durchgeführten Analysen wurde, falls möglich, eine Doppelbestimmung durchgeführt. Aufgrund großen Probenaufkommens und langer Analysendauer bzw. hoher Analysenkosten konnten die Analysen Pour Point und Fettsäurezusammensetzung nur in Einzelbestimmungen durchgeführt werden. Um dennoch Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse treffen zu können, wurden acht Einzeluntersuchungen für jeden Parameter mit einer Tierfettmethylesterprobe und einer Altspeisefettprobe durchgeführt (vgl. Anhang: Tabelle 9.1, 9.2, 9.3, 9.4) und es wurde die jeweilige Standardabweichung  $\sigma$  berechnet und in eine prozentuale Relation zum Mittelwert ( $\sigma$  [%]) der jeweiligen Achtfachbestimmung gestellt (vgl. Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse

Analyseparameter	$\sigma$ [%] (TFME-Analyse)	$\sigma$ [%] (Fett-Analyse)
Sulfatasche	24,9	12,5
Gesamtverschmutzung	21,5	29,1
Kinematische Viskosität	0,23	0,11
Jodzahl	0,25	2,13
Peroxidzahl	—*	1,96
Säurezahl	2,4	1,66
Wasser	4,65	7,8
Pour Point	0	—*
Oxidationsstabilität	5,84	2,78
FS-Spektren:		
12:0	—**	30,4
14:0	15,1	24,3
16:0	4,1	2,2
16:1	9,4	11,6
18:0	4,7	3,2
18:1	2,5	0,3
18:2	5,0	2,0
18:3	12,7	5,0

\* wurde nicht analysiert

\*\* unter der Nachweisgrenze

Wie aus Tabelle 5.1 zu erkennen ist, bewegen sich die Standardabweichungen je nach Analysenparameter und analysierter Probe in einer Abweichung von 0 % bis zu 29,1 % vom Mittelwert der Achtfach-Bestimmung. Dabei wurden bei den gravimetrischen Analysen Sulfatasche und Gesamtverschmutzung mit 24,9 % bzw. 29,1 % die größten Abweichungen beobachtet. Die hohen Werte, die sowohl bei TFME als auch bei Altfett über den von den Normen DIN 51575 und DIN EN 12662 geforderten Grenzen für die Wiederholbarkeit (GV: 10 %, SA: 4 %) liegen, können mit der baulichen Anordnung der Laborräume im Lebensmitteltechnikum der TU München-Weihenstephan erklärt werden [74,78]. Da sowohl Trockenschrank als auch Muffelofen in einem anderen Labor als die Analysenwaage stehen, mussten die Proben stets über eine längere Strecke transportiert werden. Dabei konnten die komplett getrockneten Proben Wasser aus der Umgebungsluft aufnehmen, was zu Verfälschungen der Messergebnisse führte.

Bei den übrigen Analysen bewegen sich die prozentualen Abweichungen größtenteils im Rahmen der von den jeweiligen Normen geforderten Grenzen für die Wiederholbarkeit. Nur bei den Fettsäurezusammensetzungen der TFME-Proben wurden bei 16:0, 18:0 und 18:2 geringfügige höhere Abweichungen als die in der DIN EN ISO 5508 geforderten 3 % (bei Fettsäuren mit mehr als 5 Mass.-% Anteil am Gesamtspektrum) gemessen [84]. Eine mögliche Erklärung für diese leicht erhöhten Werte kann in einem Säulenwechsel am Gaschromatographen, der kurz vor diesen Analysen stattfand, gefunden werden.

## 5.2 Rohstoffanalytik der Altspeise- und Tierfettproben

### 5.2.1 Sulfatasche und Gesamtverschmutzung der Rohfettproben

In Abbildung 5.1 sind die Analysenergebnisse der Gesamtverschmutzung und der Sulfatasche der Tierfettproben dargestellt. Abbildung 5.2 zeigt die entsprechenden Ergebnisse der Altspeisefettproben.

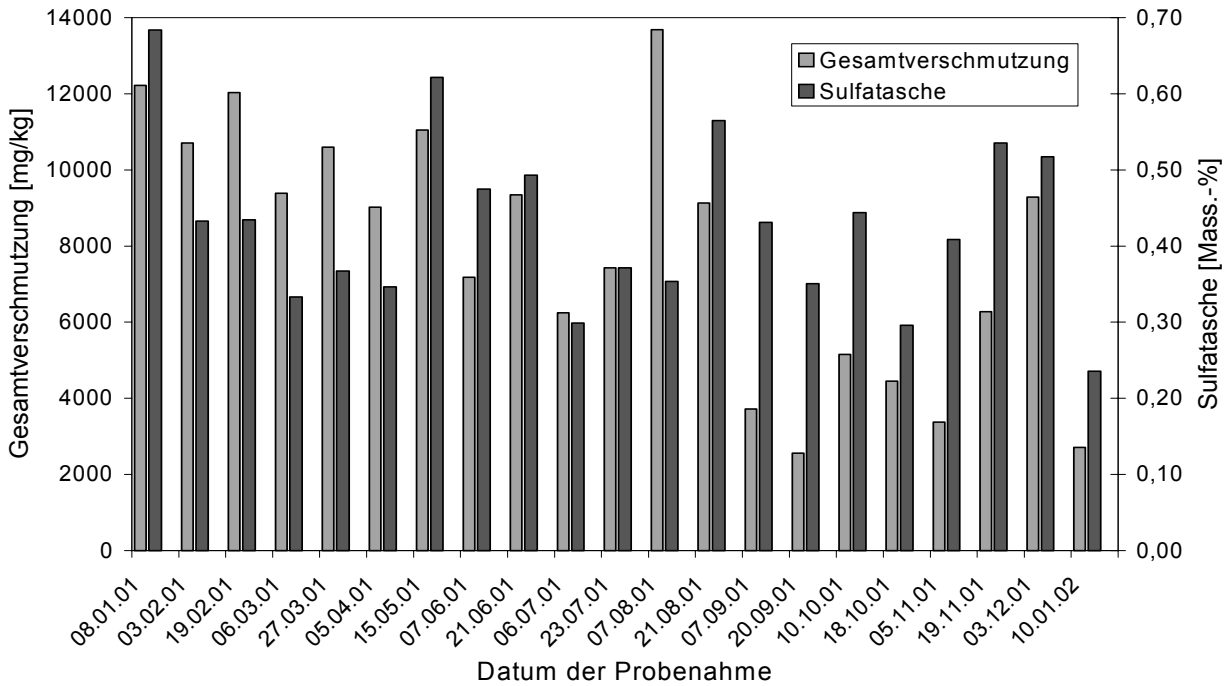


Abbildung 5.1: Sulfataschen und Gesamtverschmutzungen der Tierfettproben [126]

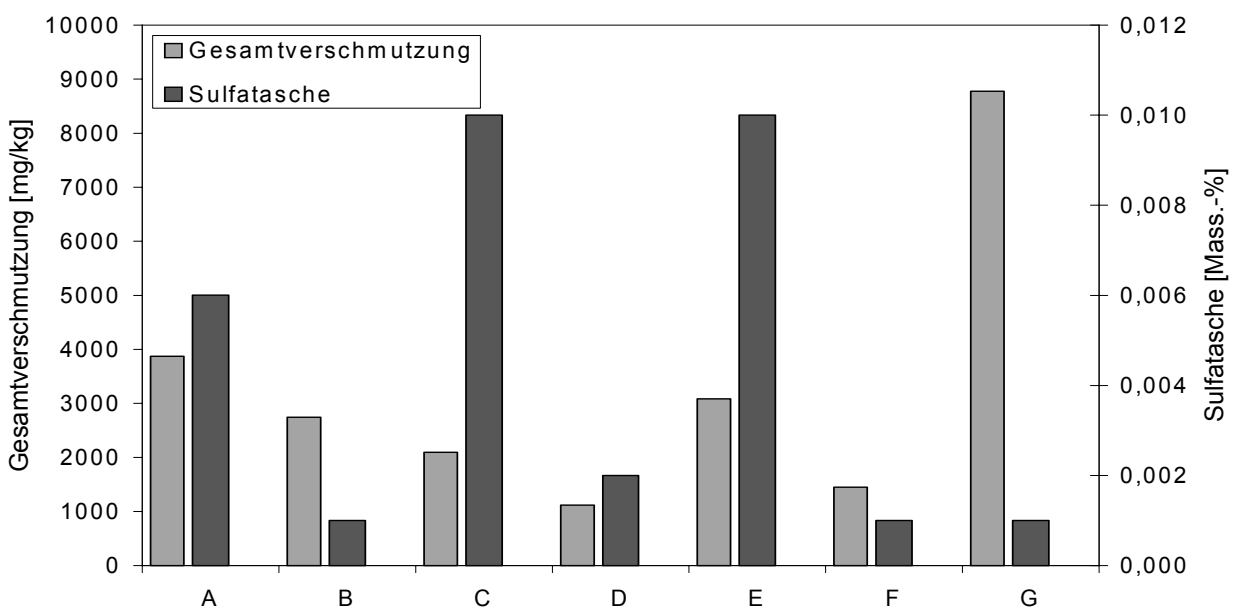


Abbildung 5.2: Sulfataschen und Gesamtverschmutzungen der Altspeisefettproben [127]



Die Parameter Gesamtverschmutzung und Sulfatasche geben einen Hinweis auf den Verschmutzungsgrad und somit auf eventuell nötige Filtration der Fette vor der Weiterverarbeitung zu Methylestern.

Die Sulfataschegehalte liegen bei den Tierfetten zwischen 0,24 - 0,68 Mass.-%. Die Werte für die Gesamtverschmutzung bewegen sich in einem sehr breiten Bereich von 2563 bis zu 13686 mg/kg.

Der Grund für diese hohen Werte ist im Prozess der Tierfetherstellung zu suchen. Beim Brechen des Rohmaterials werden auch Knochen zerteilt, und kleine Knochenpartikel gelangen mit in die Fettphase. Auch anorganische Substanzen aus den Mägen der verarbeiteten Tiere können zur Gesamtverschmutzung und Sulfatasche beitragen. Der Maximalwert der Empfehlung des Großhandelsverbandes für Futterfette von 5000 mg/kg Gesamtverschmutzung wird von einem Großteil der Proben überschritten. Bis zum Verfütterungsverbot von Tiermehl und Tierfett im Dezember 2000 musste diese Empfehlung noch eingehalten werden, wenn das Fett als Futterfett vermarktet werden sollte. Die häufigen Überschreitungen können einen Hinweis darauf geben, dass in der Tierkörperbeseitigung bei diesem Parameter nicht mehr so sehr auf Qualität geachtet wurde, da Tierfett zur Zeit der Probenahme ohnehin in der Müllverbrennung thermisch verwertet wurde.

Die Sulfataschegehalte der Altspeisefettproben liegen mit 0,001 - 0,01 Mass.-% bei den Mischfettproben A – C sehr viel niedriger als bei den Tierfetten und erreichen sogar bei jeder Probe die Anforderungen des „Weihenstephaner Standards“ für Rapsöl von max. 0,01 Mass.-%. Diese niedrigen Werte können dadurch erklärt werden, dass für Frittierprozesse vor allem raffinierte Fette verwendet werden, die nur sehr geringe Mengen an mineralischen Verunreinigungen aufweisen. Auch während des Bratens oder Frittierens werden kaum Mineralstoffe ins Fett eingebracht, bzw. sie werden im Fall von NaCl bei der Analyse der Sulfatasche nicht erfasst.

Bei der Gesamtverschmutzung wurden mit Werten zwischen 2095 und 3871 mg/kg bei den gereinigten Mischfettproben A - C relativ starke Verunreinigungen gemessen (zum Vergleich: Rapsöl „Weihenstephaner Standard“ max. 25 mg/kg), die allerdings weit unter denen der Tierfette liegen.

Die hohe Schmutzfracht sollte, insbesondere bei den Tierfetten, vor der Weiterverarbeitung durch Filtration oder mechanisches Dekantieren gesenkt werden, um Störungen beim Umesterungsprozess zu vermeiden.

### 5.2.2 Kinematische Viskositäten der Rohfettproben

In Abbildung 5.3 sind die Analyseergebnisse der kinematischen Viskosität der Tierfettproben dargestellt. Abbildung 5.4 zeigt die entsprechenden Ergebnisse der Altspeisefettproben.

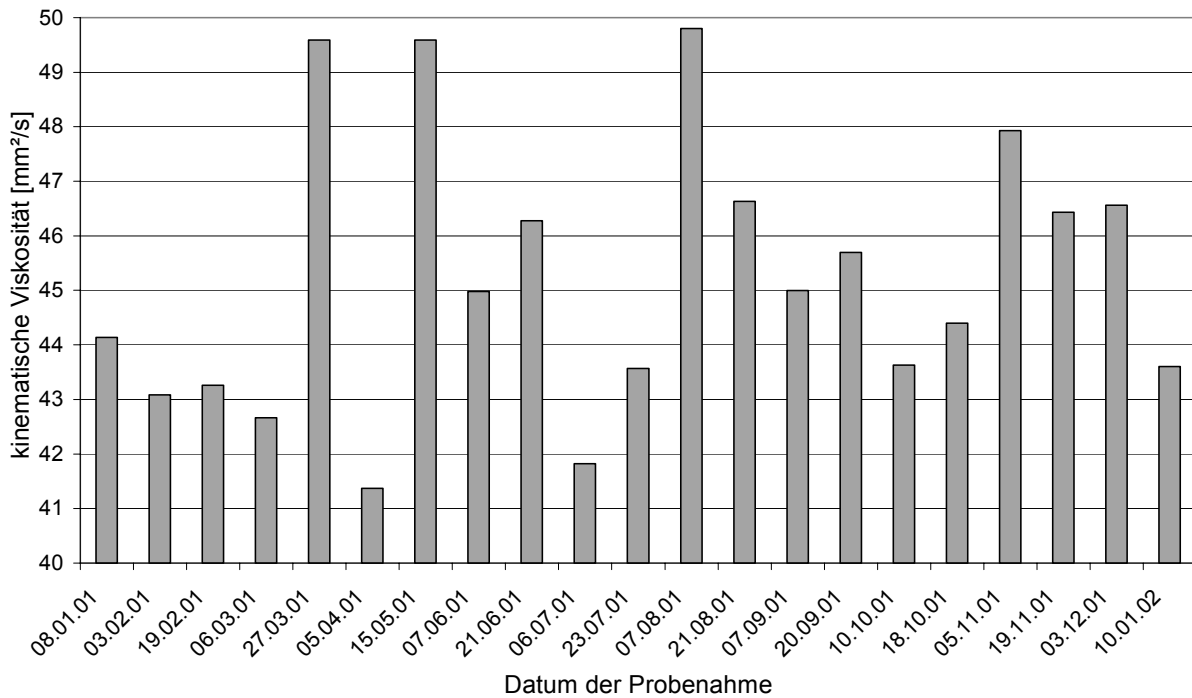


Abbildung 5.3: Kinematische Viskositäten der Tierfettproben [126]

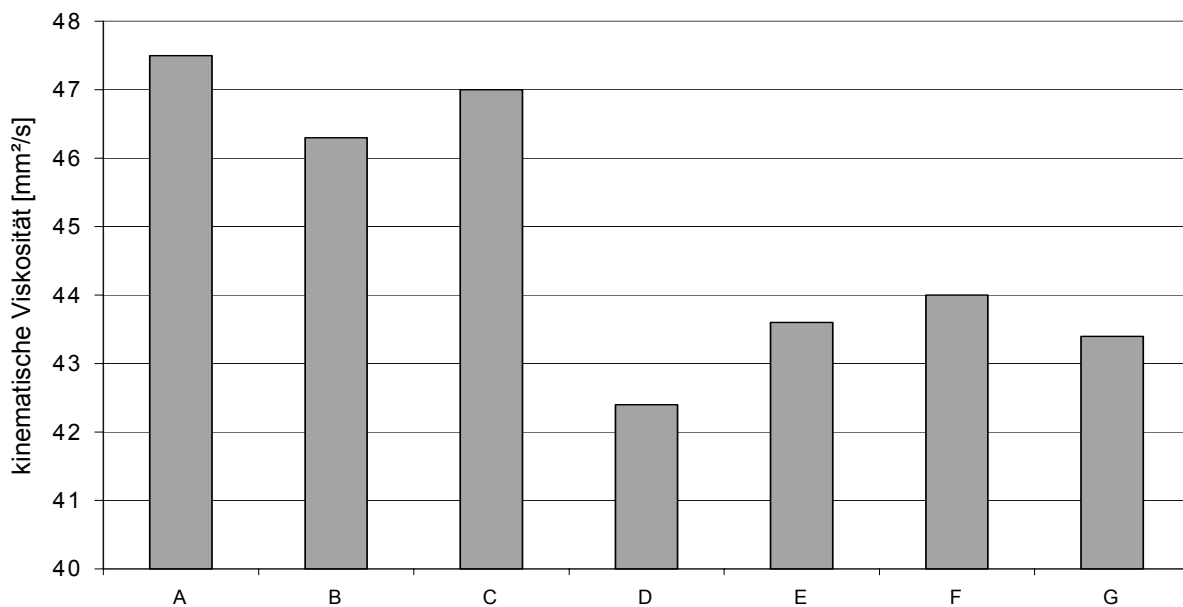


Abbildung 5.4: Kinematische Viskositäten der Altspeisefettproben [127]

Die kinematische Viskosität der Rohfettproben wurde bestimmt, um eine Grundlage für spätere verfahrenstechnische Berechnungen, wie z.B. Pumpen- oder Rührwerksauslegungen, zu schaffen. Für solche Auslegungen ist es wichtig, dass sich die Viskositäten im Schnitt im gleichen Größenbereich bewegen. Dies ist sowohl bei den Tierfetten mit 41,8 – 49,8 mm<sup>2</sup>/s als auch bei den Altspesiefetten (A - G), insbesondere bei den Mischproben A – C mit 46,3 – 47,5 mm<sup>2</sup>/s, der Fall. Die leichten Schwankungen können durch einen unterschiedlichen Hydrolyse- und Polymerisationsgrad der einzelnen Proben erklärt werden.

Alle Proben waren bei der Messtemperatur von 40 °C noch komplett flüssig. Bei der Planung einer verfahrenstechnischen Anlage zur Methylesterherstellung sollte deshalb am kältesten Punkt eine Temperatur von 40 °C nicht unterschritten werden, um den Rohstoff stets pumpfähig zu halten.

### 5.2.3 Peroxidzahlen der Rohfettproben

Die Analysenergebnisse der Peroxidzahlen der Tierfettproben sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Abbildung 5.6 zeigt die Peroxidzahlen der Altspesiefettproben.

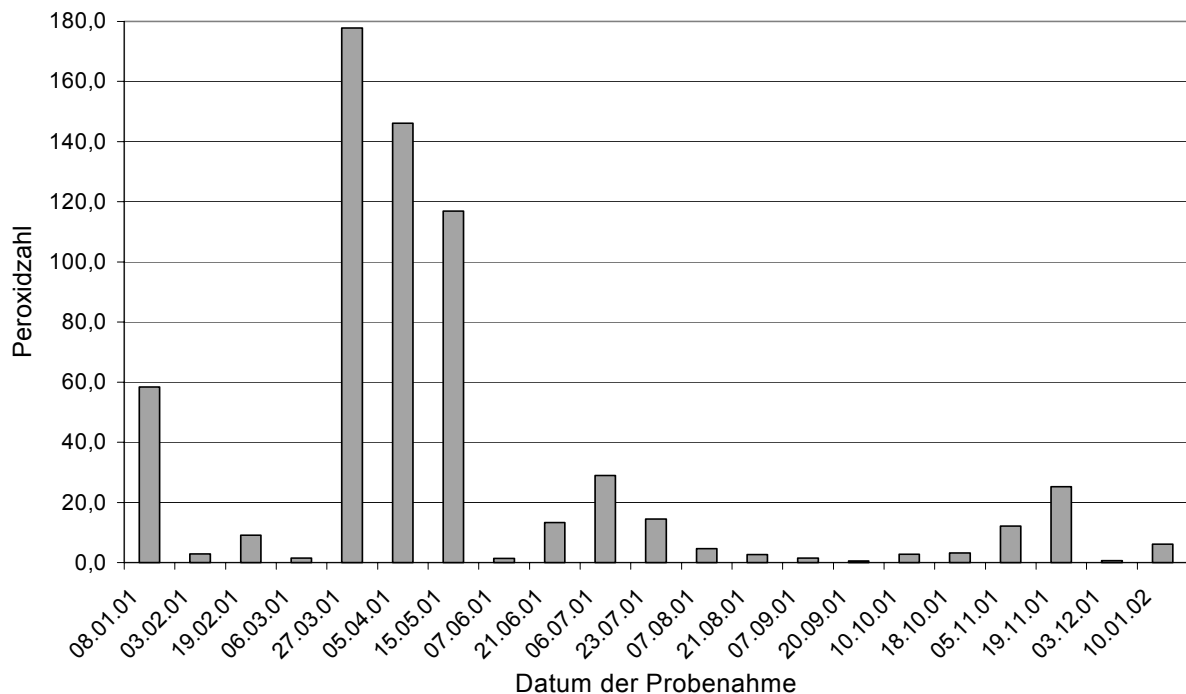


Abbildung 5.5: Peroxidzahlen der Tierfettproben [126]

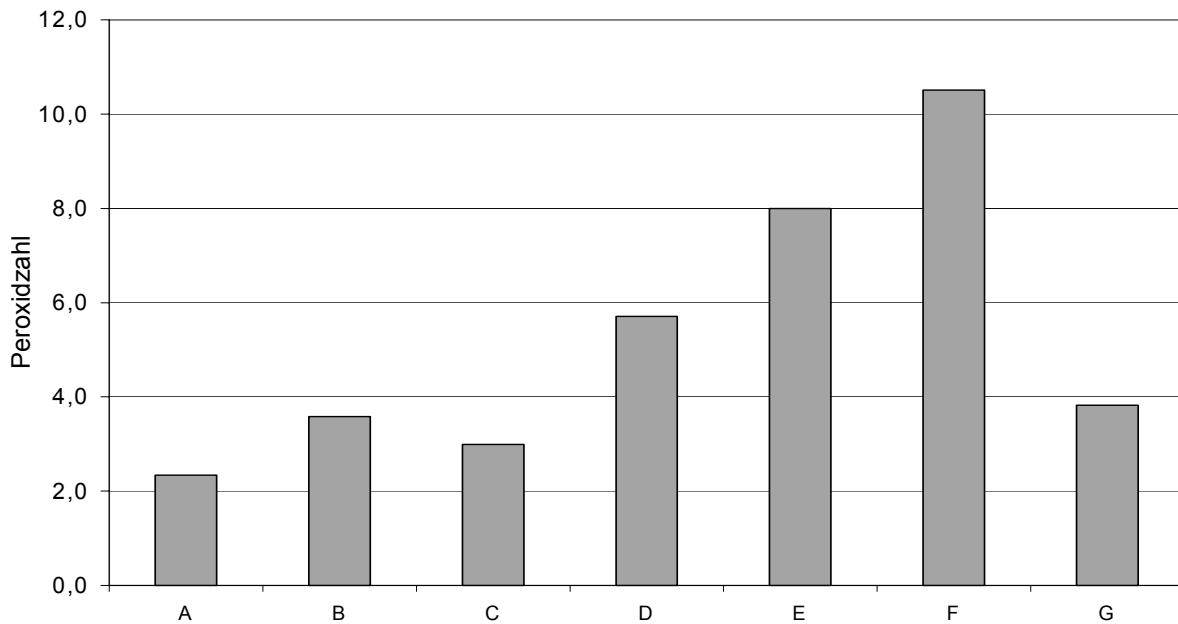


Abbildung 5.6: Peroxidzahlen der Altspeisefettproben [127]

Bei den Tierfetten schwanken die Peroxidzahlen sehr stark in einem Bereich von 0,5 bis 177,8. Die niedrigen Peroxidzahlen erscheinen sehr unwahrscheinlich, da alle Proben hinsichtlich Geruch und Säurezahl (vgl. Abbildung 5.7) Anzeichen von fortgeschrittenem Fettverderb aufwiesen. Die extrem unterschiedlichen Werte können vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass durch starken Verderb bereits gebildete Hydroperoxide weiter abgebaut wurden und somit analytisch nicht mehr erfasst werden. Die Proben mit den niedrigen Peroxidzahlen wären somit stärker verdorben als die Proben mit den hohen Werten. Bei den Tierfetten kann die Peroxidzahl daher nicht als Analyseparameter für die Beurteilung des Fettverderbs dienen.

Im Gegensatz dazu liegen die Peroxidzahlen bei den Altspeisefettproben A – C in einem Bereich  $<6$ , wo man noch von einwandfreien, oxidativ nicht verdorbenen Fetten reden kann [61]. Lediglich bei den Einzelproben (D – G) wurden Werte  $>10$  gemessen, die auf oxidativen Fettverderb schließen lassen. Die Altspeisefette weisen also trotz ihrer größeren thermischen Vorbelastung einen wesentlich geringeren Gehalt an Hydroperoxiden auf als die Tierfette.

Diese Ergebnisse können als ein Indiz dafür gewertet werden, dass die Tierfette einem wesentlich größerem Verderb durch chemische und mikrobielle/enzymatische Oxidation ausgesetzt waren als die Altspeisefette.

### 5.2.4 Säurezahlen und freie Fettsäuren der Rohfettproben

In Abbildung 5.7 sind die Analysenergebnisse der Säurezahlen und die daraus berechneten Prozentsätze an freien Fettsäuren der Tierfettproben dargestellt. Abbildung 5.8 zeigt die entsprechenden Ergebnisse der Altspeisefettproben.

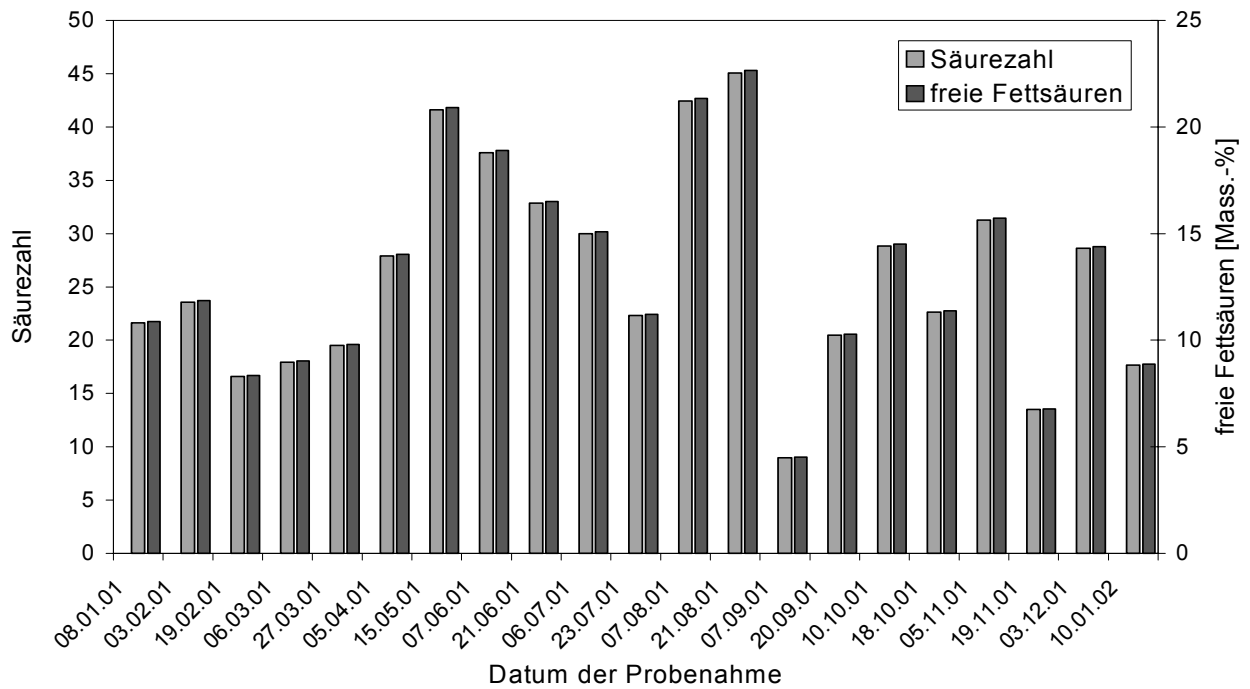


Abbildung 5.7: Säurezahlen und FFA der Tierfettproben [126]

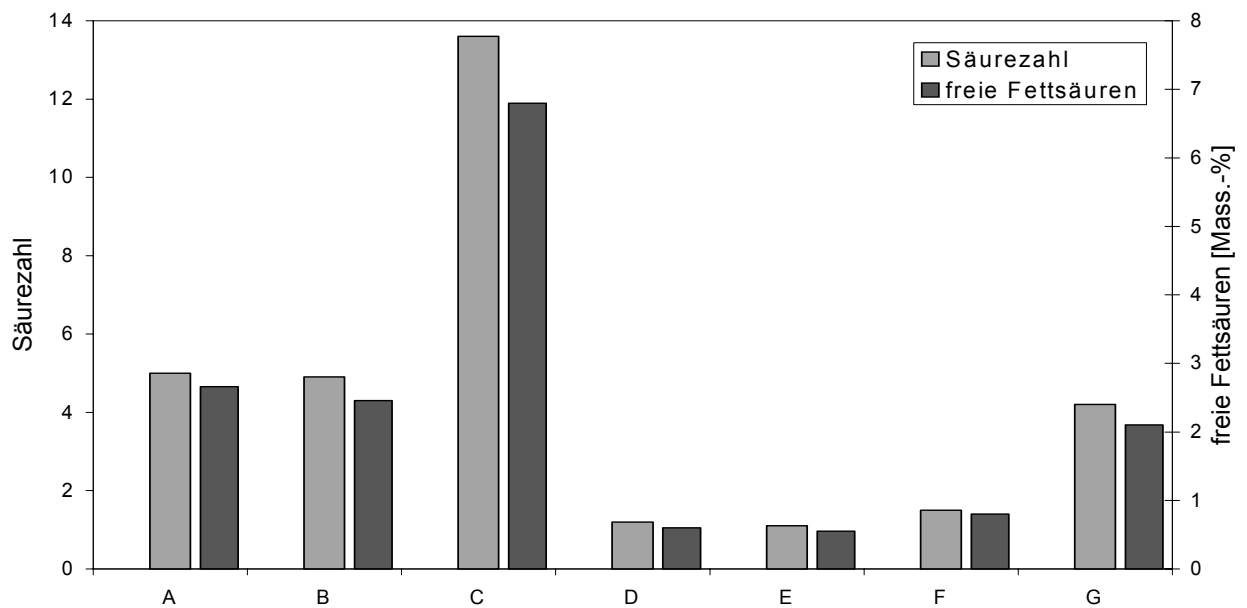


Abbildung 5.8: Säurezahlen und FFA der Altspeisefettproben [127]

Die sehr hohen Werte bei den freien Fettsäuren der Tierfettproben von bis zu 22,7 Mass.-% (Empfehlung des Großhandelsverbandes für Futterfette: FFA max. 15 Mass.-%) weisen auf starken hydrolytischen Fettverderb hin und stellen ein nicht unerhebliches Problem bei der Umesterung dar. Im Jahresverlauf ist bei diesem Parameter der Trend zu erkennen, dass in den Sommermonaten höhere FFA-Gehalte auftreten. Dies liegt am stärkeren mikrobiellen Befall und der damit verbundenen Hydrolyse bei wärmeren Transport- und Lagerbedingungen. Speziell bei den Tierfetten scheint die Säurezahl als Parameter zur Beurteilung des Fettverderbs besser geeignet zu sein als die Peroxidzahl.

Die Anteile an freien Fettsäuren liegen bei den Altspisefettproben im Schnitt sehr viel niedriger als bei den Tierfetten. Dies weist auf einen geringen hydrolytischen Fettverderb hin. Nur bei der Probe C beobachtet man einen relativ hohen FFA-Gehalt von 6,8 Mass.-%, was auf relativ starke Hydrolyse deutet. Dies wird auch durch den hohen Wassergehalt von über 2 Mass.-% bestätigt (vgl. Abbildung 5.10). Nach einer mündlichen Auskunft des Altfettaufbereiters, von dem die Proben bezogen wurden, beträgt der maximale FFA-Gehalt in den gereinigten Fetten 3,0 Mass.-%. Vermutlich wurde die betroffene Probe nach dem Reinigungsprozess mit Wasser verunreinigt (z.B. durch Wasser im Transportbehältnis), so dass es während Transport und Lagerung zu starker Hydrolyse kam.

Die drucklose, basisch katalysierte Umesterung wird, wegen der Kreuzreaktion mit dem Katalysator, durch FFA negativ beeinflusst. Ein Großteil der Tierfettproben liegt in einem Bereich, in dem die basische Umesterung technisch nicht mehr möglich ( $\text{FFA} > 15 \text{ Mass.-%}$ ) oder wirtschaftlich nicht sinnvoll ( $\text{FFA} > 6 \text{ Mass.-%}$ ) ist [120]. Bei den Altspisefetten liegen bis auf den Ausreißer C alle Proben in einem Bereich, in dem sich der FFA-Gehalt nur wenig störend auf die basisch katalysierte Umesterungsreaktion auswirkt. Der Katalysatorverlust durch die freien Fettsäuren lässt sich hier ohne Probleme durch leicht erhöhte Katalysatormenge ausgleichen, so dass man bei Altspisefetten guter Qualität auf dieses einfachere Umesterungsverfahren zugreifen kann. Bei den Tierfetten empfiehlt sich ein sauer katalysierter Vorveresterungsschritt, in dem die FFA zu Methylestern reagieren, bevor die verbleibenden Triglyceride basisch umgeestert werden (vgl. Kapitel 3.4.2, 3.4.5).

### 5.2.5 Wassergehalte der Rohfettproben

Die Wassergehalte der Tierfettproben sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Abbildung 5.10 zeigt die Wasseranteile der Altspesiefettproben.

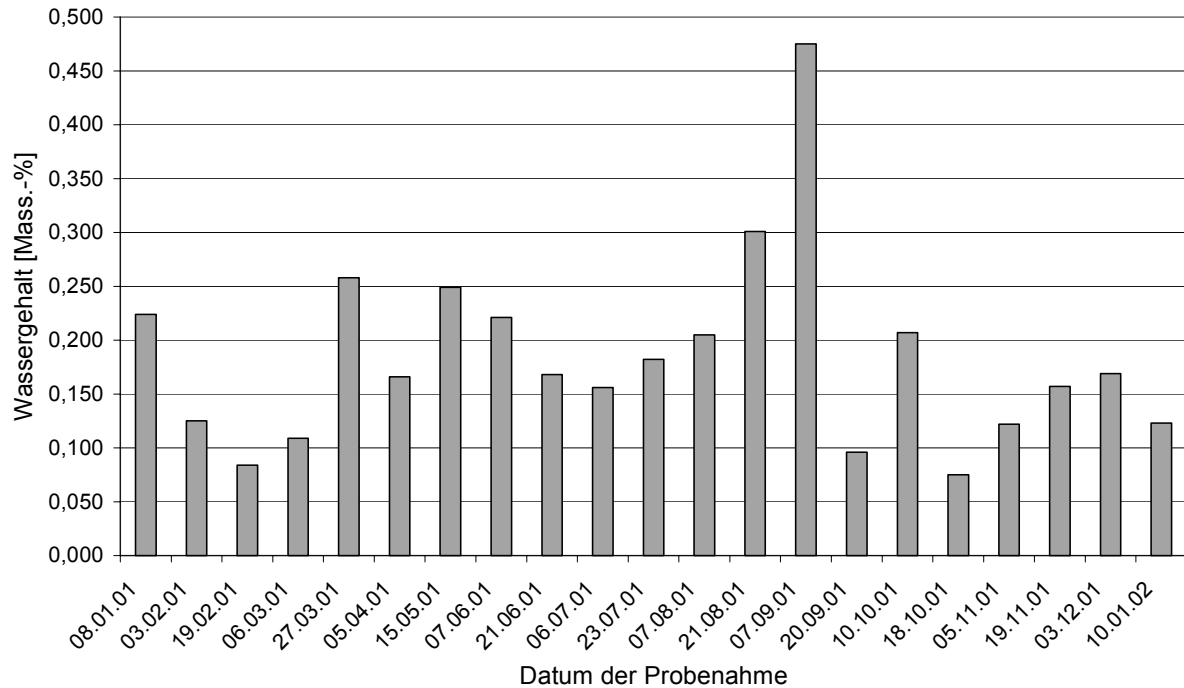


Abbildung 5.9: Wassergehalte der Tierfettproben [126]

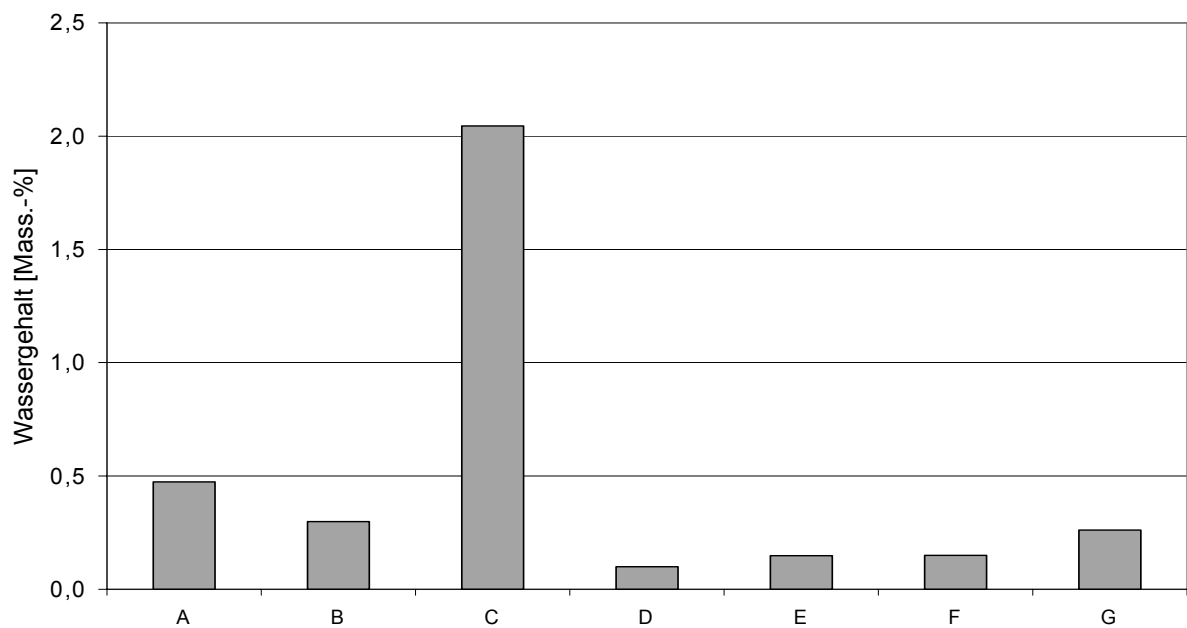


Abbildung 5.10: Wassergehalte der Altspesiefettproben [127]

Der Wassergehalt der Fette sollte möglichst gering sein, da der basische Katalysator bei der Umesterung in Gegenwart von Wasser zu verstärkter Hydrolyse und Seifenbildung führt [120]. Die relativ niedrigen Werte von 0,08 bis 0,48 Mass.-% bei den analysierten Tierfettproben weisen auf eine gute Entwässerung bei der Produktion hin (zum Vergleich: Rapsöl „Weihenstephaner Standard“ max. 0,075 Mass.-%). Der Wassergehalt der Altfette liegt mit 0,1 – 0,47 Mass.-% - bis auf den Ausreißer C (2,05 Mass.-%) - in einem ähnlichen Bereich wie bei den Tierfetten. Die gereinigten Mischfettproben weisen dabei einen durchweg höheren Wassergehalt als die Einzelproben auf. Der Grund für diese höheren Werte liegt im Verfahren der Altspeisefettreinigung bei „Altfettentsorgung & Recycling Willi Lesch“. Die aufgeschmolzenen Fette werden mit Dampf auf einen definierten Wassergehalt eingestellt und anschließend nur über einen 3-Phasen-Dekanter entwässert. Eine extra Trocknung findet nicht mehr statt.

Die Wassergehalte liegen bei den Altspeise- und Tierfetten zwar relativ niedrig, eine Wasserreduzierung durch Destillation ist vor der Umesterung dennoch ratsam, um Katalysatorverluste und Seifenbildung möglichst gering zu halten.

### 5.2.6 Jodzahlen der Rohfettproben

Die Analysenergebnisse der Jodzahl der Tierfettproben sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Abbildung 5.12 zeigt die Jodzahlen der Altspeisefettproben.

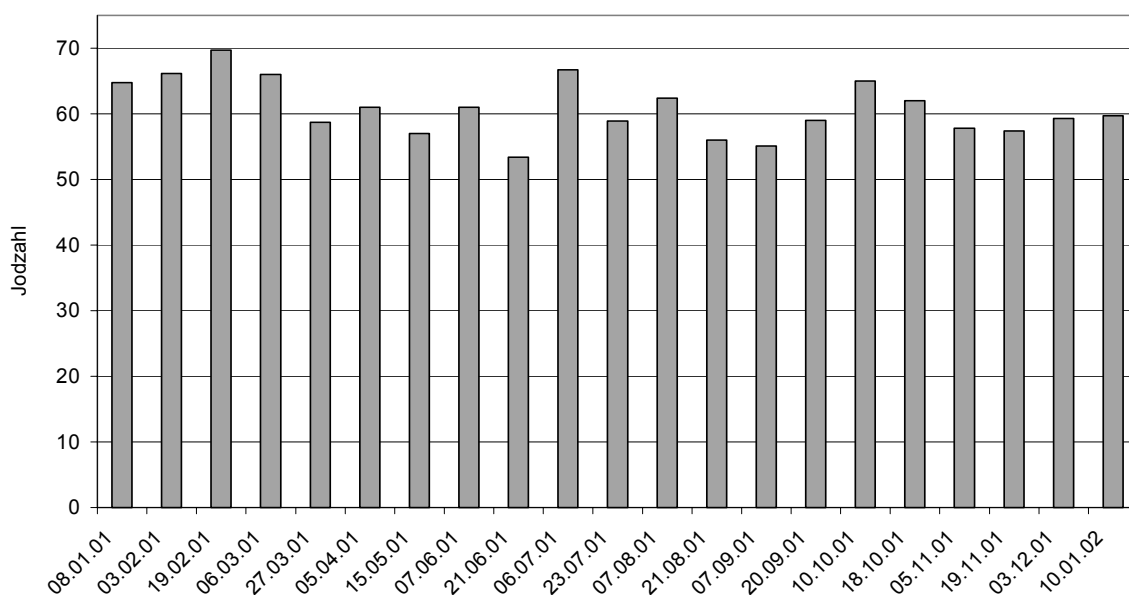


Abbildung 5.11: Jodzahlen der Tierfettproben [126]



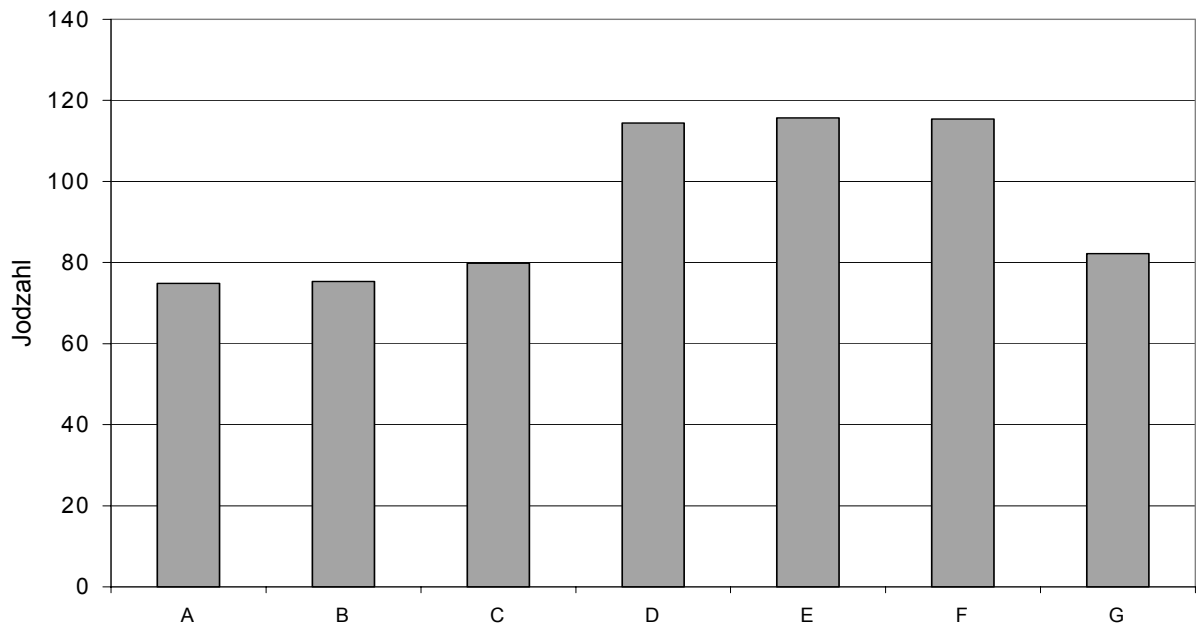


Abbildung 5.12: Jodzahlen der Altspesiefettproben [127]

Die Bestimmung der Jodzahl ist eine schnelle Methode, um den Sättigungsgrad mehrerer Proben vergleichen zu können. Je niedriger die Werte liegen, umso gesättigter ist eine Fettprobe.

Die Jodzahlen der Tierfette bewegen sich mit 53,4 – 69,7 in einem ähnlichen Größenbereich und stimmen auch relativ gut mit der Fettsäurezusammensetzung (vgl. Abbildung 5.13) überein. Der Anteil an gesättigten Fettsäuren ist in erster Linie von der Art der verarbeiteten Tiere abhängig. Während eine niedrige Jodzahl für einen hohen Anteil an Rinderfett spricht, können hohe Jodzahlen durch Geflügelfett verursacht worden sein.

Bei den Altspesiefetten liegen die Jodzahlen bei den Mischfettproben mit 74,8 – 79,8 im Schnitt um 16 Einheiten höher als bei den Tierfettproben. Bei den Einzelproben wurden teilweise wesentlich höhere Werte gemessen. Es handelt sich also vermutlich um gebrauchte ungehärtete Pflanzenöle.

### 5.2.7 Fettsäurezusammensetzung der Rohfettproben

In Abbildung 5.13 sind die Fettsäurezusammensetzungen der Tierfettproben dargestellt. Abbildung 5.14 zeigt die Fettsäurezusammensetzung der Altspeisefettproben.

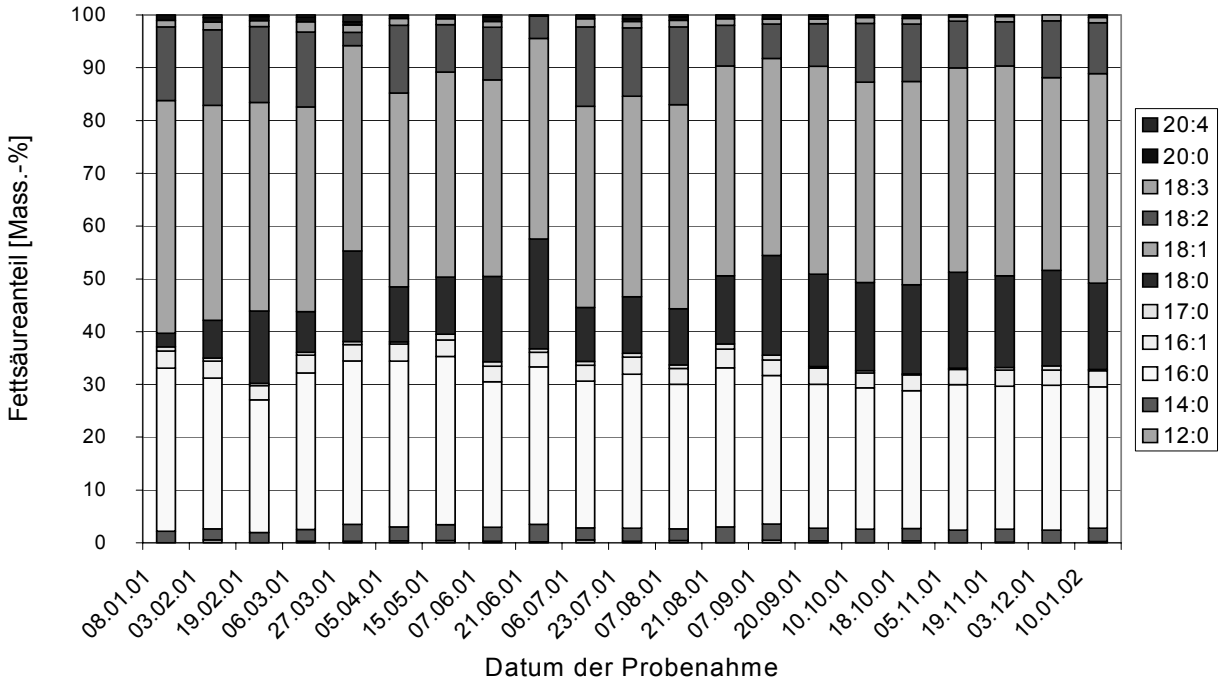


Abbildung 5.13: Fettsäurezusammensetzung der Tierfettproben [126]

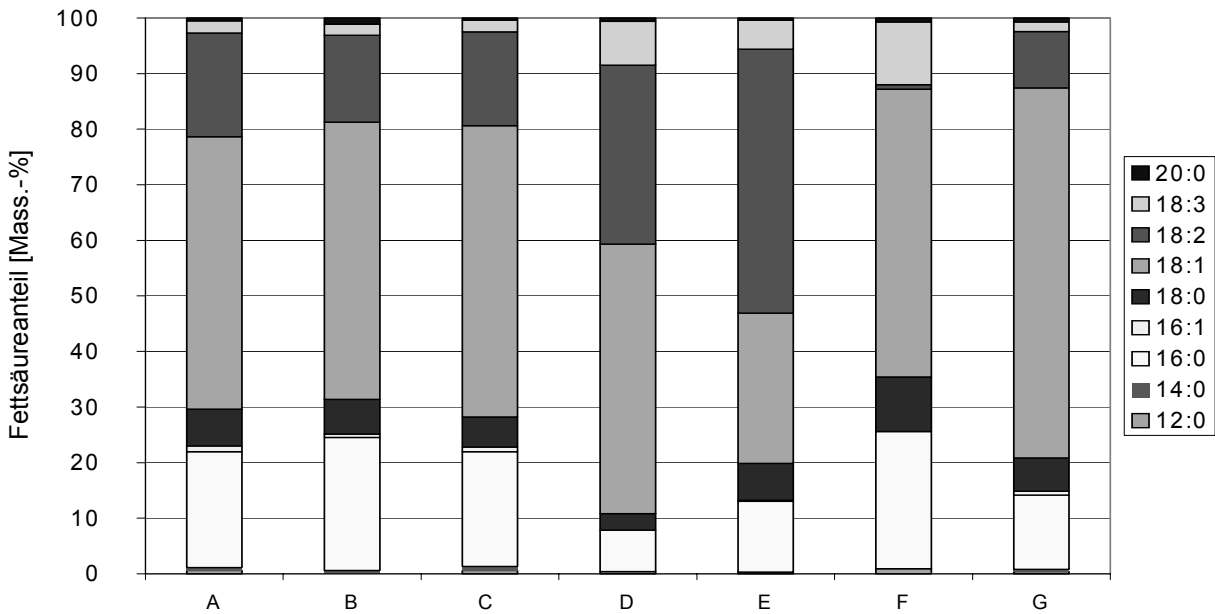


Abbildung 5.14: Fettsäurezusammensetzung der Altspeisefettproben [127]

Die Fettsäurezusammensetzung wurde bestimmt, um möglichst genaue Informationen über die Anteile an im Schmierstoff erwünschten gesättigten und unerwünschten mehrfach ungesättigten Fettsäuren zu erlangen.

Beim Tierfett hängen die Spektren vom verarbeiteten Material (Schwein, Rind, Geflügel) ab und unterliegen daher bestimmten Schwankungen. Der Gehalt an gesättigten Fettsäuren bewegt sich von 37,5 bis 55,0 Mass.-%. Auffallend sind die großen Unterschiede bei Stearinsäure (18:0) zwischen 2,6 und 20,8 Mass.-%. Auch bei Linolsäure (18:2) liegt mit 2,5 – 15,0 Mass.-% eine erstaunliche Schwankungsbreite vor. Der Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren bewegt sich zwischen 4,2 und 16,6 Mass.-%. Diese Schwankungen können mit dem Zeitpunkt der Probenahme erklärt werden. Da die Fettproben nicht aus den Lagertanks, sondern direkt aus der laufenden Produktion nach dem Prozessschritt der Fettklärung gezogen wurden, ist die Fettsäurezusammensetzung stark von der Art des momentan verarbeiteten Tiermaterials abhängig. Falls z.B. an einem Tag vor allem Geflügel verarbeitet wurde, kann daraus ein geringer Anteil an gesättigten und ein hoher an mehrfach ungesättigten Fettsäuren resultieren. Ein hoher Sättigungsgrad spricht hingegen für einen großen Anteil an Rindermaterial.

Bei den Altspesiefetten zeigen die drei Mischfettproben (A – C) eine sehr hohe Übereinstimmung bei der Fettsäurezusammensetzung, während die Einzelproben (D – G) große Unterschiede aufweisen. Der Anteil an den für die Schmierstoffherstellung interessanten gesättigten Fettsäuren liegt bei den Mischproben zwischen 27,6 und 31,6 Mass.-% und somit im Mittel um 16,9 Mass.-% niedriger als bei den Tierfetten. Die mehrfach ungesättigten Fettsäuren bewegen sich zwischen 17,5 und 20,7 Mass.-% und sind im Schnitt um 7,2 Mass.-% höher als bei den Tierfetten. Bei den Einzelproben D, E und F handelt es sich den Fettsäureverteilungen nach um ungehärtete Pflanzenöle, höchstwahrscheinlich um Sojaöl (Probe E, vgl. Tabelle 3.7) bzw. Mischungen aus verschiedenen Ölen.

Geht man davon aus, dass ein hoher Anteil an gesättigten Fettsäuren im Rohfett auch zu einer guten Oxidationsstabilität im Ester basierten Schmierstoff führt, scheinen die Tierfette aufgrund ihrer Fettsäurezusammensetzung besser als Rohstoff geeignet zu sein als die Altspesiefette. Da die Geschwindigkeit des oxidativen Verderbs allerdings auch stark von einer Vorschädigung der Fette abhängt, müssen auch die den Verderb anzeigenden Parameter Peroxidzahl und Säurezahl betrachtet werden. Bei diesen Analysen haben die Altspesiefette

wesentlich besser abgeschnitten als die Tierfette. Außerdem weisen die Altspeisefette geringere Gesamtverschmutzungen und Sulfataschen auf.

### **5.3 Versuche zur Umesterung der Fette mit Methanol**

#### **5.3.1 Versuche zur Umesterung von Altspeisefetten mit Methanol**

Da die Mischproben der Altspeisefette, bis auf den Ausreißer C, eine relativ gute Qualität aufwiesen und laut Aussage von „Altfettentsorgung & Recycling Willi Lesch“ auch in Zukunft mit solchen Qualitäten gerechnet werden kann, wurden mit diesen Fetten ausschließlich Versuche zur basisch katalysierten drucklosen Umesterung durchgeführt. Dabei wurde auf Erfahrungen mit der Umesterung von Rapsöl zurückgegriffen. Besonders geeignet schien ein batchweise arbeitendes zweistufiges Umesterungsverfahren, mit dem aus kaltgepresstem Rapsöl bei hoher Ausbeute Biodiesel hervorragender Qualität hergestellt werden kann. Dieses Verfahren setzt sich aus zwei durch KOH katalysierten Umesterungsschritten, einer sauren und einer neutralen Waschung und einer Destillation zusammen. Beim ersten Umesterungsschritt wird ein Großteil des Fettes zu Methylester umgesetzt. In der zweiten Umesterung werden die noch vorhandenen Triglyceride fast vollständig umgeestert. Auf diese Weise werden die von der Biodieselnorm DIN EN 14214 (vgl. Tabelle 9.20) geforderten hohen Umesterungsgrade ohne Schwierigkeiten erreicht. Die saure Waschung dient dem Entfernen von Katalysatorresten, die neutrale Waschung dem von Säureresten und Salzen. Durch die Destillation werden Methanol und Wasser abgetrennt. Die einzelnen Schritte dieses Verfahrens wurden übernommen und die Parameter für den Rohstoff Altspeisefett optimiert.

Für die Versuche zur Methylester-Herstellung wurde ein Altfett der Qualität von Probe B verwendet. Da dieses Fett einen Wassergehalt von 0,3 Mass.-% aufweist und Wasser sich störend auf den Umesterungsprozess auswirkt, wurde eine Vakuumdestillation zur Vorbehandlung in Erwägung gezogen. In einem Versuch wurde der Wassergehalt durch Destillation (90 °C, 40 hPa) auf 0,038 Mass.-% gesenkt. Diese Probe wurde mit gleichen Verfahrensparametern umgeestert wie eine nicht entwässerte Probe. Während bei der Probe mit 0,3 Mass.-% Wassergehalt eine Ausbeute an Methylester von 81 %, bezogen auf die eingesetzte Menge Altfett, erreicht wurde, konnte die Ausbeute bei der entwässerten Probe auf 89,6 % gesteigert werden. Außerdem wurde bei der nicht entwässerten Probe beobachtet,

dass sich die Glycerinphase nach der ersten Umesterung wesentlich langsamer absetzt und dass sich während der Waschungen verstärkt Seifen bilden.

Eine Entwässerung durch Destillation ist daher auf jeden Fall als erster Verfahrensschritt bei der AME-Herstellung vorzusehen.

Da bei der Umesterung von Altspeisefett im Verhältnis zu Rapsöl aufgrund der höheren FFA-Gehalte mit einem Mehrverbrauch an basischem Katalysator zu rechnen ist, wurden Versuche mit verschiedenen KOH-Mengen durchgeführt. Mit 9 und 10 Mass.-%, bezogen auf die eingesetzte Methanolmenge, wurden die besten Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute und Umesterungsgrad erreicht. Tabelle 5.2 zeigt die Anteile an Mono-, Di- und Triglyceriden, freiem Glycerin und Gesamtglycerin sowie die Ausbeuten der mit diesen Katalysatormengen bei 50 °C Umesterungstemperatur hergestellten Altfett-Methylester. Außerdem sind als Vergleichsgrundlage die Grenzwerte der Biodieselnorm DIN EN 14214 (vgl. Anhang, Tabelle 9.20) angegeben.

Tabelle 5.2: Umesterungsgrade und Ausbeuten bei den Versuchen zur Herstellung von Altfett-Methylester

Versuch	Monoglyceride [Mass.-%]	Diglyceride [Mass.-%]	Triglyceride [Mass.-%]	Freies Glycerin [Mass.-%]	Gesamt- Glycerin [Mass.-%]	Ausbeute [%]
9 Mass.-% Kat.	0,26	0,06	0,02	0,007	0,08	89,6
10 Mass.-% Kat.	0,16	0,02	< 0,01	0,002	0,05	89,6
Grenzwert DIN EN 14214	0,8	0,2	0,2	0,02	0,25	

Da bei beiden Versuchen bei gleicher Ausbeute die Grenzwerte der DIN EN 14214 weit unterschritten wurden, ist das Verfahren mit dem geringeren Katalysatorverbrauch vorzuziehen.

Im Vergleich zum Rapsöl basierten Prozess, bei dem die Umesterung ohne Probleme bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann, ist bei der Methylesterherstellung aus Altspeisefett eine erhöhte Temperatur nötig, da dieser Rohstoff aufgrund seines Fettsäuremusters bei Raumtemperatur nicht vollständig flüssig ist. Es wurden deshalb Versuche zur Umesterung von Altfett bei 40 °C, 50 °C und 60 °C durchgeführt. Bei allen drei Versuchen wurden exakt die gleichen Ausbeuten von 89,6 % erreicht. Lediglich die Phasentrennung in Glycerin- und Esterphase nach den Umesterungsschritten lief bei steigender Temperatur schneller

ab. Das schnellere Absetzen der Glycerinphasen lässt sich auf die sinkenden Viskositäten bei höherer Temperatur zurückführen. Bei Temperaturen oberhalb von 60 °C verdunstet bei der drucklosen Umesterung verstärkt Methanol (Siedetemperatur: 64,5 °C) [35]. Um dies zu verhindern, wurde für die weiteren Versuche eine Umesterungstemperatur von 50 °C gewählt.

Bei Anwendung der basisch katalysierten, drucklosen Umesterung mit einer sauren und nur einer neutralen Waschung, wie bei der Biodieselherstellung aus Rapsöl, konnte der Gehalt an Kalium (Katalysatorreste) im AME nur auf 74 mg/kg (Versuch 10 Mass.-% KOH) bzw. 35 mg/kg (Versuch 9 Mass.-% KOH) gesenkt werden (vgl. Grenzwert der DIN EN 14214: 5 mg/kg). Durch Einführen eines zweiten neutralen Waschschrilles konnte der Kalium-Gehalt auf 7 bzw. 3 mg/kg gesenkt werden. Als optimale Temperatur für die Waschprozesse hat sich 50 °C herausgestellt.

Abbildung 5.15 zeigt das Flussdiagramm der Altfett-Methylester-Herstellung nach dem optimierten Verfahren.

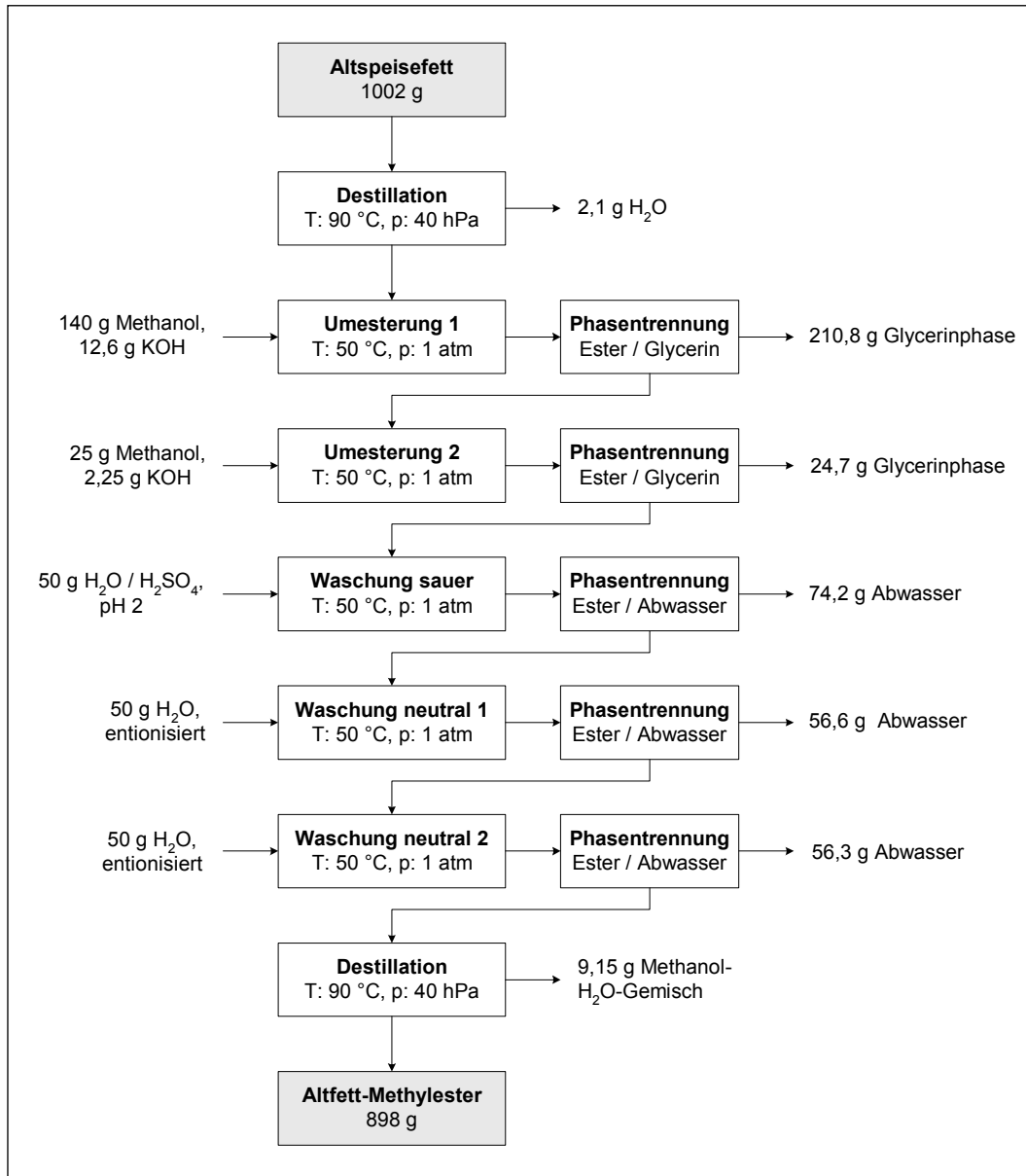


Abbildung 5.15: Flussdiagramm der Altspeisefett-Methylester-Herstellung [127]

Die für die Destillation gewählten Bedingungen von 90 °C und 40 hPa waren ausreichend, um den Wassergehalt auf 280 mg/kg (DIN EN 14214: < 500 mg/kg) zu senken. Der Flammpunkt des Altfettmethylesters von 157 °C zeugt außerdem von einer sehr guten Entfernung des Restmethanols während dieser Destillation.

Mit dem beschriebenen Verfahren konnte aus dem Rohstoff Altspeisefett ein Methylester gewonnen werden, der die Anforderungen der DIN EN 14214 in den meisten für die spätere Verwendung als Schmierstoff-Grundöl relevanten Bereichen erfüllt und deshalb gut als Rohstoff für die Weiterverarbeitung zu KSS in Frage kommt (vgl. Tabelle 5.3).

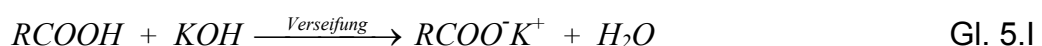
### 5.3.2 Versuche zur Umesterung von Tierfetten mit Methanol

Bei der Herstellung von Methylestern aus technischem Tierfett waren bei der Umesterung aufgrund der hohen FFA-Werte wesentlich mehr Schwierigkeiten zu erwarten. Neben Versuchen zur rein basisch katalysierten Umesterung in Anlehnung an das „Vogel & Noot –Verfahren“ (vgl. Tabelle 3.14), das laut Patentschrift einen FFA-Gehalt bis zu 15 Mass.-% toleriert, wurden Versuche mit sauer katalysierter Vorveresterung der freien Fettsäuren durchgeführt [112].

Die Versuche zur Methylesterherstellung aus Tierfett wurden mit Fett der Probe vom 05.04.01 durchgeführt. Der FFA-Gehalt dieser Probe liegt mit 14 Mass.-% leicht über dem Jahresdurchschnitt, allerdings noch in einem Bereich, in dem die basisch katalysierte Umesterung funktionieren kann.

Nach den Erfahrungen hinsichtlich des Wassergehaltes bei der Umesterung der Altspeisefette wurden die Tierfett-Versuche generell mit destillativ entwässertem Fett durchgeführt. Außerdem wurde das Fett zur Reduzierung des Schmutzanteils in einem Vorbehandlungsschritt über Faltenfilter (Typ 595½) gereinigt.

Zur rein basisch katalysierten Umesterung wurden erst Versuche nach dem Verfahren der Altspeisefett-Methylester-Herstellung (vgl. Abbildung: 5.15) durchgeführt. Bei den hierfür verwendeten Katalysatormengen fand allerdings keine sichtbare Umesterungsreaktion statt. Auch eine Abtrennung einer Glycerinphase konnte weder über statisches Absetzen noch über Zentrifugation erreicht werden. Eine Erklärung hierfür kann in der Reaktion der freien Fettsäuren mit dem Katalysator KOH zu Seife gefunden werden (vgl. Gleichung 5.1).



Wie aus dieser Gleichung zu erkennen ist, wird pro Mol freier Fettsäuren durch die Verseifungsreaktion ein Mol Kaliumhydroxid inaktiviert. Rechnet man mit dem Molgewicht von Ölsäure (282,5 g/mol) als Referenzfettsäure, so werden pro Mass.-% FFA in einem kg Fett 1,99 g KOH verbraucht. Bei dem verwendeten Fett mit 14 Mass.-% FFA werden also 27,85 g<sub>KOH</sub>/kg<sub>Fett</sub> inaktiviert. Da bei dem auf Altspeisefett optimierten Verfahren allerdings nur 12,6 und 2,25 g KOH eingesetzt wurden, kann man davon ausgehen, dass der Katalysator komplett inaktiviert wurde. In weiteren Versuchen wurde die KOH-Menge soweit erhöht, dass der Mehrverbrauch an Katalysator ausgeglichen wurde. Dabei wurde die Kaliumhydroxid-Menge auf bis zu 40 g/kg<sub>Fett</sub> beim ersten Umesterungsschritt



gesteigert. In Ergänzung dazu wurde auch versucht, durch erhöhte Methanolmengen (bis zu 200g/kg<sub>Fett</sub>) das Gleichgewicht bei der Umesterungsreaktion in Richtung der Methylesterbildung zu verschieben. Dennoch konnte auch bei diesen Versuchen keine ausreichende Umesterung erreicht werden. Durch statische Absetzverfahren wurde nur eine sehr geringe Methylestermenge von maximal 10 % gewonnen. Auch durch Zentrifugieren konnte die Esterausbeute nur auf 12 % gesteigert werden. Die Absetzphasen wiesen nach Abkühlung eine griesige Struktur auf, was auf einen hohen Anteil an nicht umgeestertem Fett hindeutet.

Da eine FAME-Herstellung aus Tierfett mit hohem Anteil an freien Fettsäuren mit einem rein basisch katalysierten Umesterungsverfahren wirtschaftlich nicht sinnvoll ist, wurde versucht, mit einer sauer katalysierten Vorveresterung die Ausbeute bei der Methylesterherstellung zu steigern. Dazu wurden Versuche mit *p*-Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure durchgeführt. Mit diesen beiden Katalysatoren konnte in einem Vorveresterungsschritt die Säurezahl der Fettproben auf annähernd Null gesenkt werden, da die FFA zu FAME verestert wurden. Anschließend ist nach Neutralisation der Säure eine basisch katalysierte Umesterung der verbleibenden Tri-, Di- und Monoglyceride möglich. Da sich beide Katalysatoren ähnlich gut für den Prozess der Veresterung eignen, wurde für die weiteren Versuche die kostengünstigere Schwefelsäure gewählt. Die von der Schwefelsäure verursachte Dunkelfärbung fällt bei der Verwendung von technischem Tierfett nicht ins Gewicht, da dieser Rohstoff ohnehin eine dunkle Färbung aufweist und während des Verarbeitungsprozesses zur Entfernung von Geruchs- und Farbstoffen über Kopf destilliert werden muss.

In Abbildung 5.16 ist ein Flussdiagramm für die Herstellung von Tierfett-Methylester abgebildet, wie es in Anlehnung an das Verfahren zur AME-Herstellung und an Patente zur sauren Vorveresterung (vgl. Tabelle 3.14) entwickelt wurde.

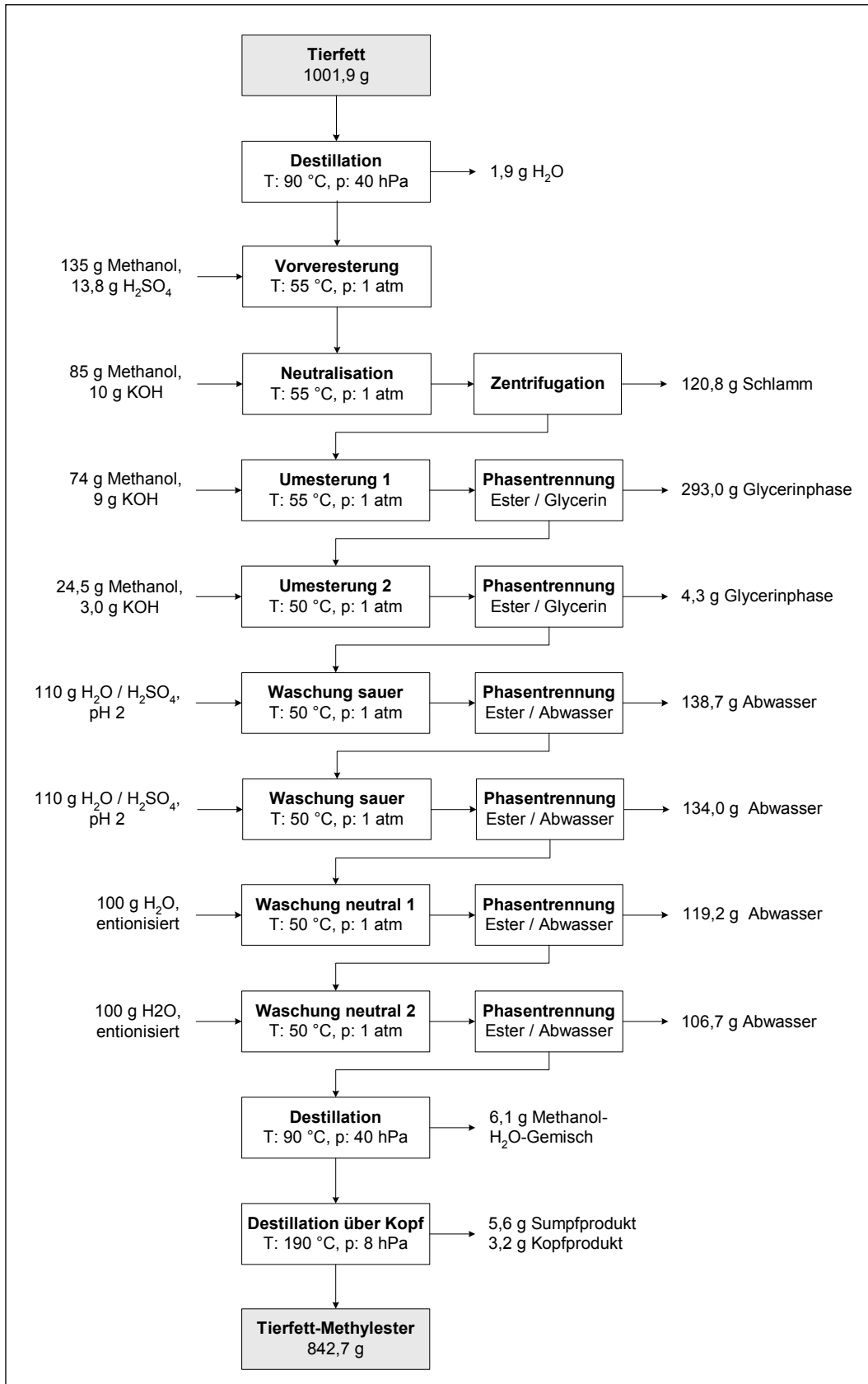


Abbildung 5.16: Flussdiagramm der Tierfett-Methylester-Herstellung

Nach dem Prozessschritt der sauer katalysierten Vorveresterung der freien Fettsäuren muss die Säure vor der basisch katalysierten Umesterung neutralisiert werden. Dies geschieht, indem eine zur eingesetzten Säure äquivalente Menge Kaliumhydroxid gelöst in Methanol zugegeben wird. Nach kurzer Reaktionszeit ist die Schwefelsäure zu Kaliumsulfat und Wasser umgesetzt. Im anschließenden Zentrifugationsschritt werden das entstandene Wasser, Salz und Glycerin, das durch in geringem Maße ablaufende sauer katalysierte Umesterung entstanden ist, als Zentrifugenschlamm abgetrennt. Bei Versuchen mit der Technikumsanlage konnte allein durch statisches Absetzen nach 48 h auch eine Abtrennung der o.g. Stoffe erreicht werden, allerdings nicht mit der gleichen Trennschärfe.

Die Gesamtmenge an Methanol (saure Vorveresterung, Neutralisation, Umesterung 1+2) wurde im Vergleich zum Altspeisefettprozess fast verdoppelt. Dadurch wird zwar das Reaktionsgleichgewicht bei der Ver- und Umesterung in Richtung der Methylesterbildung verschoben, allerdings wurde auch eine schlechtere Phasentrennung zwischen Ester und Glycerinphase beobachtet. Während die Glycerinphase bei der Altfettumesterung bereits nach ca. 2 h abgezogen werden konnte, dauerte der Absetzprozess bei den Tierfettversuchen in der Regel zwischen 8 und 12 h. Da im industriellen Produktionsprozess ohnehin mit mechanischen Schwerkraftabscheidern (Tellerzentrifugen, Dekantern) gearbeitet wird, fallen die im Labormaßstab gemessenen langen Absetzzeiten allerdings nicht ins Gewicht.

Bei den basisch katalysierten Umesterungsschritten konnte beim Tierfett weniger Kaliumhydroxid eingesetzt werden als beim Altspeisefett. Dies lag daran, dass beim Tierfett die Menge an umzuesternden Tri-, Di- und Monoglyceriden geringer war als beim Altfett, da nach der Vorveresterung der freien Fettsäuren bereits ca. 15 Mass.-% als Methylester vorlag. Außerdem kann es beim Tierfett nach der Vorveresterung nicht mehr zu einem Katalysatorverlust durch Nebenreaktionen mit den FFA kommen.

Da bei Versuchen mit nur einer sauren Waschung bei den folgenden neutralen Waschungen eine im Vergleich zum Altspeisefett verstärkte Emulsionsbildung (aufgrund von unvollständig abgetrennten Seifen) auftrat, wurde beim Tierfett basierten Prozess ein zweiter saurer Waschschrift integriert. Gefolgt von zwei neutralen Waschungen mit erhöhter Wassermenge konnte eine sehr gute Entfernung der Seifen und der Katalysatorreste erreicht werden (vgl. Tabelle 5.3: Kaliumgehalt). Die großen Mengen eingesetztes Waschwasser führen allerdings auch zu einem hohen Abwasseranfall beim Prozess der TFME-Herstellung. So fallen beim TFME-

Prozess pro 1000 g Produkt 591,7 g Abwasser an (z.V. AME-Prozess: 208,4 g). Durch entsprechende Optimierungsmaßnahmen, wie z.B. Einsatz von Zentrifugen bei der Abtrennung der Waschwasserphasen, könnte der Wasserbedarf beim Tierfett sicherlich noch gesenkt werden. Da für diese Arbeit aber die Produktqualität im Vordergrund stand und für die weiterführenden Versuche ohnehin ein industriell hergestellter TFME bezogen werden konnte, wurde auf eine Optimierung der Waschprozesse beim Tierfett basierten Prozess verzichtet.

Der Tierfettmethylester war nach den Waschschritten und der Methanol- und Wassereindampfung zwar klar, wies aber eine sehr dunkle Farbe und einen schlechten Geruch auf. Zur Farb- und Geruchsreduktion wurde dem Prozess ein weiterer Destillationsschritt hinzugefügt. Durch komplette Überdestillation des Esters bei Abzug einer geringen Menge Kopf- und Sumpfprodukt konnte ein wasserklarer TFME mit geringem Eigengeruch gewonnen werden. Die geruchsaktiven Komponenten gingen dabei größtenteils in den Vorlauf über, die Farbstoffe wurden mit dem Sumpf abgetrennt. Abbildung 5.17 zeigt den TFME vor und nach der Überdestillation und zum Vergleich einen nicht destillierten AME. Zusätzlich wurden durch die Destillation auch die Gesamtverschmutzung und die Sulfatasche im Produkt stark reduziert, und Restwasser wurde mit dem Vorlauf fast vollständig abgetrennt.

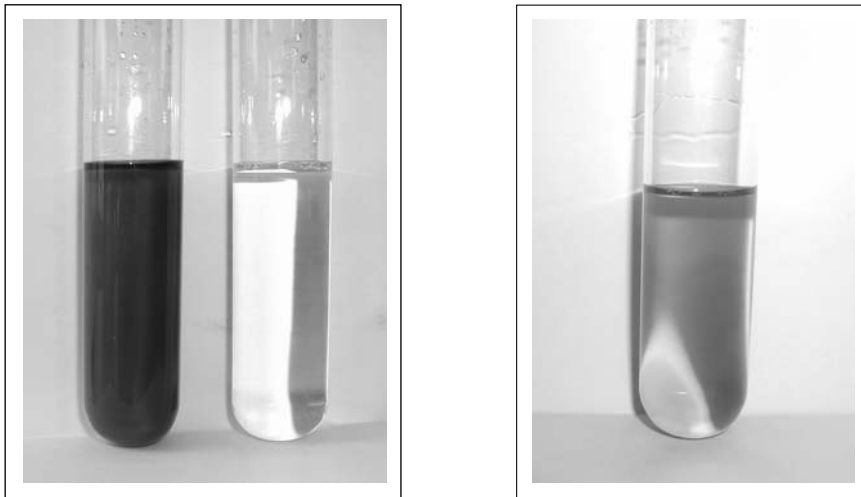


Abbildung 5.17: TFME vor und nach Destillation, AME ohne Destillation

Der Destillationsschritt ist für die Weiterverarbeitung der TFME zu Alkylester basierten Kühlschmierstoffen sehr wichtig, da eine Geruchsbelastung zu spezifischen vegetativen bzw. psychovegetativen Reaktionen beim Menschen führen kann und laut Auskunft der „Volkswagen AG“ selbst ein nur leicht unangenehmer Geruch bei der Anwendung an der Werkzeugmaschine vom Arbeiter bzw. Betriebsrat

nicht toleriert wird [50]. Da mit der Destillation die Gerüche nicht vollständig entfernt werden konnten, kann die Akzeptanz des fertigen KSS noch weiter verbessert werden, indem ein weiterer Verfahrensschritt zur Desodorierung angeschlossen wird. In einem Versuch wurde mittels Filtration über Aktivkohle ein TFME gewonnen, der nur noch einen kaum wahrnehmbaren FAME-Geruch aufweist. Bei Altfett basierten Methylestern war eine destillative Aufreinigung nicht zwingend erforderlich, da sie weder eine besonders dunkle Farbe noch einen üblen Geruch aufwies. Falls vom Endverbraucher dennoch ein wasserklares Produkt gewünscht wird, kann auch der AME problemlos destilliert werden.

Mit dem oben beschriebenen Verfahren konnte aus dem durch Verderb stark belasteten Rohstoff Tierfett ein Methylester mit einer Ausbeute von 84,1 % gewonnen werden, der die Anforderungen der Biodieselnorm DIN EN 14214 in vielen relevanten Bereichen erfüllt und somit durchaus als Rohstoff für die Weiterverarbeitung zu KSS in Frage kommt (vgl. Tabelle 5.3). Da kurz nach Abschluss der eigenen Verfahrensentwicklung zur Methylester-Herstellung aus technischen Tierfetten die „SARIA Bioindustries GmbH“ die Produktion von Biodiesel aus Tierfett aufnahm, konnte für die weiteren Versuche ein industriell hergestellter TFME sehr guter Qualität bezogen werden (vgl. Tabelle 5.3).

### 5.3.3 Analytische Beurteilung der hergestellten Methylester

In Tabelle 5.3 sind die Analysenergebnisse - der nach den in den Abbildung 5.15 und 5.16 beschriebenen Verfahren - hergestellten Altfett- und Tierfettmethylester und eines industriell hergestellten TFME dargestellt.

Tabelle 5.3: Prüfergebnisse von eigenhergestellten Tierfett- und Altfettmethylestern und industriellem Tierfettmethylester

Parameter	Prüfergebnis TFME (eigen)	Prüfergebnis TFME (industriell)	Prüfergebnis AME (eigen)	Einheit	Grenzwert DIN EN 14214
Monoglyceride	0,20	0,14	0,26	Mass.-%	0,8
Diglyceride	0,05	< 0,01	0,06	Mass.-%	0,2
Triglyceride	< 0,01	< 0,01	0,02	Mass.-%	0,2
Freies Glycerin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	Mass.-%	0,02
Gesamtglycerin	0,06	0,04	0,08	Mass.-%	0,25
Kaliumgehalt	2,6	1,0	3,0	mg/kg	5,0
GV	46,0	10,3	32,2	mg/kg	< 24
Sulfatasche	50	10	110	mg/kg	< 200
Säurezahl	1,69	0,28	0,35	mg <sub>KOH</sub> /g	< 0,5
Wasser	100	140	280	mg/kg	< 500
Pour Point	9	9	3	°C	—
Flammpunkt	160,0	161,0	157,0	°C	> 101
Kin. Viskosität	4,8	4,7	4,9	mm <sup>2</sup> /s	3,5-5,0
Oxidationsstabilität	1,5	1,3	4,5	h	> 6

Da bei den selbst hergestellten Proben von AME und TFME relativ hohe Verschmutzungsgrade (GV) gemessen wurden, empfiehlt sich als letzter Schritt der Einsatz eines Filters mit entsprechend kleiner Porenweite. In Tabelle 5.3 fallen auch die extrem niedrigen Werte bei der Oxidationsstabilität der TFME auf. Als Grund dafür wurde eine starke oxidative Vorbelastung der Fette vermutet. Allerdings stellte sich heraus, dass durch den Verarbeitungsprozess zu Methylestern die Stabilität der Fette negativ beeinflusst wird. So wurde beim Rohstoff Tierfett eine Oxidationsstabilität von 6,8 h und beim Altspeisefett von 8,4 h gemessen.

Da gerade KSS während des Gebrauchs einem starken Kontakt zu Luftsauerstoff ausgesetzt sind, sollten die entsprechenden Schmierstoff-Grundöle auch ohne Additivierung eine ausreichende Stabilität aufweisen. Da es für biogene Schmierstoffe keine definierten Grenzwerte hinsichtlich dieses Parameters gibt, wurde für die weiteren Versuche in dieser Arbeit der Grenzwert der Biodieselnorm DIN EN 14214 von min. 6 h (vgl. Tabelle 9.18) als Mindestanforderung an die Schmierstoff-Grundöle angesehen.

#### 5.4 Veränderung der Fettsäuremuster durch Destillation

Da die Anforderung der Biodieselnorm an die Oxidationsstabilität von den TFME weit verfehlt und auch von AME nicht erreicht wurde, musste nach Wegen zur Erhöhung der Stabilitäten der natürlich basierten KSS gesucht werden. Dazu wurden umfangreiche Versuche zur Verbesserung der Oxidationsstabilität durch Modifikation der Fettsäurezusammensetzung durchgeführt.

Als ein Weg zur Anreicherung der gesättigten Anteile wurde die destillative Abtrennung der niedrigsiedenden FAME C14 und C16 verfolgt. Dazu wurden in erster Linie Destillationsversuche im Labormaßstab über Vigreux-Kolonnen durchgeführt, da hier im Gegensatz zur Technikumsanlage eine Probenahme während des laufenden Betriebs vorgenommen werden konnte. Die Ergebnisse aus den Laborversuchen konnten an der Technikumsanlage jedoch auch problemlos reproduziert werden.

Bei den Versuchen an der Laboranlage wurden jeweils 400 ml FAME in den Destillierkolben eingewogen und während laufender Vakuumdestillation nach dem Anfall von jeweils 50 ml die komplette Menge Destillat abgezogen. Auf diese Weise wurden pro Versuchslauf jeweils fünf Proben genommen. Von sämtlichen Proben wurden die Fettsäurezusammensetzung, die Jodzahlen und die Oxidationsstabilitäten bestimmt, um fundierte Aussagen über den Erfolg der Destillation und über die Auswirkung der veränderten Fettsäuremuster auf die Oxidationsanfälligkeit treffen zu können. Außerdem wurden auch die kinematischen Viskositäten analysiert, da bei diesem Parameter durch steigenden Anteil an kürzerkettigen FAME eine Verringerung erwartet wurde. Die Säurezahl wurde überprüft, um eine Spaltung der Ester durch die hohen Temperaturen ausschließen zu können. Die Pour Points der Proben wurden analysiert, da mit steigendem Anteil an gesättigten Verbindungen eine Erhöhung dieses Parameters erwartet wurde.

### 5.4.1 Versuche zur fraktionierten Destillation von Tierfett-Methylestern

Abbildung 5.18 zeigt die Fettsäurezusammensetzungen und parallel dazu die Oxidationsstabilitäten aus einem Laborversuch zur destillativen Anreicherung der gesättigten kürzerkettigen Anteile eines TFME.

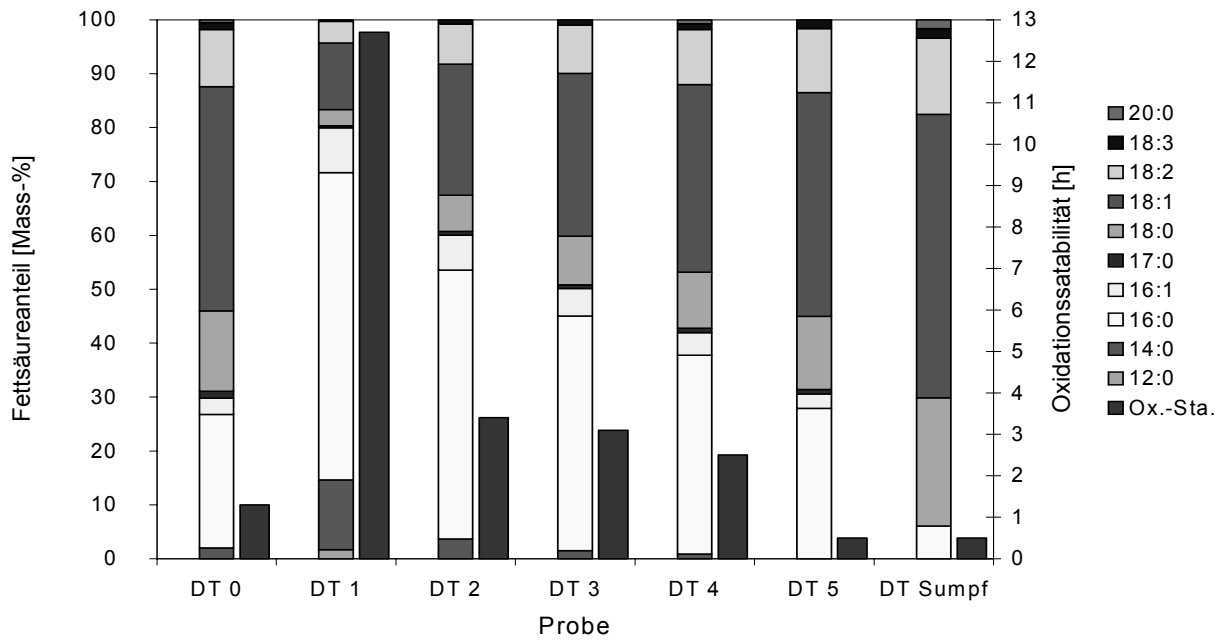


Abbildung 5.18: Fettsäurezusammensetzungen und Oxidationsstabilitäten von TFME-Proben bei der Labordestillation (DT: destillierter TFME) [128]

Der für die Destilliersversuche verwendete TFME (Probe DT 0) wies einen Anteil an gesättigten Estern von 43,5 Mass.-%, mit Schwerpunkt auf Methylstearat 18:0 und Methylpalmitat 16:0 auf. Die Oxidationsstabilität lag mit 1,3 h sehr niedrig. Die ersten 50 ml über Kolonne abdestillierte Probe (DT 1) zeigte mit 75,0 Mass.-% einen wesentlich höheren Sättigungsgrad als das Ausgangsprodukt. Wie erwartet sind vor allem die Anteile der FAME mit Kettenlängen unter 18 C-Atomen angestiegen. So stieg der Palmitinsäureanteil C 16:0 von 24,8 auf 57,0 Mass.-%, Myristin C 14:0 von 2,0 auf 12,9 Mass.-% und Laurin C 12:0 von unter der Nachweisgrenze auf 1,7 Mass.-%. Der Anteil an mehrfach ungesättigten Estern sank von 11,9 auf 4,3 Mass.-%, der von Ölsäuremethylester C 18:1 von 41,6 auf 12,3 Mass.-%.

Die Oxidationsstabilität der Probe DT 1 stieg sprunghaft auf einen Wert von 12,7 h an und liegt damit in einem Bereich, der für die weitere Verwendung als KSS-Grundöl durchaus ausreichend ist, wenn man die Grenzwerte der entsprechenden Bio-Kraftstoffnormen als Beurteilungsgrundlage verwendet.



Bei den vier in weiterer Folge genommenen Proben sinkt der Anteil an gesättigten FAME wieder ab und liegt bei Probe DT 5 mit 42,3 Mass.-% sogar niedriger als im Rohstoff. In den verbleibenden 150 ml Sumpf wurde ein Sättigungsgrad von nur noch 31,4 % gemessen, der vor allem aus dem erhöhten Anteil Methylstearat 18:0 (23,7 Mass.-%) resultiert. Die Oxidationsstabilität sinkt bei den Proben DT 2 bis DT 4 analog zu den Sättigungsgraden wieder ab. Bei Probe DT 5 wurde sogar ein niedrigerer Wert als der des Rohstoffs erreicht.

In Abbildung 5.19 sind die Jodzahlen und Pour Points des beschriebenen Laborversuchs dargestellt.

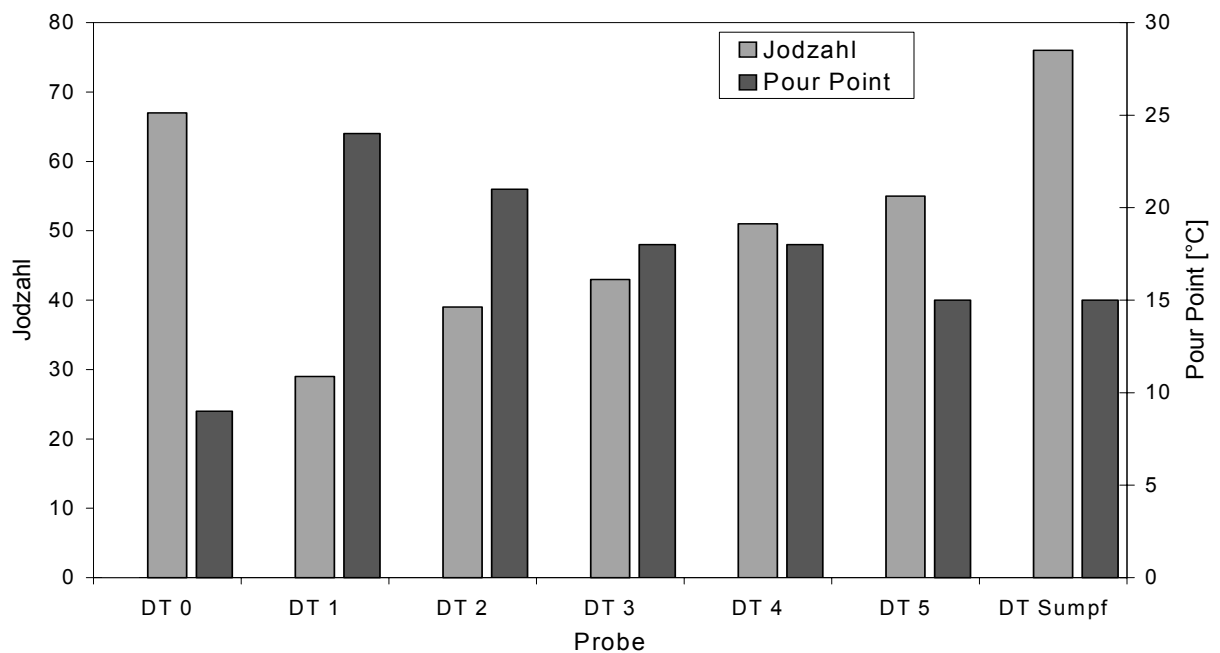


Abbildung 5.19: Jodzahlen und Pour Points von TFME-Proben bei der Labordestillation (DT: destillierter TFME)

Die Jodzahlen nehmen entsprechend der Erhöhung des gesättigten Anteils ab. Der geringste Wert wurde bei Probe DT 1 mit 29 gemessen. Die Pour Points steigen mit dem Sättigungsgrad stark an und erreichen bei Probe DT 1 mit 24 °C einen Bereich, wo die Proben bereits bei Zimmertemperatur fest waren. Besonders auffällig sind die trotz niedrigen Sättigungsgrades mit 15 °C vergleichsweise hohen Pour Points der Proben DT 5 und DT Sumpf. Diese beiden Proben weisen einen niedrigeren Anteil an gesättigten FAME als der Ausgangs-TFME auf, dennoch liegen die Pour Points höher als der von Probe DT 0. Beim Sumpf liegt zwar der Anteil an höherschmelzendem Stearinsäure-ME höher als beim Rohstoff, allerdings wurden auch die niedrigschmelzenden Öl-, Linol- und Linolensäure-ME angereichert (vgl. Tabelle 3.12). Als Ursache für dieses Phänomen wurde vermutet, dass im TFME ein

nicht unerheblicher Anteil an polymerisierten, dimeren FAME vorliegt. Solche Dimere weisen aufgrund ihrer größeren Molekülmasse einen höheren Siedepunkt auf, werden also später als Destillat aufgefangen oder reichern sich im Sumpf an und können dort für einen erhöhten Pour Point sorgen. Um diese Theorie zu bekräftigen, wurden die Proben DT 0 und DT Sumpf auf ihren Polymergehalt untersucht (Fremdanalyse: Analytik-Service-Gesellschaft mbH; Methode ASG0023). Tatsächlich stieg der Anteil an polymeren Verbindungen von 0,4 Mass.-% in der Probe DT 0 auf 10,8 Mass.-% im DT Sumpf an. Dieser extreme Anstieg kann nicht allein durch eine Anreicherung der bereits im TFME vorhandenen 0,4 Mass.-% Polymere verursacht worden sein, da in diesem Fall bei einer Sumpfmenge von 150 ml nur ein Anstieg auf maximal 1,1 Mass.-% möglich wäre. Vielmehr deuten diese Analysenergebnisse darauf hin, dass während der Destillation im Ester Polymerisationsprozesse ablaufen.

Um die Ergebnisse der Destillation von TFME zu verifizieren, wurde der Versuch mehrmals unter gleichen Bedingungen wiederholt, wobei stets nur geringfügige Abweichungen von o.g. Messergebnissen beobachtet wurden. Durch diese Versuche konnte gezeigt werden, dass durch relativ einfache Rektifikation, mit einer Kolonne mit nur ca. acht Trennstufen, die Fettsäurezusammensetzung eines TFME soweit verändert werden kann, dass die Oxidationsstabilität vervielfacht wird.

Bei allen Versuchen wurde bei der Wahl der Parameter Druck und Temperatur auf größtmögliche Produktschonung Wert gelegt. In Tabelle 5.4 sind die Drücke und Temperaturen aufgelistet, wie sie unmittelbar vor den jeweiligen Probennahmen gemessen wurden.

Tabelle 5.4: Drücke und Temperaturen bei der Labordestillation von Tierfett-Methylester

Messstelle	Probe DT 1	Probe DT 2	Probe DT 3	Probe DT 4	Probe DT 5
Kopftemperatur [°C]	145	155	161	163	164
Sumpftemperatur [°C]	169	176	178	180	181
Systemdruck [hPa]	6	5	5	6	5

Obwohl die verwendete Vakuumpumpe einen Enddruck von weit unter 1 hPa erreicht, wurde bei laufender Destillation ein Systemdruck zwischen 5 und 6 hPa gemessen. Der Grund für diese Differenzen kann im Druckverlust der Kolonne oder an eventuellen Undichtigkeiten der Laboranlage liegen. Die Temperatur, die dazu nötig ist, den Ester im Destillierkolben am Sieden zu halten, ist vom Systemdruck abhängig. Da, wie oben beschrieben, als erstes die niedriger siedenden,

kürzerkettigen FAME abdestilliert werden, steigen die Kopf- und auch die Sumpftemperatur kontinuierlich mit steigendem Anteil an C18-Estern im Sumpf an. Die Temperaturen konnten mit 181 °C als Höchstwert in einem Bereich gehalten werden, in dem noch keine thermischer Zersetzung stattfindet (vgl. 3.5.1). Allerdings können durch diese Temperaturen Polymerisationsreaktionen und Spaltungen der Estergruppe begünstigt werden [4,22].

Die in Abbildung 5.20 dargestellten kinematischen Viskositäten und Säurezahlen geben Aufschluss über den Umfang, in dem diese Reaktionen während der Destilliersversuche ablaufen.

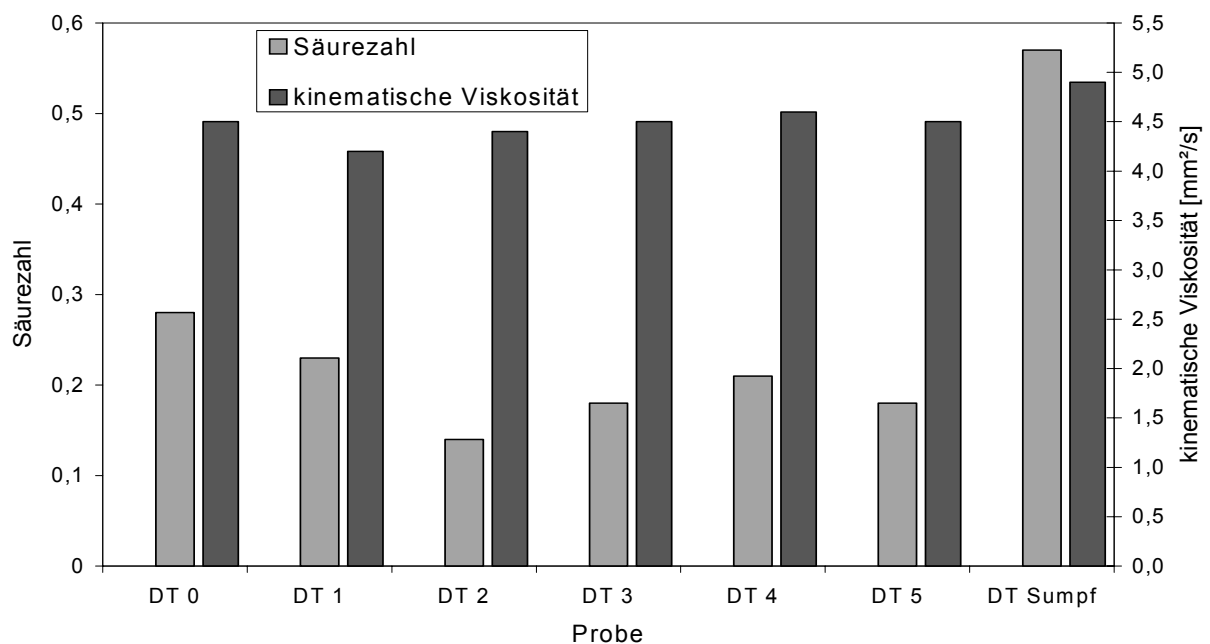


Abbildung 5.20: Säurezahlen und kinematische Viskositäten von TFME-Proben bei der Labordestillation (DT: Destillierter TFME)

Bei jeder der abdestillierten Proben fällt die Säurezahl niedriger aus als im Rohstoff. Im Sumpf wurde mit 0,57 die höchste Säurezahl gemessen. Bei laufender Destillation finden eine Abreicherung der freien Fettsäuren im Destillat und eine Anreicherung im Sumpf statt, da die Fettsäuren im Vergleich zu ihren Methylestern höhere Siedepunkte haben (vgl. Tabelle 3.5). Von einer thermischen Spaltung der Esterbindung kann bei den gemessenen Säurezahlen selbst im Sumpf nicht ausgegangen werden. Die Viskositäten unterscheiden sich bei den einzelnen Proben nur gering. Bei den Proben DT 1 und DT 2, die sich durch die höchsten Anteile an kürzerkettigen FAME bis C 16 und die geringsten Anteile an FAME ab C 18 Kettenlänge auszeichnen, wurden mit 4,2 mm²/s und 4,4 mm²/s die niedrigsten Viskositäten gemessen. Dies kann an der wesentlich geringeren kinematischen

Viskosität von Methylpalmitat 16:0 im Vergleich zu Methylstearat 18:0 (vgl. Tabelle 3.12) liegen. Da Methyloleat 18:1 eine noch geringere Viskosität aufweist, war für den Sumpf eine niedrigere Viskosität als im Rohstoff erwartet worden. Allerdings lagen im Sumpf mit 10,8 Mass.-% erhöhte Anteile an polymeren Verbindungen vor, die aufgrund ihrer Molekülgröße eine höhere Viskosität als die monomeren Ester aufweisen, so dass die kinematische Viskosität im Sumpf über der des Rohstoffs lag.

Auf Grundlage der in den Laborversuchen gewonnenen Erkenntnissen wurden auch an der Technikumsanlage Versuche zur destillativen Anreicherung der kürzerkettigen gesättigten FAME durchgeführt. Dabei stellte sich allerdings heraus, dass die in Tabelle 5.4 für den Laboraufbau aufgelisteten Temperaturen bei der Technikumsanlage nicht für eine Überdestillation ausreichend waren. Aus diesem Grund wurde die Temperatur im Rührwerksreaktor (C1C, vgl. Abbildung 4.4), der (bei diesen Versuchen) als Destillierblase fungierte, um ca. 20 K gegenüber den Laborversuchen erhöht. In Abbildung 5.21 sind die Temperatur- und Druckverläufe bei der Destillation von TFME im Technikumsmaßstab dargestellt.

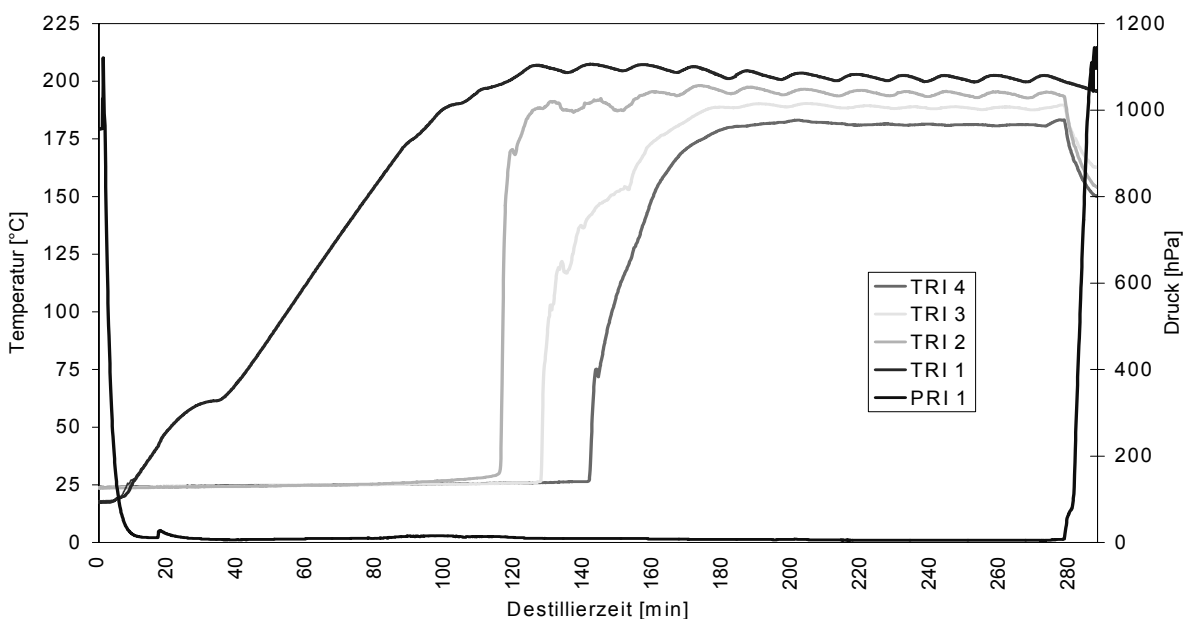


Abbildung 5.21: Temperatur- und Druckverläufe bei der Technikumsdestillation von Tierfettmethylester

Nach 14 min Betrieb der Vakuumpumpe war die Technikumsanlage bis auf einen absoluten Druck von 11 hPa (PRI 1, vgl. Abbildung 4.4) evakuiert. Das Vakuum wurde gleich zu Beginn des Destillierversuchs angelegt, um Siedeverzüge während der Aufheizphase zu vermeiden. Die gleichzeitig gestartete Behälterheizung

benötigte allerdings 102 min, bis der TFME in der Destillierblase bei ca. 190 °C zu sieden begann. Der bis dahin lineare Anstieg der Temperatur (TRI 1, vgl. Abbildung 4.4) des TFME flachte nur nach 30 min Aufheizdauer bei ca. 60 °C Blasentemperatur kurz ab. Dies kann daran liegen, dass bei diesem Temperatur- und Druckniveau die im Ester enthaltenen Wasserreste (bis zu 500 ppm = 30g/60kg<sub>TFME</sub>) und vor allem die aus vorhergehender schlechter Trocknung im Reaktor vorliegenden Wasserreste verdampfen.

Nach 116 min, d.h. nach 14 min Siededauer verzeichnete der erste Temperatursensor (TRI 2) in der Kolonne einen sprunghaften Temperaturanstieg. Die beiden anderen Fühler TRI 3 und TRI 4 folgten im Abstand von je ca. 12 min. Nach 190 min, bei einer Temperatur von 182 °C im Kopf der Kolonne (TRI 4), fand der erste Übergang von Destillat in den Kondensator statt. Bei Beendigung der Destillation nach 280 min lagen 15 kg Destillat vor. Die Fettsäurezusammensetzung und die Oxidationsstabilität des Destillates sind in Abbildung 5.22 als Probe DD 0 dargestellt. Der Sättigungsgrad wurde bei diesem Versuch von 43,5 Mass.-% auf 60,8 Mass.-% erhöht, die Oxidationsstabilität stieg auf einen Wert von 6,6 h. Dies erscheint im Vergleich zu den Ergebnissen der Laborversuche auf den ersten Blick als relativ geringe Steigerung, allerdings wurde bei dem Technikumsversuch mit 15 kg aus 60 kg eine im Verhältnis doppelt so große Probe genommen wie im Laborversuch mit 50 ml aus 400 ml. Obwohl in dem Destillat bei ähnlichem Fettsäuremuster wie in Probe DT 2 des Laborversuchs ein fast identischer Anteil an gesättigten FAME (vgl. Abbildung 5.18) gemessen wurde, lag die Oxidationsstabilität beim Technikumsversuch fast um den Faktor zwei höher. Dieser Unterschied lässt sich nur schwer erklären, da bei beiden Versuchen der gleiche TFME als Rohstoff verwendet und auch bei der Versuchsdurchführung gleichermaßen der Kontakt zu Luftsauerstoff vermieden wurde. Die thermische Belastung war von Dauer und Intensität beim Technikumsversuch sogar wesentlich höher. Vermutlich lagen in den Proben nach der Destillation unterschiedliche Konzentrationen an pro- und antioxidativen Substanzen vor, wie z.B. Häminproteine oder phenolische Verbindungen.

Der Pour Point des TFME aus der Technikumsdestillation (vgl. Abbildung 5.23, Probe DD 0) liegt mit 15 °C im Vergleich zu den Laborversuchen (vgl. Abbildung 5.19) relativ niedrig. Bei den Proben DT 2 und DT 3 der Labordestillation, die eine ähnliche Fettsäurezusammensetzung wie die Probe aus dem Technikum aufweisen, liegen die Analysenwerte für diesen Parameter um 6 bzw. 3 K höher. Vermutlich

wurden die niedrigeren Pour Points durch einen geringfügig höheren Anteil an kurzkettigen C12 und C14 FAME in der Probe DD 0 bewirkt.

Um die Auswirkungen einer noch stärkeren Anreicherung gesättigter FAME auf die Oxidationsstabilität zu untersuchen, wurde die im Technikum gewonnene Probe im Labormaßstab nochmals destilliert. In Abbildung 5.22 sind die Fettsäurezusammensetzungen und parallel dazu die Oxidationsstabilitäten der während dieses Versuchs gezogenen Proben dargestellt.

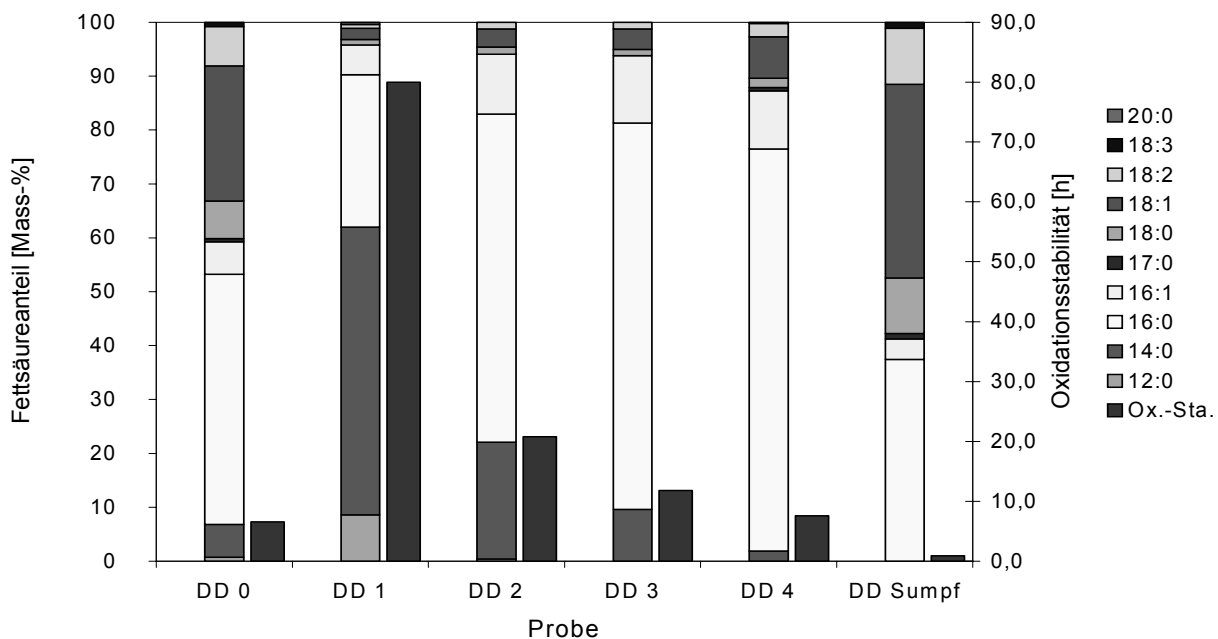


Abbildung 5.22: Fettsäurezusammensetzungen und Oxidationsstabilitäten von TFME-Proben nach doppelter Destillation (DD: Doppelt destillierter TFME)

Durch nochmaliges Rektifizieren der im Technikum gewonnenen Probe DD 0 konnte der Anteil an gesättigten FAME von ursprünglich 60,8 auf 91,7 Mass.-% bei der als erstes gezogenen Probe Kopfprodukt (DD 1) gesteigert werden. Diese Probe enthielt mit 4,2 Mass.-% nur noch sehr geringe Anteile von FAME mit einer Kettenlänge > C16. Den Hauptbestandteil bildete Methylmyristat C14:0, das von einem Anteil von 6,1 Mass.-% in der Probe DD 0 auf 53,4 Mass.-% in Probe DD 1 angereichert wurde. Bei den später genommenen Proben DD 2 bis DD 4 war durch die Destillation in erster Linie Methylpalmitat C16:0 mit 60,9 – 74,6 Mass.-% vertreten.

Die Oxidationsstabilität stieg bei der hochgesättigten Probe DD 1 sprunghaft auf einen Wert von 80 h an. Auch die Stabilitäten der Proben DD 2 und DD 3 liegen mit 20,8 und 11,8 h deutlich über dem Wert der Ausgangsprobe. Der mit 0,9 h sehr

niedrige Wert des Destillationssumpfes kann neben dem hohen Anteil an ungesättigten FAME (51,3 Mass.-%) auch mit der starken thermischen Belastung und einer Anreicherung von prooxidativen Substanzen begründet werden.

Mit diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass bei TFME durch Destillation eine sehr gute Abtrennung der überwiegend gesättigten FAME mit einer Kettenlänge bis C16 von den länger-kettigen Estern möglich ist und dadurch die Oxidationsstabilität des Destillates auf ein Vielfaches des Ausgangsproduktes gesteigert werden kann.

In der Praxis würde sich empfehlen, mittels kontinuierlichem Rektifizieren über eine Kolonne mit ausreichend hoher Trennstufenzahl ( $\gg 20$ ) möglichst den kompletten Anteil an FAME bis C16 (bis zu 38,3 Mass.-%, vgl. Abbildung 5.13) als Schmierstoff-Grundöl zu gewinnen.

Allerdings muss dabei auch beachtet werden, dass der Pour Point mit steigendem Sättigungsgrad rapide zunimmt und schnell in einem Bereich liegt, der für die weitere Verwendung als KSS zu hoch ist (vgl. Kapitel 3.5). In Abbildung 5.23 sind die Pour Points und die Jodzahlen des Versuches zur zweifachen Destillation dargestellt.

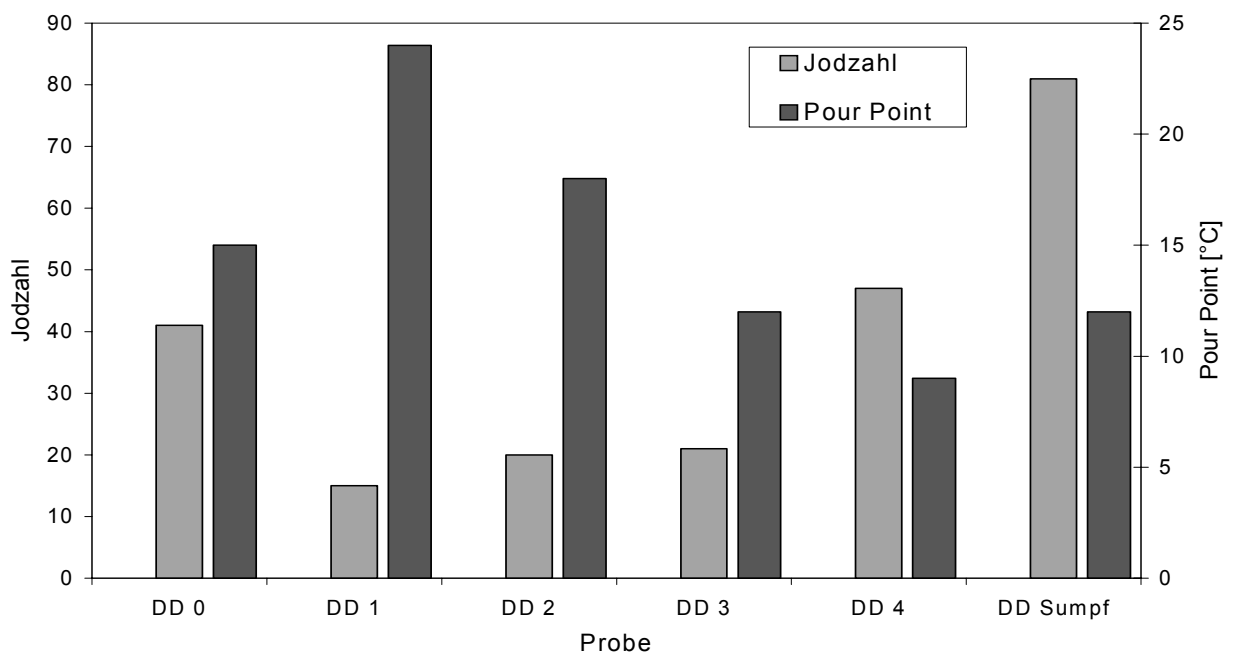


Abbildung 5.23: Jodzahlen und Pour Points von TFME-Proben nach doppelter Destillation (DD: Doppelt destillierter TFME)

Wie zu erwarten war, nimmt die Jodzahl entsprechend der Erhöhung des gesättigten Anteils ab. Probe DD 1 wies mit 15 den niedrigsten Wert bei diesem Analyseparameter auf. Der Pour Point stieg mit dem Sättigungsgrad an und erreichte bei Probe DD 1 einen Höchstwert von 24 °C. Bei den Proben DD 2 bis DD 4 wurden trotz der höheren Sättigung niedrigere Pour Points gemessen als bei den

entsprechenden Proben der einfachen Labordestillation (vgl. Abbildung 5.19). Eine Erklärung für diese Beobachtung kann in den Unterschieden bei der Fettsäurezusammensetzung der beiden Versuchsreihen gesucht werden. Während bei der Labordestillation in den Proben DT 2 bis DT 5 noch relativ große Anteile an Methylstearat C 18:0 gefunden wurden, war dieser FAME bei den entsprechenden Proben der doppelten Destillation in wesentlich geringerem Maße vertreten. Dafür konnten hier größere Mengen an Methylmyristat 14:0 und vor allem –palmitat 16:0 gefunden werden. Die Abnahmen der Schmelztemperaturen von Stearin- zu Palmitin-, zu Myristinsäuremethylester von 39,1 °C auf 30,5 °C auf 18,5 °C (vgl. Tabelle 3.12) lassen den Rückschluss zu, dass auch die Pour Points sowohl mit steigenden ungesättigten Anteilen als auch mit steigenden Anteilen an kürzerkettigen gesättigten FAME bis C14 abnehmen.

Die Säurezahlen und kinematischen Viskositäten der Proben aus der doppelten Destillation von TFME verliefen ähnlich wie bei den Versuchen zur einfachen Labordestillation. Lediglich bei der Viskosität wurden aufgrund des höheren Anteils an kürzerkettigen FAME durchgehend geringfügig niedrigere Werte gemessen.

Die Werte der kinematischen Viskositäten und die Säurezahlen der Proben aus der doppelten Destillation sind in Abbildung 5.24 dargestellt.

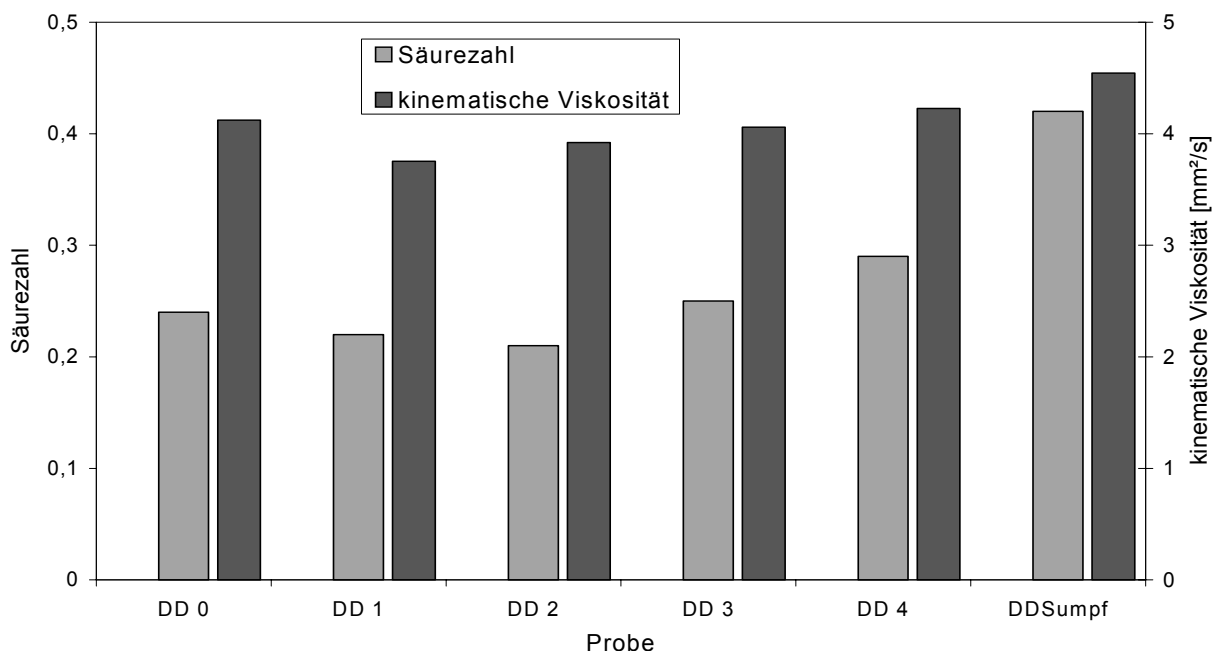


Abbildung 5.24: Säurezahlen und kinematische Viskositäten von TFME-Proben nach doppelter Destillation (DD: Doppelt destillierter TFME)



### 5.4.2 Versuche zur fraktionierten Destillation von Altfett-Methylestern

Abbildung 5.25 zeigt die Fettsäurezusammensetzungen und parallel dazu die Oxidationsstabilitäten aus einem Laborversuch zur destillativen Anreicherung der gesättigten kürzerkettigen Anteile eines Altspisefett-Methylesters.

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, nehmen die Fettsäurezusammensetzungen ähnliche Verläufe wie bei der Labordestillation von TFME. Bei der ersten Probe DA 1 wurde ein Sättigungsgrad von 73,8 Mass.-%, bei einem Anteil an Methylpalmitat C 16:0 von 65,8 Mass.-%, gemessen. Der Sumpf wies bei der Destillation von AME mit 83,6 Mass.-% wie erwartet einen höheren Gehalt an ungesättigten FAME auf als bei der Destillation von TFME mit 68,6 Mass.-%.

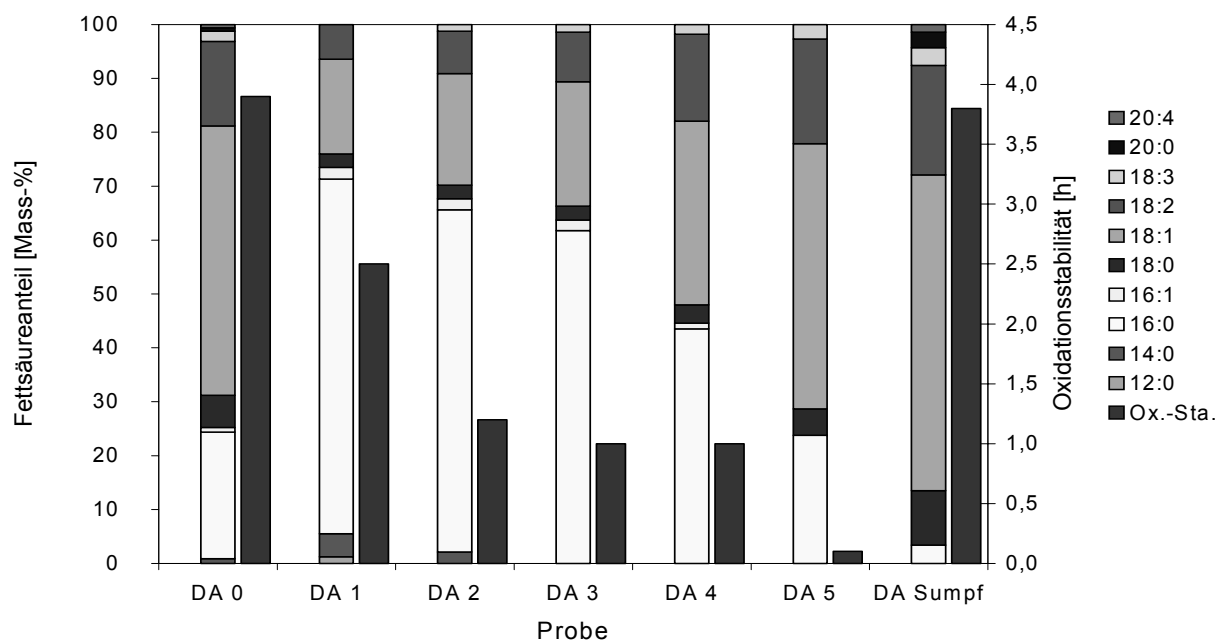


Abbildung 5.25: Fettsäurezusammensetzungen und Oxidationsstabilitäten von AME-Proben bei der Labordestillation (DA: Destillierter AME) [128]

Die Ausgangsprobe DA 0 wies mit 31,0 Mass.-% einen wesentlich niedrigeren Anteil an gesättigten FAME auf als die entsprechende TFME-Probe DT 0 mit 43,5 Mass.-% (vgl. Abbildung 5.18). Dennoch liegt die Oxidationsstabilität des AME mit 3,9 h um den Faktor drei höher als beim TFME. Dies kann an einer geringeren oxidativen Grundbelastung der Altspisefette im Vergleich zu den Tierfetten liegen (vgl. 3.3.1.2 oxidativer Fettverderb). Umso erstaunlicher ist es daher, dass die Oxidationsstabilitäten der destillierten Proben DA 1 bis DA 4, die einen wesentlich höheren Sättigungsgrad als die Ausgangsprobe aufweisen, deutlich niedriger liegen als bei der Probe 0. Ausgehend von den Ergebnissen der TFME-Destillation war hier

eigentlich eine Vervielfachung der Stabilität erwartet worden. Um eventuelle Fehler in der Versuchsdurchführung, bei der Probenahme oder der Analytik als Ursache für diese Messergebnisse auszuschließen, wurde dieser Versuch insgesamt fünfmal wiederholt. Dabei wurde stets darauf geachtet, dass möglichst exakt die gleichen Bedingungen wie bei den TFME-Versuchen eingehalten wurden, d.h., es wurde Kontakt zu Luftsauerstoff weitgehend vermieden und bei der Destillation auf gleiche Temperatur- und Druckbereiche sowie ähnliche Destillierdauer geachtet. Außerdem wurde auch der Ausgangsstoff AME zweimal ausgetauscht, um eine weitere Fehlerquelle ausschließen zu können. Dabei wurde der Altfett-Methylester jeweils aus einem anderen frisch von „Altfettentsorgung & Recycling Willi Lesch“ bezogenen, gereinigten Fett nach dem in Abbildung 5.15 beschriebenen Verfahren synthetisiert. Bei allen fünf Versuchen wurde das gleiche Phänomen beobachtet. Trotz eines starken Anstiegs des Sättigungsgrades bei den destillierten Proben lagen die Oxidationsstabilitäten immer unter den Werten des jeweiligen Ausgangsstoffes. Im Sumpf wurden immer ähnlich hohe Werte wie im ursprünglichen AME gemessen.

Eine mögliche Erklärung für diese unerwarteten Analysenergebnisse ist, dass die Oxidationsstabilität im AME DA 0 vor allem auf Antioxidantien, z.B. Carotinoiden oder Polyphenolen aus den Pflanzenölen, beruht. Bei der Destillation bleiben diese Verbindungen aufgrund ihrer hohen Molmasse im Sumpf, die Destillate enthalten also kaum mehr antioxidativ wirkende Substanzen. Dies würde zumindest die hohe Stabilität des Sumpfes DA erklären. Bei den ersten Destillatproben wäre aber dennoch eine ähnlich hohe Oxidationsstabilität wie bei den TFME Proben erwartet worden. Da die TFME-Versuche durch die reinigende Überkopfdestillation (vgl. Abbildung 5.16) bei der TFME-Herstellung mit einem Rohstoff durchgeführt wurden, der nach obiger Überlegung kaum mehr Antioxidantien enthalten dürfte, sollten entsprechende Fettsäurezusammensetzungen auch zu ähnlichen Oxidationsstabilitäten führen.

Um bei den AME-Versuchen die gleichen Bedingungen zu schaffen wie beim TFME, wurde in einem Versuch eine Probe AME über Kopf destilliert und dabei eine geringe Menge Sumpf- und Kopfprodukt (0,7 bzw. 0,4 Mass.-%) abgezogen. Der so gewonnene Altfettester wurde in der Laboranlage nochmal über Kolonne rektifiziert. Die Fettsäurezusammensetzungen und Oxidationsstabilitäten dieses Versuchs sind in Abbildung 5.26 dargestellt.

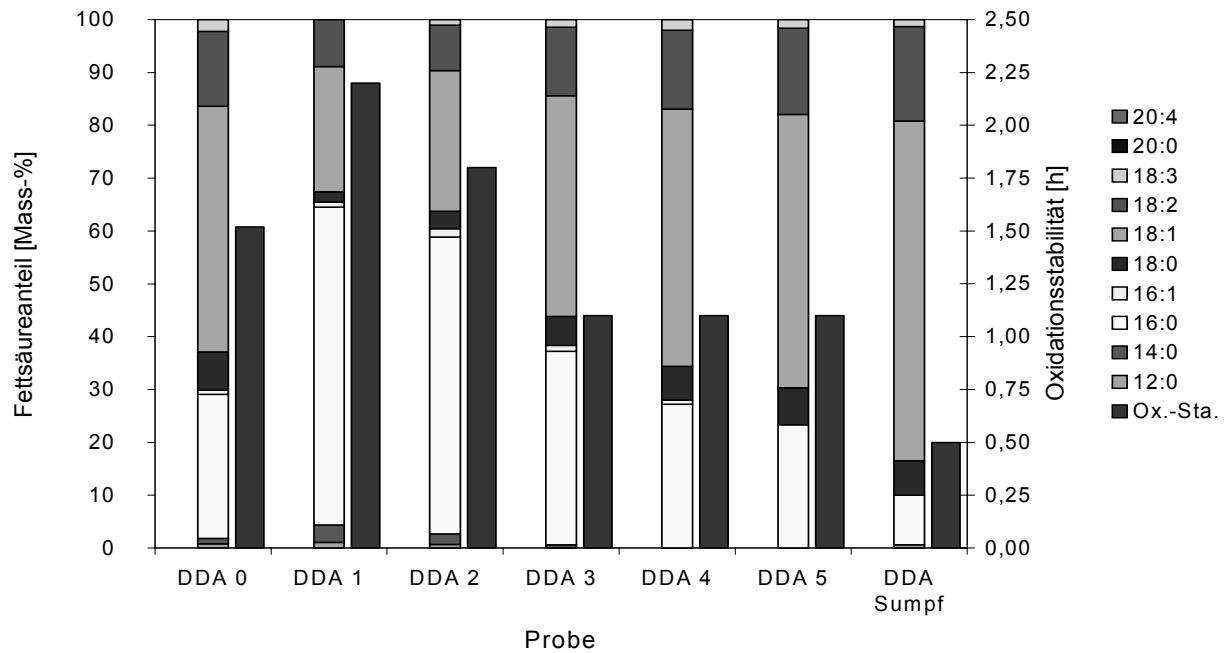


Abbildung 5.26: Fettsäurezusammensetzungen und Oxidationsstabilitäten von AME-Proben nach doppelter Destillation (DDA: Doppelt destillierter AME)

Die über Kopf destillierte Probe AME DDA 0 weist mit 35,8 Mass.-% einen um fast 5 % höheren Sättigungsgrad auf als die ursprüngliche Probe, wobei vor allem der Anteil an Methylpalmitat erhöht und Methyloleat gesenkt wurde. Durch die anschließende Rektifizierung über die Vigreux-Kolonnen wurden ähnliche Spektren wie bei den vorhergehenden Versuchen erzielt, allerdings mit geringeren Sättigungen bei den Proben DDA 1 bis DDA 4.

Die Oxidationsstabilität wurde durch die Überkopfdistillation von 3,9 h (vgl. Abbildung 5.25, Probe: DA0) auf 1,5 h gesenkt, was für die Theorie einer Entfernung von Antioxidantien spricht. Im Verlauf der Rektifizierung wurde zwar die Oxidationsstabilität mit der Erhöhung des Sättigungsgrades leicht angehoben, erreichte aber nie den Wert des ursprünglichen AME. Die mit 0,5 h sehr niedrige Stabilität des Sumpfes kann ebenfalls als Indiz für eine Entfernung von antioxidativ wirkenden Substanzen bei der Überkopfdistillation gewertet werden.

Abbildung 5.27 zeigt die Jodzahlen und die Pour Points der einfach destillierten AME-Proben.

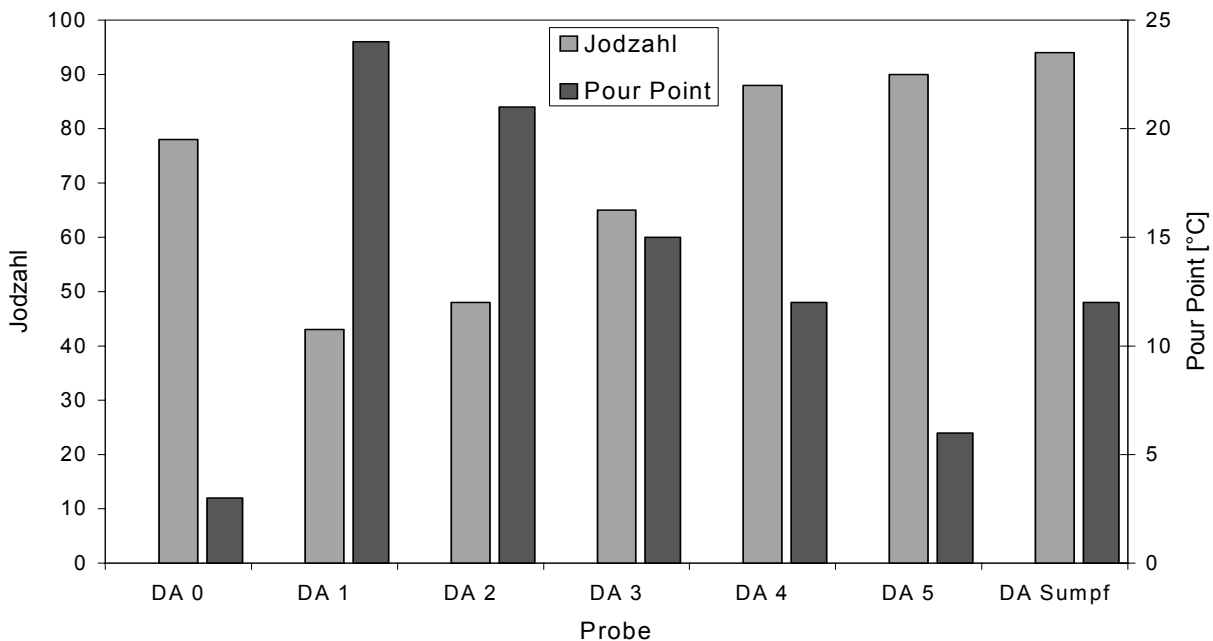


Abbildung 5.27: Jodzahlen und Pour Points von AME-Proben nach einfacher Destillation (DA: Destillierter AME)

Bei diesen beiden Parametern zeigen sich ähnliche Verläufe wie bei der Destillation von TFME (vgl. Abbildung 5.19). Niedrige Jodzahlen infolge eines hohen Sättigungsgrades bedingen einen erhöhten Pour Point. Der im Vergleich zum Ausgangs-AME stark erhöhte Pour Point des Sumpfes weist auf eine Anreicherung von Polymeren während der Destillation hin, die auch durch Analysen bestätigt wurde. So stieg der Polymergehalt von 3,9 Mass.-% in der Probe DA 0 auf 6,2 Mass.-% im DA Sumpf an. Der im Vergleich zum TFME hohe Gehalt an polymerisierten FAME im AME der Probe DA 0 ist im Verfahren der jeweiligen Esterherstellung begründet. Während bei der Umesterung von Altspeisefett nach dem Prozessschritt der Waschung lediglich zur Entfernung von Wasser- und Methanolresten destilliert wird (vgl. Abbildung 5.15), wird bei der TFME-Herstellung komplett über Kopf destilliert (vgl. Abbildung 5.16). Dabei verbleiben evtl. vorhandene Polymere im Sumpf.

In Bezug auf den Anfangsgehalt fiel der Polymergehalt des Sumpfes bei der Destillation von AME im Vergleich zum TFME-Versuch relativ niedrig aus. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass bei der Destillation von AME der Polymergehalt des Sumpfes vor allem aus der Anreicherung der bereits vorhandenen polymeren Verbindungen resultiert, während bei TFME im Verlauf der Destillation verstärkt Polymerisationsprozesse stattfinden.

In Abbildung 5.28 sind die Säurezahlen und die kinematischen Viskositäten der AME nach der Destillation dargestellt.

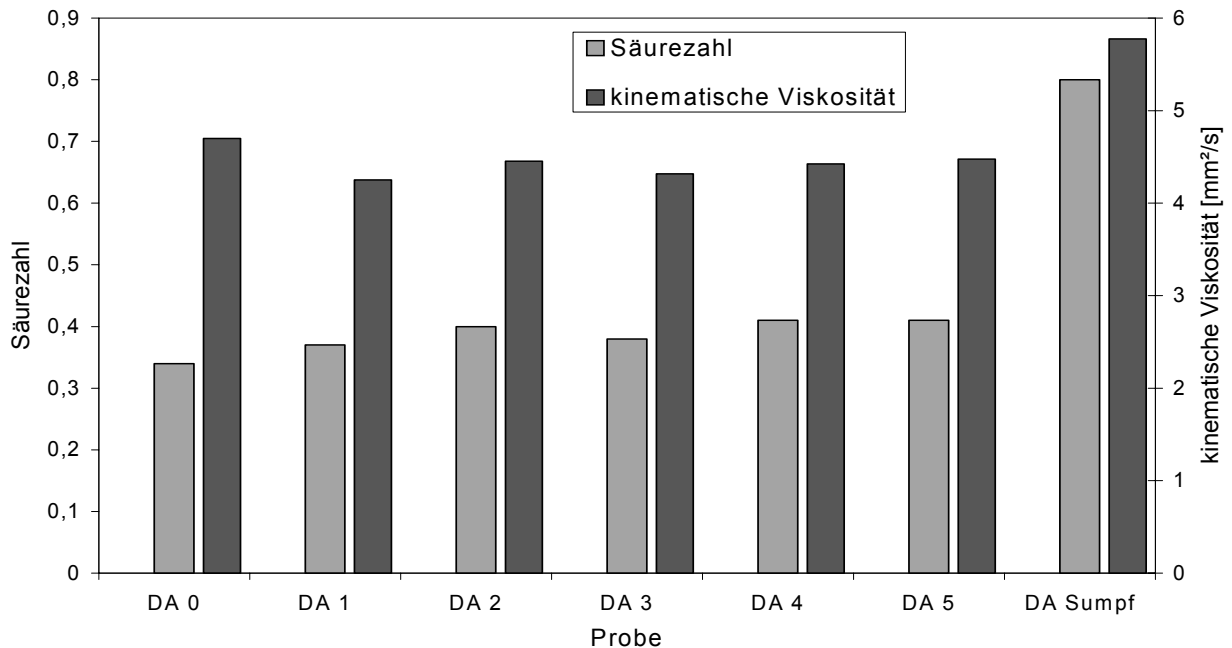


Abbildung 5.28: Säurezahlen und kinematische Viskositäten von AME-Proben nach einfacher Destillation (DA: Destillierter AME)

Auch bei diesen Analyseparametern zeigten sich ähnliche Ergebnisse wie bei den Versuchen mit TFME (vgl. Abbildung 5.20). Allerdings fand hier keine Absenkung der SZ durch die Destillation statt. Eine Anreicherung der freien Fettsäuren im Sumpf auf mehr als das Doppelte der Ausgangsprobe konnte jedoch auch bei diesen Versuchen beobachtet werden.

Die Viskosität wird durch eine Anreicherung der kürzerkettigen gesättigten FAME nur unwesentlich abgesenkt. Die erhöhte Viskosität des Sumpfes kann mit dem gestiegenen Polymergehalt erklärt werden.

## 5.5 Veränderung der Fettsäuremuster durch Winterisierung

Als zweites physikalisches Verfahren zu Verbesserung der Oxidationsstabilität durch Änderung der Fettsäurezusammensetzung wurde die fraktionierte Kristallisation der FAME untersucht. Dieses Verfahren hat gegenüber der fraktionierten Destillation den Vorteil, dass während des Prozesses das Produkt nicht thermisch belastet wird und somit Reaktionen wie Polymerisationen oder Esterspaltungen ausbleiben. Während bei der Destillation nur die niedrigsiedenden kürzerkettigen gesättigten FAME angereichert werden konnten, wurde bei den Winterisierungsversuchen mit einer Anreicherung aller gesättigter Komponenten gerechnet.

Für die Versuchsdurchführung wurden FAME-Proben in Kühlschränken bzw. -räumen oder im doppelwandigen Glasreaktor bis zum Auftreten ausreichend großer Kristallmengen abgekühlt. Bei den Versuchen im Kühlschrank konnte allerdings nicht unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden, im Reaktor nur bedingt. Beim Abtrennen der flüssigen Oleinfraktion bildete sich im Filter ein Kristallbrei, der aufgrund der vergrößerten Oberfläche und des Fehlens von Schutzgas dem Luftsauerstoff besonders stark ausgesetzt war.

Auch die Anwendung von geeigneten Temperatur/Zeit-Programmen konnte mit dem beschriebenen Versuchsaufbau nicht realisiert werden. Während die Temperatur im Kühlschrank stets auf einem Niveau, das in etwa der erwarteten Kristallisationstemperatur entsprach, gehalten wurde, konnte die Temperatur im Glasreaktor zumindest manuell schrittweise gesenkt werden. Der nicht optimale Versuchsaufbau führte dazu, dass die abgetrennten Kristallanhäufungen noch große Mengen an eingeschlossenen flüssigen ungesättigten FAME aufwiesen. Die Trennschärfe bei der Fraktionierung war somit relativ schlecht. Durch wiederholtes Winterisieren der Stearinfraktionen konnten die Sättigungsgrade gesteigert werden. Allerdings sank der prozentuale Anteil an gewonnener Stearinfraktion je Winterisierungsschritt.

Von den winterisierten Proben wurden die Fettsäurezusammensetzung, die Jodzahl und die Oxidationsstabilität bestimmt, um Aussagen über den Erfolg der Anreicherung der gesättigten FAME und die Auswirkung auf die Oxidationsanfälligkeit treffen zu können. Als weitere Analysenparameter wurden, wie bei den Destillationsversuchen, die kinematische Viskosität, der Pour Point und die Säurezahl der einzelnen Proben bestimmt.

### 5.5.1 Versuche zur fraktionierten Kristallisation von Tierfett-Methylestern

Bei den zuvor beschriebenen Versuchen zur Winterisierung wurden wegen des Fehles einer geeigneten Kristallisationsapparatur nur relativ schlechte Ergebnisse erzielt. Allerdings konnte aufgrund der Zusammenarbeit bei „SARIA Bioindustries GmbH“ im Techikummaßstab eine Stearinfraktion mit über 80 % Sättigung für weitere Versuche hergestellt werden. Dieses Stearin wurde aus dem gleichen Tierfettmethylester, der auch für die anderen Versuche dieser Arbeit verwendet wurde, durch einstufige Trockenfraktionierung gewonnen. In eigenen Versuchen konnte der Sättigungsgrad dieser Stearinfraktion durch einen weiteren Kristallisationsschritt nochmals gesteigert werden. In Abbildung 5.29 sind die Fettsäurezusammensetzungen und die dazugehörigen Oxidationsstabilitäten der Proben aus den im Labormaßstab durchgeführten Winterisierungen (Wint. 1, Wint. 2, Wint 3) der von SARIA bezogenen Stearinfraktion (Stearin 1) sowie der daraus gewonnenen höhergesättigten Fraktion (Stearin 2) und des Ausgangs-TFME dargestellt.

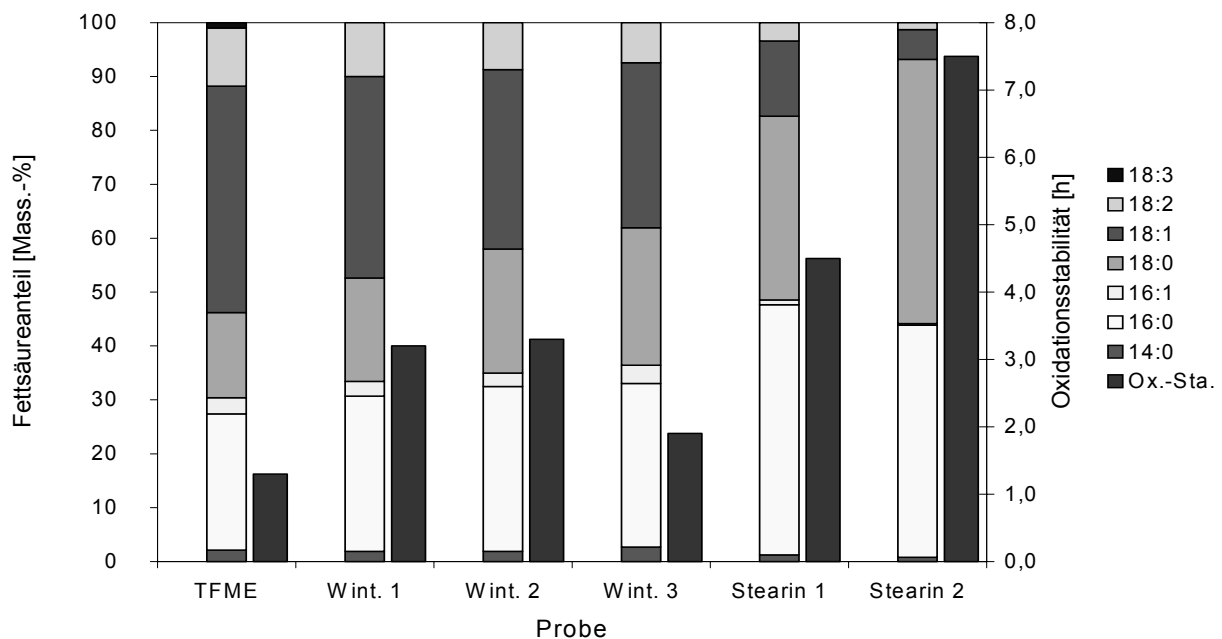


Abbildung 5.29: Fettsäurezusammensetzungen und Oxidationsstabilitäten der winterisierten TFME-Proben [128]

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, stieg der Anteil an gesättigten FAME bei den Laborversuchen mit jedem Schritt kontinuierlich an. Bei der dritten Winterisierung war der gesättigte Anteil von 43,2 Mass.-% im Ausgangs-TFME auf 58,5 Mass.-% gesteigert worden, wobei Methylstearat (18:0) stärker zunahm als Methylpalmitat (16:0). Bei der Myristinfraktion (14:0) konnte keine Steigerung verzeichnet werden.

Die Oxidationsstabilität stieg ausgehend von 1,3 h bei der ersten Stufe der Winterisierung auf einen Wert von 3,2 h an. Während nach der zweiten Stufe mit 3,3 h noch ein geringfügig höherer Wert gemessen wurde, sank die Stabilität nach der dritten Winterisierung auf 1,9 h ab. Der Grund für die trotz gestiegenem Sättigungsgrad abnehmende Oxidationsstabilität ist vermutlich in der Praxis der Versuchsdurchführung zu suchen. Das Fehlen einer Schutzgasatmosphäre während des Abfiltrierens der Kristalle begünstigte Oxidationsprozesse durch Kontakt mit Luftsauerstoff, die durch die großen Oberflächen der Kristallstrukturen noch verstärkt wurden. Das mehrmalige Auftauen, Abkühlen und Filtrieren führten somit zu einer Verschlechterung der Oxidationsstabilität der Probe Wint. 3.

Die industriell hergestellte Fraktion Stearin 1 wies mit 81,5 Mass.-% einen wesentlich höheren Anteil an gesättigten FAME auf als die durch mehrmaliges fraktioniertes Kristallisieren gewonnene Probe. Ihre Oxidationsstabilität liegt mit 4,5 h zwar höher als die der Proben Wint. 1 und Wint. 2, allerdings noch unter dem Grenzwert der DIN EN 14214 für Biodiesel. Durch nochmaliges Winterisieren konnte der Sättigungsgrad auf 92,8 % (Stearin 2) angehoben werden, wobei der Anteil an mehrfach ungesättigten FAME auf 1,3 Mass.-% zurückging. Die Oxidationsstabilität stieg dabei auf einen Wert von 7,5 h an und liegt damit im Rahmen der Biodieselnorm.

Abbildung 5.30 zeigt die Jodzahlen und die Pour Points der winterisierten Proben TFME.

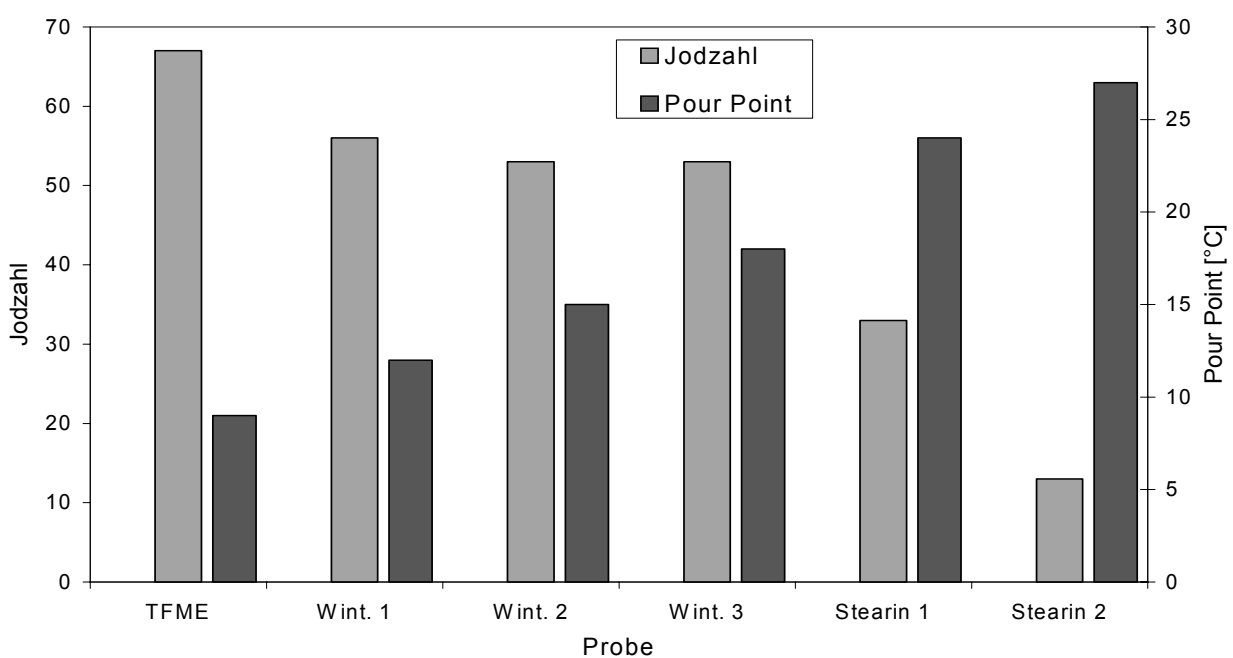


Abbildung 5.30: Jodzahlen und Pour Points der winterisierten TFME-Proben



Die Jodzahl nahm erst wie erwartet mit den steigenden Anteilen an gesättigten FAME bei wiederholter Winterisierung ab. Nur bei Probe Wint. 3 wurde trotz höherem Sättigungsgrad die gleiche Jodzahl wie bei Probe Wint. 2 gemessen. Die höhergesättigten Fraktionen Stearin 1 und Stearin 2 weisen wesentlich niedrigere Werte auf.

Beim Pour Point war wie bei den Destillationsversuchen eine Zunahme mit steigendem Anteil an gesättigten Verbindungen zu beobachten. Stearin 1 und Stearin 2 lagen mit 24 °C bzw. 27 °C in einem Bereich, bei dem die Weiterverarbeitung aufgrund der hohen Schmelztemperaturen beheizte Tanks erfordert.

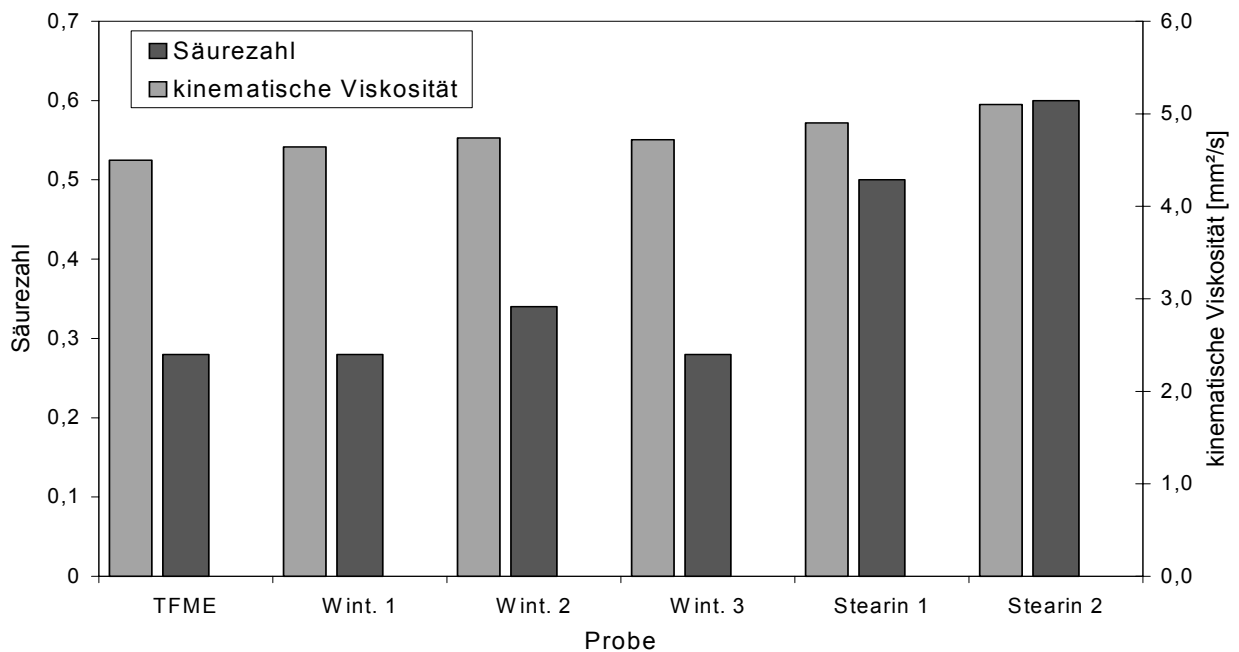


Abbildung 5.31: Säurezahlen und kin. Viskositäten der winterisierten TFME-Proben

Bei der Viskosität ist eine leichte Zunahme mit steigendem Sättigungsgrad ausgehend von 4,5 mm²/s auf 5,1 mm²/s zu erkennen. Auf die Eignung zur Weiterverarbeitung oder zum direkten Einsatz als Schmierstoff haben diese geringen Unterschiede keinen Einfluss.

Bei der Säurezahl ist bei der dreifachen Winterisierung weder eine deutliche Zunoch eine Abnahme zu verzeichnen. Lediglich der Wert der Probe Wint. 2 war geringfügig erhöht. Die Säurezahlen der Fraktionen Stearin 1 und 2 liegen etwa um den Faktor zwei über den Werten der übrigen Proben. Allerdings wurden sie nicht aus TFME der gleichen Charge hergestellt. Die Analysenwerte sind somit bei diesem Prüfparameter nicht direkt miteinander vergleichbar.

### 5.5.2 Versuche zur fraktionierten Kristallisation von Altfett-Methylestern

Nachdem bei den Laborversuchen zur Winterisierung von TFME nur geringe Steigerungen der Sättigungsgrade erzielt worden waren, wurde bei AME versucht, durch Auswaschen der Kristallfiltrate mit Lösungsmittel reinere Stearinfraktionen zu erhalten (vgl. 3.5.2, Technische Verfahren der Kristallisation). Dazu wurde der Kristallbrei im Filter mit Methanol gleicher Temperatur versetzt, das die Reste an flüssiger Fraktion aus den Kristallstrukturen lösen sollte. Die auf diese Weise gewonnenen Kristallfraktionen wurden anschließend zur Entfernung von Lösungsmittelresten vakuumdestilliert (bei 95 °C, 40 hPa). Die Ausbeuten an gesättigten FAME konnte so gegenüber den TFME-Versuchen signifikant gesteigert werden. Abbildung 5.32 zeigt die Fettsäurezusammensetzungen und die Oxidationsstabilitäten der Proben aus dem im Labormaßstab durchgeführten Dreifach-Winterisierungsversuch von AME.

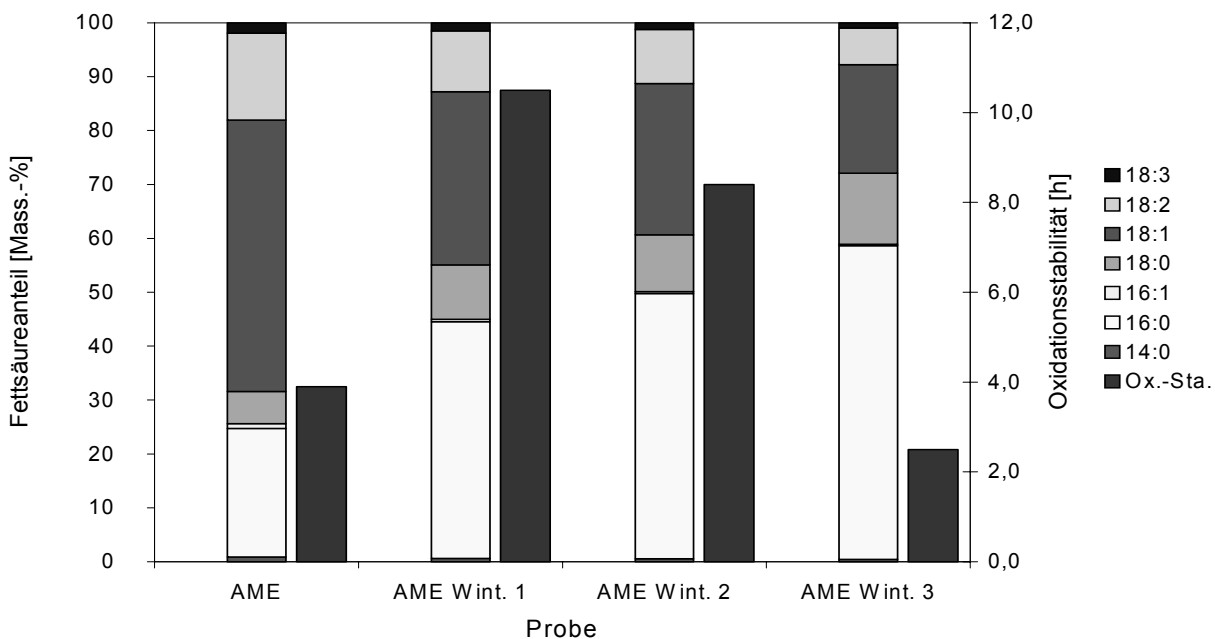


Abbildung 5.32: Fettsäurezusammensetzungen und Oxidationsstabilitäten der winterisierten AME-Proben [128]

Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass der Anteil an gesättigten FAME ausgehend von 30,7 Mass.-% mit jedem Winterisierungsschritt ansteigt. Dabei wurde beim ersten Schritt mit 54,6 Mass.-% Sättigung der prozentual größte Anstieg verzeichnet. Durch die beiden weiteren Winterisierungen konnte der Gehalt an gesättigten Estern auf 71,8 Mass.-% angehoben werden. Er liegt somit um 13,3 Prozentpunkte höher als beim dreifach fraktionierten TFME. Im Gegensatz zum winterisierten TFME

wurden die größten Steigerungen nicht bei Methylstearat (18:0), sondern bei Methylpalmitat (16:0) verzeichnet. Der Gehalt an Methylmyristat (14:0) nahm im Verlauf der Winterisierungen sogar ab.

Die Oxidationsstabilität stieg ausgehend von 3,9 h bei der ersten Fraktionierung (AME Wint. 1) auf einen Wert von 10,5 h an, der für die Weiterverarbeitung zu KSS durchweg ausreichend ist, wenn man die Biodieselnorm als Beurteilungsgrundlage verwendet. Während nach der zweiten Stufe noch ein Wert von 8,4 h gemessen wurde, sank die Stabilität der dritten Probe mit 2,5 h sogar unter das Niveau des Ausgangsproduktes. Der Grund für die trotz steigender Sättigung abnehmende Oxidationsstabilität ist auch hier wie bei den Winterisierungsversuchen mit TFME im Fehlen einer Schutzgasatmosphäre bei der Filtration der Kristalle zu suchen.

In Abbildung 5.30 sind die Jodzahlen und die Pour Points der winterisierten AME-Proben dargestellt.

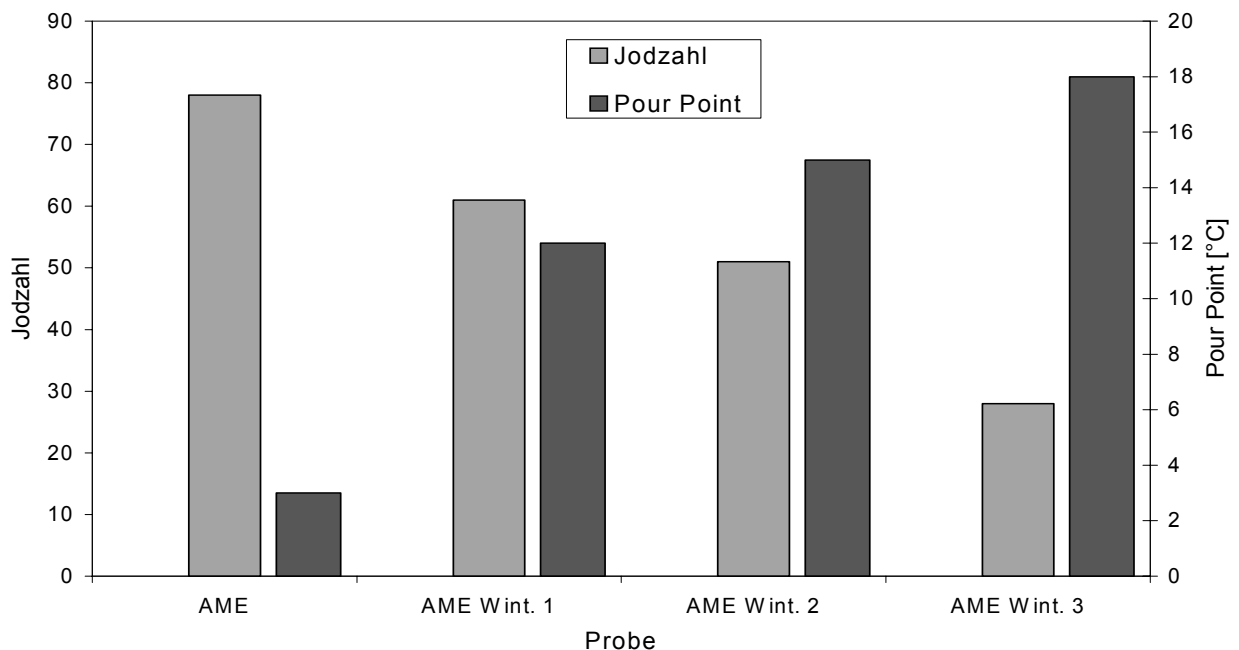


Abbildung 5.33: Jodzahlen und Pour Points der winterisierten AME-Proben

Die Jodzahl nimmt auch bei diesen Versuchen erwartungsgemäß mit steigenden Anteilen an gesättigten Fettsäureestern ab und erreicht nach der dritten Winterisierung einen Wert von 28.

Beim Pour Point war wie bei den TFME-Versuchen eine Zunahme mit steigendem Sättigungsgrad zu beobachten. Mit der ersten Winterisierung wurde der Pour Point von 3 °C auf 12 °C angehoben. Diese Probe liegt somit schon über der für KSS tolerierbaren Grenze von 10 °C und sollte somit nicht mehr direkt als Methylester als

Schmierstoff-Grundöl zum Einsatz kommen. Die Probe der dritten Stufe liegt mit 18 °C zwar noch unter dem Pour Point der Fraktion Stearin 1 (aus den TFME-Versuchen), müsste allerdings auch schon in beheizten Tanks transportiert und gelagert werden.

Auch die Säurezahlen und kinematischen Viskositäten der winterisierten AME-Proben wurden untersucht (s. Abbildung 5.34).

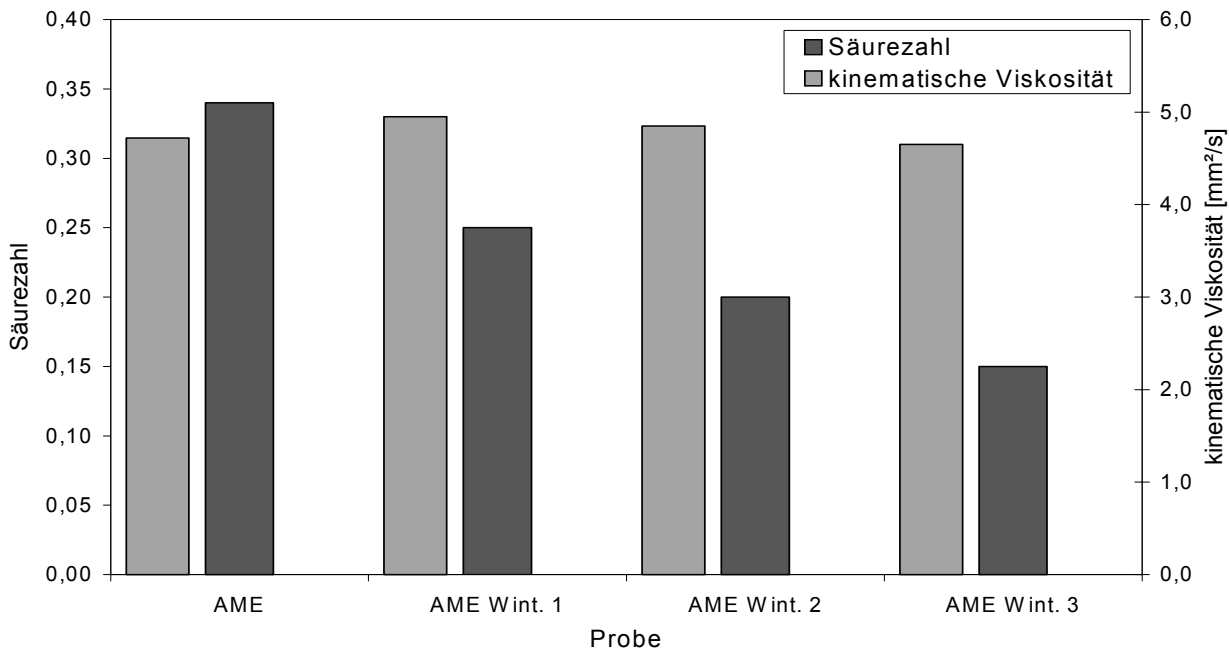


Abbildung 5.34: Säurezahlen und kin. Viskositäten der winterisierten AME-Proben

Bei der Viskosität ist im ersten Schritt eine leichte Zunahme von 4,7 mm<sup>2</sup>/s auf 5,0 mm<sup>2</sup>/s zu erkennen. Im weiteren Verlauf der Winterisierungen nimmt die Viskosität wieder auf den Anfangswert ab. Diese geringfügigen Unterschiede, die in erster Linie in der Änderung der prozentualen Verhältnisse der C 16 zu C 18 FAME begründet sind, haben - wie auch beim TFME - keinerlei Einfluss auf die Eignung zur Weiterverarbeitung oder zum direkten Einsatz als Schmierstoff.

Bei der Säurezahl konnte eine stetige Abnahme mit jedem Winterisierungsschritt beobachtet werden. Da die freien Fettsäuren im Vergleich zu ihren Methylestern einen wesentlich höheren Schmelzpunkt aufweisen (vgl. Tabelle 3.5), wurde ursprünglich erwartet, dass sie sich bevorzugt in der Kristallphase anreichern und somit zu einem Ansteigen der Säurezahl mit jedem Winterisierungsschritt führen. Der Grund für die gegenteilige Beobachtung liegt vermutlich in einer besseren Löslichkeit der Fettsäuren in dem für das Auswaschen der Filter verwendeten Methanol.

## 5.6 Veränderung der Fettsäuremuster durch Hydrierung

Die katalytische Hydrierung wurde als rein chemisches Verfahren zur Steigerung der Oxidationsstabilität durch Erhöhung des Anteils an gesättigten FAME untersucht. Zur Festlegung der relevanten Reaktionsparameter Wasserstoffdruck und -durchfluss, Temperatur, Katalysatormenge und -art sowie Hydrierdauer wurden Vorversuche mit Rapsöl-ME als Substrat durchgeführt. Als Grundlage hierfür dienten die in Kapitel 3.6 beschriebenen Parameter. Dabei stellte sich heraus, dass bei 180 °C Anfangstemperatur und 4 bar bei einer Hydrierdauer von 3 bis 4 h unter Verwendung eines Nickel-Katalysators und bei einem Wasserstoffdurchfluss von 50 l/h sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Allerdings wurde beobachtet, dass wesentlich mehr Katalysator benötigt wurde, als nach Auswertung der Literaturrecherche erwartet worden war. So kann man nach *Rajah* bei der Härtung von gereinigtem Fett mit einem Katalysatorverbrauch (Nickel) von 0,03 – 0,05 Mass.-% bezogen auf die eingesetzte Fettmenge rechnen [94]. Bei den Versuchen zur Hydrierung von FAME musste allerdings mit 1 Mass.-%, bei der Hydrierung von Fettsäure-2-Ethyl-1-Hexyl-Estern mit 2 Mass.-% Nickel-Katalysator gearbeitet werden. Als Ursache für diesen Mehrverbrauch kann, neben dem Vorhandensein von katalysatortoxisch wirkenden Verunreinigungen (wie z.B. Phosphor- oder Schwefelverbindungen), vor allem die für Hydrierprozesse ungünstige Geometrie des Autoklaven, verbunden mit der hohen Dichte der Katalysatorpartikel, in Frage kommen. Die relativ schlanke Form des Reaktors (vgl. Tabelle 4.4) und die im Vergleich zum Ester ( $\rho_{\text{Ester}}$ : 900 kg/m<sup>3</sup>) höhere Dichte des Nickel-Katalysators ( $\rho_{\text{Kat}}$ : 1300 kg/m<sup>3</sup>) begünstigen eine Anreicherung der Partikel in der unteren Hälfte des Autoklaven. Eine homogene Verteilung der Katalysatorpartikel konnte selbst bei maximaler Rührgeschwindigkeit nicht erreicht werden.

Bei Verwendung eines Palladium-Katalysators wurden in den Vorversuchen viel schlechtere Ergebnisse erzielt als mit Nickel (geringere Steigerung der gesättigten FAME/Hydrierdauer). Da dieser Edelmetallkatalysator zudem in der Anschaffung noch wesentlich teurer ist, wurde in den folgenden Härtungsversuchen ausschließlich mit einem Nickel-Katalysator gearbeitet.

Während der laufenden Versuche wurde alle 30 min eine Probe gezogen, um den Erfolg der Hydrierung beurteilen zu können. Als Analysenparameter wurden wie bei den Destillations- und Winterisierungsversuchen die Fettsäurezusammensetzungen,

Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen, Pour Points, kin. Viskositäten und Säurezahlen bestimmt.

### 5.6.1 Versuche zur Hydrierung von Tierfett-Methylestern

Abbildung 5.35 zeigt die Fettsäurezusammensetzungen und parallel dazu die Oxidationsstabilitäten der Proben, die im Verlauf einer Hydrierung von TFME im Abstand von 30 min genommen wurden.

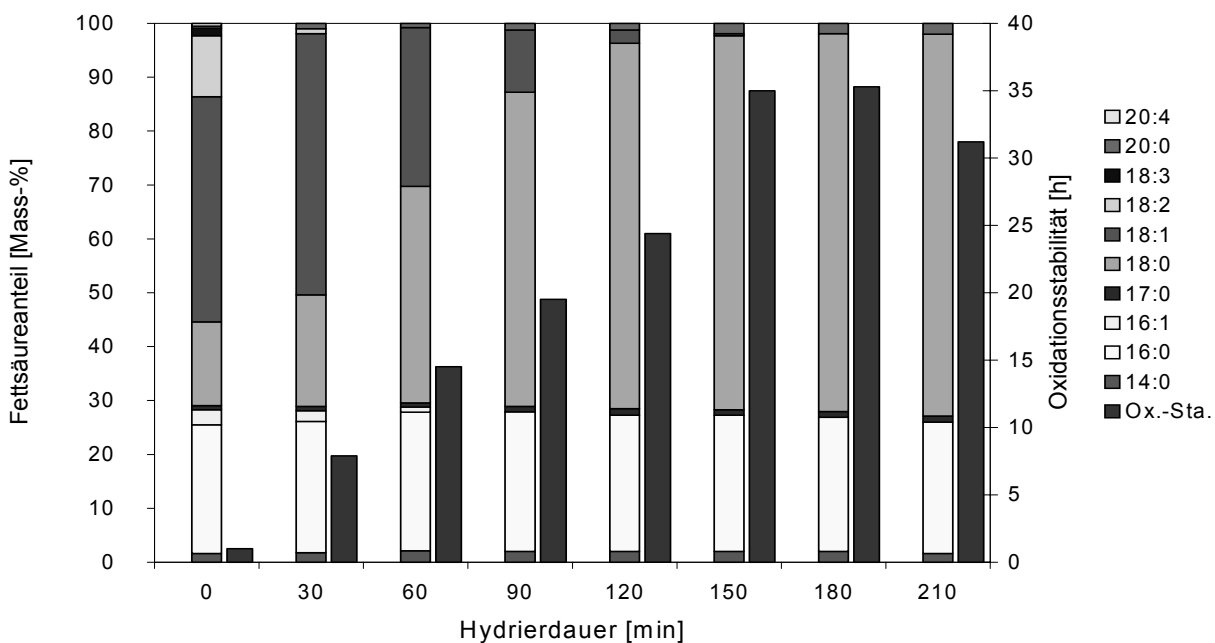


Abbildung 5.35: Fettsäurezusammensetzungen und Oxidationsstabilitäten der hydrierten TFME-Proben [128]

Der für die Hydrierversuche verwendete TFME (0 min) weist mit 41,4 % einen leicht niedrigeren Sättigungsgrad auf als der bei den Destillierversuchen verwendete Ester. Auch die Oxidationsstabilität liegt mit 1,0 h geringfügig niedriger.

Im Verlauf der Hydrierung zeigte sich eine hohe Selektivität  $S_{32}$  und  $S_{21}$  des Katalysators. Methylolinolat und -linoleat waren bereits nach 30 min fast vollständig zu Methyloleat hydriert. Der Ölsäuremethylester-Anteil nahm daher zunächst zu und nach 60 min Hydrierdauer wieder ab. Nach 180 min wurden nur noch gesättigte FAME nachgewiesen, wobei die ursprünglich vorhandenen gesättigten und ungesättigten Ester mit 18 Kohlenstoffatomen Kettenlänge nun alle als Stearinsäure-ME vorlagen.

Die Oxidationsstabilität stieg wie erwartet entsprechend der Erhöhung der gesättigten und der Elimination der mehrfach ungesättigten FAME stark an. Bereits

nach 30 min wurde, bedingt durch die fast vollständige Hydrierung der mehrfach ungesättigten FAME, eine Oxidationsstabilität von 7,9 h gemessen. Bei den folgenden Proben ist bis 150 min ein fast linearer Anstieg zu beobachten. Bei der nach 180 min gezogenen Probe hatte die Stabilität nur noch geringfügig zugenommen und mit 35,3 h ihren Höchstwert erreicht. Der bei der letzten Probe gemessene leicht niedrigere Wert kann mit der langen thermischen Belastung des TFME während der Hydrierung zusammenhängen. Dieser leichte Rückgang wurde auch in weiteren Versuchen beobachtet.

Wenn man die Grenzwerte der Biodieselnorm DIN EN 14214 (vgl. Anhang, Tabelle 9.20) als Beurteilungsgrundlage für die weitere Verwendung der Ester als KSS-Grundöle zugrunde legt, ist eine Hydrierung von 30 min Dauer bei o.g. Parametern bereits ausreichend, um eine ausreichend hohe Oxidationsstabilität zu erzielen.

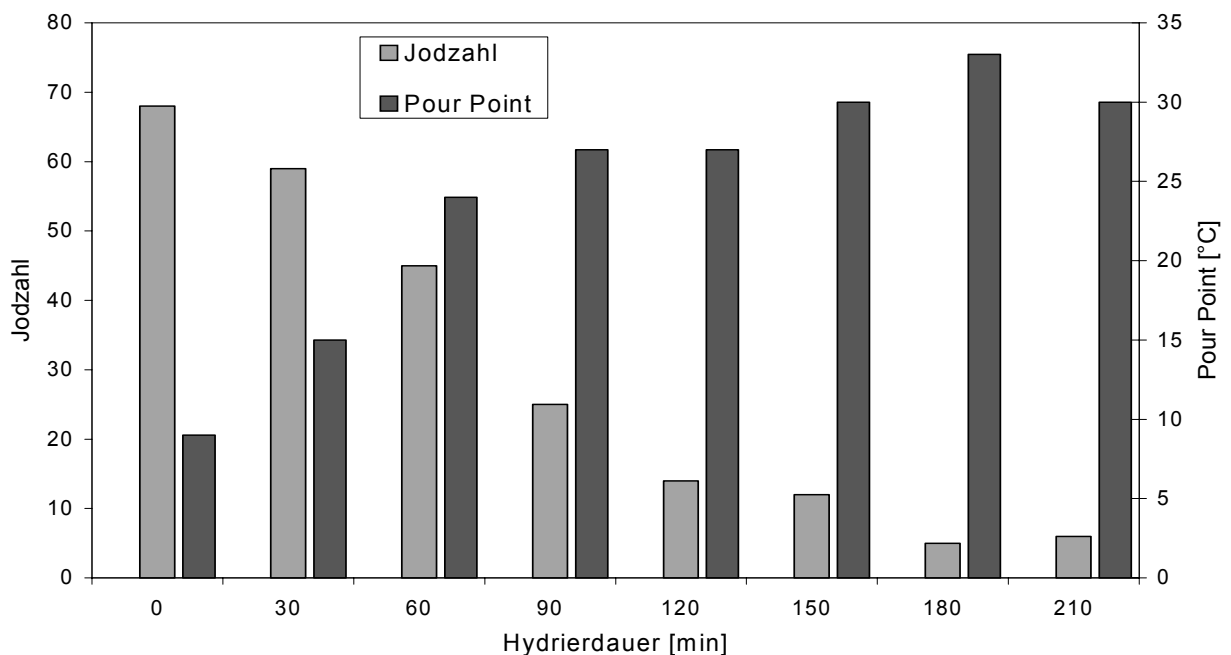


Abbildung 5.36: Jodzahlen und Pour Points der hydrierten TFME-Proben

Die Jodzahl nimmt wie erwartet mit steigender Hydrierdauer und dem damit verbundenem erhöhten Grad an gesättigten Anteilen kontinuierlich bis auf einen Wert von 5 ab. Bei der nach 210 min gezogenen Probe wurde wieder ein leicht höherer Wert von 6 gemessen.

Der Pour Point nimmt mit der Dauer der Härtung zu und erreicht bereits nach 60 min mit 24 °C einen Bereich, bei dem die Probe bei Raumtemperatur fest ist. Die Ursache für den leichten Abfall des Pour Points bei der 210 min Probe um eine 3 K Messstufe kann in der Praxis der Analysendurchführung gesucht werden. Da die

Probe laut DIN ISO 3016 nur in Schritten von 3 K auf Fließfähigkeit geprüft wird, kann bereits eine kleine Temperaturdifferenz im Stockpunkt einen um 3 K höheren oder niedrigeren Pour Point zur Folge haben. In weiteren Versuchen wurde bei den letzten beiden Proben stets ein gleich hoher Pour Point gemessen.

Bei der hinsichtlich der Oxidationsstabilität ausreichenden Hydrierdauer von 30 min wurde mit 15 °C ein Pour Point gemessen, der für den direkten Einsatz des Methylesters als KSS bereits zu hoch ist. Um eine Verbesserung dieses Prüfparameters zu erreichen, empfiehlt sich eine weitere Umesterung mit längererkettigen Alkoholen. Die entsprechenden Jodzahlen und Pour Points der Proben aus dem Hydrierversuch von TFME sind in Abbildung 5.36 dargestellt.

Abbildung 5.37 zeigt die Säurezahlen und die kinematischen Viskositäten der Proben des Hydrierversuchs mit TFME.

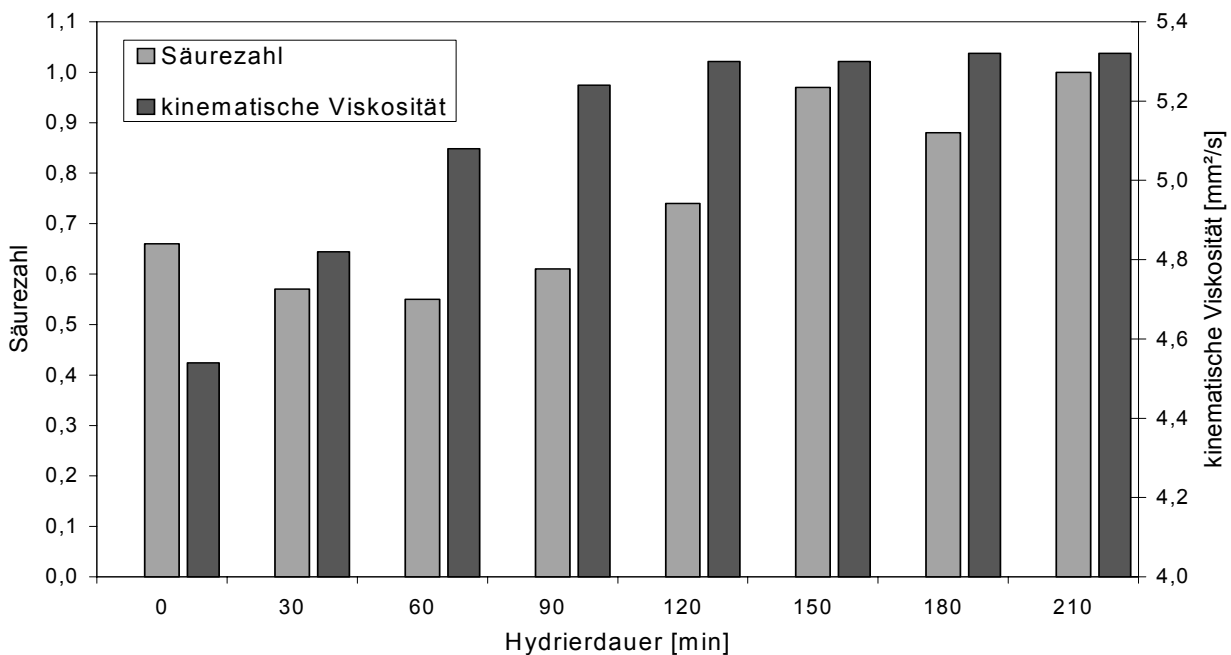


Abbildung 5.37: Säurezahlen und kinematische Viskositäten der hydrierten TFME-Proben

Die kinematische Viskosität der Proben nimmt mit steigendem Anteil an gesättigten FAME im Laufe der Hydrierung von 4,54 mm<sup>2</sup>/s auf 5,32 mm<sup>2</sup>/s zu. Dies liegt an der wesentlich höheren Viskosität des während der Hydrierung verstärkt gebildeten Methylstearats im Vergleich zu Methyloleat (vgl. Tabelle 3.12).

Bei der Säurezahl ist der Trend einer leichten Zunahme bei längerer Hydrierdauer festzustellen. Dies kann daran liegen, dass der Nickel-Katalysator thermische Spaltungen der Estergruppe begünstigt. Da die Säurezahl erst nach einer relativ



langen Hydrierdauer und dann nur leicht ansteigt, ist für die Verwendung als Schmierstoff-Grundöl kein Nachteil zu erwarten.

### 5.6.2 Versuche zur Hydrierung von Alt Speisefett-Methylestern

Mit Alt Speisefett-Methylestern wurden Hydrierversuche unter den gleichen Bedingungen wie bei TFME durchgeführt. Die Fettsäurezusammensetzungen und entsprechenden Oxidationsstabilitäten der im Verlauf der Hydrierung gezogenen Proben AME sind in Abbildung 5.38 dargestellt.

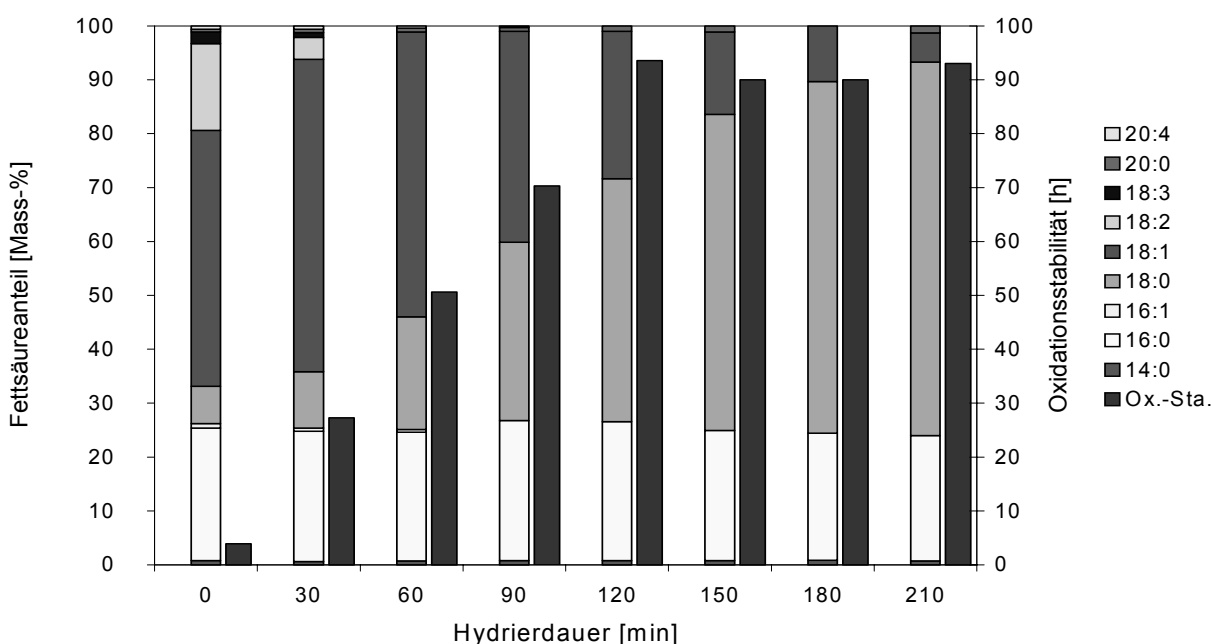


Abbildung 5.38: Fettsäurezusammensetzungen und Oxidationsstabilitäten der hydrierten AME-Proben [128]

Der für die Hydrierversuche verwendete AME wies mit 32,8 % einen leicht höheren Sättigungsgrad auf als der in den Destillations- oder Winterisierungsversuchen eingesetzte AME. Die Oxidationsstabilität lag mit 3,1 h allerdings etwas niedriger.

Bei der Hydrierung wurden ähnliche Beobachtungen gemacht wie beim Tierfett. Die schnelle Umwandlung von Methylinolat (18:2) und -linoleat (18:3) zu Methyloleat (18:1) weist auch hier auf eine hohe Selektivität  $S_{32}$  und  $S_{21}$  des Nickel-Katalysators hin. Die mehrfach ungesättigten FAME C 18:3 und C 18:2 waren nach 60 min nicht mehr nachweisbar, C 20:4 war nach 120 min komplett hydriert. Eine vollständige Härtung wurde allerdings beim AME im Gegensatz zum TFME auch nach 210 min nicht erreicht.

Die Oxidationsstabilität nahm einen ähnlichen Verlauf wie bei den Tierfett-Methylestern. Allerdings wurden bei den AME-Versuchen um ca. den Faktor drei höhere Werte gemessen. Der Höchstwert der Stabilität mit 93,6 h wurde bereits nach 120 min erreicht. Im weiteren Verlauf sank die Stabilität wieder leicht ab. Hierfür könnte wiederum die thermische Belastung während des Hydrierprozesses verantwortlich sein. Die nach 30 min Härtungsdauer erreichte Oxidationsstabilität von 27,3 h ist, wenn man die entsprechenden Normen für FAME oder Rapsöl als Biokraftstoff (vgl. Anhang, Tabelle 9.20) zugrunde legt, um ein Vielfaches höher als die von frischem Pflanzenöl oder Biodiesel und damit für eine weitere Verwendung als Schmierstoff-Grundöl ausreichend.

Die Beobachtung, dass bei einer Erhöhung der gesättigten FAME bei AME durch Hydrierung im Gegensatz zur Destillation die Oxidationsstabilität stark anstieg, bekräftigt die Vermutung, dass durch Destillation antioxidativ wirkende Substanzen entfernt werden.

In Abbildung 5.39 sind die Jodzahlen und die Pour Points der hydrierten AME-Proben abgebildet.

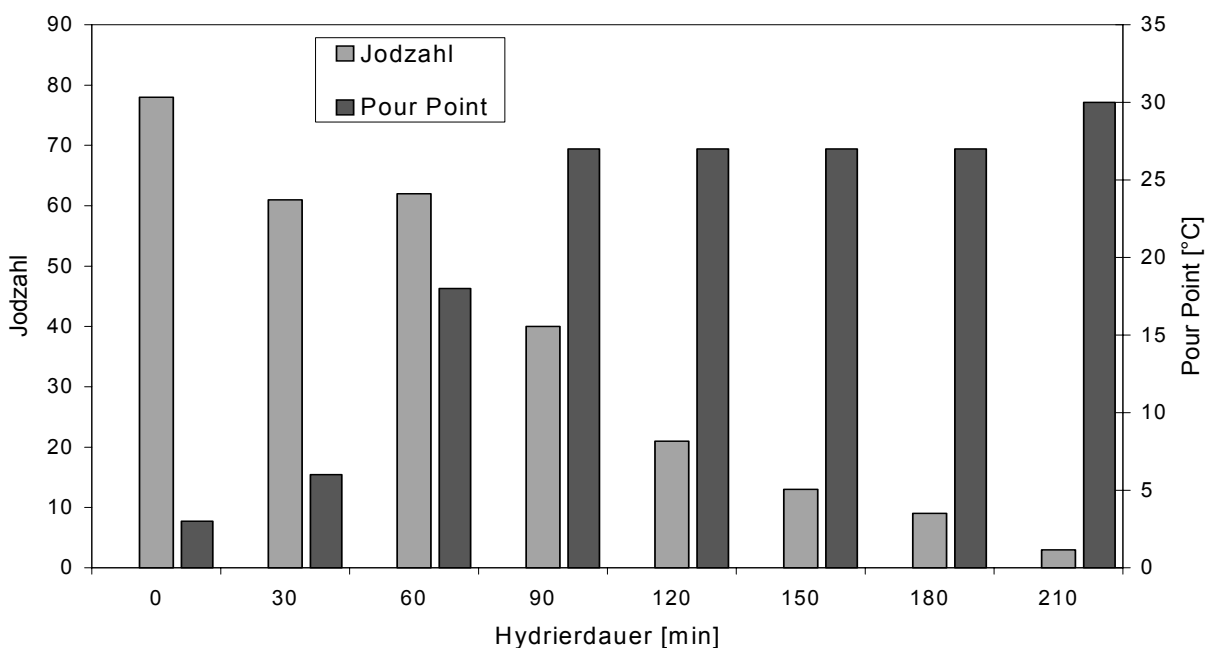


Abbildung 5.39: Jodzahlen und Pour Points der hydrierten AME-Proben

Auch bei der Hydrierung von AME fiel die Jodzahl kontinuierlich mit dem Sättigungsgrad ab und erreichte nach 210 min einen minimalen Wert von 3. Der Pour Point stieg mit der Dauer der Hydrierung ausgehend von 3 °C an, bis er bei der 90 min Probe 27 °C erreicht hatte. Im weiteren Verlauf stagnierte der Pour Point, bis

nach 210 min nochmals ein leichter Anstieg auf 30 °C verzeichnet wurde. Bemerkenswert ist die geringe Erhöhung des Pour Points um 3 K während der ersten 30 min der Hydrierung. Der Grund für diesen im Vergleich zum TFME halb so großen Anstieg kann die stärkere Zunahme von Methyloleat (18:1) bei der Härtung von AME während dieser Zeitspanne sein. Der 30 min lang hydrierte AME wäre somit auch direkt als Kühlschmierstoff-Grundöl einsetzbar.

Abbildung 5.40 zeigt die Säurezahlen und die kinematischen Viskositäten der Proben des Hydrierversuchs mit AME.

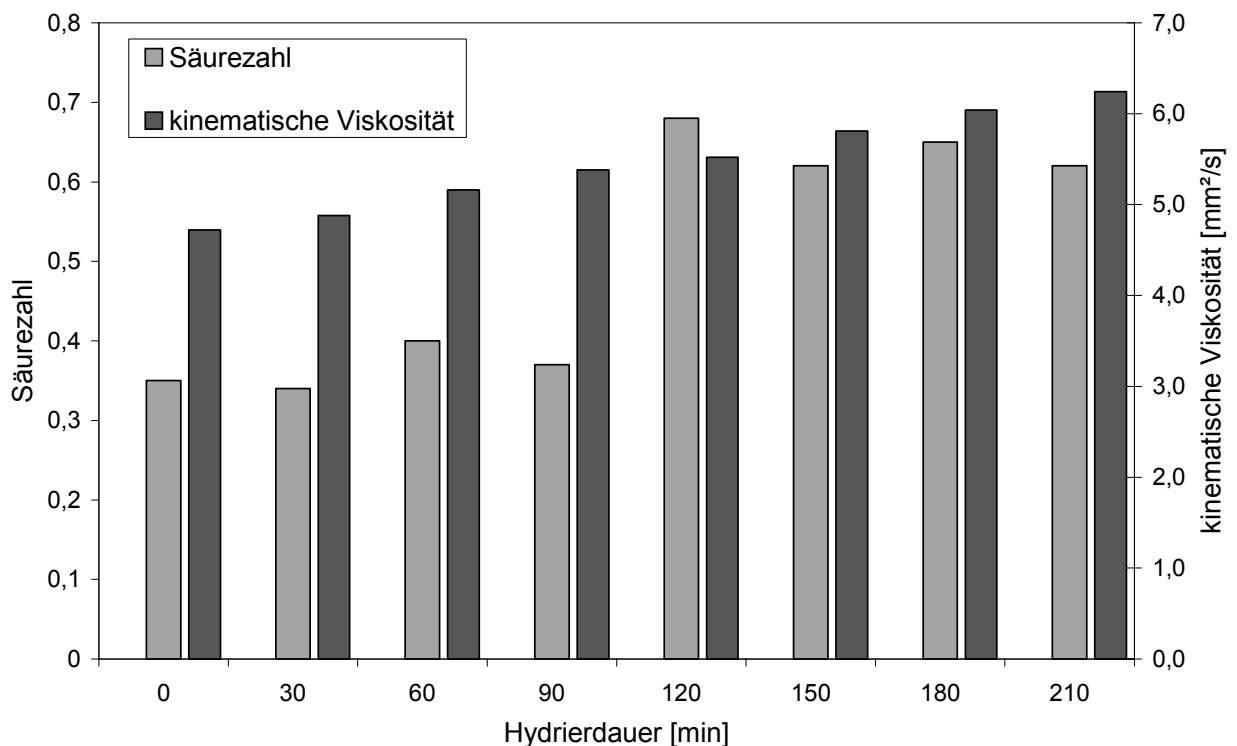


Abbildung 5.40: Säurezahlen und kinematische Viskositäten der hydrierten AME-Proben

Auch bei AME steigt die kinematische Viskosität mit der Dauer der Hydrierung und dem damit verbundenen Anstieg gesättigter FAME an. Die Viskosität stieg von 4,72 mm<sup>2</sup>/s auf 6,26 mm<sup>2</sup>/s an (210 min). Dieser Wert ist höher als bei der Härtung von Tierfett-Methylester. Ein höherer Anteil an FAME mit 18 C-Atomen beim AME, die mit fortschreitender Hydrierung mehr und mehr als Methylstearat (18:0) vorliegen, das mit 6,2 mm<sup>2</sup>/s eine relativ hohe Viskosität aufweist (vgl. Tabelle 3.12), ist hierfür verantwortlich. Für die weitere Verwendung als Schmierstoff ist eine Viskositätssteigerung in der beschriebenen Größenordnung durchaus zu begrüßen, da bei zu niedrigen Werten Nachteile (z.B. geringe Haftung am Werkstück) beim Einsatz an der Werkzeugmaschine zu befürchten sind. Laut einer Auskunft des „Instituts für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik“ der „TU Braunschweig“

wurden bei natürlich basierten Kühlschmierstoffen mit kinematischen Viskositäten von 7 – 10 mm<sup>2</sup>/s die besten Ergebnisse erzielt.

Die Säurezahl nimmt bei der Härtung von AME einen ähnlichen Verlauf wie beim Tierfett-Methylester. Bis zu einer Dauer von 90 min bleiben die Werte auf einem konstant niedrigen Niveau. Nach 120 min fand ein starker Anstieg um fast 100 % statt. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, dass eine zu lange Hydrierdauer schädlich für das Produkt ist. Bei Einhaltung der im Laborversuch ermittelten optimalen Parameter (Druck, Temperatur, Wasserstoffdurchfluss, Durchmischung) sollte möglichst nicht länger als 90 min hydriert werden.

Durch Veränderung der Reaktionsparameter oder durch Einsatz von Katalysatoren mit höherer Selektivität könnte es möglich sein, bei einer relativ kurzen Hydrierdauer von maximal 60 min fast ausschließlich die mehrfach ungesättigten FAME bis zu den entsprechend einfach ungesättigten FAME zu härten (vgl. Tabelle 3.16). Aus den Ergebnissen der durchgeführten Hydrierversuche kann man folgern, dass dies, bei relativ geringer Erhöhung des Pour Points, eine für den Einsatz als Kühlschmierstoff ausreichende Steigerung der Oxidationsstabilität zur Folge hätte.

### **5.6.3 Versuche zur Hydrierung von Tierfett-2-Ethyl-1-Hexyl-Estern**

Zum Zweck der Erhöhung der Oxidationsstabilität erscheinen Fraktionierungen nur bei den Methylestern als sinnvoll, da die für die Schmierstoffherstellung nicht erwünschte, hauptsächlich gesättigte Oleinfraktion als Biodiesel verwendet werden kann. Außerdem kann bei Destillation oder Kristallisation von Methylestern im Vergleich zu Fettsäureestern mit längererkettigen Alkoholen mit einem geringeren Energieeinsatz gearbeitet werden.

Bei der Hydrierung findet hingegen keine Aufspaltung in verschiedene Fettsäurefraktionen statt. Aus diesem Grund kann die Härtung bei den Methylestern vor oder bei den entsprechenden längererkettigen Alkylestern nach der Weiterverarbeitung durch Umesterung durchgeführt werden. In Abbildung 5.41 sind die Fettsäurezusammensetzungen und die entsprechenden Oxidationsstabilitäten der Proben aus einem Hydrierversuch von Tierfett-2-Ethyl-1-Hexyl-Ester dargestellt. Dieser Ester ist nach dem in Kapitel 5.8.1, Abbildung 5.45 beschriebenen Verfahren aus TFME durch Umesterung hergestellt worden.

Er wurde aus den FFAE mit länger-kettigen Alkoholen exemplarisch für Härtingsversuche gewählt, da er auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften am geeignetsten für den Einsatz als KSS-Grundöl erschien.

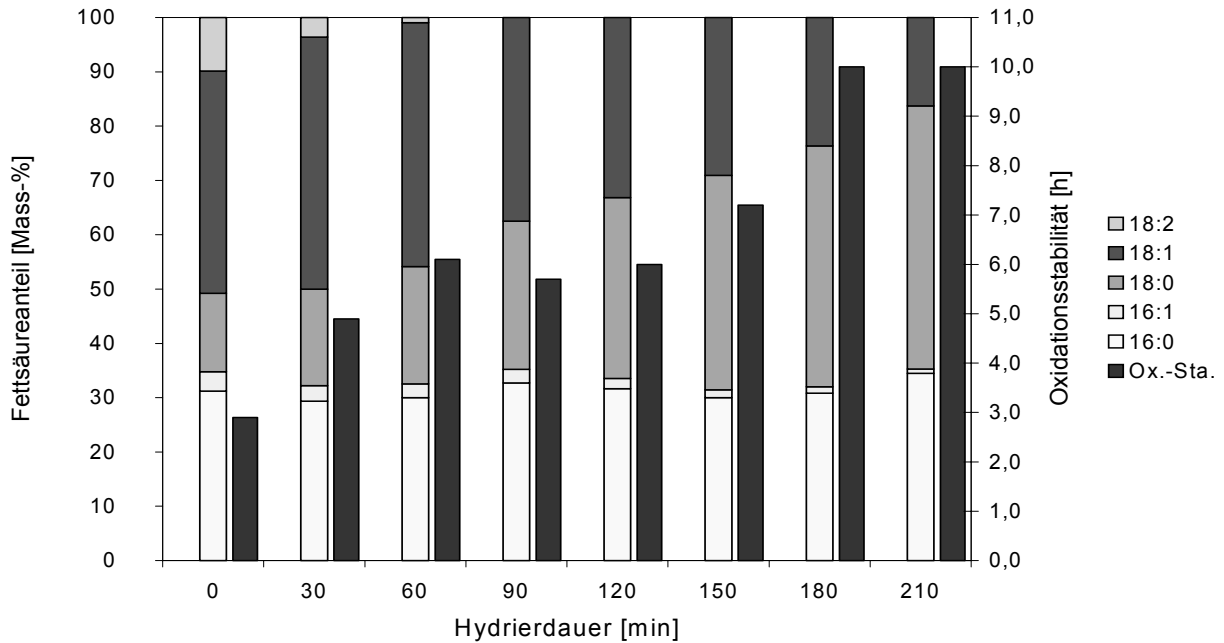


Abbildung 5.41: Fettsäurezusammensetzungen und Oxidationsstabilitäten der hydrierten TFEHE-Proben

Wie aus der Abbildung 5.41 zu erkennen ist, verlief die Hydrierung des TFEHE langsamer als bei AME oder TFME, d.h., in der gleichen Zeitspanne konnte der Sättigungsgrad bei Einhaltung derselben Parameter (Druck, Temperatur, Katalysatorart und -menge sowie Wasserstoffdurchfluss) nicht so stark erhöht werden. Nach 210 min war nur ein Gehalt von 83 Mass.-% gesättigten FFAE erzielt worden (z.V. AME: 94,6 Mass.-%; TFME: 100 Mass.-%). Der Grund für diesen schlechteren Hydriererfolg kann unter anderem in der - im Vergleich zu Methylester - wesentlich höheren Viskosität der 2-Ethyl-Hexyl-Ester (vgl. Abbildung 5.43) gesucht werden. Bei ansonsten identischen Parametern kann dadurch der Katalysator schlechter im Autoklaven verteilt werden als beim FAME. Eine geringere Löslichkeit von Wasserstoff im Fettsäure-Ethylhexylester könnte ein weiterer Grund für den langsameren Härtingsverlauf sein. Leider sind dazu in der Literatur keine Werte zu finden.

Auch bei der Hydrierung von TFEHE konnte eine hohe Selektivität  $S_{32}$  und  $S_{21}$  des Katalysators beobachtet werden. Die mehrfach ungesättigten C:18 FAME waren hier nach 90 min komplett zu Ethylhexyloleat umgesetzt.

Die Oxidationsstabilitäten konnten zwar, ausgehend von 2,9 h, bis zu einem Maximalwert von 10 h gesteigert werden, vergleichbare Steigerungsraten wie beim TFME wurden allerdings nicht erreicht. Der Grund für diese relativ niedrigen Oxidationsstabilitäten ist vermutlich in der hohen thermischen Belastung während der Umesterung der Methylester mit Ethylhexanol (vgl. Abbildung 5.45) zu suchen.

Abbildung 5.42 zeigt die Jodzahlen und die Pour Points der hydrierten TFEHE-Proben.

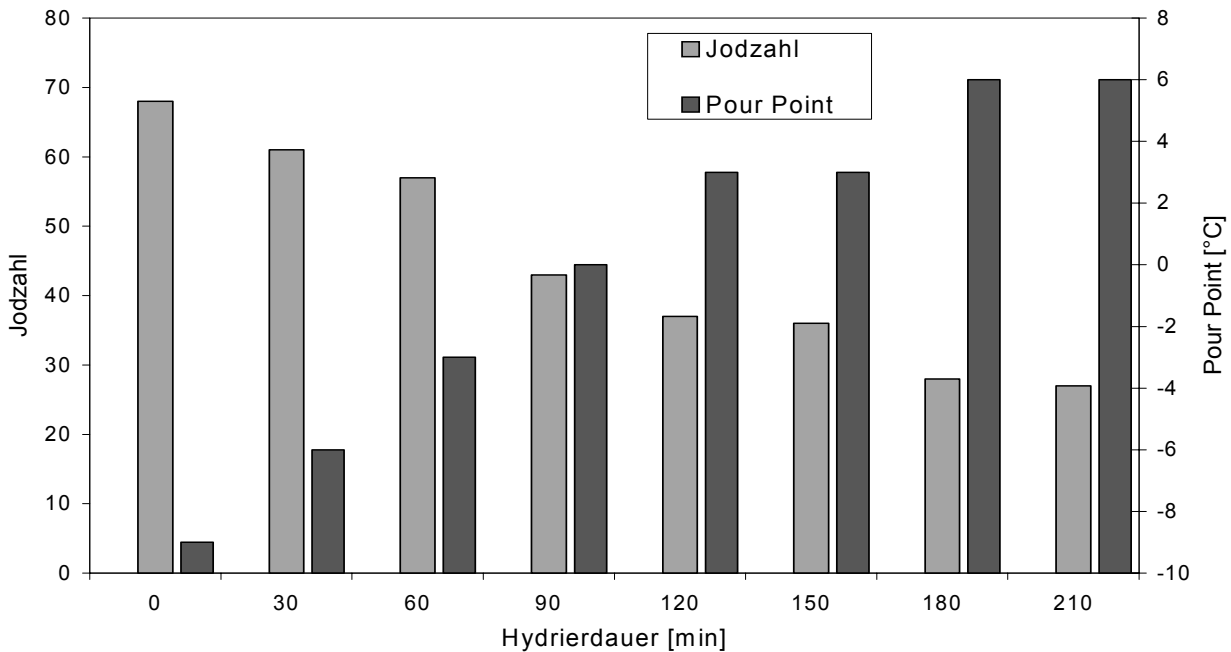


Abbildung 5.42: Jodzahlen und Pour Points der hydrierten TFEHE-Proben

Die Jodzahl sinkt kontinuierlich mit fortschreitender Sättigung, erreicht jedoch in der entsprechenden Zeitspanne nicht so niedrige Werte wie bei TFME.

Der Pour Point steigt ausgehend von  $-9\text{ °C}$  bis 120 min Härtungsdauer linear an und erreicht bei 180 min einen maximalen Wert von  $6\text{ °C}$ . Durch die Umesterung mit Ethylhexanol konnte dieser Parameter im Vergleich zum TFME um 18 K bei den nicht hydrierten Proben gesenkt werden (vgl. Abbildung 5.36, 0 min und Abbildung 5.42, 0 min). Der TFEHE ist somit von seiner Wintertauglichkeit her auch nach einer partiellen Hydrierung (210 min) mit 83 Mass.-% Anteil gesättigter Verbindungen als Kühlschmierstoff-Grundöl einsetzbar.

In Abbildung 5.43 sind die Säurezahlen und die kinematischen Viskositäten der Proben aus dem Hydrierversuch von Tierfett-Ethylhexylester dargestellt.

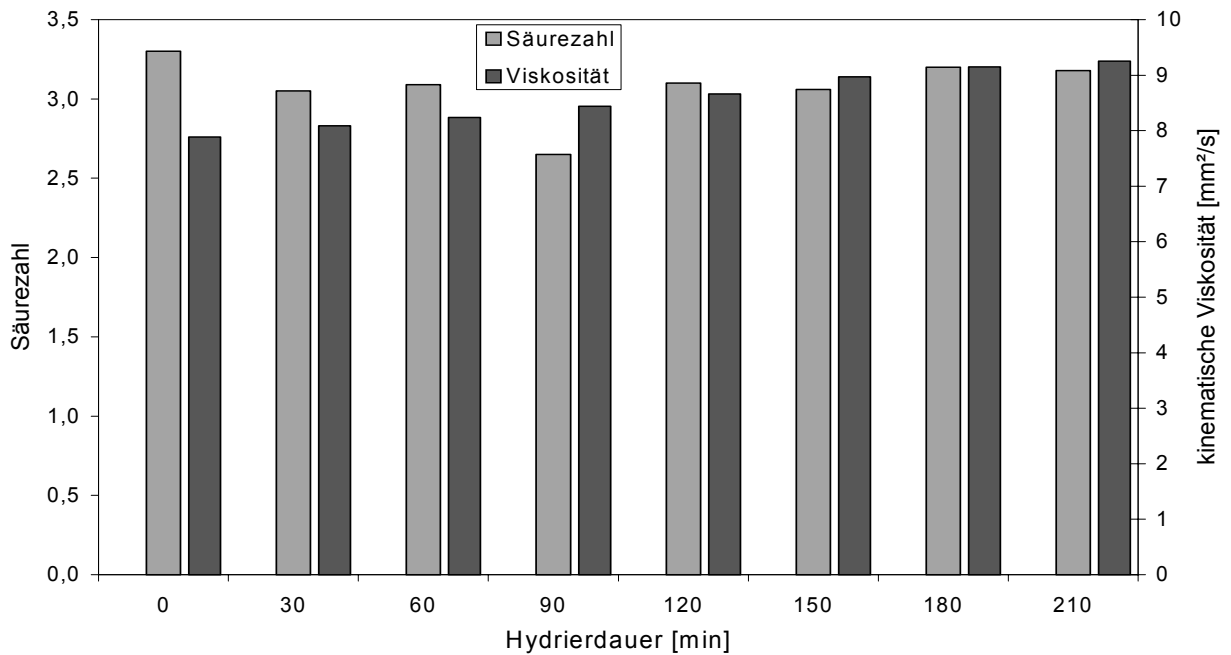


Abbildung 5.43: Säurezahlen und kinematische Viskositäten der hydrierten TFEHE-Proben

Auch beim TFEHE steigt die Viskosität ausgehend von 7,89 mm<sup>2</sup>/s mit der Dauer der Härtung und der damit verbundenen Erhöhung des Sättigungsgrades kontinuierlich an und erreicht nach 210 min einen Wert von 9,25 mm<sup>2</sup>/s. Die kinematische Viskosität liegt damit beim Ethylhexylester sowohl beim originären Produkt als auch bei den hydrierten Proben in einem für den Einsatz als Kühlschmierstoff idealen Bereich.

Bei der Säurezahl ist im Gegensatz zu den hydrierten Methylestern kein sprunghafter Anstieg ab einer bestimmten Härtungsdauer zu beobachten. Dies kann an einer stabileren Bindung der Estergruppe bei längerkettigen verzweigten Alkoholen liegen [14].

## 5.7 Vergleich der Verfahren zur Änderung der Fettsäuremuster

Bei einem Vergleich der einzelnen Verfahren zur Variation der Fettsäuremuster sind in erster Linie die Steigerungen der Anteile an gesättigten Fettsäureestern sowie die damit verbundenen Änderungen der Oxidationsstabilitäten von Interesse. Auch die Veränderungen der für den späteren Einsatz als Schmierstoff wichtigen Parameter Pour Point und Viskosität fließen in die Betrachtung ein. Die Säurezahl und auch die Viskosität dienen zur Beurteilung der Verfahren hinsichtlich der thermischen Belastung der Produkte mit den dabei ablaufenden Polymerisations- und Spaltungsreaktionen.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde ein Ranking erstellt, bei dem die einzelnen Verfahren hinsichtlich ihrer Eignung zur Änderung der Fettsäuremuster und hinsichtlich der Analyseergebnisse der Proben mit verändertem Fettsäuremuster beurteilt wurden (vgl. Tabelle 5.5). Dabei wurden für die jeweiligen Unterpunkte, getrennt nach Rohstoff TFME bzw. AME, Punktzahlen von 1 – 3 vergeben. Da manche Unterpunkte einen größeren Einfluss auf die spätere Eignung der Ester als Schmierstoffe haben, wurde eine Gewichtung vorgenommen (Faktor f). Bei der Beurteilung der Unterpunkte, Steigerung Oxidationsstabilität und Pour Point, wurden stets nur die Einzelproben gewertet, die bei ausreichender Oxidationsstabilität (wenn möglich > 6 h) einen möglichst niedrigen Pour Point aufwiesen. Die Säurezahl wurde bei den Hydrierversuchen nur von den Proben gewertet, die nach Teilhärtung eine entsprechend hohe Oxidationsstabilität aufwiesen.

Tabelle 5.5: Ranking für den Vergleich der Verfahren zur Änderung der Fettsäuremuster

	f	TFME			AME		
		Dest.	Wint.	Hydr.	Dest.	Wint.	Hydr.
Steigerung Sättigungsgrad	2	1	2	3	2	1	3
Steigerung Ox.-Sta.	3	2	1	3	1	2	3
Pour Point	2	2	1	3	1	2	3
Säurezahl	1	2	3	2	2	3	2
Kin. Viskosität	1	1	2	3	2	1	3
$\Sigma$ (ohne Faktor f)		8	9	14	8	9	14
$\Sigma$ (mit Faktor f)		15	14	26	13	16	26
<b>Rang</b>		<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>

f: Faktor für die Gewichtung des jeweiligen Parameters

Wenn man die Ränge der einzelnen Verfahren zur Verbesserung der Oxidationsstabilität durch Modifikation der Fettsäurezusammensetzung betrachtet, schneidet die Hydrierung sowohl bei Tierfett- als auch bei Altfettmethylester mit



Abstand am besten ab. Dies liegt daran, dass schon nach relativ kurzer Hydrierdauer bei partieller Härtung der mehrfach ungesättigten FAME hohe Steigerungsraten der Oxidationsstabilität bei vergleichsweise niedrigem Anstieg des Pour Points verzeichnet wurden. Bei diesen kurzen Hydrierzeiten bleibt außerdem die Säurezahl auf einem konstant niedrigen Niveau, die kinematische Viskosität steigt stärker an als bei Winterisierung oder Destillation.

Die fraktionierenden Verfahren Destillation und Winterisierung wurden bei TFME und AME unterschiedlich beurteilt. Bei der Destillation wurden die Anteile an gesättigten Estern bei Tierfett- und auch bei Altspeisefett-Methylester zwar in ähnlichen Raten gesteigert, die Oxidationsstabilität fiel jedoch beim AME im Gegensatz zur Steigerung bei TFME unter den Wert der Ausgangsprobe. Fraktionierte Destillation scheidet somit als Verfahren zur Steigerung der Stabilität von Altfett basierten Schmierstoff-Grundölen aus. Beim TFME weisen die abgetrennten methylpalmitatreichen Destillate hingegen bessere Oxidationsstabilität und, aufgrund des Anteils an kürzerkettigen FAME, niedrigeren Pour Point als die durch Winterisierung gewonnenen hochgesättigten Fraktionen auf. Bei den verbleibenden Fraktionen, die idealerweise als Kraftstoff (Biodiesel) verwertet werden, konnte hingegen kein Absinken des Pour Points beobachtet werden. Die fraktionierte Destillation scheint somit kein geeignetes Verfahren zur Verbesserung der Wintertauglichkeit von Altspeise- oder Tierfett basierendem Biodiesel zu sein.

Bei den Winterisierungsversuchen wurden sowohl mit AME als auch mit TFME gute Fraktionierungen erreicht. Die Oxidationsstabilität konnte bei beiden Estern mehr als verdoppelt werden, erreichte aber bei TFME nicht so hohe Werte wie bei den destillierten Proben. Da bei der fraktionierten Kristallisation im Gegensatz zur Destillation verstärkt Methylstearat in der gesättigteren Fraktion angereichert wird, weist die verbleibende Oleinfraktion einen niedrigeren Pour Point und somit bei Verwendung als Biodiesel eine bessere Wintertauglichkeit als das Ausgangsprodukt auf. So wurde bei der Oleinfraktion der bei „SARIA Bioindustries GmbH“ winterisierten Probe ein Pour Point von 0 °C gemessen (z.V. TFME: 9 °C). Die Oleinfraktion nach dem ersten Winterisierungsschritt von AME wies ebenfalls einen Pour Point von 0 °C (z.V. AME: 3 °C) auf.

Als Fazit des Vergleichs lässt sich sagen, dass, wenn die Qualität des gewonnenen hochgesättigten Schmierstoffgrundöls im Vordergrund steht, die Hydrierung den fraktionierenden Verfahren überlegen ist. Wenn allerdings eine Fraktionierung des Methylesters erwünscht ist, um einen Biodiesel mit geringem Gehalt an gesättigten

FAME und damit verbundener verbesserter Wintertauglichkeit zu erhalten, so ist das Verfahren der fraktionierten Kristallisation der Destillation vorzuziehen. Die dabei verbleibende Stearinfraktion eignet sich sowohl bei AME als auch bei TFME gut zur Weiterverarbeitung zu Schmierstoff, weist allerdings eine geringfügig niedrigere Qualität als die hydrierten Proben auf.

### **5.8 Versuche zur Umesterung der Methylester mit Alkoholen bis C 8**

Methylester sind auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften nur bedingt als Kühlschmierstoff-Grundöl einsetzbar. Sie weisen eine zu niedrige Viskosität und, in Abhängigkeit des Sättigungsgrades, zu hohe Pour Points auf. Auch bei den Flammpunkten sind, speziell für den Einsatz als KSS, höhere Werte wünschenswert. Durch Umesterung mit anderen Alkoholen können diese Eigenschaften jedoch gezielt verändert werden. Auf diese Weise kann ein für den jeweiligen Einsatz optimiertes Produkt hergestellt werden. In dieser Arbeit wurden deshalb Fettsäure-Alkylester durch Umesterung mit den Alkoholen Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol und 2-Ethyl-1-Hexanol aus AME, TFME und einer Stearin- sowie einer Oleinfraktion eines TFME hergestellt. Diese Alkohole wurden gewählt, da bei ihren Fettsäureestern Viskositäten im dem gewünschten Bereich von 5 - 10 mm<sup>2</sup>/s erwartet wurden (vgl. Tabelle 3.12) und sich ihre Marktpreise in einem ökonomisch akzeptablen Rahmen bewegen. Bei den Isomeren der Alkohole Propanol und Butanol wurden aufgrund der Verzweigungen im Molekül unterschiedliche Viskositäten und Pour Points der Ester erwartet (vgl. Tabelle 3.12). Für die Entwicklung der jeweiligen basisch katalysierten Umesterungsverfahren dienten die Erkenntnisse aus der Altfett- und Tierfettmethylester-Herstellung (vgl. Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16) als Grundlage, wobei die Phasentrennung in Ester und Methanol nicht durch statisches oder mechanisches Dekantieren, sondern durch Abdampfen des Methanols erreicht werden sollte.

### 5.8.1 Umesterung von Tierfett-Methylestern mit 2-Ethyl-1-Hexanol

In Vorversuchen wurde erprobt, einen FAME mit Ethylhexanol in Anlehnung an das Verfahren der AME-Herstellung zu synthetisieren. Dazu wurde KOH in Ethylhexanol gelöst, diese Reaktionsmischung wurde zu dem FAME gegeben und turbulent vermischt. Bei ersten Versuchen mit Temperaturen bis 80 °C konnte allerdings nur eine minimale Reaktion beobachtet werden. Auch durch Steigerung der Reaktionstemperatur auf bis zu 170 °C wurden nur geringfügige Umsetzungsraten erzielt, die auch durch Variation der Katalysator- und Alkoholmengen nicht wesentlich gesteigert werden konnten. Erst durch vorhergehende Reduzierung des bei der Alkoholatbildung entstandenen Reaktionswassers von 0,365 auf 0,006 Mass.-% durch Destillation der Alkohol/Katalysatorlösung konnten bei der Umesterung akzeptable Ergebnisse erzielt werden. Abbildung 5.44 zeigt den Umesterungsgrad aus Versuchen mit Ethylhexanol in Abhängigkeit der Temperatur. Dabei entspricht in diesem Fall die Reaktionstemperatur auch der Temperatur, bei der die Alkohol/Katalysatorlösung destilliert wurde. Wie zu erkennen ist, fand bei 80 °C kaum eine Reaktion statt, während bei 120 °C bereits eine Umesterung von über 70 % beobachtet wurde. Im weiteren Verlauf stiegen die Umsetzungsraten noch leicht an, bis sie bei 160 °C ein Maximum erreichten.

In weiteren Versuchen wurde als Optimum für die Reaktionstemperatur 155 °C ermittelt.

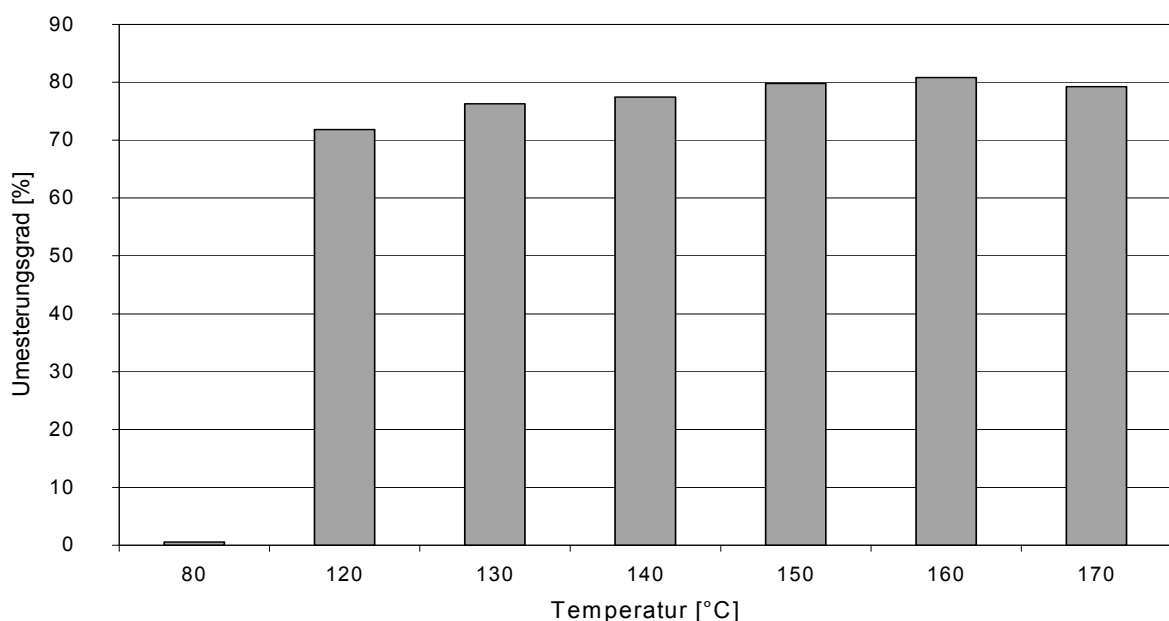


Abbildung 5.44: Umesterungsgrad bei der Ethylhexylester-Herstellung in Abhängigkeit der Temperatur

Neben der Erhöhung des Endgehaltes an Ethylhexylestern wirkte sich eine höhere Temperatur auch positiv auf die Geschwindigkeit der Reaktion und auf das Ausdampfen des abgespaltenen Methanols aus. Dabei wurde bei Temperaturen  $> 120\text{ °C}$  starkes Schäumen beobachtet. Bei ungünstigem Reaktordesign konnte der Schaum bis in den Kondensator steigen. Aus diesem Grund wurden bei den weiteren Labor- und Technikumsversuchen die Mengen der Reaktanden im Rührwerksbehälter reduziert und so ein ausreichend großer Steigraum für den Schaum belassen.

Durch Variation der Alkohol- und Katalysatormenge konnte die Ausbeute an Ethylhexylestern im einstufigen Umesterungsprozess bei einer Temperatur von  $155\text{ °C}$  auf über 94 % gesteigert werden. Da im Gegensatz zum Prozess der FAME-Herstellung der abgespaltene Alkohol durch Verdampfen aus dem Prozess entfernt wird und somit nicht mehr für eine Rückreaktion zur Verfügung steht, ist der Grad der Umesterung in erster Linie von der Reaktionsdauer abhängig. Ein zweiter Umesterungsschritt macht deshalb keinen Sinn.

In Abbildung 5.45 ist ein Flussdiagramm zur Herstellung von TFEHE aus TFME nach hinsichtlich Umesterungsgrad optimierten Prozessbedingungen dargestellt.

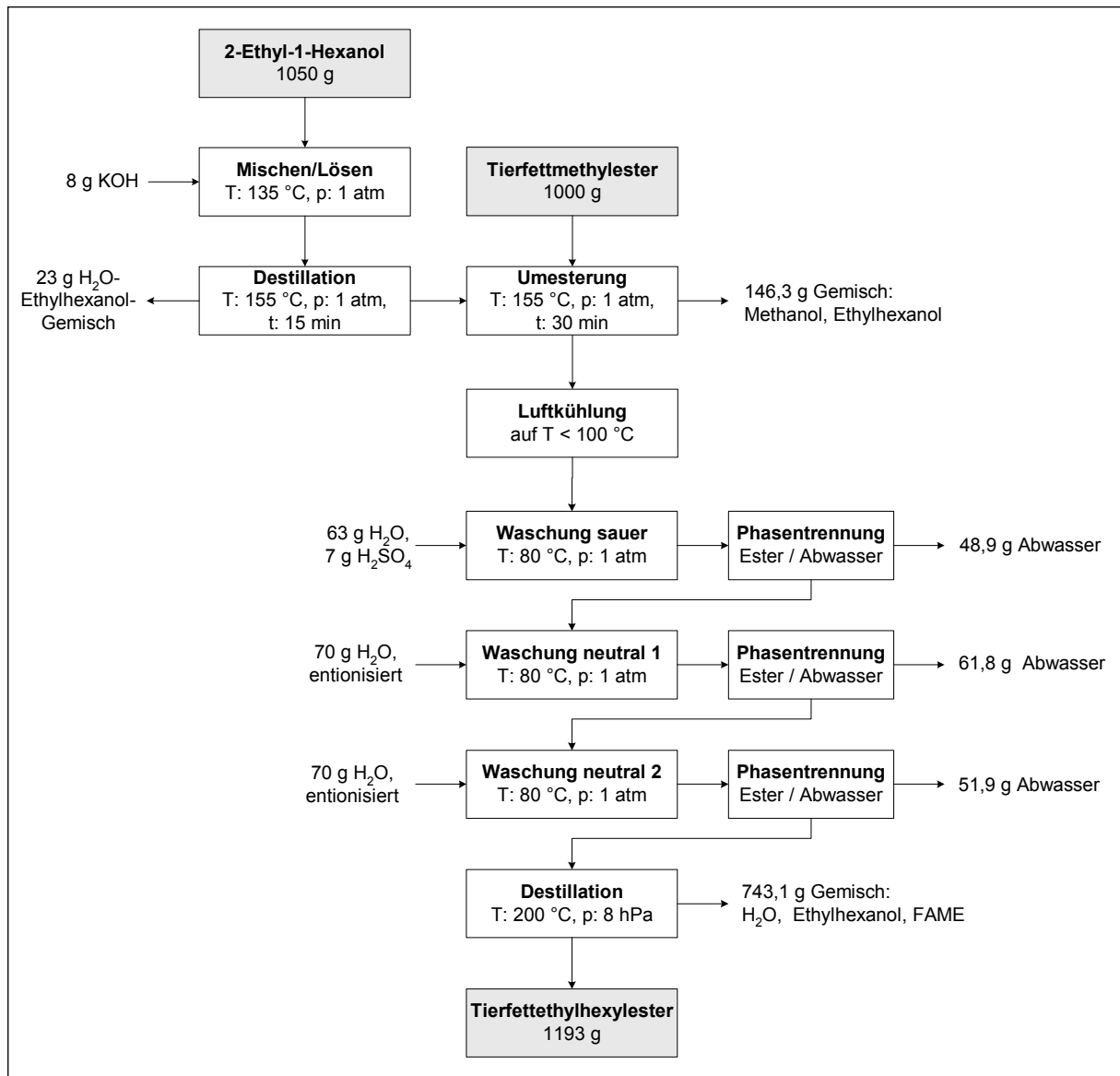


Abbildung 5.45: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-Ethylhexylester aus TFME

Der während der Umesterung abgedampfte Alkohol (hauptsächlich Methanol, < 5 Mass.-% Ethylhexanol) wurde kondensiert und verworfen. Im industriellen Prozess ist eine Aufbereitung möglich.

Bevor nach abgeschlossener Umesterungsreaktion der basische Katalysator KOH durch saure Waschung neutralisiert werden konnte, musste der Reaktor samt Inhalt auf unter 100 °C gekühlt werden, um ein schlagartiges Verdampfen der Waschlösung zu verhindern. Die zwei folgenden neutralen Waschungen waren nötig, um die durch die Neutralisation entstandenen Salzreste, während der Umesterung gebildete Seife und Reste der Säure zu entfernen. Die Wirksamkeit der neutralen Waschungen wird durch einen niedrigen Schwefelgehalt von 13 mg/kg im Endprodukt bestätigt. Die Abwasserphasen weisen in Summe einen CSB von  $2,5 \cdot 10^6$  mg O<sub>2</sub>/l auf.

Die hohen Temperaturen während der destillativen Entfernung des überschüssigen Alkohols waren nötig, um eine ausreichend geringe Endkonzentration (< 0,1 Mass.-%) im fertigen Produkt zu erreichen, da ansonsten mit sinkenden Flammpunkten gerechnet werden musste [66]. Die noch vorhandenen 5 –6 Mass.-% nicht umgeesterten FAME wurden durch die Vakuumdestillation teilweise mit abdestilliert, so dass der Endgehalt an TFEHE noch leicht von 94 auf 96 Mass.-% anstieg. Rein rechnerisch müsste aus verlustfreier kompletter Umesterung aus 1000 g Methylester ein Endbetrag von 1342 g Ethylhexylester resultieren. Die geringere Ausbeute in dem in Abbildung 5.45 beschriebenen Prozess ist auf unvollständige Umesterung und auf Verluste während der Waschungen und der Destillation zurückzuführen.

### 5.8.2 Umesterung von Tierfett-Methylestern mit 1- und 2-Butanol

Nach den positiven Ergebnissen bei den Umesterungsversuchen mit 2-EH wurden Versuche mit 1- und 2-Butanol in Anlehnung an das in Abbildung 5.45 beschriebene Verfahren durchgeführt um Ester mit anderen physikalischen Eigenschaften zu erhalten. Auch bei diesen Versuchen stellte sich heraus, dass sich das Reaktionswasser in der Alkohol/Katalysator-Lösung störend auf die weitere Reaktion auswirkt. Während dieses Wasser bei 1-Butanol (Siedepunkt: 117,7 °C, vgl. Tabelle 3.13) noch durch einfache Destillation weitgehend entfernt werden konnte, musste bei 2-Butanol aufgrund der mit 99,5 °C niedrigeren Siedetemperatur als Wasser nach anderen Wegen zur Trocknung gesucht werden. So wurden z.B. Versuche zum kompletten Abdampfen des 2-Butanols und des Wassers mit anschließendem Wiederlösen des im Kolben verbleibenden Alkoholat/KOH-Gemisches mit frischem 2-Butanol durchgeführt. Allerdings zeigte die so gewonnene Reaktionslösung nur sehr schlechte katalytische Aktivität. Aus diesem Grund wurden Versuche zur nichtthermischen Entwässerung mit Trocknungsmitteln (CaO und Blaugel) und Molekularsieben mit 3 nm Porenweite durchgeführt. Dabei wurden mit den Molekularsieben die besten Ergebnisse erzielt.

Abbildung 5.46 zeigt ein Flussdiagramm zur Umesterung von TFME mit 1-Butanol, in Abbildung 5.47 ist die Herstellung eines Tierfett-1-Butylesters dargestellt. Auch bei diesen beiden Verfahren wurden die Reaktionsparameter in erster Linie hinsichtlich eines möglichst hohen Umesterungsgrades optimiert.

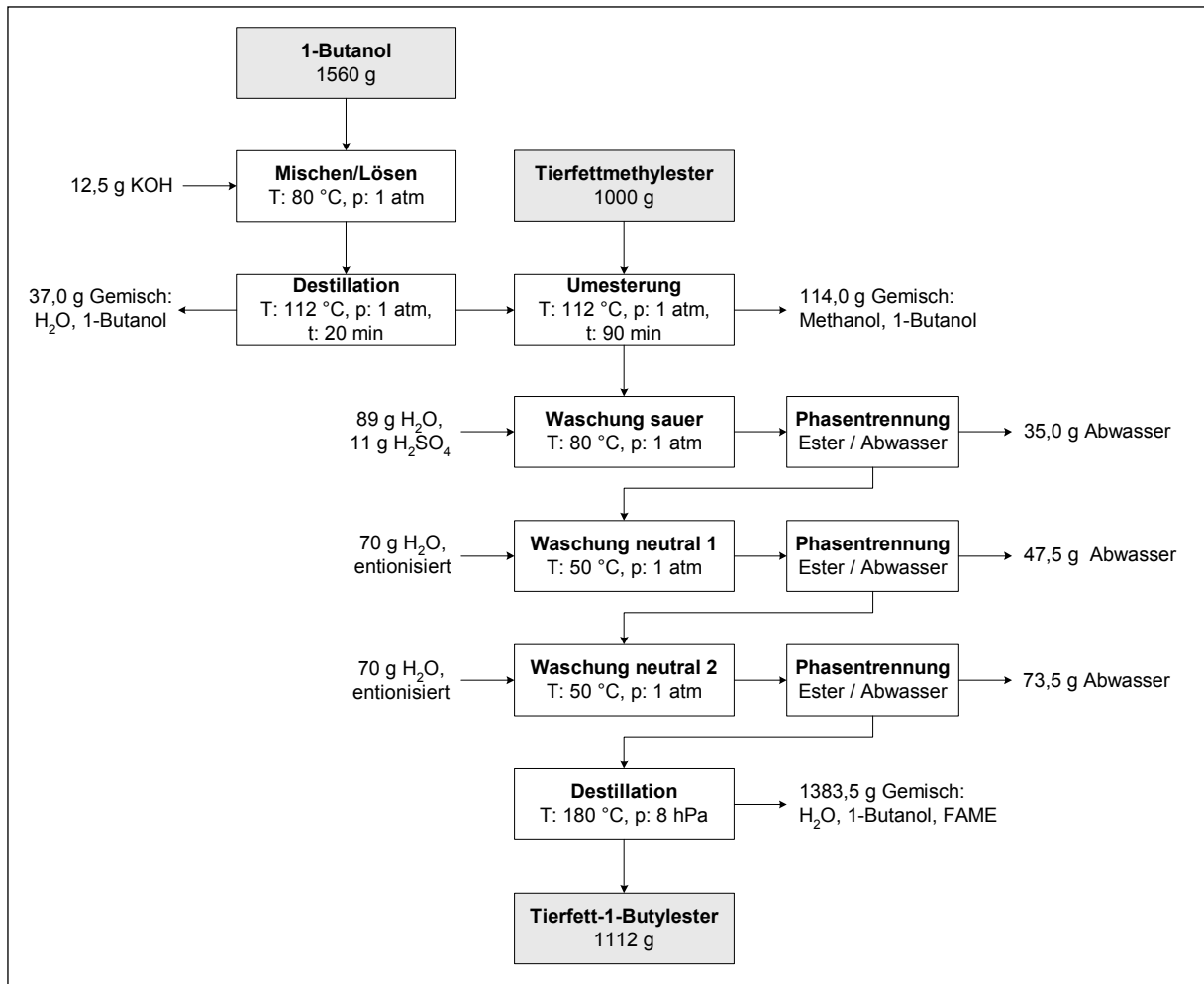


Abbildung 5.46: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-1-Butylester aus TFME

Die Menge des Alkohols 1-Butanol wurde auf das Sechsfache der stöchiometrisch benötigten Menge erhöht. Die Ausbeute von 1112 g Butylester liegt sehr nahe am rechnerischen Maximalwert von 1146 g, was durch die höhere Reaktivität dieses, im Vergleich zu Ethylhexanol, kürzerkettigen Alkohols bedingt ist (vgl. Kapitel 3.4.3). Auch der Umesterungsgrad des 1-Butylesters liegt mit 95,5 % geringfügig höher als bei den TFEHE.

Die Temperatur bei der destillativen Entwässerung und der Umesterung wurde, um ein Abdampfen des 1-Butanol zu verhindern, 5,7 K unter der Siedetemperatur des Alkohols gehalten. Diese Temperatur war noch ausreichend, um eine schnelle Abdampfung des abgespaltenen Methanols zu bewirken. Bei der sauren und der ersten neutralen Waschung fällt auf, dass ein erheblicher Teil des Waschwassers nicht über die Phasentrennung abgeschieden wird. Dieses Wasser bildet mit während der Umesterung entstandenen Seifen Emulsionen und verbleibt im Ester. Durch den Einsatz von Zentrifugen könnte die Abtrennung dieser Waschwässer entschieden verbessert werden. Das bei der Destillation abgetrennte Gemisch aus

Wasser, Alkohol und FAME wurde verworfen, könnte bei industriellem Einsatz aber aufbereitet und wiederverwertet werden. Das Gleiche gilt für das bei der Umesterung abgetrennte Alkoholgemisch.

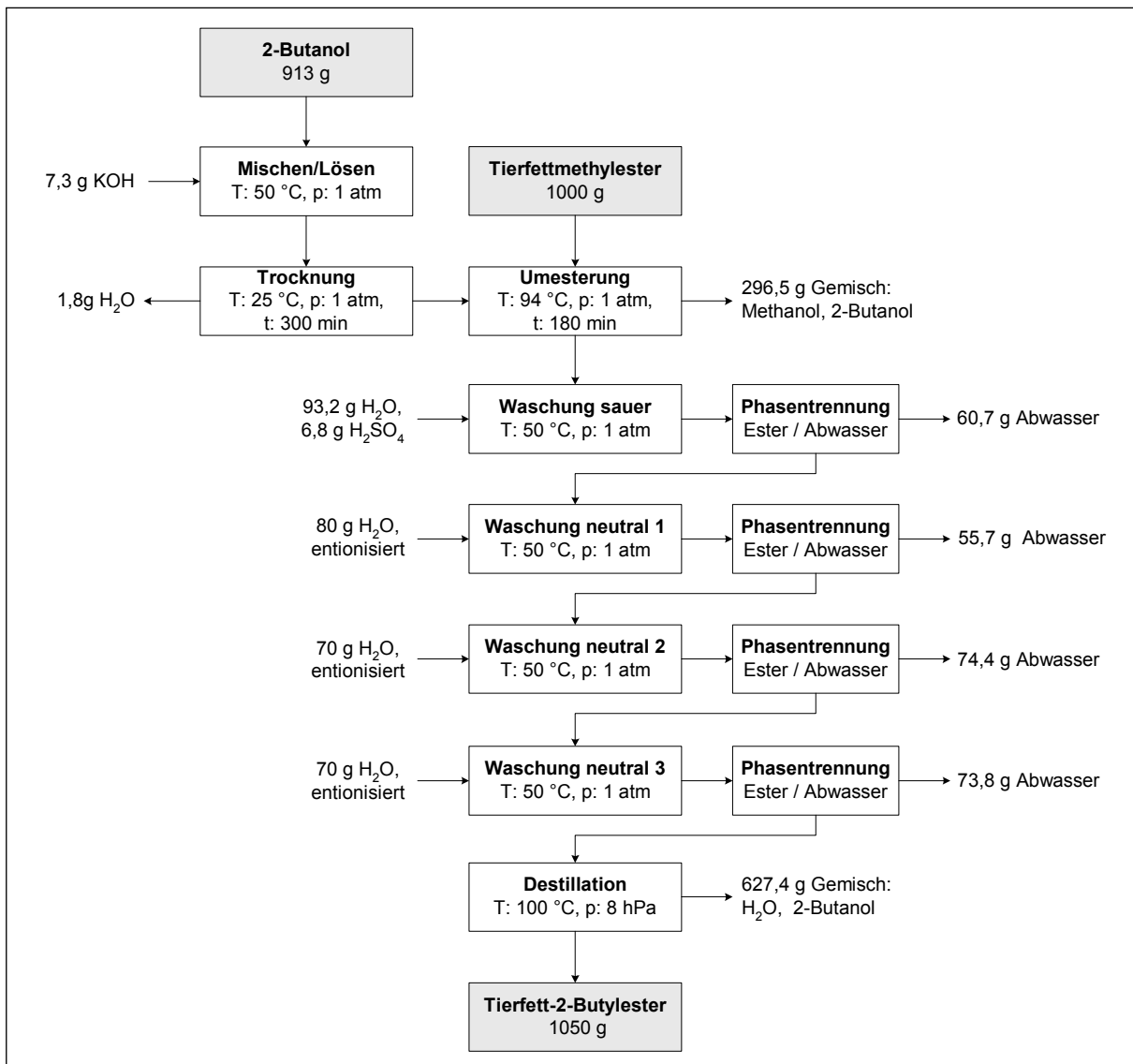


Abbildung 5.47: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-2-Butylester aus TFME

Bei den Versuchen zur Herstellung von Tierfett-2-Butylestern wurden die höchsten Umsatzraten bei einem nur 3,5-fach überstöchiometrischen Einsatz von Alkohol erzielt. Auch die Katalysatormenge konnte fast halbiert werden. Durch die Trocknung mit Molekularsieben konnte der Wassergehalt der Alkohol/Katalysator-Lösung von 0,365 Mass.-% auf 0,042 Mass.-% reduziert werden. Die Molekularsiebe konnten nach Trocknung mehrfach wiederverwendet werden.

Die Temperatur bei der Umesterung musste Aufgrund der niedrigeren Siedetemperatur gegenüber den Versuchen mit 1-Butanol stark abgesenkt werden,



um ein Ausdampfen des Alkohols zu verhindern. Durch die niedrigere Reaktionstemperatur von 94 °C fand das Ausdampfen des abgespaltenen Methanols in weit geringeren Maße statt und führte kaum zu Schaumentwicklung. Die Reaktionsdauer wurde wegen der niedrigeren Temperatur und der geringeren Reaktionsfreudigkeit des sekundären Alkohols 2-Butanol (vgl. Kapitel 3.4.3) auf das Doppelte verlängert. Dennoch konnten beim Umesterungsgrad mit maximal 78,9 % nur unzureichende Werte gemessen werden. Auch die Ausbeute liegt nicht so nahe am theoretisch erreichbaren Wert von 1146 g wie bei der Umesterung mit 1-Butanol. Es ist durchaus denkbar, dass durch weitere Versuche zur Variation der Reaktionsparameter die Umsetzungsraten bei der Umesterung mit 2-Butanol noch leicht gesteigert werden können. Ähnlich hohe Werte wie bei den primären Alkoholen 2-Ethyl-1-Hexanol oder 1-Butanol sind aber nicht zu erwarten.

Im Gegensatz zum Prozess der Tierfett-1-Butylester-Herstellung musste bei 2-Butanol ein dritter neutraler Waschschrift hinzugefügt werden, um eine ausreichende Entfernung der während der Umesterung entstandenen Seifen zu gewährleisten. Auch bei der Waschung der 2-Butylester fällt bei der sauren und der ersten neutralen Waschung eine unzureichende Abscheidung des Waschwassers auf.

Bei der Destillation wurde mit 100 °C bei einer Temperatur gearbeitet, bei der unter dem gegebenen Druck (8 hPa) die Reste an FAME nicht aus dem Butylester abgedampft werden (vgl. Tabelle 3.15). Der Endgehalt an Butylestern konnte daher durch die Destillation nicht mehr zusätzlich erhöht werden.

### 5.8.3 Umesterung von Tierfett-Methylestern mit 1- und 2-Propanol

Bei den Versuchen zur Umesterung von TFME mit 1- und 2-Propanol wurden die gleichen Verfahrensschritte wie bei der Herstellung der Ethylhexyl- und der Butylester angewendet. Da sowohl die Siedetemperatur von 1-Propanol als auch von 2-Propanol unter der von Wasser liegt, konnte bei diesen Alkoholen das Reaktionswasser nicht mittels Destillation entfernt werden. Deshalb wurde auch hier wie bei 2-Butanol mit Molekularsieben mit 3nm Porenweite getrocknet.

In Abbildung 5.48 ist ein Flussdiagramm zur Umesterung von TFME mit 1-Propanol, in Abbildung 5.49 mit 2-Propanol dargestellt. Auch bei diesen Prozessen wurde bei der Auswahl der Reaktionsparameter vor allem auf einen möglichst hohen Umesterungsgrad Wert gelegt.

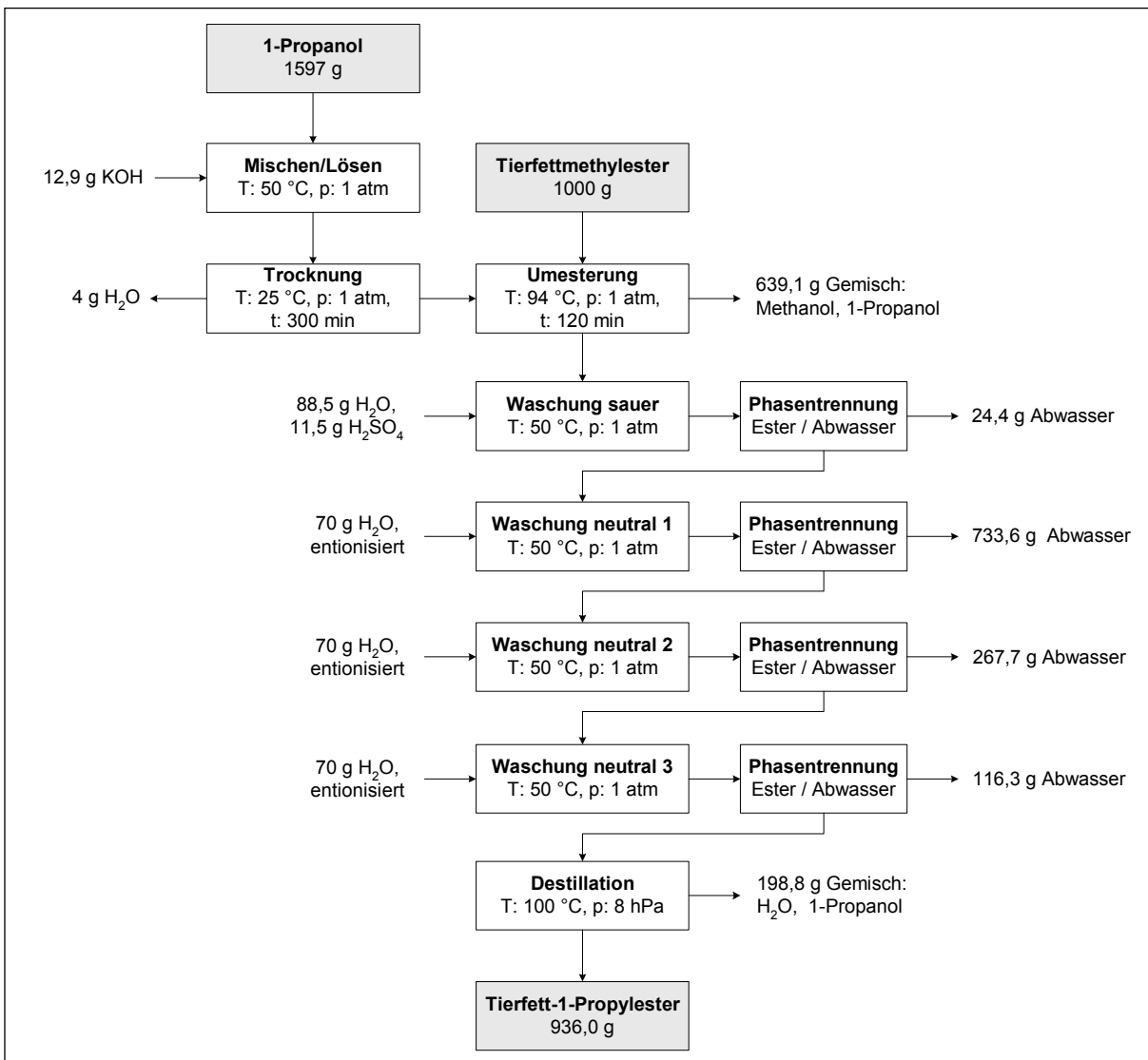


Abbildung 5.48: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-1-Propylester aus TFME

Bei den Umesterungsversuchen mit 1-Propanol wurde mit einer 7,6-fach überstöchiometrischen Alkoholmenge die höchsten Umesterungsgrade erzielt. Die Menge des Katalysators bewegt sich in der gleichen Größenordnung wie bei der Umesterung mit 1-Butanol. Die im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen unverhältnismäßig große Menge von bei der Umesterungsreaktion abgedampftem Alkohol gibt einen Hinweis darauf, dass die Reaktionstemperatur mit nur 3 K unter der Siedetemperatur des Alkohols (vgl. Tabelle 3.13) bei diesem Versuch etwas zu hoch angesetzt war. Die Bildung einer stabilen Schaumdecke konnte hier nicht beobachtet werden.

Mit 936 g liegt die Ausbeute weit unter dem theoretischen Wert von 1097 g 1-Propylester. Diese Differenz kann vor allem auf Verluste während der Waschungen zurückgeführt werden. Mit 90,2 % wurde ein niedrigerer Umesterungsgrad als bei den 1-Butylestern gemessen, obwohl auf Grund der höheren Reaktivität des kürzerkettigen Alkohols 1-Propanol bessere Ergebnisse erwartet wurden. Da, abgesehen von Temperatur und Reaktionsdauer, ähnliche Verfahrensparameter vorlagen, kann daraus geschlossen werden, dass es nur bei entsprechend hohen Temperaturen ( $> 110\text{ °C}$ ) zu sehr hohen Umsetzungsraten kommt. Bei den Alkoholen mit einer niedrigeren Siedetemperatur müsste somit die Umesterung unter erhöhtem Druck ablaufen, wenn nach o.g. Verfahrensschema batchweise gearbeitet werden soll.

Bei den Waschungen des 1-Propylesters fällt auf, dass bei der sauren Waschung ähnlich wie bei der 1-Butylester-Herstellung nur unzureichend viel Abwasser, bei den neutralen Waschungen jedoch ein Vielfaches der zugesetzten Wassermenge als Abwasser abgetrennt wurde. Diese Beobachtung kann mit der guten Wasserlöslichkeit des Alkohols erklärt werden. Während nach der sauren Waschung vor allem das durch die Neutralisationsreaktion entstandene Kaliumsulfat als Niederschlag mit einer wässrigen Phase abgetrennt wird, wird bei den neutralen Waschungen der vorher im Ester gelöste Alkohol größtenteils mit dem zugesetzten Waschwasser entfernt. Bei der Destillation wurde deshalb auch nur ein Bruchteil der bei den Butanol- und Ethylhexanol-Versuchen abgedampften Mengen entfernt. Dabei wurde wie bei den 2-Butylestern mit einer Temperatur gearbeitet, bei der keine FAME abdestilliert werden.

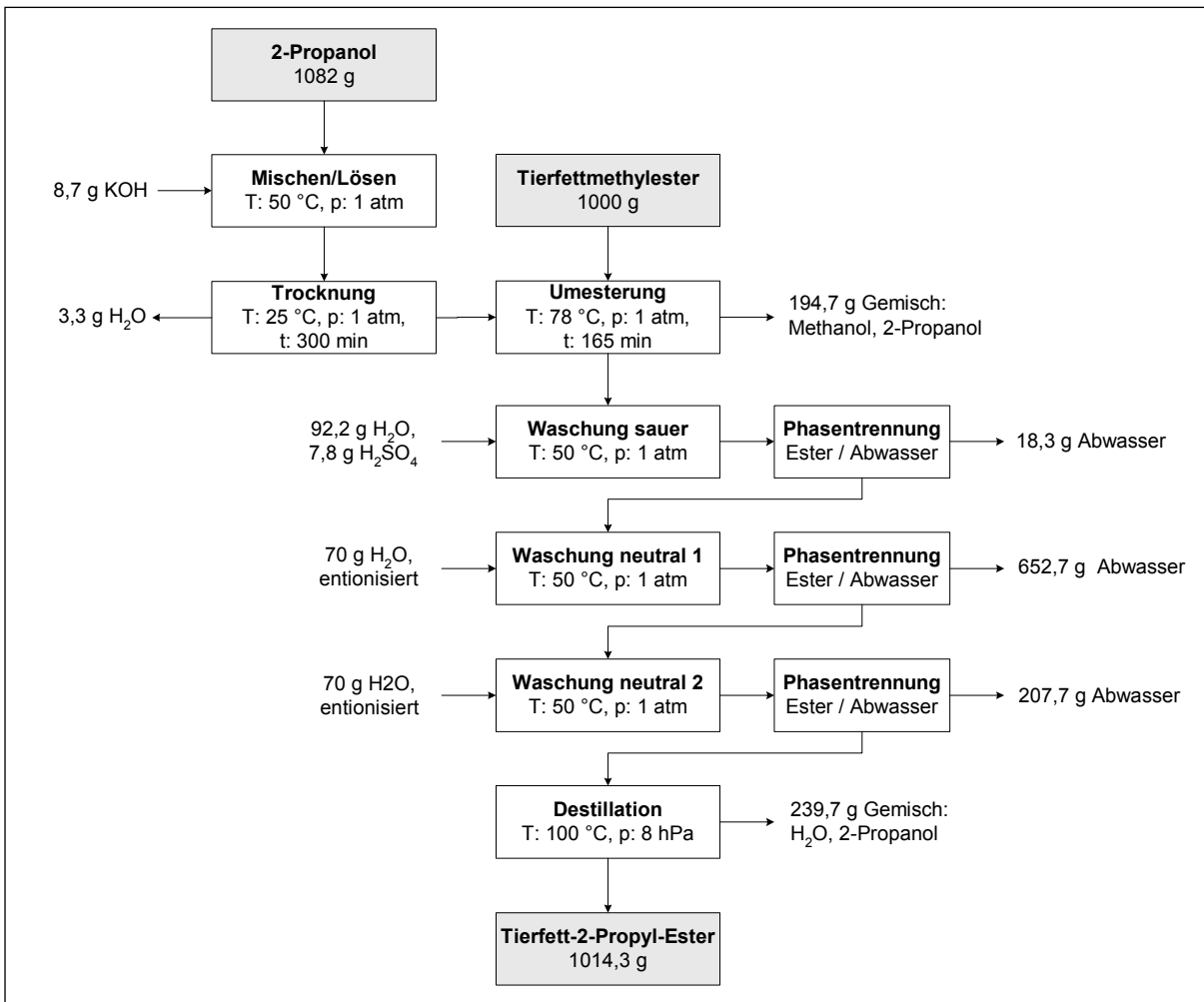


Abbildung 5.49: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-2-Propylester aus TFME

Die höchsten Umesterungsgrade bei den Versuchen mit 2-Propanol wurden mit dem 5,3-fachen der stöchiometrisch berechneten Alkoholmenge erzielt. Der Katalysatoreinsatz lag wesentlich niedriger als beim 1-Propanol basierten Prozess. Die Umesterungsreaktion fand bei 78 °C – 4,4 K unter dem Siedepunkt des Alkohols - statt. Dabei wurde wesentlich weniger Alkohol abgedampft als bei der Umesterung mit 1-Propanol, die mit 3 K unter dem Siedepunkt durchgeführt wurde. Die Ausbeute an 2-Propylester liegt mit 1014,3 g mehr als 80 g unter dem bei 100 %-iger Umesterung maximal erreichbaren Wert von 1097 g. Bei dem erreichten relativ schlechten Umesterungsgrad von 73,6 % müsste bei verlustfreiem Prozess am Ende dennoch eine Ausbeute von 1071,4 g vorliegen. Die Verluste sind auch hier vor allem auf mitabgetrennte Ester bei den Waschungen zurückzuführen.

Bei diesen Versuchen wurden bei den Waschungen ähnliche Beobachtungen wie bei der 1-Propylesterherstellung gemacht. Auch hier wurden bei den neutralen Waschungen aufgrund des Lösungsverhaltens des Alkohols wesentlich größere

Mengen abgezogen als vorher an Waschwasser zugesetzt wurde. Auf eine dritte neutrale Waschung konnte bei diesen Versuchen wegen der geringeren Katalysatormenge verzichtet werden.

#### 5.8.4 Umesterung von Tierfett-Methylestern mit Ethanol

Bei den Versuchen zur Herstellung von Fettsäure-Ethylester aus dem Rohstoff FAME wurden die gleichen Prozessschritte wie bei den bereits beschriebenen Alkoholen angewandt.

Abbildung 5.50 zeigt ein Flussdiagramm zur Umesterung von TFME mit Ethanol. Die Reaktionsparameter wurden wiederum hinsichtlich eines möglichst hohen Umesterungsgrades optimiert.

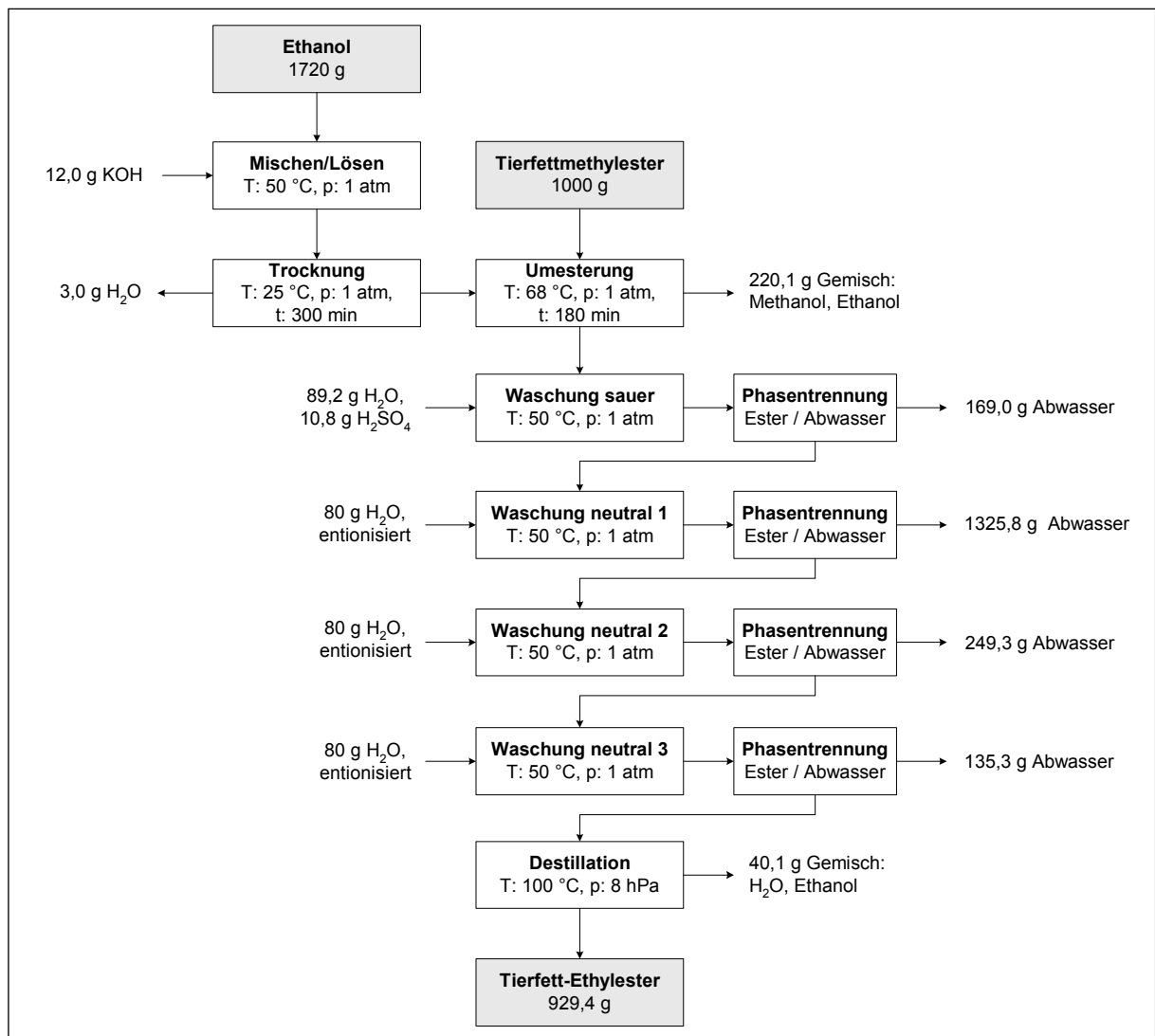


Abbildung 5.50: Flussdiagramm zur Herstellung von Tierfett-Ethylester aus TFME

Bei den Versuchen mit Ethanol wurden die höchsten Umesterungsgrade bei einem 10,7-fachen Überschuss an Alkohol erzielt. Die Menge an basischem Katalysator bewegte sich mit 12,0 g in einem ähnlichen Rahmen wie bei den anderen primären Alkoholen 1-Butanol und 1-Propanol. Die Temperatur bei der Umesterung wurde mit 68 °C mehr als 10 K unter der Siedetemperatur von Ethanol gehalten, um größere Abdampfverluste während dieser Reaktion zu verhindern. Bei dieser Temperatur findet das Abdampfen des abgespaltenen Methanols nur sehr langsam statt, was zu einer mit 180 min relativ langen Reaktionsdauer führte.

Bei den Waschungen wurde auch bei diesem Versuch die gleiche Beobachtung wie bei den anderen unbegrenzt mit Wasser mischbaren Alkoholen 1- und 2-Propanol gemacht. Mit den neutralen Waschungen wurde hier sogar noch mehr Alkohol mit abgetrennt, was sich auch in einer geringeren Alkohol/Wassermenge bei der Destillation niederschlägt.

Die bei 100 %-iger Umesterung theoretisch mögliche Ausbeute von 1048 g wurde um über 100 g verfehlt, was auch hier vor allem an Verlusten während der Waschungen liegt. Der Umesterungsgrad liegt mit 90,6 % etwas höher als bei 1-Propanol aber ebenfalls weit unter dem Wert der 1-Butylester, obwohl auch Ethanol aufgrund der kürzeren Kettenlänge reaktionsfreudiger ist. Diese Beobachtung bekräftigt die Theorie, dass bei zu niedrigen Temperaturen, auch bei entsprechend langer Reaktionsdauer, keine optimalen Umsatzraten erreicht werden können. Um höhere Temperaturen während der Umesterung mit Ethanol realisieren zu können, müsste mit Drücken über Atmosphärenniveau gearbeitet werden, was weder im Labor- noch im Technikumsmaßstab möglich war.

### **5.8.5 Analytik der hergestellten Fettsäure-Alkylester**

Nach den in Kapitel 5.8.1 bis 5.8.4 speziell für TFME beschriebenen Umesterungsverfahren wurden auch Alkylester aus den Rohstoffen Altfett-Methylester, einer durch Winterisierung aus TFME (von „SARIA Bioindustries GmbH“) gewonnen Stearinfraktion und der entsprechenden Oleinfraktion hergestellt. Dabei konnten die jeweiligen Prozessparameter ohne Änderung übernommen werden. Lediglich bei den Abzugsphasen, den Ausbeuten und den Umesterungsgraden wurden geringfügige Abweichungen beobachtet, wobei beim AME basierten Prozess im Schnitt die besten Ergebnisse erzielt wurden.

Durch die so gewonnene Probenvielfalt konnte nicht nur der Einfluss des veresterten Alkohols, sondern auch des (fraktionierten) Rohstoffs Methylester auf die Eignung der Alkylester als Kühlschmierstoff untersucht werden.

Die hergestellten Fettsäure-Alkylester wurden auf die, speziell für den Einsatz als KSS, wichtigen Prüfparameter kinematische Viskosität, Pour Point, Flammpunkt, Oxidationsstabilität und Säurezahl analysiert, um ihre Eignung als Schmierstoff beurteilen zu können.

Abbildung 5.51 zeigt die kinematische Viskosität der jeweiligen Fettsäure-Alkylester.

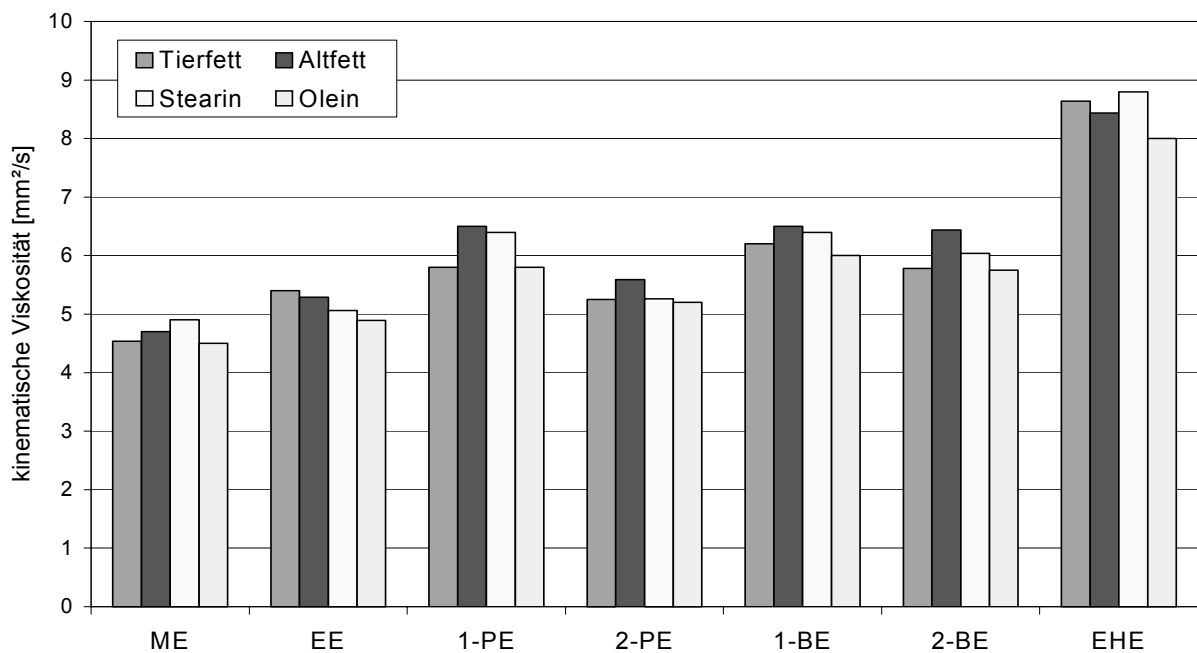


Abbildung 5.51: Kinematische Viskosität der hergestellten Fettsäure-Alkylester

Die Viskosität stieg wie erwartet mit der Kettenlänge der für die Umesterung verwendeten Alkohole an, wobei die Ester der sekundären Alkohole leicht niedrigere Werte zeigten. Dabei muss allerdings auch beachtet werden, dass speziell die 2-Propyl- und die 2-Butyl-Ester relativ niedrige Umesterungsgrade (73,6 % bzw. 78,9 %) aufweisen und deren Restgehalt an Methylester die Viskosität absenkt.

Im Hinblick auf den eingesetzten Rohstoff ist lediglich die Tendenz zu erkennen, dass die oleinbasierten Ester mit die niedrigste Viskosität aufweisen.

Im für natürlich basierte KSS idealen Viskositätsbereich von 7 – 10 mm²/s (vgl. Kapitel 5.5.2) sind ausschließlich die Fettsäure-2-Ethyl-1-Hexyl-Ester zu finden.

Der Pour Point der verschiedenen Ester ist in Abbildung 5.52 dargestellt.

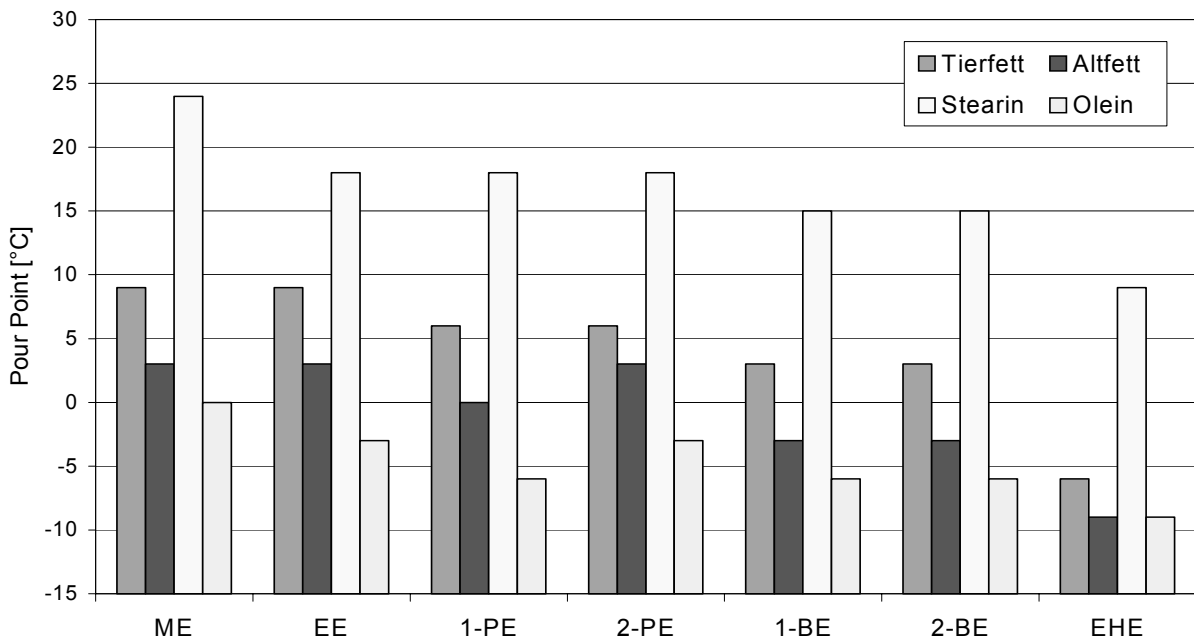


Abbildung 5.52: Pour Point der hergestellten Fettsäure-Alkylester

Auch der Pour Point nahm den erwarteten Verlauf. Mit steigender Kettenlänge sank der Wert dieses Analysenparameters. Zwischen den Estern der isomeren Alkohole sind nur sehr geringe bis gar keine Unterschiede feststellbar. Bei den Estern der hochgesättigten Stearinfraktion lag der Pour Point am höchsten, hier erreichten nur die Ethylhexylester einen ausreichenden niedrigen Pour Point von unter 10 °C.

Als sicherheitsrelevanter Analysenparameter ist der in Abbildung 5.53 dargestellte Flammpunkt der produzierten Ester von Bedeutung.

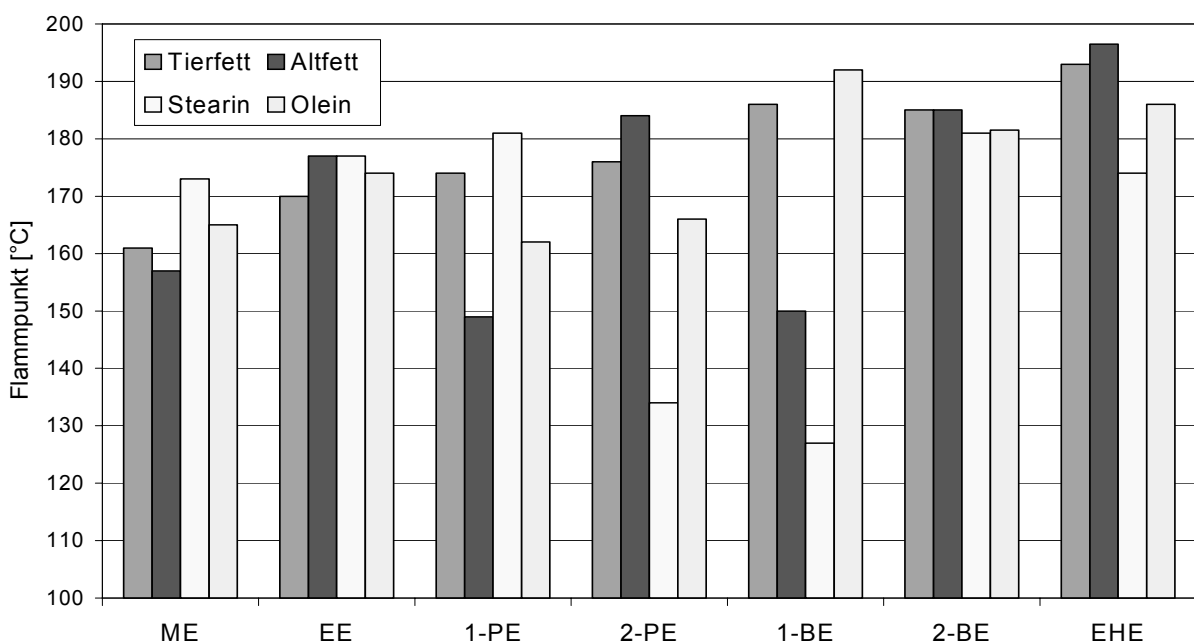


Abbildung 5.53: Flammpunkt der hergestellten Fettsäure-Alkylester



Beim Flammpunkt ist die Tendenz einer Zunahme mit steigender Kettenlänge des Alkohols zu beobachten. Allerdings zeigten sich innerhalb der verschiedenen Ester eines Alkohols teilweise große Abweichungen. Diese Unterschiede (z.B. bei Altfett-1-PE, Stearin-2-PE) lassen sich nicht durch die verschiedenen Methylester erklären, die als Rohstoff für die Umesterung dienten und deren Flammpunkte alle in der gleichen Größenordnung liegen. Vielmehr wurden für diese Analysen Proben verwendet, die zwar nach den in Kapitel 5.7.1 bis 5.7.4 beschriebenen Verfahren umgeestert und gewaschen, allerdings bei höheren Absolutdrücken (mit Wasserstrahlpumpe; p: ca. 40 hPa) destilliert wurden. Auf diese Weise verblieb ein Restgehalt an Alkohol im Produkt, der ein Absinken des Flammpunktes bewirkte. Nach dieser Erkenntnis wurden die Destillationen bei den Versuchen zur Umesterung von Tierfett-Methylester mit niedrigerem Druck (8 hPa, vgl. 5.7.1 bis 5.7.4) durchgeführt, was zu einer Entfernung der Alkohole bis unter die Nachweisgrenze bei gaschromatographischer Analyse führte. Durch nochmalige Destillation konnten auch die Flammpunkte der Altfett, Stearin und Olein basierten Alkylester angehoben werden. Allerdings stand von Altfett-1PE, Olein-1-PE, Stearin-2-PE, Olein-2-PE, Altfett-1-BE, Stearin-1-BE und Stearin-EHE nicht mehr genügend Probenmaterial zur Verfügung, um nach einer Destillation noch die Bestimmung des Flammpunktes durchführen zu können. Es ist jedoch davon auszugehen, dass auch diese Ester bei entsprechend sorgfältiger Abdampfung des Alkohols Flammpunkte im Bereich der jeweiligen Tierfett basierten Produkte aufweisen. Somit wären alle nach Abbildung 5.45 bis 5.49 hergestellten Ester mit Flammpunkten zwischen 170 und 193 °C ohne Sicherheitsbedenken als Kühlschmierstoff einsetzbar.

Neben den Umesterungsgraden, die aus den GC-Chromatogrammen berechnet wurden, können auch die Säurezahlen Auskunft über den Erfolg einer Umesterung und über den Umfang, der beim basischen Prozess immer parallel ablaufende Verseifungsreaktion geben. Die Ergebnisse der Analysen dieses Prüfparameters sind in Abbildung 5.54 dargestellt.

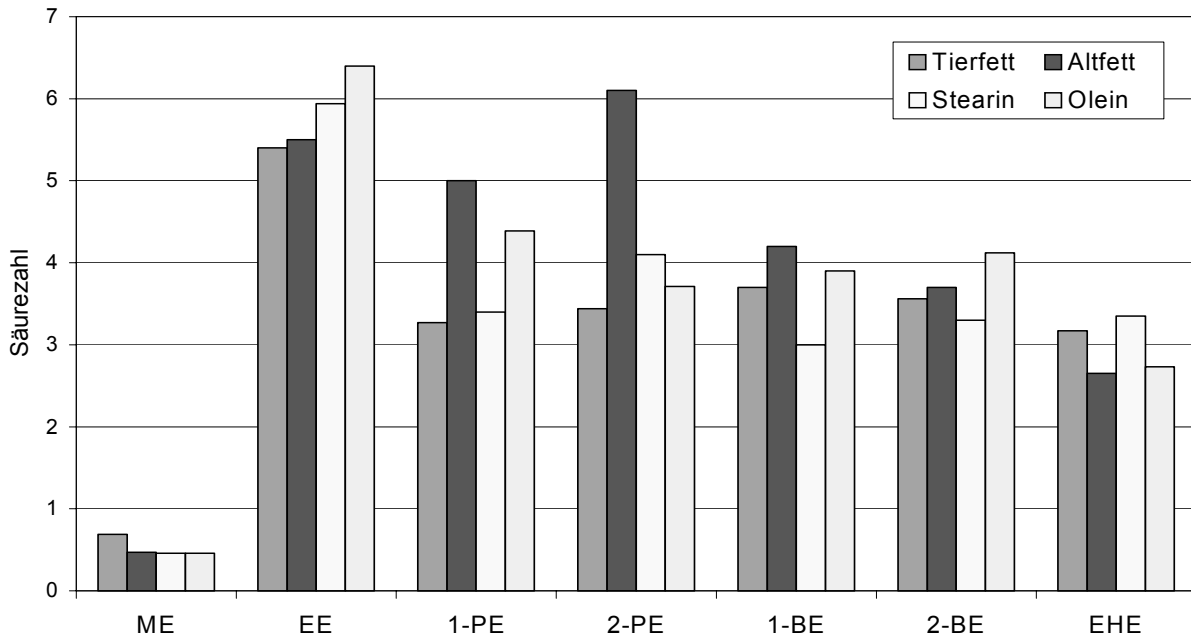


Abbildung 5.54: Säurezahl der hergestellten Fettsäure-Alkylester

Wie aus dieser Abbildung zu erkennen ist, liegt die Säurezahl aller Alkylester wesentlich höher als die der als Rohstoff verwendeten Methylester. Grund für diese hohen Werte ist eine, neben der eigentlichen Umesterungsreaktion ablaufende, Nebenreaktion. Bei dieser Reaktion wird der basische Katalysator mit dem Fettsäurealkylester unter Abspaltung des Alkohols zu Seife umgesetzt [120]. Erst durch das Inaktivieren des Katalysators bei der sauren Waschung wird diese Verseifungsreaktion unterbunden. Allerdings kann dabei durch die Schwefelsäure auch eine Spaltung der Seifen in freie Fettsäuren und Kaliumsulfat bewirkt werden. Während die Salze dann mit dem Waschwasser abgetrennt werden, verbleiben die FFA im Ester und führen zu hohen Säurezahlen.

Während die bei den EHE gemessenen Werte noch in einem Bereich liegen, der für den Einsatz als Schmierstoff toleriert werden kann (z.V. frisches Sojaöl hat ähnliche Säurezahlen), erreichen die Säurezahlen bei den Ethyl- und Propylestern bedenklich hohe Werte. Generell besteht bei allen Estern noch Optimierungspotenzial, wobei beim Produktionsprozess vor allem eine Verkürzung der Reaktionsdauer und eine Reduzierung des Katalysatoreinsatzes im Vordergrund stehen sollten.

Als Parameter für die Lager- und Einsatzstabilität wird die Oxidationsstabilität der hergestellten Fettsäureester in Abbildung 5.55 aufgezeigt.

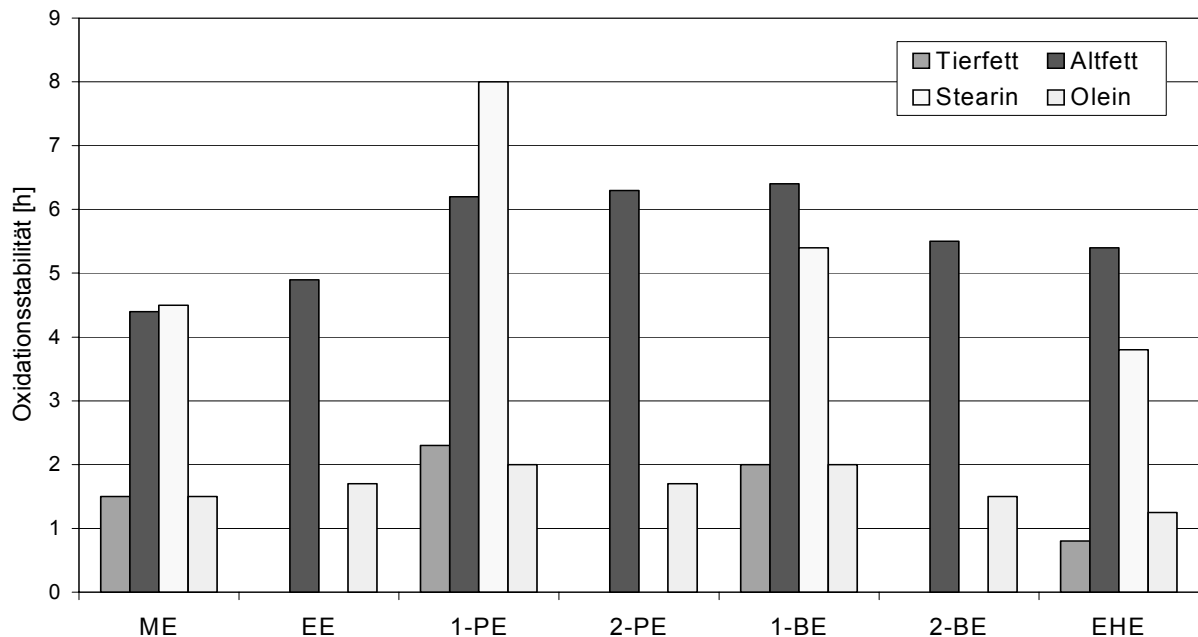


Abbildung 5.55: Oxidationsstabilität der hergestellten Fettsäure-Alkylester

In diesem Balkendiagramm ist die Oxidationsstabilität einiger Ester nicht aufgelistet. Dies liegt daran, dass nur von Altfett- und Oleinmethylester ausreichend große Probenmengen aus einer Charge zur Verfügung standen, um sämtliche Versuche mit exakt dem gleichen Rohstoff durchzuführen. Beim TFME und dessen Stearinfraktion musste auf unterschiedliche Chargen zurückgegriffen werden, die sich in ihrer Oxidationsstabilität unterschieden. Aus diesem Grund ist speziell bei diesem Analysenparameter ein Vergleich zwischen den verschiedenen Alkylestern nicht möglich. In obiger Abbildung sind nur die Alkylester aufgeführt, die aus exakt dem gleichen Methylester hergestellt wurden. Auf die bereits beschriebenen Prüfparameter Viskosität, Pour Point, Flammpunkt und Säurezahl haben diese geringfügigen Abweichungen im Rohstoff keine Auswirkung.

Wie aus Abbildung 5.55 zu erkennen ist, liegt die Oxidationsstabilität bei den Estern mit Alkoholen bis C 4 fast durchgehend leicht höher als bei den Methylestern, nur beim Olein-2-BE wurde keine Steigerung beobachtet. Bei den Ethylhexylestern weist nur das altfettbasierte Produkt eine geringfügig erhöhte Stabilität auf. Die Tierfett-, Stearin- und Olein-Ethylhexylester zeigen dagegen sogar eine größere Anfälligkeit für Oxidationsprozesse als die Ausgangsstoffe.

Ursprünglich war, sowohl mit steigender Kettenlänge des veresterten Alkohols als auch mit einer Verzweigung im Alkoholmolekül, eine Verbesserung der

Oxidationsstabilität erwartet worden [14,125]. Die Ethylhexylester sollten somit eigentlich die höchsten Stabilitäten aufweisen. Da sich die einzelnen Umesterungsprozesse im Wesentlichen nur durch die Reaktionsdauer und die Temperaturen bei Umesterung, Waschung und Destillation unterscheiden, ist es sehr wahrscheinlich, dass die niedrige Oxidationsstabilität der EHE auf eine thermische Schädigung während der Produktion zuzuführen sind. Eine Möglichkeit zur Prozessoptimierung bietet sich hier vor allem bei der Destillation, die in den Labor- und Technikumsversuchen aus der Blase durchgeführt wurde. Beim Einsatz von Dünnschichtverdampfern könnte die thermische Belastung wesentlich gesenkt werden.

### 5.8.6 Beurteilung der Ester hinsichtlich ihrer Eignung als Kühlschmierstoff

Um die Eignung der hergestellten Alkylester als Kühlschmierstoff-Grundöl beurteilen zu können, wurde ein Ranking erstellt, bei dem die Ester der verschiedenen Alkohole nach den Analyseergebnissen und nach Parametern des Produktionsprozesses beurteilt wurden (vgl. Tabelle 5.6). Dabei wurden für die jeweiligen Unterpunkte Punktzahlen von 1 – 6 zugeordnet. Da manche Parameter einen größeren Einfluss auf die Eignung des Esters als KSS haben, wurde eine Gewichtung vorgenommen (Faktor f).

Tabelle 5.6: Ranking zur Feststellung der Eignung als Kühlschmierstoff

	f	EHE	1-BE	2-BE	1-PE	2-PE	EE
Reaktionsdauer	1	6	5	2	4	3	2
Umesterungsgrad	2	5	6	2	3	1	4
Alkoholeinsatz	2	6	4	5	2	3	1
Katalysatoreinsatz	1	5	2	6	1	4	3
Wassereinsatz	1	6	5	2	3	4	1
Ausbeute	2	4	6	5	2	5	3
Viskosität	3	6	5	3	4	2	1
Pour Point	3	6	5	5	4	3	2
Flammpunkt	1	6	5	4	2	3	1
Säurezahl	2	6	5	5	4	3	2
Oxidationsstabilität	2	1	5	3	6	4	2
Σ (ohne Faktor f)		56	53	42	35	35	22
Σ (mit Faktor f)		103	99	78	68	61	40
<b>Rang</b>		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>

f: Faktor für die Gewichtung des jeweiligen Parameters

Ausbeute: Verhältnis Masse Endprodukt zu theoretisch berechneter Masse bei 100 % UE

Betrachtet man die Summe der Punkte, so erscheinen die Ethylhexylester als am geeignetsten, dicht gefolgt von den 1-Butylestern. Die 2-Butylester liegen an dritter Stelle, gefolgt von den 1- und 2-Propylestern. Die Ethylester schneiden am schlechtesten ab.

Falls ein Viskositätsniveau von 7 – 10 mm<sup>2</sup>/s und ein Pour Point von stets < 10 eingehalten werden sollen, kommen ohnehin nur die Fettsäure-Ethylhexylester als Kühlschmierstoff-Grundöl in Frage. In niedrigeren Viskositätsbereichen sind die Tierfett und Altfett basierten 1-Butylester den EHE überlegen, da sie sich durch höhere Umesterungsgrade und Ausbeuten sowie bessere Oxidationsstabilitäten auszeichnen. Die Ester der sekundären Alkohole 2-Propanol und 2-Butanol schneiden vor allem bei den produktionsspezifischen Parametern sehr schlecht ab. Außerdem stellen die schlechten Umsatzraten das beschriebene Umesterungsverfahren beim Einsatz dieser Alkohole in Frage. Zur Herstellung solcher Fettsäurealkylester ist ein Veresterungsprozess nach vorangegangener Fettspaltung vermutlich geeigneter. Bei den Ethylestern ist der Herstellungsprozess über den Zwischenschritt Methylester mit dem höchsten Materialeinsatz (Alkohol, Wasser) verbunden und liefert nur relativ schlechte Umesterungsgrade und Ausbeuten. Auch die von starker Verseifung zeugenden Säurezahlen sprechen gegen die Herstellung von Fettsäure-Ethylestern nach dem in Abbildung 5.50 beschriebenen Verfahren. Darüber hinaus lassen die Analysenergebnisse der physikalischen Prüfparameter die Ethylester als am wenigsten geeignet für den Schmierstoff-Einsatz erscheinen.

In Bezug auf die verschiedenen als Rohstoff eingesetzten Methylester sind bei den meisten Prüfparametern keine oder nur geringe Unterschiede festzustellen. Nur bei der Oxidationsstabilität weisen die Altspeisefett und die Stearin basierten Alkylester deutlich bessere Ergebnisse auf. Bei den Stearinstern liegt der Pour Point so hoch, dass für die Verwendung als KSS nur die ethylhexylveresterten Stearinfractionen in Frage kommen. Auf den Prozess der Umesterung mit den längerkettigen Alkoholen hat die Herkunft der Methylester nur geringfügigen Einfluss. So mussten lediglich die bei Raumtemperatur kristallinen Stearinmethylester in einem zusätzlichen Prozessschritt aufgeschmolzen werden, um sie in den Reaktor pumpen zu können.

Bei Betrachtung aller den Herstellungsprozess und die Analysen betreffenden Daten scheinen die Altspeisefett basierten 2-Ethyl-1-Hexylester für den Einsatz als Kühlschmierstoff am besten geeignet zu sein. Gegenüber den Tierfett basierten Produkten haben sie neben einer besseren Oxidationsstabilität auch noch den Vorteil, dass der Prozess der Methylesterherstellung aus Altfett (vgl. Abbildung 5.15) wesentlich einfacher ist als aus Tierfett (vgl. Abbildung 5.16). Außerdem wurden bei den Altfett basierten Estern auch ohne Anreicherung der gesättigten Komponenten ähnlich hohe oder sogar bessere Oxidationsstabilitäten gemessen als bei den Stearinestern. Durch Kältefraktionierung oder partielle Hydrierung der Altfettmethylester kann die Stabilität, falls nötig, noch weiter gesteigert werden, ohne den Pour Point der Stearinester zu überschreiten (vgl. Abbildungen 5.32, 5.33, 5.35, 5.36).

Die einzigen Argumente, die gegen den Rohstoff Altspeisefett sprechen, sind der im Vergleich zu technischem Tierfett geringfügig höhere Marktpreis und die geringere Verfügbarkeit.

## 6 Zusammenfassung

Natürlich basierte Kühlschmierstoffe besitzen hinsichtlich ihrer anwendungsbezogenen Eigenschaften und ihrer Umweltverträglichkeit ein großes Potential, werden aber bis jetzt aus Kostengründen kaum eingesetzt. Der hohe Preis für diese Produkte ist vor allem im teuren Rohstoff (Pflanzenöl bzw. Rindertalg) und im hohen Synthesaufwand bei der Weiterverarbeitung zu Schmierstoff-Grundölen begründet. Konkurrenzfähige natürliche Kühlschmierstoffe lassen sich somit nur mit kostengünstigeren Rohstoffen (z.B. Fette aus der Tierkörperbeseitigung) und durch Einsparungen beim Syntheseprozess herstellen.

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines qualitativ hochwertigen, oxidationsstabilen Kühlschmierstoff-Grundöls auf Basis von Monoalkylestern aus Altspesiefetten und technischen Tierfetten, das konkurrenzfähig zu mineralölbasierten Produkten ist.

Dazu wurden in einem ersten Schritt Altspese- und Tierfette analysiert, um ihre Eignung als Rohstoff zur Schmierstoff-Herstellung beurteilen zu können. Basierend auf diesen Analyseergebnissen wurden Verfahren zur Umesterung dieser Fette mit Methanol entwickelt bzw. optimiert. Zur Steigerung der Oxidationsstabilität wurden Versuche zur Erhöhung der gesättigten Anteile der Methylester durch Fraktionierung oder Härtung durchgeführt. Um die Schmierstoffeigenschaften Viskosität, Pour Point und Flammpunkt zu optimieren, wurde eine Verfahrensentwicklung zur Umesterung der Methylester mit Alkoholen mit bis zu acht Kohlenstoffatomen durchgeführt. Durch anschließende Analysen wurden die auf diese Weise hergestellten Alkylester auf ihre Eignung als Kühlschmierstoff-Grundöl geprüft.

Bei den Analysen der Rohfette stellte sich heraus, dass bei den Tierfetten der Hydrolysegrad (Gehalt an freien Fettsäuren) in den warmen Sommermonaten stark zunimmt, was zu Schwierigkeiten bei der basisch katalysierten Methylesterherstellung führt. Außerdem weisen diese Fette sehr hohe Schmutzanteile auf, die vor der Weiterverarbeitung durch Filtration oder mechanisches Dekantieren gesenkt werden sollten.

Die aufbereiteten Altspesiefette wiesen eine konstant bessere Qualität als die Tierfette auf. Aufgrund der relativ niedrigen Gehalte an freien Fettsäuren können diese Fette problemlos mit einem basisch katalysierten drucklosen

Umesterungsverfahren zu Methylestern weiterverarbeitet werden. Die Fettsäurezusammensetzung zeigt zwar einen geringeren Anteil an gesättigten Verbindungen als bei den Tierfetten, dennoch wiesen die Altfette höhere Oxidationsstabilitäten auf.

Bei der Weiterverarbeitung zu Methylestern konnte bei den Altspeisefetten auf ein zweistufiges, basisch katalysiertes Umesterungsverfahren, wie es aus der Biodieselherstellung bekannt war, zurückgegriffen werden. Durch geringfügige Modifikationen, wie z.B. Steigerung der Katalysatormenge, konnte ein Altfettmethylester mit einer Ausbeute von 89,6 Mass.-% synthetisiert werden, der in weiten Bereichen die Anforderungen der Biodieselnorm erfüllt und sich deshalb sehr gut für die Weiterverarbeitung zu Schmierstoff eignet.

Bei den Tierfetten führte der rein basisch katalysierte Prozess wegen der hohen Gehalte an freien Fettsäuren zu schlechten Umesterungsergebnissen. Aus diesem Grund wurde ein sauer katalysierter Vorveresterungsschritt, der die freien Fettsäuren zu Methylester umwandelt, der basischen Umesterung vorgeschaltet. Durch diese Verfahrenskombination konnte aus den stark hydrolysierten Tierfettproben ein Methylester guter Qualität bei einer Ausbeute von 84,1 Mass.-% hergestellt werden.

Zur Steigerung der gesättigten Anteile wurden Versuche zur fraktionierten Destillation und Kristallisation sowie zur Härtung der Methylester durchgeführt.

Bei den Versuchen zur Destillation über Trennkolonnen konnte sowohl bei Altspeise- als auch bei Tierfettmethylester eine gute Abtrennung der niedrigsiedenden Ester mit einer Kettenlänge von bis zu 16 C-Atomen von der C 18 Fraktion erreicht werden. Die Sättigungsgrade im Destillat konnten auf diese Weise auf bis zu 75,0 Mass.-% bei einfachem und bis zu 91,7 Mass.-% bei zweifachem Rektifizieren gesteigert werden. Während bei den Tierfett-Methylestern die Oxidationsstabilitäten mit dem Sättigungsgrad auf bis zu 80 h (bei 91,7 Mass.-% Anteil gesättigter Ester) anstieg, wurden bei den destillierten Altfett-Methylestern niedrigere Stabilitäten als im Ausgangsprodukt gemessen.

Bei den Versuchen zur fraktionierten Kristallisation wurde bei beiden Methylestern eine gute Trennung gesättigt/ungesättigt erreicht. Die Sättigungsgrade konnten bei wiederholtem Fraktionieren auf bis zu 92,8 Mass.-% gesteigert werden. Die Oxidationsstabilität wurde mit diesem Verfahren auf bis zu 7,5 h bei Tierfett-Methylester (92,8 Mass.-% Sättigung) und 10,5 h bei nur geringfügig fraktioniertem Altfett-Methylester (54,6 Mass.-% Sättigung) angehoben. Im Gegensatz zur



Destillation lassen sich die verbleibenden Fraktionen bei der Kristallisation ausgezeichnet als Biodiesel verwerten.

Mit dem Verfahren der katalytischen Hydrierung (Härtung) konnte in Abhängigkeit von der Hydrierdauer eine Sättigung von bis zu 100 Mass.-% erreicht werden. Die Oxidationsstabilität stieg dabei auf bis zu 35,3 h bei Tierfett- und 93,6 h bei Altfettmethylester. Durch partielle Hydrierung der mehrfach ungesättigten Komponenten konnten bei relativ kurzer Hydrierdauer Produkte gewonnen werden, die sich neben einer ausreichend hohen Oxidationsstabilität durch niedrigen Pour Point und hohe Viskosität auszeichnen. In Hinblick auf die Qualität des Kühlschmierstoff-Grundöls ist die Hydrierung den fraktionierenden Verfahren überlegen.

Da einige physikalische Eigenschaften der Methylester, insbesondere der hohe Pour Point und die niedrige Viskosität, für die Verwendung als Kühlschmierstoff nicht optimal sind, wurde versucht, durch Umesterung der Methylester mit längerkettigen Alkoholen bessere Schmierstoff-Eigenschaften zu erreichen. Dazu wurden Versuche zur drucklosen basisch katalysierten Umesterung von Methylestern mit den Alkoholen Ethanol, 1- und 2-Propanol, 1- und 2-Butanol und 2-Ethyl-1-Hexanol durchgeführt. Bei der Entwicklung dieser Umesterungsverfahren stellte sich heraus, dass ausreichende Reaktionsraten nur bei Reduzierung des bei der Alkoholatbildung (beim Lösen des Katalysators im Alkohol) entstandenen Reaktionswassers erzielt werden. Außerdem wurden bei einer Umesterungs-Temperatur von weniger als 110 °C niedrige Umesterungsgrade beobachtet. Wegen der niedrigeren Siedetemperaturen der übrigen Alkohole konnte allerdings nur bei 2-Ethyl-1-Hexanol und 1-Butanol bei entsprechend hohen Temperaturen gearbeitet werden.

Die anschließenden Analysen zeigten, dass die Fettsäure-Ethylhexylester am besten als Kühlschmierstoff-Grundöl geeignet sind. Diese Ester zeichnen sich durch den niedrigsten Pour Point, den höchsten Flammpunkt und die niedrigste Säurezahl sowie durch ideale kinematische Viskosität aus. Bei detaillierter Betrachtung der aus den verschiedenen Rohfetten hergestellten Ethylhexylester schneiden die Altfett basierten Produkte am besten ab.

## 7 Summary

Concerning their application properties and environmental impact, native based cooling lubricants show immense potential. However, until recently these products are barely used, for economic reasons. The high costs are founded in expensive raw materials (vegetable oil respective tallow) and high synthesis efforts during further processing to basis oils for lubricants.

Thus competitive native lubricants can only be produced with low-priced raw materials (e.g. fats from rendering plants, used cooking oil) and a reduction of costs during synthesis.

The aim of this thesis was the development of high quality, oxidation stable cooling lubricant, based on monoalkylesters made from used cooking oils (UCO) and fats from rendering plants that can be competitive to mineral oil based products.

For that purpose, fats from rendering plants and UCO have been analysed, testing their suitability as raw material for the production of lubricants. Based on this analyses, processes for the transesterification of these fats with methanol have been developed respective optimised. To increase the oxidation stability by raising the saturated components of the methylesters, experiments with fractionation and hydrogenation have been accomplished. In order to optimise the properties of the lubricants, e.g. viscosity, pour point and flash point, methods for the transesterification of the methylesters with alcohols up to eight C-atoms have been developed. The suitability of the alkylesters produced by this means for the application as lubricants, was controlled in subsequent analyses.

The analyses of the fat stock showed a intense increase of the level of hydrolyses (content of free fatty acids) in the fats from rendering plants during the summer months, causing problems during the alkaline catalysed production of methylesters. In addition these fats featured very high contents of dirt, requiring a further processing of filtration or mechanical separation. The high content of saturated fatty acids benefits the oxidation stability of the following products.

Cleansed UCO showed continuous better quality as fat from rendering plants. Due to their relatively low content of free fatty acids these fats can be synthesised into methylesters with alkaline catalysed unpressurised transesterification process without any problems. Though the fatty acid composition showed a lower content of

saturated compounds, the UCO's had higher oxidation stabilities as the fats from rendering plants.

In further processing of the UCOs to methylesters a two staged alkaline catalysed transesterification process, as known from the production of biodiesel, can be used. With minor modifications, e.g. the increase of catalyst amount, a UCO-methylester with a yield of 89,6 % was synthesised, achieving the demands of the biodiesel standard DIN EN 14214 in a wide range. Thus it is very well qualified for the further processing to lubricants.

Using fat from rendering plants, the mere alkaline catalysed process resulted in worse transesterification rates because of the high content of free fatty acids. On this account, a acid catalysed preesterification step, transforming the free fatty acids to methylesters, was placed upstream the alkaline transesterification. Due to the combination of this processes a high quality methylester with a rate of yield of 84,1 % could be synthesised from heavy hydrolysed fats from rendering plants.

In order to raise the content of saturated components, experiments for fractional distillation and crystallisation as well as hydrogenation of the methylesters have been carried out.

In distillation experiments with separation columns, both methylester from UCO and fat from rendering plants, showed good separation of the lower-boiling esters with a chain-length up to 16 C-atoms, from the C 18 fraction. By this means, the rate of saturation in the distillate could be increased up to 75 % with single and 91,7 % with double rectification. Whereas the oxidation stability of the methylester made from fat from rendering plants increased with the rate of saturation up to 80 h (at a content of 91,7 % saturated esters), the distilled UCO-methylester showed lower stabilities as the starting material.

In tests with fractional crystallisation, a sound separation of saturated and unsaturated components was achieved. By double fractional crystallisation the rate of saturation could be raised up to 92,8 %. Using that process, the oxidation stability was increased up to 7,5 h (fractionated methylester from fat from rendering plants with 92,8 % saturation) and 10,5 h (slightly fractionated UCO-methylester with 54,6 % saturation). Contrary to distillation the remaining fractions after crystallisation might be utilised very well as biodiesel.

Using the process of catalytic hydrogenation, a rate of saturation up to 100 %, depending on the length of time of the hydrogenation process, could be achieved.

Thereby the oxidation stabilities did rise up to 35 h (using methylester from fat from rendering plants) resp. 93,6 h (using UCO-methylester). By partial hydrogenation of the polyunsaturated components, products with high oxidation stability, low pour point and high viscosity could be produced within a relatively short hydrogenation time. Regarding the quality of the lubricants, the hydrogenation process outmatches the fractional processes.

Since some physical properties of the methylesters, in particular the high pour point and the low viscosity, are not ideal for the utilisation as lubricants. Experiments for the transesterification of methylesters with longer-chained alcohols have been made, in order to achieve better properties. For that purpose, methods for the unpressurised alkaline catalysed transesterification of methylesters with ethyl alcohol, 1- and 2-propanol, 1- and 2-butanol and 2-ethylhexanol have been developed. During development of these transesterification processes it turned out, that adequate rates of reaction can only be achieved by reduction of the reaction-water that is being formed during the dissolving of the catalyst in alcohol (during the formation of alcoholate). Furthermore low rates of transesterification have been observed, working with temperatures below 110 °C. As the reaction can be carried out at the required temperature only with 2-ethylhexanol and 1-butanol (because of the lower boiling points of the other alcohols), the transesterification reaction with the other alcohols should be performed under positive pressure.

In subsequent analyses the fatty-acid-ethylhexylesters showed the best suitability as cooling lubricant by far. These esters featured the lowest pour points, the highest flash points, the lowest acid numbers and ideal kinematic viscosities. After detailed examination of the ethylhexylesters produced from different fat stock, the products based on UCO performed best by far.

## 8 Literatur

- [1] Abdel-Basit, A.: Beurteilung der Oxidationsstabilität von Futterfetten und der Einfluss des Oxidationsgrades auf die Futteraufnahme, -verwertung und Wachstum der Ratten. Georg-August-Universität Göttingen, Dissertation, 1982
- [2] Ahlborn Mess- und Regeltechnik GmbH: ALMEMO®-Handbuch. Holzkirchen, 2000
- [3] Akoh, C.C., Min, D.B.: Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Second Edition, Marcel Dekker Inc., New York, 2002
- [4] Athanassiadis, A.: The Deacidification of Vegetable Oils by Distillation during Deodorization. Fat Sci. Technol. (1988) 90. Jg., S. 522 – 526
- [5] Bartz, W.J.: Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten – Eine Übersicht. In: Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten – Teil I: Grundlagen. Technische Akademie Esslingen, 13. – 16. Februar 2001, S. 4 – 70
- [6] Bartz, W.J.: Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten speziell auf pflanzlicher Basis. Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen, 1993
- [7] Beliz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag, Berlin, 5. Auflage, 1992
- [8] Bock, H., Feßenbecker, A.: Additive für biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe. In: Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten – Teil I: Grundlagen. Technische Akademie Esslingen, 13. – 16. Februar 2001, S. 108 – 146
- [9] Bock, R., u.a.: Umwelt- und arbeitsverträgliche Kühlschmierstoffe für die spanende Bearbeitung von Metallen mit geometrisch unbestimmter Schneide. Schriftenreihe des IWF, Vulkan Verlag, 1996

- [10] Bock, W.: Schmierstoffe und Umwelt – Die Schmierstoffentwicklung im Einfluss der Umweltgesetzgebung. In: Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten – Teil I: Grundlagen. Technische Akademie Esslingen, 13. – 16. Februar 2001, S. 76 – 102
- [11] Bockey, D.: Wachstumsmarkt Biodiesel. Internetangebot der Union zur Förderung von Ölpflanzen UFOP, URL: <http://www.ufop.de>, 2003
- [12] Bockisch, M.: Nahrungsfette und Öle. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 1993
- [13] Bondioli, P., Folegatti, L.: Evaluating the oxidation stability of biodiesel. An experimental contribution. La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse (1996), Vol. LXXIII, S. 349 – 353
- [14] Bongart, F.: Schmierstoffe von heute und morgen – Antworten der Oleochemie. In: Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten – Teil I: Grundlagen. Technische Akademie Esslingen, 13. – 16. Februar 2001, S. 152 - 178
- [15] Brenneis, R., Köcher, P., Kley, G., Baeck, B., Schwilling, T.: Untersuchungen zur Herstellung von biologisch abbaubaren Verlustschmierstoffen aus Altfetten. Müll und Abfall 5 (2002), S. 244 – 249
- [16] Brewer, S.M.: Bovine Spongiform Enzephalopathy – Food Safety Implications. Advances in food and nutrition research vol. 43, Academic press, 2001
- [17] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Erneuerbare Energien und nachhaltige Entwicklung. Natürliche Ressourcen - umweltgerechte Energieversorgung. Berlin, 2002
- [18] Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (Hrsg.): Bericht über biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten. Bonn, 2002
- [19] Canakci, M., Monyem, A., Van Gerpen, J.: Accelerated Oxidation Processes in Biodiesel. American Society of Agricultural Engineers (1999), Vol. 42, No. 6, S. 1565 – 1572

- [20] Chan, H.W.-S.: Autoxidation of Unsaturated Lipids. Academic Press, London, 1987
- [21] Christen, H.R.: Grundlagen der organischen Chemie, 6. Auflage. Otto Salle Verlag, Frankfurth am Main, 1985
- [22] Cmolik, J., Pokorny, J.: Physical refining of edible oils. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102 (2000), S. 472 – 486
- [23] Cmolik, J., u.a.: Effects of plant-scale alkali refining and physical refining on the quality of rapeseed oil. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2000, S. 15 – 22
- [24] Cognis Deutschland GmbH & Co. KG: Synlubes Technology Produktpalette. Düsseldorf, 05/2002. – Firmenschrift
- [25] D'Ans, Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band II Organische Verbindungen. Vierte Auflage, Springer – Verlag, Heidelberg, 1983
- [26] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.: Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen; C-V 11b (53): Bestimmung der Jodzahl nach Kaufmann. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 2001
- [27] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.: Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen; C-V 2 (81): Bestimmung der Säurezahl. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 2001
- [28] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.: Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen; C-V 6a (97): Bestimmung der Peroxidzahl (Methode nach Wheeler). Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 2001
- [29] Deutsches Lebensmittelbuch: Leitsätze für Speiseöle und Speisefette; 2001
- [30] Dittmar, T., Ondruschka, B., Pham Thanh Ha, Lauterbach, M., Haupt, J.: Verbesserung der Oxidationsstabilität von Biodiesel. DGMK-Veranstaltung „Energetische Nutzung von Biomassen: Velen V“, Velen, April 2002

- [31] Du Plessis, L.M., De Villiers, J.B.M., Van Der Walt, W.H. : Stability Studies on Methyl and Ethyl Fatty Acid Esters of Sunflowerseed Oil. The Journal of the American Oil Chemists Society (1985), Vol. 62, No. 4, S. 748 – 752
- [32] Dunn, R.O., Knothe, G.: Alternative Diesel Fuels from Vegetable Oils and Animal Fats. Journal of Oleo Sciences (2001), Vol. 50, No. 5, S. 149 – 160
- [33] Dunn, R.O., Shockley, M.W., Bagby, M.O.: Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters. The Journal of the American Oil Chemists Society (1996), Vol. 73, No. 12, S. 1719 – 1728
- [34] Dunn, R.O., Shockley, M.W., Bagby, M.O.: Winterized Methyl Esters from Soybean Oil: An Alternative Diesel Fuel with Improved Low-Temperature Flow Properties. SAC Special Publication SP-1274: Alternative Fuel Technologies: State of Art (1997), S. 133 – 142
- [35] Falbe, J., Regitz, M.: Römpp Chemie Lexikon. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
- [36] Falk, O., Sutor, G., Wiegand, S.: Altspeisefette: Aufkommen und Verwertung. Studie 2001, TU München, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, URL: <http://www.wzw.tum.de/blm/eul/>, aktualisiert 22.10.2003
- [37] Frankel, E.N.: Lipid Oxidation. The Oily Press, Dundee Scotland, 1998
- [38] Franzke, C.: Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 3. Auflage. Behr's Verlag, Hamburg, 1996
- [39] Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften: GESTIS - Stoffdatenbank. URL: <http://www.hvbg.de>, aktualisiert Oktober 2003
- [40] Gerhartz, W.: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987



- [41] Greyt, W.F., Kellens, M.J., Huyghebaert, A.D.: Polymeric and oxidized triglyceride content of crude and refined vegetable oils – An overview. *Fett/Lipid* 99 (1997), Nr. 8. S. 287 – 290
- [42] Gundstone, F., D., Harwood, J., L., und Padley, F., B.: *The Lipid Handbook*. Chapman & Hall, London, 1995
- [43] Gunstone F.D., Hamilton R.J.: *Oleochemical Manufacture and Applications*. Sheffield Academic Press, Sheffield UK, 2001
- [44] Gunstone, F.D., Padley, F.B.: *Lipid Technologies and Applications*. Marcel Dekker, New York, 1997
- [45] Gutsche, B.: Technologie der Methylesterherstellung – Anwendungen für die Biodieselproduktion. *Fett/Lipid* 99 (1997), Nr. 12, S. 418 – 427
- [46] Hamilton, R.J., Bhati, A.: *Recent Advances in Chemistry and Technology of Fats and Oils*. Elsevier Applied Science, London, 1987
- [47] Herzsuh, R.: *Die Autoxidation ungesättigter Fettsäuremethylester in Gegenwart von Methanol und Protonen*. Karl-Marx-Universität Leipzig, Dissertation, 1964
- [48] Hoffmann, G.: *The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products*. Academic Press, London, 1989
- [49] Interessengemeinschaft Fett e.V. (Hrsg.): *Tierfett mit optimalem Fettsäuremuster für Zucht und Mast*. Bonn, 1996
- [50] Jager, K., Kuchta, K.: Bewertung von Geruchsemissionen und Geruchsmissionen. In: 29. Darmstädter Seminar: Immissionsschutz, am 08. Oktober 1992, S. 3 – 12
- [51] Jurisch, C., Meyer-Pittroff, R.: *Verwertung von pflanzlichen und tierischen Altölen und -fetten zur Herstellung regenerativen Kraftstoffs*. Schlussbericht CARMEN e.V., Technische Universität München, 1995

- [52] Jurisch, C.; Meyer-Pittroff, R.: Verwertung von pflanzlichem Altfett als biogener Kraftstoffs. In: 3. Symposium „Im Kreislauf der Natur – Naturstoffe für die moderne Gesellschaft, Würzburg 3. – 5. Juli 1995, S.110 - 126
- [53] Käß, H.: Marktanalyse: Industrielle Einsatzmöglichkeiten von High Oleic Pflanzenölen. In: Gülzower Fachgespräche, Band 19, Gülzow 2001
- [54] Kersting, R., van der Pütten, N.: Entsorgung von Altfetten in Hessen: Situation, Handlungsbedarf. Hessische Landesanstalt für Umwelt, Heft 222, Wiesbaden, 1996
- [55] Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik – Molkereitechnologie. Verlag A. Kessler, München, 1996
- [56] Korus, R.A., Hoffman D.S., Bam, N., Peterson, C.L., Drown, D.C.: Transesterification Process to Manufacture Ethyl Ester of Rape Oil. In: Proceeding of 1<sup>st</sup> biomass conference of the Americas: energy, environment, Vol. 2 (1993), S. 815 – 826
- [57] Lee, I., Johnson, A., Hammond, E.G.: Reducing the Crystallization Temperature of Biodiesel by Winterizing Methyl Soyate. The Journal of the American Oil Chemists Society (1996), Vol. 73, No. 5, S. 631 – 636
- [58] Lee, I., Johnson, L.A., Hammond, E.G.: Use of Branched-Chain Esters to Reduce the Crystallization Temperature of Biodiesel. The Journal of the American Oil Chemists Society (1995), Vol. 72, No. 10, S. 1155 – 1160
- [59] Lysjanski, V.M.: Verfahrenstechnische Grundlagen der Lebensmitteltechnik. Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1983
- [60] Mang, T.: Anwendung von Pflanzenölen und deren Derivaten im Schmierstoffbereich. In: 5. Symposium Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie am 21. /22. Januar 1997 in Berlin. Köllen Druck + Verlag, Bonn, 1997, S. 92 – 101
- [61] Matissek, R., Schnepel, F., Steiner, G.: Lebensmittelanalytik, 2. Auflage. Springer Verlag Berlin, 1992

- [62] Metrohm Ionenanalytik AG: 743 Rancimat, Gebrauchsanweisung 8.743.1001, 1999. – Firmenschrift
- [63] Meyer-Pittroff, R., Stammel, V.: Thermische Verwertung von Produkten der Tierkörperbeseitigungsanlagen. VDI-Berichte Nr. 1622, 2001
- [64] Meylahn, K.: Studien zur Oxidationsstabilität integrierter Samenfette. Dissertation, Universität Hamburg, 1984
- [65] Munack, A., Krahl, J.: Biodiesel – Potenziale, Umweltwirkungen, Praxiserfahrungen: Beiträge zu der Fachtagung am 16./17. September in Braunschweig. Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 239, Braunschweig, 2002
- [66] N.N.: Persönliche Auskunft von Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, 2003
- [67] N.N.: Persönliche Auskunft von SARIA Bioindustries GmbH & Co.KG, 2001
- [68] N.N.: Persönliche Auskunft von Schott AG, 2003
- [69] Niemann, H.: Statistik der Fleischmehlindustrie mit Unterteilung nach Rohmaterial und Verwendungsarten. Die Fleischmehl-Industrie, 5/2002, S. 82 - 84
- [70] Norm DIN 51352, 08.1985. Prüfung von Schmierstoffen; Bestimmung des Alterungsverhaltens von Schmierölen
- [71] Norm DIN 51385, 06.1991. Schmierstoffe; Kühlschmierstoffe; Begriffe
- [72] Norm DIN 51554, 09.1978. Prüfung von Mineralölen; Prüfung der Alterungsbeständigkeit nach Baader
- [73] Norm DIN 51562 1-4, 01.1999. Viskosimetrie-Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter
- [74] Norm DIN 51575, 11.84. Prüfung von Mineralölen; Bestimmung der Sulfatasche
- [75] Norm DIN 51587, 08.1974. Prüfung von Schmierstoffen; Bestimmung des Alterungsverhaltens von wirkstoffhaltigen Dampfturbinen- und Hydraulikölen

- [76] Norm DIN 51777, 1983. Mineralöl-Kohlenwasserstoffe; Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer
- [77] Norm DIN 51808, 01.1978. Prüfung von Schmierstoffen; Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit von Schmierstoffen
- [78] Norm DIN EN 12662, 1998. Flüssige Mineralölerzeugnisse; Bestimmung der Verschmutzung in Mitteldestillaten
- [79] Norm DIN EN 14105, 2001. Fettsäure- Methyl ester. Bestimmung des Gehalts an freiem und Gesamtglycerin und an Mono-, Di- und Triglyceriden
- [80] Norm DIN EN 14109, 2001: Fettsäure- Methyl ester. Bestimmung des Kaliumgehaltes durch Atomabsorptionsspektrometrie
- [81] Norm DIN EN 14112, 2001: Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen Fettsäure-Methyl ester; Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigter Oxidationstest)
- [82] Norm DIN EN 14214, 2001: Fettsäure-Methyl ester (FAME) für Dieselmotoren. Anforderungen und Prüfverfahren
- [83] Norm DIN EN 22719, 1993. Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe; Bestimmung des Flammpunktes
- [84] Norm DIN EN ISO 5508, 1995. Tierische und pflanzliche Fette und Öle; Gaschromatographische Untersuchung der Methyl ester von Fettsäuren
- [85] Norm DIN EN ISO 5509, 2000: Tierische und pflanzliche Fette und Öle. Herstellung von Fettsäuremethylestern
- [86] Norm DIN EN ISO 5555, 2001, Tierische und pflanzliche Fette und Öle, Probenahme
- [87] Norm DIN ISO 3016, 10.1982. Mineralölerzeugnisse; Bestimmung des Pourpoints

- [88] Nottrodt, A.: Technische Anforderungen und allgemeine Empfehlungen für die Entsorgung von Tiermehl und Tierfett in Verbrennungsanlagen. Erstellt im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2001
- [89] Nye, M.J., Williamson, T.W., Deshpande, S., Schrader, J.H., Snively, W.H., Yurkewich, T.P., French, C.L.: Conversion of Used Frying Oil to Diesel Fuel by Transesterification: Preliminary Tests. *The Journal of the American Oil Chemists Society* (1983), Vol. 60, No. 8, S. 1598 – 1601
- [90] Pardun, H.: Analyse der Nahrungsfette. Verlag Paul Parey, Berlin, 1976
- [91] Parmentier, M.: Fractionation of fats – a dossier. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2000, S. 233 – 248
- [92] Pfeiffer, W., u.a.: BIA – Report Kühlschmierstoffe. Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, 1996. – Verbandsschrift
- [93] Pichardt, K.: Lebensmittelmikrobiologie: Grundlagen für die Praxis, 4. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [94] Rajah, K.K.: Fats in Food Technology. Sheffield Academic Press, Sheffield UK, 2002
- [95] Remmele, E., Thuneke, K., Widmann, B., Wilharm, T., Schön, H.: Begleitforschung zur Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff für pflanzenölaugliche Dieselmotoren in Fahrzeugen und BHKW – „Gelbes Heft“ Nr. 69. Hrsg. und Druck: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, München, 2000
- [96] Riemann, U., Schülert, G.: Alterungsverhalten und Veränderungen der biologischen Abbaubarkeit umweltschonender Hydraulikflüssigkeiten. In: Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten – Teil I: Grundlagen. Technische Akademie Esslingen, 13. – 16. Februar 2001
- [97] Schaefer, W.: Beiträge zur Selektivhydrierung von nativen fetten Ölen. Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1990

- [98] Scharmer, K., Pudel, F., Ribarov, D.: Umwandlung von Pflanzenölen zu Methyl- und Ethylestern. VDI-Berichte Nr. 1126, 1994
- [99] Schober, S.: Technische Verwertung – Biodieseleinsatz in Fahrzeugen. In ÖWAV – Seminar „Von der Pfanne in den Tank“ Altspeisefettsammlung und Verwertung, Wels, 7. November 2002
- [100] Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.-M.: Transesterification of vegetable oils. Journal of Brazil Chem. Soc., Vol. 9, No.1, 199-210, 1998
- [101] Schutzrecht AT 388743 B (1989), Verfahren zur Herstellung eines Fettsäureestergemisches aus Abfallfetten bzw. Ölen und Verwendung dieses Gemisches als Kraft- bzw. Brennstoff
- [102] Schutzrecht DE 10033951 A1 (2001). Heterogener Katalysator für die Veresterung
- [103] Schutzrecht DE 19742097 C1 (1998). Verfahren zur Gewinnung von hellfarbigen Fettsäureniedrigalkylestern mit vermindertem Gehalt an freiem und gebundenem Glycerin
- [104] Schutzrecht DE 19803053 C1 (1999). Verfahren zur Herstellung von C<sub>12</sub> – C<sub>18</sub> – Fettsäureniedrigalkylestern
- [105] Schutzrecht DE 19908978 A1 (2000). Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Triglyceriden und Fettsäuren
- [106] Schutzrecht DE 3319590 (1984). Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern kurzkettiger aliphatischer Alkohole aus freie Fettsäuren enthaltenden Fetten und/oder Ölen
- [107] Schutzrecht EP 0082301-B1 (1985). Reaktionskolonne und deren Verwendung
- [108] Schutzrecht EP 0184740 B1 (1991). Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern
- [109] Schutzrecht EP 0192035 A2 (1986). Verfahren zur Vorveresterung freier Fettsäuren in Rohfetten und/oder Ölen

- [110] Schutzrecht EP 0249463 A2 (1987). Bio-fuel Production
- [111] Schutzrecht EP 0332971-A2 (1989). Verfahren zur kontinuierlichen Umesterung von Fettsäureniedrigalkylestern
- [112] Schutzrecht EP 0708813 B2 (1996). Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern
- [113] Schutzrecht EP 1002578 A2 (1999). Verfahren zur selektiven katalytischen Hydrierung von Fettsäuren
- [114] Schutzrecht GB 1456487 A (1976). Esterification Process for Preparation of Fatty Acid Esters
- [115] Schutzrecht WO 00/73254 A1 (2000). Concentration and Purification of Polyunsaturated Fatty Acid Esters by Distillation
- [116] Schutzrecht WO 95/02661 (1995). Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern
- [117] Simkovsky, N., Ecker, A.: Einfluss von Licht und Tocopherolgehalt auf die Oxidationsstabilität von Fettsäuremethylestern. *Fett/Lipid* 100 (1998), Nr.12, S.534 – 538
- [118] Simkovsky, N.M., Ecker, A.: Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability of Rapeseed Oil Methyl Esters. *Erdöl, Erdgas, Kohle* (1999), 115. J.g., Heft 6, S. 317 – 318
- [119] Sims, R.E.H.: Tallow Esters as an Alternative Diesel Fuel. *American Society of Agricultural Engineers* (1985), Vol. 28, No. 3, S. 716 – 721
- [120] Süß, A., A., A.: Wiederverwertung von gebrauchten Speiseölen/ -fetten im energetisch technischen Bereich. *VDI Fortschritt-Berichte Reihe 15 Nr. 219*, 1999
- [121] Türck, R.: Campa<sup>®</sup>-Biodiesel aus der Methylesteranlage Ochsenfurth. In: Tagungsband 9. C.A.R.M.E.N.-Forum „Qualitätsmanagement für Rapsölkraftstoff, Biodiesel und Biogas“ am 8. April 2002 in Straubing, S. 45 – 52

- [122] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 2: Verfahrenstechnik (Grundoperationen). Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1972
- [123] Verordnung (EG) Nr. 1774/2002 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 3. Oktober 2002 mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte
- [124] Verordnung über Tierkörperbeseitigungsanlagen und Sammelstellen (TKBA-Verordnung); Stand: 21. Februar 2001
- [125] Vetter, J.: Synthetische und nachwachsende Grundölkomponenten für umweltverträgliche Schmierstoffe. In: Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten – Teil I: Grundlagen. Technische Akademie Esslingen, 13. – 16. Februar 2001, S. 226 – 282
- [126] Bahadir, M., Bock, R., Dettmer, T., Falk, O., Hesselbach, J., Jopke, P., Matthies, B., Meyer-Pittroff, R., Schmidt-Nädler, C., Wichmann, H.: Chemisch-analytische Charakterisierung technischen tierischen Fettes aus einer Tierkörperbeseitigungsanstalt. UWSF-Z Umweltchem Ökotox, 16 (1/2004), S. 19 - 28
- [127] Falk, O., Wichmann, H., Jopke, P., Schmidt-Nädler, C., Matthies, B., Bahadir, M., Meyer-Pittroff, R.: Verbleib von Spurenschadstoffen bei der Methylesterherstellung aus Altspeisefett im Technikumsmaßstab. UWSF-Z Umweltchem Ökotox, 16 (4), S. 215 – 282 (2004)
- [128] Falk, O., Meyer-Pittrof, R.: Increasing the Oxidative Stability by Modifying the Fatty Acid Composition of Fatty Acid Methyl Esters. Manuskript eingereicht bei: European Journal of Lipid Science and Technology. 2004



## 9 Anhang

### 9.1 Zahlenwerte der Reproduzierbarkeitsversuche

Tabelle 9.1: Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse von TFME

	JZ	Pour Point [°C]	GV [mg/kg]	Ox.-Sta. [h]	SZ [mg <sub>KOH</sub> /g]	Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	Wasser [Mass.-%]	SA [Mass.-%]
1	101,4	9	13,24	5,14	0,46	4,63	0,050	0,0046
2	101,5	9	12,85	4,89	0,45	4,63	0,044	0,0033
3	101,9	9	13,83	4,73	0,47	4,63	0,044	0,0053
4	101,3	9	10,68	4,76	0,47	4,60	0,044	0,0052
5	101,4	9	10,25	5,19	0,45	4,63	0,046	0,0079
6	101,3	9	9,46	5,28	0,48	4,63	0,045	0,0047
7	101,5	9	9,76	5,12	0,46	4,63	0,044	0,0050
8	101,0	9	16,10	5,63	0,45	4,63	0,044	0,0053
$\bar{x}$	101,41	9	10,95	5,09	0,46	4,63	0,0451	0,0052
$\sigma$	0,25	0	2,35	0,30	0,01	0,01	0,0021	0,0013
$\sigma$ [%]	0,25	0	21,48	5,84	2,44	0,23	4,654	24,9

Tabelle 9.2: Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse von Altspisefett

	GV [mg/kg]	Wasser [Mass.-%]	SA [Mass.-%]	SZ [mg <sub>KOH</sub> /g]	Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	JZ	Ox.Sta. [h]	POZ
1	174,9	0,028	0,0115	5,14	49,18	78	7,45	2,50
2	101,1	0,030	0,0115	5,08	49,08	76	7,11	2,60
3	236,4	0,030	0,0100	5,04	49,18	79	7,31	2,58
4	126,2	0,032	0,0115	4,99	49,08	81	7,24	2,57
5	120,1	0,032	0,0090	4,94	49,08	78	7,5	2,60
6	190,2	0,035	0,0100	4,88	49,08	79	7,61	2,60
7	223	0,035	0,0080	4,99	49,08	76	7,62	2,69
8	178,3	0,033	0,0105	4,95	49,18	79	7,12	2,60
$\bar{x}$	168,8	0,0319	0,0103	5,00	49,12	78,25	7,37	2,59
$\sigma$	49,1	0,0025	0,0013	0,08	0,05	1,67	0,20	0,05
$\sigma$ [%]	29,1	7,76	12,5	1,66	0,11	2,13	2,78	1,96

Tabelle 9.3: Reproduzierbarkeit der Fettsäurezusammensetzung von TFME

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	$\bar{x}$	$\sigma$	$\sigma$ [%]
14:0	2,24	2,15	2,00	1,99	1,52	2,12	1,59	2,39	2,00	0,30	15,08
16:0	24,68	26,64	27,93	26,60	25,10	25,24	25,89	26,51	26,07	1,06	4,07
16:1	2,68	3,39	3,38	3,05	2,76	3,33	2,85	2,96	3,05	0,29	9,42
18:0	15,16	15,60	15,20	17,06	16,91	15,98	16,20	15,36	15,93	0,74	4,66
18:1	43,26	41,42	39,79	41,02	41,79	41,67	42,59	41,44	41,62	1,03	2,47
18:2	10,57	9,29	10,01	9,10	10,11	10,08	9,49	9,77	9,80	0,49	4,98
18:3	1,42	1,51	1,69	1,19	1,82	1,58	1,39	1,57	1,52	0,19	12,67

Tabelle 9.4: Reproduzierbarkeit der Fettsäurezusammensetzung von Altspiseifett

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	$\bar{x}$	$\sigma$	$\sigma$ [%]
12:00	0,62	0,44	0,55	0,51	0,92	0,70	1,09	0,88	0,71	0,22	30,18
14:00	1,47	1,67	1,51	1,36	2,13	2,61	2,44	2,43	1,95	0,47	24,15
16:00	24,16	24,20	24,14	23,77	23,44	23,34	22,90	22,75	23,59	0,54	2,28
16:01	0,65	0,68	0,81	0,86	0,72	0,72	0,85	0,62	0,74	0,09	11,63
18:00	7,20	7,03	6,82	7,56	7,52	7,22	7,10	7,17	7,20	0,23	3,19
18:01	47,17	47,16	47,36	47,45	47,28	46,99	46,82	47,45	47,21	0,21	0,44
18:02	16,19	16,61	16,60	16,16	15,55	16,21	16,38	16,41	16,26	0,32	1,95
18:03	2,54	2,22	2,21	2,33	2,43	2,22	2,42	2,31	2,33	0,11	4,92

## 9.2 Zahlenwerte der Rohfettanalysen

Tabelle 9.5: Zahlenwerte der Tierfettanalysen

Probe	Wasser [Mass.-%]	POZ	Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	GV [mg/kg]	SA [Mass.-%]	JZ	SZ [mg <sub>KOH</sub> /g]	FFA [Mass.-%]
08.01.01	0,224	58,4	44,1	12227	0,68	65	21,6	10,9
03.02.01	0,125	2,9	43,1	10709	0,43	66	23,6	11,9
19.02.01	0,084	9,1	43,3	12028	0,43	70	16,6	8,3
06.03.01	0,109	1,5	42,7	9385	0,33	66	17,9	9,0
27.03.01	0,258	177,8	49,6	10598	0,37	59	19,5	9,8
05.04.01	0,166	146,1	41,4	9026	0,35	61	27,9	14,0
15.05.01	0,249	116,9	49,6	11050	0,62	57	41,6	20,9
07.06.01	0,221	1,4	45,0	7177	0,48	61	37,6	18,9
21.06.01	0,168	13,3	46,3	9351	0,49	53	32,8	16,5
06.07.01	0,156	28,9	41,8	6243	0,30	67	30,0	15,1
23.07.01	0,182	14,5	43,6	7426	0,37	59	22,3	11,2
07.08.01	0,205	4,6	49,8	13686	0,35	62	42,5	21,3
21.08.01	0,301	2,6	46,6	9129	0,56	56	45,1	22,7
07.09.01	0,475	1,5	45,0	3721	0,43	55	9,0	4,5
20.09.01	0,096	0,5	45,7	2563	0,35	59	20,5	10,3
10.10.01	0,207	2,8	43,6	5155	0,44	65	28,8	14,5
18.10.01	0,075	3,1	44,4	4454	0,30	62	22,6	11,4
05.11.01	0,122	12,1	47,9	3375	0,41	58	31,3	15,7
19.11.01	0,157	25,2	46,4	6279	0,54	57	13,5	6,8
03.12.01	0,169	0,6	46,6	9286	0,52	59	28,6	14,4
10.01.02	0,123	6,2	43,6	2713	0,24	60	17,7	8,9
Mittelwert	0,184	30,0	45,2	7885	0,43	61	26,2	13,2

Tabelle 9.6: Zahlenwerte der Altspesiefettanalysen

Probe	Wasser [Mass.-%]	POZ	Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	GV [mg/kg]	SA [Mass.-%]	JZ	SZ [mg <sub>KOH</sub> /g]	FFA [Mass.-%]
A	0,474	2,3	47,5	3871	0,006	75	5,0	2,7
B	0,299	3,6	46,3	2744	0,001	75	4,9	2,5
C	2,045	3,0	47,0	2095	0,01	80	13,6	6,8
D	0,099	5,7	42,4	1117	0,002	114	1,2	0,6
E	0,148	8,0	43,6	3085	0,01	116	1,1	0,6
F	0,149	10,5	44,0	1452	0,001	115	1,5	0,8
G	0,261	3,8	43,4	8775	0,001	82	4,2	2,1
Mittelwert	0,496	5,3	44,9	3306	0,004	94	4,5	2,3

Tabelle 9.7: Zahlenwerte der Fettsäurezusammensetzung der Tierfette

Probe	12:0	14:0	16:0	16:1	17:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:4
08.01.01	0,0	2,2	30,9	3,3	0,7	2,6	44,0	14,0	1,3	1,0	0,0
03.02.01	0,5	2,1	28,5	3,2	0,6	7,1	40,8	14,3	1,4	0,9	0,5
19.02.01	0,0	1,9	25,1	2,7	0,4	13,7	39,5	14,3	1,1	0,8	0,3
06.03.01	0,3	2,2	29,7	3,4	0,5	7,7	38,8	14,2	1,9	0,9	0,4
27.03.01	0,3	3,2	31,0	3,1	0,6	17,1	38,9	2,5	1,4	0,6	1,3
05.04.01	0,4	2,6	31,4	3,3	0,4	10,4	36,7	12,8	1,3	0,7	0,0
15.05.01	0,4	3,0	31,8	3,1	1,1	10,8	38,9	8,9	1,2	0,7	0,0
07.06.01	0,3	2,7	27,5	2,9	0,9	16,1	37,3	9,9	1,1	0,9	0,4
21.06.01	0,2	3,3	29,9	2,8	0,6	20,8	38,0	4,2	0,0	0,2	0,0
06.07.01	0,6	2,2	27,8	3,0	0,7	10,3	38,1	15,0	1,6	0,7	0,0
23.07.01	0,3	2,5	29,1	3,2	0,8	10,7	38,0	12,9	1,2	0,6	0,7
07.08.01	0,4	2,2	27,4	3,0	0,7	10,6	38,7	14,8	1,2	0,7	0,4
21.08.01	0,0	3,0	30,3	3,6	1,0	13,0	40,0	7,7	1,3	0,7	0,0
07.09.01	0,5	3,1	28,1	2,9	0,9	18,8	37,3	6,5	0,9	0,8	0,0
20.09.01	0,3	2,4	27,2	3,0	0,3	17,5	39,4	8,0	0,9	0,6	0,2
10.10.01	0,0	2,6	26,7	2,8	0,4	16,7	38,0	11,1	1,2	0,5	0,0
18.10.01	0,4	2,4	26,1	3,0	0,2	16,9	38,5	10,9	1,1	0,6	0,0
05.11.01	0,0	2,4	27,6	2,9	0,2	18,2	38,7	8,8	0,8	0,4	0,0
19.11.01	0,1	2,5	27,1	3,0	0,5	17,4	39,7	8,3	1,0	0,3	0,0
03.12.01	0,0	2,4	27,4	2,8	0,8	18,1	36,5	10,7	1,2	0,0	0,0
10.01.02	0,3	2,5	26,7	3,0	0,2	16,4	39,6	9,6	1,0	0,5	0,0

Tabelle 9.8: Zahlenwerte der Fettsäurezusammensetzung der Altspesiefette

Probe	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:4
A	0,6	0,5	20,7	1,0	6,6	48,6	18,5	2,2	0,5	0,8
B	0,0	0,6	23,7	0,6	6,2	49,4	15,5	2,0	1,1	0,8
C	0,6	0,7	20,5	0,8	5,4	52,0	16,7	2,1	0,4	0,7
D	0,4	0,0	7,4	0,0	2,9	47,9	31,8	7,8	0,6	1,1
E	0,3	0,0	12,7	0,2	6,6	26,9	47,3	5,2	0,4	0,3
F	0,9	0,0	24,7	0,0	9,8	51,7	0,8	11,3	0,7	0,0
G	0,4	0,4	13,2	0,7	5,9	65,8	10,0	1,7	0,7	1,1

### 9.3 Zahlenwerte der Analysen zu den Destillierversuchen

Tabelle 9.9: Zahlenwerte zum Destillierversuch mit TFME (Labor)

Probe	DT 0	DT 1	DT 2	DT 3	DT 4	DT 5	DT Sumpf
12:0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
14:0	2,0	12,9	3,7	1,5	0,9	0,0	0,0
16:0	24,8	57,0	49,8	43,5	36,8	27,9	6,1
16:1	3,0	8,3	6,5	5,1	4,2	2,7	0,0
17:0	1,3	0,4	0,7	0,7	0,8	0,8	0,0
18:0	14,9	3,0	6,7	9,0	10,4	13,6	23,7
18:1	41,6	12,3	24,3	30,2	34,7	41,5	52,6
18:2	10,6	4,0	7,4	8,9	10,2	11,9	14,1
18:3	1,3	0,3	0,8	1,0	1,1	1,6	1,8
20:0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	1,6
Gesättigt	43,5	75,0	60,9	54,7	49,6	42,3	31,4
Ox.-Sta. [h]	1,3	12,7	3,4	3,1	2,5	0,5	0,5
Iodzahl	67	29	39	43	51	55	76
Pour Point [°C]	9	24	21	18	18	15	15
Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	4,5	4,2	4,4	4,5	4,6	4,5	4,9
Säurezahl	0,28	0,23	0,14	0,18	0,21	0,18	0,57

Tabelle 9.10: Zahlenwerte zum Destillierversuch mit TFME (Technikum/Labor)

Probe	DD 0	DD 1	DD 2	DD 3	DD 4	DD Sumpf
12:0	0,7	8,6	0,4	0,0	0,0	0,0
14:0	6,1	53,4	21,7	9,6	1,9	0,0
16:0	46,4	28,3	60,9	71,6	74,6	37,4
16:1	6,0	5,5	11,1	12,5	10,8	3,8
17:0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,6	1,0
18:0	7,0	1,0	1,3	1,2	1,7	10,3
18:1	25,0	2,1	3,4	3,8	7,7	35,9
18:2	7,3	0,7	1,2	1,2	2,5	10,4
18:3	0,8	0,0	0,0	0,0	0,2	1,1
20:0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Gesättigt	60,8	91,7	84,3	82,4	78,8	48,7
Ox.-Sta. [h]	6,6	80	20,8	11,8	7,6	0,9
Iodzahl	41	15	20	21	47	81
Pour Point [°C]	15	24	18	12	9	12
Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	4,12	3,75	3,92	4,06	4,23	4,54
Säurezahl	0,24	0,22	0,21	0,25	0,29	0,42

Tabelle 9.11: Zahlenwerte zum Destillierversuch mit AME

Probe	DA 0	DA 1	DA 2	DA 3	DA 4	DA 5	DA Sumpf
12:0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
14:0	0,9	4,3	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0
16:0	23,5	65,8	63,5	61,8	43,5	23,8	3,4
16:1	0,8	2,2	2,1	1,9	1,1	0,0	0,0
18:0	6,0	2,5	2,5	2,6	3,4	4,9	10,1
18:1	50,0	17,6	20,7	23,1	34,1	49,2	58,6
18:2	15,7	6,4	7,9	9,2	16,1	19,4	20,3
18:3	1,9	0,0	1,2	1,4	1,8	2,7	3,3
20:0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9
20:4	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4
Gesättigt	31,0	73,8	68,1	64,4	46,9	28,7	16,4
Ox.-Sta. [h]	3,9	2,5	1,2	1,0	1,0	0,1	3,8
Iodzahl	78	43	48	65	88	90	94
Pour Point [°C]	3	24	21	15	12	6	12
Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	4,70	4,25	4,45	4,32	4,42	4,48	5,78
Säurezahl	0,34	0,37	0,4	0,38	0,41	0,41	0,80

Tabelle 9.12: Zahlenwerte zum Versuch doppelte Destillation von AME

Probe	DDA 0	DDA 1	DDA 2	DDA 3	DDA 4	DDA 5	DDA Sumpf
12:0	0,8	1,1	0,7	0,0	0,0	0,0	0,6
14:0	1,0	3,3	2,0	0,6	0,0	0,0	0,0
16:0	27,3	60,4	56,1	36,6	27,2	23,3	9,4
16:1	0,8	0,9	1,6	1,1	0,8	0,0	0,0
18:0	7,2	2,0	3,3	5,5	6,4	7,0	6,5
18:1	46,5	23,8	26,6	41,7	48,7	51,7	64,3
18:2	14,2	8,9	8,6	13,0	14,9	16,3	17,9
18:3	2,2	0,0	1,0	1,4	2,0	1,6	1,3
20:0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20:4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gesättigt	35,8	66,2	61,9	42,7	33,6	30,3	16,0
Ox.-Sta. [h]	1,5	2,2	1,8	1,1	1,1	1,1	0,5

## 9.4 Zahlenwerte der Analysen zu den Winterisierungsversuchen

Tabelle 9.13: Zahlenwerte zum Winterisierungsversuch mit TFME

Probe	TFME	Wint. 1	Wint. 2	Wint. 3	Stearin 1	Stearin 2
14:0	2,1	1,9	1,9	2,7	1,2	0,8
16:0	25,3	28,8	30,6	30,3	46,3	43,0
16:1	3,0	2,7	2,5	3,4	0,9	0,3
18:0	15,8	19,2	23,0	25,5	34,0	49,0
18:1	42,0	37,4	33,3	30,6	13,9	5,5
18:2	10,8	10,0	8,7	7,4	3,4	1,3
18:3	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gesättigt	43,2	49,9	55,5	58,5	81,5	92,8
Ox.-Sta. [h]	1,3	3,2	3,3	1,9	4,5	7,5
Iodzahl	67	56	53	53	33	13
Pour Point [°C]	9	12	15	18	24	27
Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	4,5	4,6	4,7	4,7	4,9	5,1
Säurezahl	0,28	0,28	0,34	0,28	0,5	0,6

Tabelle 9.14: Zahlenwerte zum Winterisierungsversuch mit AME

Probe	AME	AME Wint. 1	AME Wint. 2	AME Wint. 3
14:0	0,9	0,6	0,5	0,4
16:0	23,8	43,9	49,2	58,2
16:1	0,9	0,5	0,4	0,3
18:0	6,0	10,1	10,6	13,2
18:1	50,4	32,1	28,1	20,1
18:2	16,1	11,3	10,0	6,8
18:3	1,9	1,5	1,2	0,9
Gesättigt	30,7	54,6	60,3	71,8
Ox.-Sta. [h]	3,9	10,5	8,4	2,5
Iodzahl	78	61	51	28
Pour Point [°C]	3	12	15	18
Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	4,7	5,0	4,9	4,7
Säurezahl	0,34	0,25	0,2	0,15

## 9.5 Zahlenwerte der Analysen zu den Hydrierversuchen

Tabelle 9.15: Zahlenwerte zum Versuch Hydrierung von TFME

Dauer	0	30	60	90	120	150	180	210
14:0	1,6	1,8	2,1	2,0	2,0	2,0	2,0	1,6
16:0	23,9	24,3	25,8	25,9	25,3	25,3	24,9	24,4
16:1	2,8	2,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
17:0	0,8	0,8	0,8	1,0	1,2	1,0	1,1	1,1
18:0	15,5	20,7	40,2	58,3	67,8	69,4	70,2	70,9
18:1	41,8	48,5	29,5	11,6	2,5	0,4	0,0	0,0
18:2	11,3	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
18:3	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20:0	0,4	1,0	0,8	1,2	1,2	1,9	1,9	2,0
20:4	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gesättigt	41,4	47,8	68,9	87,4	96,3	98,6	99,0	98,9
Ox.-Sta. [h]	1,0	7,9	14,5	19,5	24,4	35,0	35,3	31,2
Jodzahl	68	59	45	25	14	12	5	6
Pour Point [°C]	9	15	24	27	27	30	33	30
Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	4,54	4,82	5,08	5,24	5,30	5,30	5,32	5,32
Säurezahl	0,66	0,57	0,55	0,61	0,74	0,97	0,88	1,00

Tabelle 9.16: Zahlenwerte zum Versuch Hydrierung von AME

Dauer	0	30	60	90	120	150	180	210
14:0	0,8	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7
16:0	24,5	24,1	23,9	26,0	25,8	24,1	23,3	23,3
16:1	0,8	0,6	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
18:0	6,9	10,4	20,9	33,1	45,1	58,6	64,4	69,3
18:1	47,3	57,8	52,8	39,1	27,4	15,3	10,2	5,4
18:2	16,0	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
18:3	2,2	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20:0	0,5	0,6	0,7	0,7	1,0	1,1	1,3	1,3
20:4	0,6	0,6	0,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Gesättigt	32,8	35,8	46,2	60,6	72,6	84,7	89,8	94,6
Ox.-Sta. [h]	3,9	27,3	50,6	70,3	93,6	90,0	90,0	93,0
Jodzahl	78	61	62	40	21	13	9	3
Pour Point [°C]	3	6	18	27	27	27	27	30
Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	4,72	4,88	5,16	5,38	5,52	5,81	6,04	6,24
Säurezahl	0,35	0,34	0,4	0,37	0,68	0,62	0,65	0,62

Tabelle 9.17: Zahlenwerte zum Versuch Hydrierung von TF-2-Ethyl-1-Hexyl-Estern

<b>Dauer</b>	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>180</b>	<b>210</b>
16:0	29,4	28,6	29,2	31,9	30,4	29,2	29,9	33,4
16:1	3,3	2,8	2,5	2,4	1,8	1,4	1,1	0,8
18:0	13,6	17,3	21	26,6	31,9	38,4	43	46,9
18:1	38,5	45,2	43,7	36,5	31,8	28,3	22,9	15,8
18:2	9,3	3,5	0,9	0	0	0	0	0
Gesättigt	46	48	52	61	66	70	76	83
Ox.-Sta. [h]	2,9	4,9	6,1	5,7	6,0	7,2	10,0	10,0
Jodzahl	68	61	57	43	37	36	28	27
Pour Point [°C]	-9	-6	-3	0	3	3	6	6
Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	7,89	8,09	8,24	8,44	8,66	8,97	9,15	9,25
Säurezahl	3,30	3,05	3,09	2,65	3,10	3,06	3,20	3,18



## 9.6 Zahlenwerte der Analysen zu den Umesterungsversuchen

Tabelle 9.18: Zahlenwerte der Umesterungsgrade bei der Ethylhexylesterherstellung in Abhängigkeit der Temperatur

Temperatur [°C]	80	120	130	140	150	160	170
Umesterungsgrad	0,005	0,718	0,763	0,775	0,798	0,808	0,793

Tabelle 9.19: Analysenergebnisse der hergestellten Alkylester

kinematische Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]							
	ME	EE	1-PE	2-PE	1-BE	2-BE	EHE
Tierfett	4,5	5,4	5,8	5,3	6,2	5,8	8,6
Altfett	4,7	5,3	6,5	5,6	6,5	6,4	8,4
Stearin	4,9	5,2	6,4	5,3	6,4	6,0	8,8
Olein	4,5	4,9	5,8	5,2	6,0	5,8	8,0

Pour Point [°C]							
	ME	EE	1-PE	2-PE	1-BE	2-BE	EHE
Tierfett	9	9	6	6	3	3	-6
Altfett	3	3	0	3	-3	-3	-9
Stearin	24	18	18	18	15	15	9
Olein	0	-3	-6	-3	-6	-6	-9

Oxidationsstabilität [h]							
	ME	EE	1-PE	2-PE	1-BE	2-BE	EHE
Tierfett	1,5		2,3		2,0		0,8
Altfett	4,4	4,9	6,2	6,3	6,4	5,5	5,4
Stearin	4,5		8,0		5,4		3,8
Olein	1,5	1,7	2,0	1,7	2,0	1,5	1,3

Flammpunkt [°C]							
	ME	EE	1-PE	2-PE	1-BE	2-BE	EHE
Tierfett	161	170	174	176	186	185	193
Altfett	157	177	149	184	150	185	197
Stearin	173	177	181	134	127	181	174
Olein	165	174	162	166	192	181,5	186

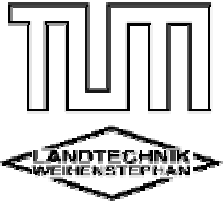


Säurezahl							
	ME	EE	1-PE	2-PE	1-BE	2-BE	EHE
Tierfett	0,7	5,4	3,3	3,4	3,7	3,6	3,2
Altfett	0,5	5,5	5,0	6,1	4,2	3,7	2,7
Stearin	0,5	5,9	3,4	4,1	3,0	3,3	3,4
Olein	0,5	6,4	4,4	3,7	3,9	4,1	2,7

## 9.7 Normen für natürlich basierte Kraftstoffe

Tabelle 9.20: DIN EN 14214 [82]

Prüfparameter	Einheit	Grenzwerte	Prüfverfahren
Ester-Gehalt	Mass.-%	min. 96,5	pr EN 14103
Dichte bei 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860-900	EN ISO 3675 oder EN ISO 12185
Kinematische Viskosität bei 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,5-5,0	EN ISO 3104
Flammpunkt	°C	über 101	ISO/CD 3679
Schwefelgehalt	mg/kg	max. 10	EN ISO 14596
Koksrückstand (von 10% Destillationsrückstand)	Mass.-%	max. 0,3	EN ISO 10370
Cetanzahl	-	min. 51	EN ISO 5165
Asche-Gehalt (Sulfat-Asche)	Mass.-%	max. 0,02	ISO 3987
Wassergehalt	mg/kg	max. 500	EN ISO 12937
Gesamtverschmutzung	mg/kg	max. 24	EN 12662
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50°C)	Korrosionsgrad	min. 1	EN ISO 2160
Oxidationsstabilität bei 110°C	Stunden	min. 6,0	pr EN 14112
Säurezahl	mg KOH/g	max. 0,5	pr EN 14104
Methanol-Gehalt	Mass.-%	max. 0,2	pr EN 14110
Gehalt an Linolensäure-Methylester	Mass.-%	max. 12	pr EN 14103
Gehalt an Fettsäure-Methylestern mit mehr als 3 Doppelverbindungen	Mass.-%	max. 1	
Monoglycerid-Gehalt	Mass.-%	max. 0,8	pr EN 14105
Diglycerid-Gehalt	Mass.-%	max. 0,2	pr EN 14105
Triglycerid-Gehalt	Mass.-%	max. 0,2	pr EN 14105
Gehalt an freiem Glycerin	Mass.-%	max. 0,02	pr EN 14105 oder pr EN 14106
Gehalt an Gesamtglycerin	Mass.-%	max. 0,25	pr EN 14105
Iodzahl	Mass.-%	max. 120	pr EN 14111
Phosphor-Gehalt	mg/kg	max. 10	pr EN 14107
Gehalt an Alkali-Metallen (Na+K)	mg/kg	max. 5	pr EN 14108 oder pr EN 14109
CFPP (Cold Filter Plugging Point)			DIN EN 116
15.04. bis 30.09.	°C	0	
01.10. bis 15.11.	°C	-10	
16.11. bis 28.02. (in Schaltjahren 29.02.)	°C	-20	
01.03. bis 14.04.	°C	-10	

Tabelle 9.21: „Weihenstephaner Standard“ für Rapsöl [95]

 <b>LTV-Arbeitskreis Dezentrale Pflanzenölgewinnung, Weihenstephan</b> <b>Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard)</b> 05/2000	in Zusammenarbeit mit:			
	 			
Eigenschaften / Inhaltsstoffe	Einheiten	Grenzwerte		Prüfverfahren
<i>für Rapsöl charakteristische Eigenschaften</i>				
Dichte (15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	900	930	DIN EN ISO 3675 DIN EN ISO 12185
Flammpunkt nach P.-M.	°C	220		DIN EN 22719
Heizwert	kJ/kg	35000		DIN 51900-3
Kinematische Viskosität (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s		38	DIN EN ISO 3104
Kälteverhalten				Rotationsviskosimetrie (Prüfbedingungen werden erarbeitet)
Zündwilligkeit (Cetanzahl)				Prüfverfahren wird evaluiert
Koksrückstand	Masse-%		0,40	DIN EN ISO 10370
Iodzahl	g/100 g	100	120	DIN 53241-1
Schwefelgehalt	mg/kg		20	ASTM D5453-93
<i>variable Eigenschaften</i>				
Gesamtverschmutzung	mg/kg		25	DIN EN 12662
Neutralisationszahl	mg KOH/g		2,0	DIN EN ISO 660
Oxidationsstabilität (1 10 °C)	h	5,0		ISO 6886
Phosphorgehalt	mg/kg		15	ASTM D3231-99
Aschegehalt	Masse-%		0,01	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	Masse-%		0,075	pr EN ISO 12937