



**ICBio**

InnovationsCentrum Biokatalyse

Abschlussbericht

## **Enzymatische Altfattalkoholyse zur Herstellung von Wertstoffen (Az 13078)**

Projektbeginn: 01.07.2002  
Projektende: 30.09.2004

Die Projektpartner danken der DBU für die finanzielle Unterstützung und das stete Interesse am Fortgang der Arbeiten. Ebenso sei dem Koordinationsbüro von ICBio in Hamburg für die gute Zusammenarbeit Dank gesagt.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Titel des Projektes</b>	<b>2</b>
<b>2.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>3.</b>	<b>Kurze Angabe des Anlasses und Zielsetzung des Projekts</b>	<b>4</b>
<b>4.</b>	<b>Verwendete Methoden</b>	<b>7</b>
<b>4.1.</b>	<b>Esterherstellung und Analytik</b>	
<b>4.2.</b>	<b>Schleifversuche</b>	
<b>4.3.</b>	<b>Esterherstellung für den Praxiseinsatz</b>	
<b>4.4.</b>	<b>Ökobilanzierung</b>	
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>11</b>
<b>AP 1:</b>	<b>Untersuchungen zur enzymatischen Umsetzung von unterschiedlichen Alkoholen und unterschiedlichen Fetten im Laborreaktor</b>	<b>11</b>
<b>AP 2:</b>	<b>Charakterisierung der erhaltenen Esteröle</b>	<b>14</b>
<b>AP 3:</b>	<b>Auswahl einiger der Esteröle anhand der unter AP 1 und AP 2 bestimmten Parameter</b>	<b>17</b>
<b>AP 4:</b>	<b>Herstellung der für die Eignungstests erforderlichen Mengen im 100-Liter-Reaktor</b>	<b>18</b>
<b>AP 5:</b>	<b>Durchführung von Eignungstests an ausgewählten Esterölen</b>	<b>19</b>
<b>AP 6:</b>	<b>Einstellung / Formulierung der Kühlschmierstoffe hinsichtlich der erforderlichen Eigenschaften</b>	<b>21</b>
<b>AP 7:</b>	<b>Durchführung systematischer Praxistests in der Großfertigung</b>	
	<b>a) Herstellung von 3000 l Esteröl</b>	<b>23</b>
	<b>b) Testung bei VW</b>	<b>26</b>
<b>AP 8 / AP 9:</b>	<b>Herstellung bestimmter Esterderivate für den Einsatz in fettchemischen Produkten / Testung der hergestellten Esterderivate</b>	<b>30</b>
<b>AP 10:</b>	<b>Erstellen einer Ökobilanz für die Herstellung von Kühlschmierstoffen</b>	<b>31</b>
<b>6.</b>	<b>Soll-/Ist-Vergleich</b>	<b>40</b>
<b>7.</b>	<b>Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen</b>	<b>40</b>
<b>8.</b>	<b>Diskussion</b>	<b>42</b>
<b>9.</b>	<b>Ausblick</b>	<b>44</b>
<b>10.</b>	<b>Kooperation innerhalb des Projektes</b>	<b>44</b>
<b>11.</b>	<b>Literatur, Präsentationen, Patente</b>	<b>45</b>
<b>Anhang</b>		<b>47</b>
	<b>I: Analyse von Kühlschmierstoffen</b>	
	<b>II: Literatur /11/</b>	

## **1. Titel des Projekts**

**Enzymatische Altfettalkoholyse zur Herstellung von Wertstoffen, Az 13078**

### ***Projektpartner und Projektbearbeiter:***

#### **Greibo-Chemie Velten GmbH:**

Dipl.-Chem. G. Grothe, Dipl.-Chem. J. Will

#### **TU Braunschweig, Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF):**

Prof. Dr. Dr. J. Hesselbach, Dr. R. Bock, Dipl.-Geoökol. T. Dettmer,

Dipl.-Chem. G. Öhlschläger

#### **Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin:**

Dr. G. Kley, , Dr. R. Brenneis, Dr. P. Köcher, Dipl.-Ing. B. Baeck, Dipl.-Ing. T. Matuschke

#### **Volkswagen AG Wolfsburg:**

Dipl.-Wirtschafts-Ing. T. Langhammer

#### **Castrol GmbH Mönchengladbach:**

Dr. R. Freitag, Dipl.-Ing. A. Michel

### ***Unterauftragnehmer vom IWF:***

#### **TU Braunschweig, Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik:**

Dr. H. Wichmann

#### **LCE Consulting GmbH (*Life Cycle Engineering*)**

Dipl.-Geoökol. A. Hansen

## 2. Zusammenfassung

In der metallverarbeitenden Industrie werden Mineralölprodukte zum Kühlen und Schmieren der Bearbeitungsmaschinen bzw. Werkstücke eingesetzt. Diese „Kühlschmierstoffe“ (KSS) gelten nach ihrem Standzeitende in der Regel als besonders überwachungsbedürftige Abfälle. Trotz technologischer Vorteile finden biologisch abbaubare Esteröle wegen ihres hohen Preises kaum Verwendung als KSS. Ziel des Projektes ist es, mit Hilfe biotechnologischer Verfahren und unter Einsatz von Altfetten preisgünstige Alternativen der Esterölherstellung und des Einsatzes als Kühlschmierstoff zu entwickeln.

Die bekannte chemische Reaktion  $\text{Fett} + \text{Alkohol} \rightarrow \text{Ester(öl)} + \text{Glycerol}$  läuft bei hohen Temperaturen (um 250°C), hohen Drücken und/oder unter Verwendung von Katalysatoren ab. Mit Hilfe von Enzymen (Lipasen) ist es möglich, die Reaktion in einem einstufigen Prozess bei Temperaturen von 50 – 70°C mit hohen Umsatzraten durchzuführen.

Die gängige Meinung über den Einfluss von Wasser auf die enzymatisch katalysierte Alkoholyse ist folgende: Unter normalen Bedingungen ist bei Abwesenheit von Wasser bzw. in Anwesenheit von nur Spuren von Wasser die Alkoholyse favorisiert; bei Anwesenheit größerer Mengen von Wasser dagegen die Hydrolyse. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Alkoholyse die typische lipase-katalysierte Reaktion in wässrigen Medien ist, in denen die Lipase A von *Candida antarctica* gelöst ist (in Anwesenheit wasserunlöslicher Alkohole).

Durch die Kombination unterschiedlicher Modell- und Altfette mit verschiedenen Alkoholen wurden über 40 Esteröle hergestellt und die unterschiedlichen Eigenschaften wie Flammpunkte, Dichten, Viskositäten und Pour-Points bestimmt. Anhand dieser Kennzahlen, der Umsatzraten und der Alkoholpreise wurden drei Esteröle aus Altfett, Erdnussfett und Rindertalg ausgewählt und in größeren Mengen im 100 Liter-Reaktor hergestellt. Die Einsatztauglichkeit dieser drei ausgewählten Esteröle als Kühlschmierstoffe wurde durch Untersuchungen in einem metallbearbeitenden Test ermittelt.

In einem nächsten Schritt wurden über den Prozess einer enzymatischen Alkoholyse in einem 3 t-Reaktor (2 Ansätze im batch-Betrieb) mehr als 3000 l Esteröl aus Altfett und 2-Ethyl-1-Hexanol hergestellt. Im Vorfeld dieses großtechnischen Versuches wurden Optimierungsuntersuchungen bezüglich der einzusetzenden Menge an Wasser, der Möglichkeit der Wiederverwendung der Wasser/Enzym/Glycerol-Mischung für weitere batch-Ansätze sowie des optimalen Temperaturbereiches durchgeführt.

Nach Abdestillation des überschüssigen Alkohols und Vorversuchen mit dem Produkt „Esteröl“ (Filtrierversuche) erfolgte die versuchsweise Testung des Esteröls als Kühlschmierstoff in der Serienfertigung von PKW-Komponenten bei VW.

Im Ergebnis dieser Untersuchungen kann zusammenfassend festgestellt werden, dass die „enzymatisch“ hergestellten Esteröle hinsichtlich ihrer schleif- und kühl-spezifischen Eigenschaften den Anforderungen prinzipiell gerecht werden. Technologische Probleme gibt es dagegen mit der Filtrierung. Diese Unregelmäßigkeiten haben ihre Ursache in der Reaktion des Ca-haltigen Filtermaterials mit im Esteröl enthaltenen freien Fettsäuren unter Bildung von Carboxylaten (Ca-Seifen), die die Filter zusetzen.

Parallel zu den technologischen Untersuchungen wurde der gesamte Lebensweg des Produkts „Kühlschmierstoff“ ökobilanziert und es wurden Kostenrechnungen aufgestellt.

Weiterhin wurde gefunden, dass sich in oleochemischen Produkten für Lederbearbeitungsprozesse Seetieröl- und Tranverbindungen durch bestimmte Altfettderivate ersetzen lassen.

### **3. Kurze Angabe des Anlasses und Zielsetzung des Projekts**

Altfette gehören zu einem sehr sensiblen Abfallbereich. Das Niveau der Verwertung dieser Abfälle, die vor allem aus der Gastronomie (Brat- und Frittierfette) und Lebensmittelindustrie stammen, kann aus ökologischer und wirtschaftlicher Sicht nicht befriedigen und entspricht teilweise nicht den Forderungen des Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetzes. Die in Deutschland gesammelte Menge an Altfetten wird auf 100.000 bis 120.000 t/a geschätzt, wobei etwa 90% nach Belgien und in die Niederlande exportiert werden /1/. Als Konsequenz aus dem Auftreten von BSE ist die Verwertung von Altfetten bei der Tierfutterherstellung europaweit verboten worden.

In den letzten Jahren sind viele Aktivitäten zur Umwandlung von Altfetten in die entsprechenden Methylester („Altfett-Biodiesel“) bekannt geworden. Allerdings sind die technischen Probleme beim Einsatz dieser Ester als Ersatztreibstoff (noch) nicht zufriedenstellend gelöst.

In der oleochemischen Industrie wird nur wenig Altfett eingesetzt. Das liegt u.a. an den gleichsowie kostengünstig angebotenen und in der Zusammensetzung einheitlichen Rohfett- und Rohölqualitäten (z.B. speziell „gezüchtete“ Palmöle aus Südost-Asien), auf die dieser Industriezweig zurückgreifen kann. Die Herstellung dieser Primärrohstoffe geschieht in der Dritten Welt oft unter Inkaufnahme von Umweltschäden. So haben z.B. Palmenplantagen in

Indonesien seit den sechziger Jahren eine Waldfläche verdrängt, die mit 3 Mill. Hektar fast so groß ist wie Nordrhein-Westfalen /2/. Erst Anfang November 2003 kam es auf der indonesischen Insel Sumatra zu Überschwemmungen mit mehr als 200 Todesopfern, die laut Aussagen der indonesischen Präsidentin eng mit dem Raubbau an der Natur zusammenhängen /3/. Diese Naturkatastrophen in Südost-Asien setzten sich 2004 fort.

Anerkannte Hersteller von Markenprodukten fürchten einen Imageverlust, wenn „Altfett“ in Zusammenhang mit ihren Produkten genannt wird /4/.

In einigen Forschungsgruppen werden Untersuchungen zur Verwertung von Altfetten im Schmier- und Kühlmittelsektor durchgeführt. Jährlich gehen in Deutschland etwa 90.000 t an Verlustschmierstoffen in die Umwelt verloren, von denen etwa 60.000 t durch native Schmierstoffe ersetzbar sein sollten /5/.

Generell eignen sich (Alt-)Fette als Grundstoff für Schmiermittel. Probleme bereiten allerdings die zu hohen Viskositäten sowie die schlechten Kälteeigenschaften. Es erscheint deshalb sinnvoll, (Alt-)Fettschmierstoffe in umgeesterter Form einzusetzen /1/. Hierbei wird in den Triglyceridmolekülen das Glycerol (dreiwertiger Alkohol) durch z.B. einwertige Alkohole substituiert. Die Vorteile dieser sogenannten Esteröle gegenüber Mineralölprodukten liegen nicht nur in einem verbesserten Umweltschutz durch biologische Abbaubarkeit und der damit verbundenen unproblematischen Entsorgung, sondern auch in den höheren Zündtemperaturen (Flammpunkten) und in einer um etwa 90% geringeren Verdunstungsrate /6/.

In dem von der DBU geförderten interdisziplinären Forschungsprojekt „Umwelt- und arbeitsverträgliche Kühlschmierstoffe für die spanende Bearbeitung von Metallen mit geometrisch unbestimmter Schneide“ (Az. 01626) an der TU Braunschweig unter Federführung des Institutes für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik wurde nachgewiesen, dass die Substitution mineralölbasierter Kühlschmierstoffe durch Produkte auf nativer Basis möglich ist. Im Vergleich zu den Kühlschmierstoffen auf Mineralölbasis wurden insbesondere Vorteile bei den Werkzeugstandzeiten, der Werkstückqualität, der Kühlschmierstoffausschleppung über den Schleifschlamm und bei der Akzeptanz des Bedienpersonals festgestellt. Trotz der geringeren Viskosität dieser Stoffe ergeben sich weitere Vorteile bezüglich einer verminderten Verdampfungsneigung sowie der Möglichkeit, kleinere Filteranlagen mit geringeren Filterflächen zu verwenden. Weiterhin wurde die Möglichkeit der Rückführung der Kühlschmierstoffe aus den Schleifschlämmen durch extraktive Verfahren nachgewiesen, so dass mit den entwickelten nativbasierten Kühlschmierstoffen ein umweltverträglicher und ressourcenschonender Einsatz in der Produktion möglich ist.

Trotz dieser technologischen Vorteile werden diese Stoffe wegen ihrer hohen Preise, die aus den Prozessaufwendungen der Herstellung resultieren (mehrere Verfahrensschritte, hohe Temperaturen, ...), noch nicht in großem Umfang eingesetzt. Es bietet sich daher an, mit Hilfe biotechnologischer Verfahren und unter Einsatz von Altfetten preisgünstige Alternativen zur „konventionellen“ Esterölherstellung zu entwickeln.

Bestimmte bei Greibo-Chemie GmbH hergestellte „Fettstoffe“ (sulfonierte Öle) dienen bei der Lederherstellung nicht nur als Mittel, um Leder widerstandsfähig und geschmeidig zu machen, sondern werden auch als Gerbmittel verwendet. Es gibt nur wenige Öle, die als Grundstoff für gerbende Öle geeignet sind. Am bekanntesten sind Walöl oder –tran und spezielle Seetieröle. Das Angebot dieser „umweltsensiblen“ Öle auf dem Weltmarkt sowie deren Preise sind stark schwankend. Es ist daher zu untersuchen, ob bestimmte Esterölderivate (aus Altfett) geeignete Ersatzstoffe für diese Naturprodukte sein können. Dazu müssen die enzymatisch hergestellten Esteröle „geblasen“ (bei dieser üblichen Methode wird bei ca. 130°C Luft in die Fettstoffe eingeblasen, um diese zu hydroxylieren) bzw. sulfoniert werden, so dass wasserlösliche Produkte entstehen.

- /1/ O.Falk, G.Sutor, S.Wiegland  
Studie Altspeisefette – Aufkommen und Verwertung. TU München, 2001
- /2/ K.Viering  
Ölpest im Urwald. Berliner Zeitung Nr. 209 vom 08.09.2003
- /3/ dpa  
Raubbau an Sumatras Natur. Berliner Zeitung Nr. 259 vom 06.11.2003
- /4/ R.Kersting, N.van der Pütten  
Entsorgung von Altfetten in Hessen. Umweltplanung, Arbeits- u. Umweltschutz, Heft 222, 1996
- /5/ Informationsbroschüre: Schmierstoffe und Hydrauliköle aus Raps  
Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V., Bonn
- /6/ Tagungsbericht der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR). Internationale Konferenz zur technischen Nutzung von Pflanzenölen, Bonn, 20./21.06.2000

## **4. Verwendete Methoden**

### **4.1. Esterherstellung und Analytik**

Für die im Zusammenhang mit der Esterölherstellung stehenden Untersuchungen unter Einsatz von Novozym 868 (*Candida antarctica*, Lipase A) im batch-Betrieb kamen in der BAM 100 ml-, 1,5 Liter- sowie 15 Liter- und 100 Liter-Rührreaktoren zum Einsatz. Die Untersuchungen wurden analytisch begleitet durch eine HPLC- Anordnung, die eine selektive Trennung von Stoffgruppen wie Triglyceride, Diglyceride, Monoglyceride, Monoester (mit unterschiedlichen Alkoholkomponenten) sowie Fettsäuren gewährleistet. Abbildung 1 zeigt beispielhaft das Chromatogramm eines Altfettes sowie das des daraus resultierenden 2-Ethyl-1-Hexyl-Esters. Aufbauend auf den Resultaten zur Untersuchung der Enzymspezifität von *Candida antarctica*, Lipase A (Siehe Punkt 5, AP 1) wurde eine analytische Auswertungsmethode entwickelt, mit deren Hilfe aus den HPLC-Chromatogrammen der Reaktionsfortschritt der enzymatischen Alkohololyse ersichtlich wird. Einzelheiten hierzu sind in /11/ (Siehe Punkt 11.) veröffentlicht worden.

Die Bestimmungen von physikalischen Eigenschaften der Ester (Kinematische Viskosität, Dichte, Flammpunkt, Pour-Point) erfolgten mit genormten bzw. standardisierten Methoden.

### **4.2. Schleifversuche**

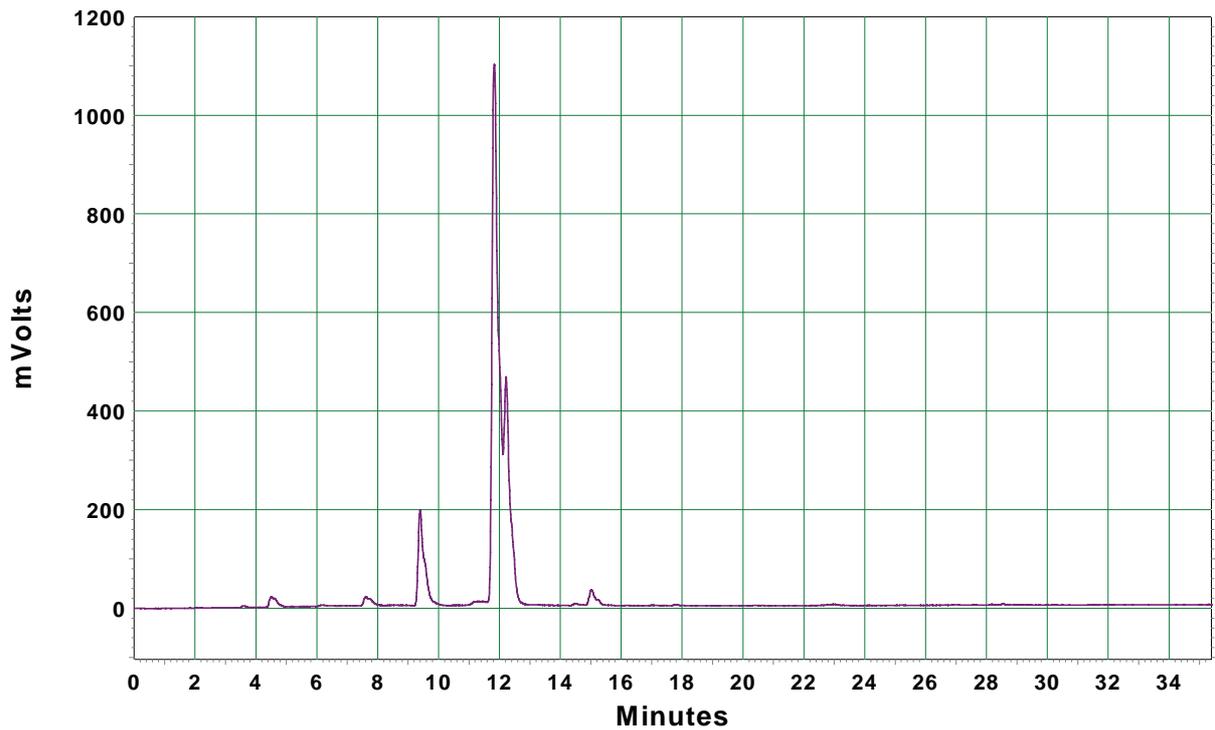
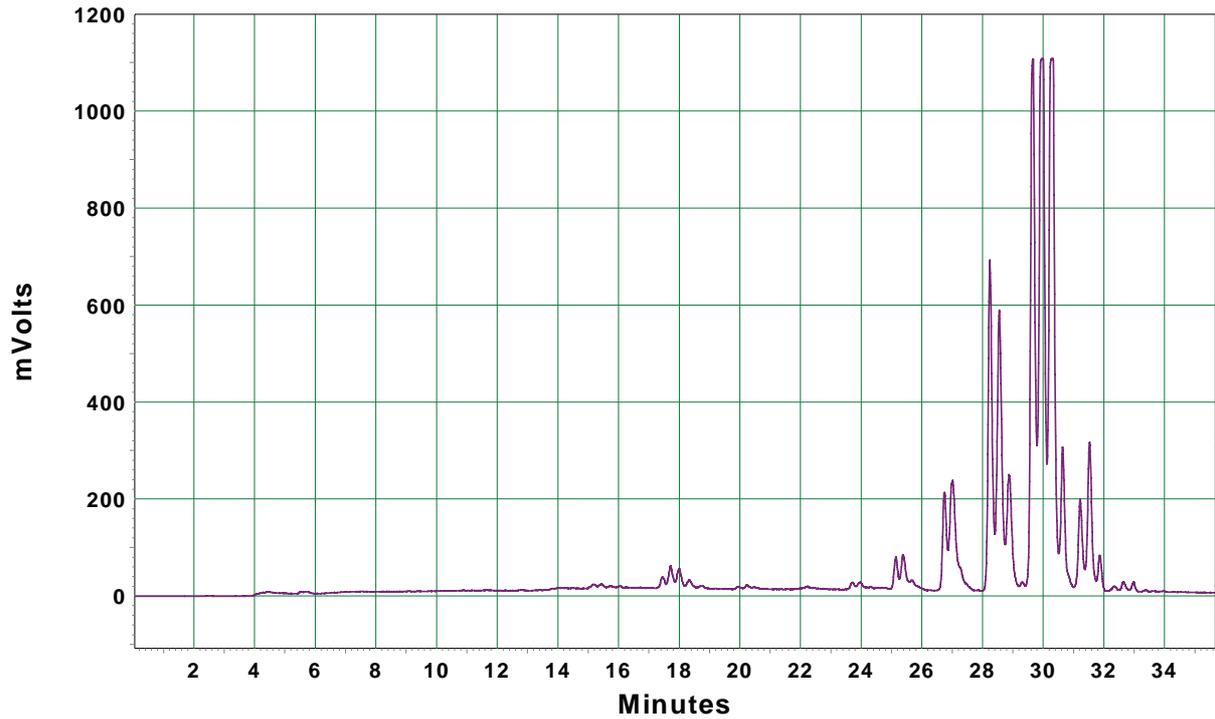
Die potentiellen Kühlschmierstoffe wurden am IWF in zwei Versuchsreihen auf ihre technologische Eignung untersucht. Dabei wurden zunächst Versuche zum direkten Vergleich ihrer prinzipiellen Einsatzfähigkeit durchgeführt (AP 5). Anschließend wurde in Langzeituntersuchungen der Einfluss der Ester auf den Schleifscheibenverschleiß geprüft.

In einem zweiten Durchlauf wurden die Versuche mit additivierten Esterölen wiederholt, um Eigenschaftsveränderungen durch die Zugabe von Additiven prüfen zu können (AP 6).

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Versuchsführung sowie die untersuchten Parameter und Stoffe.

### **4.3. Esterherstellung für den Praxiseinsatz**

Für die Herstellung von über 3000 Liter Altfestester (AP 7a), die bei der Volkswagen AG in Salzgitter als Kühlschmierstoff in der PKW-Komponentenfertigung getestet werden sollen, wurde ein 3 t-Reaktor der Fa. Greibo-Chemie in Velten genutzt. In Abbildung 2 sind Rührreaktoren der Fa. Greibo-Chemie in Velten dargestellt.



**Abb. 1:** HPLC-Chromatogramme von Altfett (oben) und 2-Ethyl-1-Hexyl-(Altfett)-Ester/ Retentionszeiten [min]: Triglyceride: 23 bis 34, Diglyceride: um 18, Linolensäureester: 7 bis 8, Linolsäureester: 9 bis 10, Ölsäureester: 11 bis 12, Palmitinsäureester: 12 bis 13, Stearinsäureester: um 15, freie Fettsäuren: 4 bis 6.



**Abb. 2:** Rührreaktoren der Fa. Greibo-Chemie in Velten

**Tabelle 1: Überblick über die Schleifversuche ( $V'_w$  = bezogenes Zerspanungsvolumen)**

	Versuchsführung	Untersuchte Parameter	Untersuchte Stoffe
<b>Direkter Vergleich</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>V'_w = 500 \text{ mm}^3/\text{mm}</math> (Einschleifen, einmalig)</li> <li><math>V'_w = 5 \times 50 \text{ mm}^3/\text{mm}</math> (je KSS)</li> </ul>	Schleifkräfte Schleifkraftquotient Werkstückrauhtiefen	2-Ethyl-1-Hexyl-Ester (unadditiviert) 2-Ethyl-1-Hexyl-Ester (additiviert) 9104
<b>Standzeitversuche</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>V'_w = 3000 \text{ mm}^3/\text{mm}</math> (insgesamt je KSS)</li> </ul>	Schleifkräfte Schleifkraftquotient Werkstückrauhtiefen Schleifscheiben-radialverschleiß	2-Ethyl-1-Hexyl-Ester (unadditiviert) 2-Ethyl-1-Hexyl-Ester (additiviert) 9104

#### 4.4. Ökobilanzierung

Um bereits während der Entwicklungsphase der auf enzymatischem Wege hergestellten Kühlschmierstoffe ökologische Aspekte zu berücksichtigen, sollten ihre Umweltwirkungen eingeschätzt und in Relation zu nutzengleichen Produkten gesetzt werden.

Zu diesem Zweck wird ihr ökologisches Potential im Vergleich zu einem konventionellen und einem pflanzlich basierten Referenzprodukt sowie zu einem basisch katalysiert hergestellten Tierfettesteröl im Rahmen einer LCA (Life Cycle Assessment, Ökobilanz) nach EN ISO 14040 ff (1997) untersucht und bewertet. Dabei werden die Stoff- und Energieströme von der Bereitstellung der Rohstoffe bis zur Entsorgung der gebrauchten Kühlschmierstoffe bilanziert (AP 10).

Neben dem Vergleich der vier KSS wurde eine Prozesskettenanalyse des aus Altfett gewonnenen KSS durchgeführt, um ökologische Optimierungspotentiale aufzudecken. Mit Hilfe von Sensitivitätsanalysen soll abschließend die Belastbarkeit der Ergebnisse untersucht werden.

Durch die Integration von Kostensätzen in das Stoffstrommodell kann neben der ökologischen auch die monetäre Dimension der Stoffströme visualisiert und ein Marktpreis für den Altfettester abgeschätzt werden.

## 5. Ergebnisse

### AP 1: Untersuchungen zur enzymatischen Umsetzung von unterschiedlichen Alkoholen und unterschiedlichen Fetten im Laborreaktor

In diesem ersten Arbeitspaket galt es, eine für den speziellen Einsatz als Kühlschmierstoff (KSS) optimale Esterzusammensetzung zu ermitteln. Es war nämlich zu erwarten, dass sowohl allgemeine physikalische (Dichte, Viskosität, Pour-Point) als auch spezielle anwendungsspezifische Eigenschaften der Ester beim Einsatz als KSS (Schleif- und Zerspanverhalten) von den veresterten Fett- und Alkoholkomponenten abhängig sind.

Weiterhin ist bekannt, dass Lipasen bei der Modifikation von Triglyceriden bestimmte Selektivitäten aufweisen können. Zur Aufklärung möglicher Zusammenhänge wurden deshalb systematische Untersuchungen zur enzymatischen Alkoholyse unter Kombination unterschiedlicher Modellfette mit unterschiedlichen Alkoholen (linear, verzweigt, zyklisch) durchgeführt. Folgende, in einem bestimmten Preislimit liegende Alkohole wurden getestet (in Vorversuchen im 100 ml-Reaktor hatte sich gezeigt, dass die wasserlöslichen Alkohole Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol keine Umsätze zeigten):

**Tabelle 2: Getestete Alkohole**

<u>linear:</u>	<u>verzweigt:</u>	<u>zyklisch:</u>
1-Pentanol	2-Methyl-1-Butanol	Cyclohexanol
1-Hexanol	3-Methyl-1-Butanol	Methylcyclohexanol
1-Heptanol	4-Methyl-2-Pentanol	
1-Octanol	2-Octanol	
	2-Ethyl-1-Hexanol	

Das Zusammensetzungsspektrum der im Gastronomiebereich eingesammelten Altfette ergibt sich naturgemäß aus der Bandbreite der ausgelieferten Speisefette. Um ein breites Spektrum möglicher Zusammensetzungen einzuschließen, wurden als Modellfette Erdnussfett und Olivenöl sowie Schweineschmalz (partiell) ausgewählt:

- Erdnussfett (= gehärtetes Erdnussöl; hoher Anteil gesättigter bzw. trans-Fettsäuren und geringer Anteil mehrfach ungesättigter Fettsäuren im Fettsäurespektrum; wird als Frittier- und Bratfett eingesetzt).
- Olivenöl (geringer Anteil gesättigter Fettsäuren; Einsatz als Salatöl bzw. Bratfett in mediterraner Küche)
- Schweineschmalz (etwa gleicher Anteil gesättigter und ungesättigter Fettsäuren)

Um diese im 1,5 Liter-Reaktor durchgeführten Untersuchungen vergleichbar zu machen, wurden sie jeweils bei gleichen Temperaturen (60°C), gleichen Mengenverhältnissen der Einsatzkomponenten (molares Verhältnis Fett : Alkohol = 1 : 3, Fett + Alkohol = 750 g, Wasser = 750 g, Novozym 868 = 1% bezogen auf die Fettmenge) und damit auch gleicher Reaktorfüllhöhe durchgeführt. Bei den Versuchsreihen wurde nicht mit der optimalen, sondern mit einer geringeren Rührerdrehzahl (Paddelrührer, 500 U/min) gearbeitet. Damit sind zwar die Umsatzraten jeweils niedriger, die Ergebnisse aber übersichtlicher und untereinander besser vergleichbar.

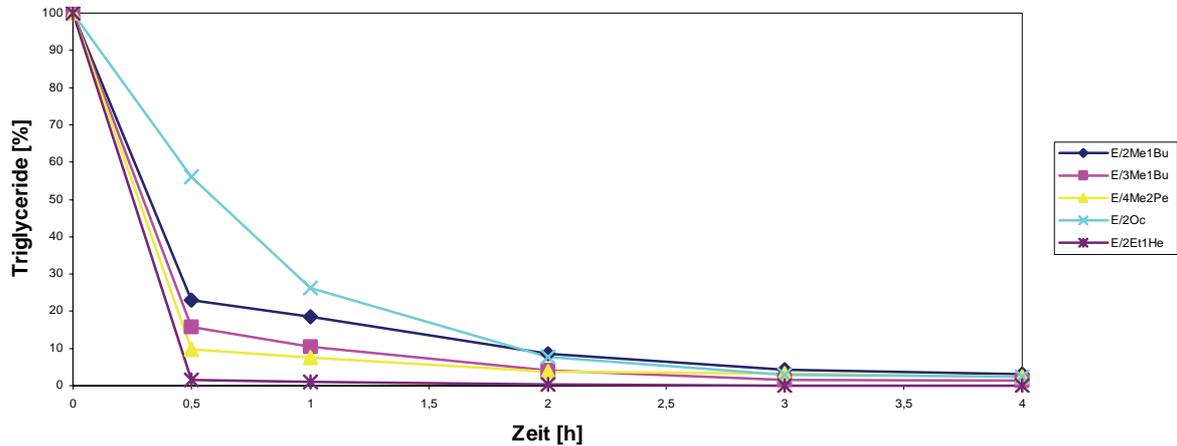
Zur Ermittlung der Umsatzraten wurden nach bestimmten Zeiten (0,5h, 1h, 2h, 3h und 4h) Proben gezogen und mittels HPLC analytisch ausgewertet.

Die Retentionszeiten der entstehenden Ester sind vom Molekulargewicht der eingesetzten Alkohole abhängig und liegen in einigen Fällen teilweise im Bereich der Retentionszeiten der als Zwischenprodukte auftretenden Monoglyceride, so dass eine genaue Zuordnung nicht immer möglich ist. Deshalb wurde als Bezugsgröße der Restgehalt an Triglyceriden gewählt, der sich direkt aus den prozentualen Flächenanteilen bei den entsprechenden Retentionszeiten ermitteln lässt. Es zeigt sich, dass offensichtlich sowohl die Alkohol- als auch die Fettkomponenten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Fettmodifikation (Alkoholyse) haben. Die höchsten Umsatzraten sind mit den verzweigten Alkoholen zu erzielen. Beispielhaft sind in den Abbildungen 3 und 4 diese Umsatzraten mit Erdnussfett bzw. Olivenöl dargestellt. Hier sind insbesondere die guten Umsatzraten mit 2-Ethyl-1-Hexanol hervorzuheben. Die vollständigen Resultate dieser Untersuchungen finden sich in /6/ (Literatur siehe unter Punkt 11.).

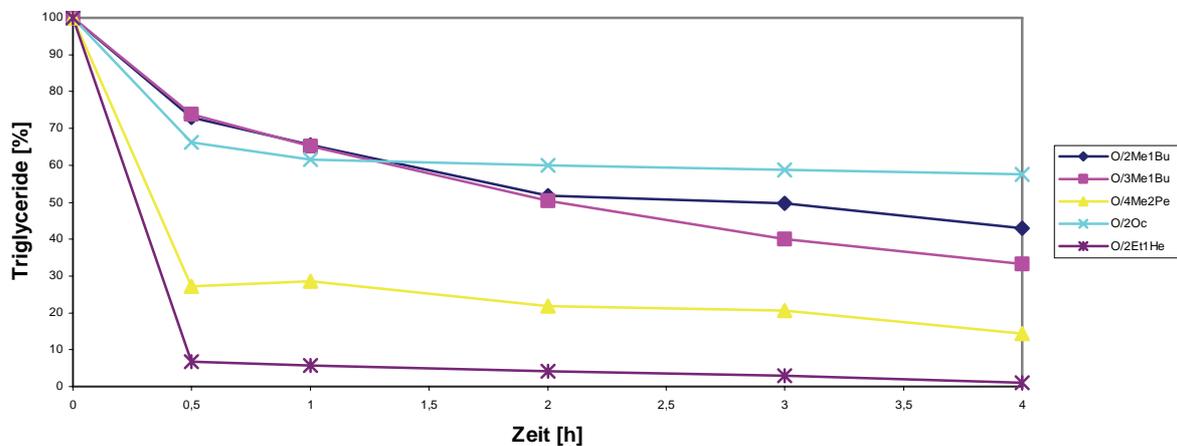
Die Kurven der Umsatzraten eines Altvettes, die teilweise mitbestimmt wurden, lagen jeweils zwischen denen des Erdnussvettes und des Olivenöls im Bereich der Kurven des Schweineschmalzes. Weiterhin kann man aus den Untersuchungen eine gewisse Spezifität des eingesetzten Enzyms (Novozym 868) gegenüber den in den Triglyceriden gebundenen „Fettsäuren“ ableiten, denn die Umsetzung von Erdnussfett läuft schneller ab als die von Schweineschmalz und wesentlich schneller als die von Olivenöl.

Genauer lässt sich die Enzymspezifität aus den aufgenommenen Spektren (HPLC) ermitteln. In Abbildung 5 sind beispielhaft die aus den jeweiligen Spektren der Umsetzung von Schweineschmalz mit 2-Ethyl-1-Hexanol nach 0,5 h sowie nach 1 h, 2 h und 3 h Reaktionszeit ermittelten Flächenanteile des entstandenen Stearinsäureesters, Palmitinsäureesters, Ölsäureesters und Linolsäureesters (Summe auf 100% hochgerechnet) wiedergegeben und dem mittels GC bestimmten Fettsäurespektrum des Ausgangsvettes (Schweineschmalz) gegenübergestellt (Summe von Stearin-, Palmitin-, Öl- und Linolsäure auf 100% hochgerechnet). Aus der Ab-

bildung wird deutlich, dass die Modifizierung der gesättigten Stearin- bzw. Palmitinsäure gegenüber der einfach bzw. zweifach ungesättigten Öl- bzw. Linolsäure bevorzugt abläuft.

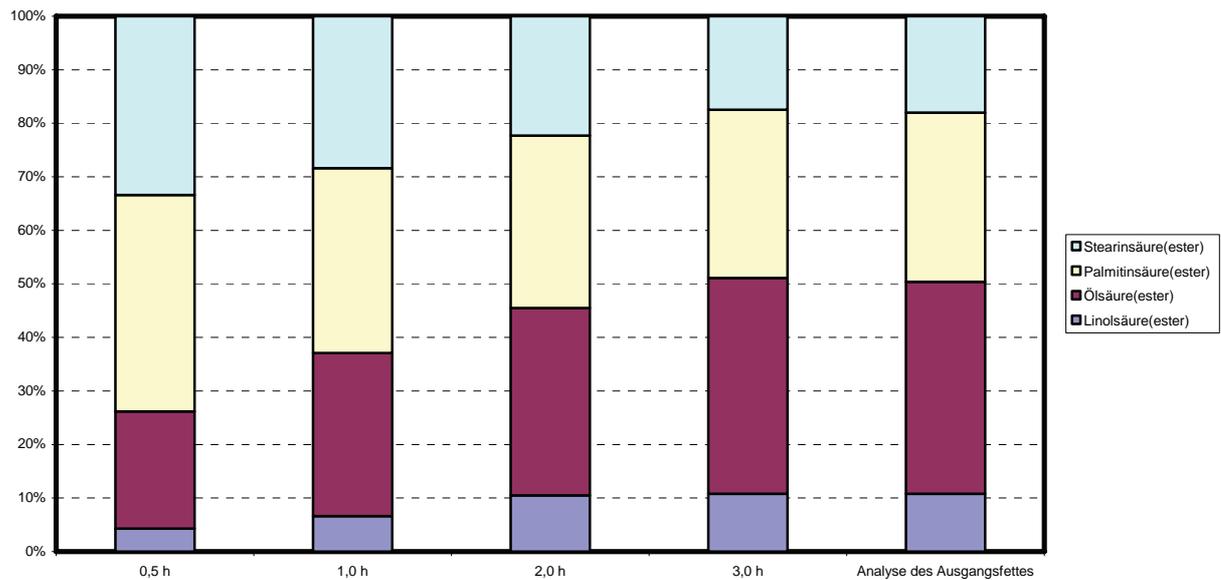


**Abb. 3: Alkoholise von Erdnussfett (Umsatzraten mit verzweigten Alkoholen)**



**Abb. 4: Alkoholise von Olivenöl (Umsatzraten mit verzweigten Alkoholen)**

Nach der Entnahme der letzten Probe für die Bestimmung der Umsatzraten nach 4 h wurde die Rührwerksgeschwindigkeit erhöht, um schneller einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Wenn in den HPLC-Spektren keine Tri-, Di- und Monoglyceride mehr nachweisbar waren, wurde das Rührwerk abgeschaltet. Ist die Separierung der Esterphase (oben) von der wässrigen Glycerolphase (unten) erfolgt, kann der Ester abgezogen und überschüssiger Alkohol abdestilliert werden.



**Abb. 5: Auswertung der Untersuchungen zur Enzymspezifität**

### AP 2: Charakterisierung der erhaltenen Esteröle

Nach der Aufbereitung der Ester (Waschen mit Ethanolamin) wurden an den klaren bis gelblichhellen öligen Flüssigkeiten (Abb. 6) Dichten, kinematischen Viskositäten (20°C und 40°C) sowie die Pourpoints bestimmt. Die Unterschiede in den Dichten und Viskositäten der Esteröle (Tabellen 3 und 4) sind nicht so gravierend, als dass sie einen Einfluss auf die Auswahl eines Fettes oder Alkohols zur Herstellung esterölbasierter KSS hätten.

Große Unterschiede gibt es dagegen in den Pourpoints (Tabelle 5), durch die das Kälteverhalten der Esteröle charakterisiert wird. Der Pourpoint ist definiert als die Temperatur, bei der ein unter festgelegten Bedingungen abgekühltes Öl nicht mehr fließfähig ist, zuzüglich 3°C.

Alle darauf folgenden Untersuchungen wurden, um die Prozesskosten niedrig zu halten, mit ungereinigten Esterölen (Abb. 6) durchgeführt.



**Abb. 6: Altfett (links), ungereinigter (Mitte) und gereinigter Altfettester (rechts)**

**Tabelle 3: Dichten [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] der hergestellten (gereinigten) Ester**

<b>Alkohol</b>	<b>Erdnussfett</b>	<b>Schweineschmalz</b>	<b>Olivenöl</b>
1-Pentanol	0,864		0,863
1-Hexanol	0,865		0,864
1-Heptanol	0,865		0,871 <sup>*)</sup>
1-Octanol	0,866		0,871 <sup>*)</sup>
2-Methyl-1-Butanol	0,868	0,866	0,865
3-Methyl-1-Butanol	0,863	0,862	0,861
4-Methyl-2-Pentanol	0,860	0,861	0,860
2-Octanol	0,862	0,861	0,860
2-Ethyl-1-Hexanol	0,863	0,862	0,862
Cyclohexanol	0,897		0,894
Methylcyclohexanol	0,892		0,891

<sup>\*)</sup> Legende unter Tabelle 5

**Tabelle 4: Kinematische Viskositäten [mm<sup>2</sup>/s] bei 20°C / 40°C der hergestellten (gereinigten) Ester**

<b>Alkohol</b>	<b>Erdnussfett</b>	<b>Schweineschmalz</b>	<b>Olivenöl</b>
1-Pentanol	14,13 / 7,75		12,08 / 7,03
1-Hexanol	16,09 / 8,96		13,22 / 7,47
1-Heptanol	17,00 / 9,31		18,25 / 10,03 <sup>*)</sup>
1-Octanol	18,63 / 10,16		24,20 / 12,60 <sup>*)</sup>
2-Methyl-1-Butanol	17,32 / 9,32	13,77 / 7,71	11,76 / 6,85
3-Methyl-1-Butanol	13,71 / 7,64	13,04 / 7,31	11,70 / 6,74
4-Methyl-2-Pentanol	16,85 / 9,10	13,94 / 7,68	12,90 / 7,35
2-Octanol	18,60 / 9,81	17,98 / 9,20	17,04 / 8,99
2-Ethyl-1-Hexanol	18,50 / 9,86	16,63 / 9,02	15,37 / 8,40
Cyclohexanol	26,62 / 13,57		21,90 / 11,50
<u>Methylcyclohexanol</u>	<u>27,51 / 13,77</u>		<u>21,56 / 11,28</u>

<sup>\*)</sup> Legende unter Tabelle 5

**Tabelle 5: Pourpoints [°C] der hergestellten (gereinigten) Ester**

<b>Alkohol</b>	<b>Erdnussfett</b>	<b>Schweineschmalz</b>	<b>Olivenöl</b>
1-Pentanol	+ 8		- 2
1-Hexanol	+10		0
1-Heptanol	+13		+ 4 <sup>*)</sup>
1-Octanol	+16		+10 <sup>*)</sup>
2-Methyl-1-Butanol	+ 7	+ 3	- 7
3-Methyl-1-Butanol	+ 4	- 1	- 7
4-Methyl-2-Pentanol	+ 1	- 4	-12
2-Octanol	+ 2	0	- 8
2-Ethyl-1-Hexanol	+ 3	- 4	-18
Cyclohexanol	+ 9		- 3
<u>Methylcyclohexanol</u>	<u>+ 6</u>		<u>-15</u>

<sup>\*)</sup> Die Umsatzraten von Olivenöl mit linearen Alkoholen sind relativ niedrig. Da diese Esteröle schon aus diesem Grund nicht in die engere Wahl für die weiteren Arbeiten einbezogen werden, wurde schon vor einem vollständigen Umsatz abgebrochen. Aus den HPLC-Chromatogrammen ist ersichtlich, dass in diesen Estern noch Resttriglyceride enthalten sind, die für die Verfälschung der Eigenschaftswerte verantwortlich zu machen sind.

### **AP 3: Auswahl einiger der Esteröle anhand der unter AP 1 und AP 2 bestimmten Parametern**

Auf Grund der höchsten Umsatzraten und des niedrigsten Preises der hier getesteten Alkohole sowie des guten Kälteverhaltens der resultierenden Ester wurde für die weiteren Arbeiten 2-Ethyl-1-Hexanol als Alkoholkomponente ausgewählt.

In der Auswahl der Altfettkomponente ist zwischen den beiden geplanten Einsatzrichtungen „Kühlschmierstoffe“ und „Oleochemische Spezialprodukte“ zu unterscheiden:

Mehrfach ungesättigte Fettsäuren (z.B. Linol- und Linolensäure) sind oxidationsempfindlich (autokatalysierter radikalischer Vorgang), haben aber sehr gute Kälteeigenschaften (siehe Tabelle 5). Gesättigte Fettsäuren (z.B. Stearin- und Palmitinsäure) weisen dagegen wegen der fehlenden Doppelbindungen ein sehr gutes Alterungsverhalten, aber nur sehr schlechte Tieftemperatureigenschaften auf. Die einfach ungesättigten Systeme (z.B. Ölsäure) nehmen eine Zwischenstellung ein.

Eine Gegenmaßnahme zur oxidativen Alterung ist der Einsatz sogenannter Antioxidantien, die die Radikal-Kettenreaktionen unterbrechen. Um den Zusatz an Antioxidantien aber möglichst gering zu halten, sollten als lipide Ausgangskomponenten für die Kühlschmierstoffherstellung Fette mit möglichst geringen Gehalten an mehrfach ungesättigten Komponenten ausgewählt werden.

Als Fettkomponenten wurden für die „KSS-Strecke“ wegen der niedrigsten Anteile an mehrfach ungesättigten Komponenten Erdnussfett (ca. 6%) und Rindertalg (ca. 5%) als Modellfette sowie Altfett I (ca. 12%) und für die „Oleochemischen Spezialprodukte“ Altfett I vorgeschlagen (Altfett I = aufbereitetes Altfett der Fa. Kanzler & Co., Großalmerode).

Einige Zeit nach diesen Festlegungen innerhalb einer Projektberatung und der Herstellung der Ester (siehe AP 4) konnte durch den Projektpartner Greibo-Chemie auf dem Altfettmarkt eine Firma akquiriert werden (Fa. B. Vierhouten BV, Ermelo, Holland), die auch im Berlin – Brandenburger Raum Altfette einsammelt. In dieser Firma lässt man die gereinigten Altfette bei bestimmten Temperaturen „separieren“, d.h. nach einiger Zeit finden sich im unteren Teil der Gefäße Fettfraktionen mit weniger ungesättigten Anteilen; im oberen Teil reichern sich die „pflanzenöl-/fischölähnlichen Fettanteile“ mit mehrfach ungesättigten Anteilen an. Dieser Vorgang wird bei unterschiedlichen Temperaturen mehrfach wiederholt. Die Chargen werden einzeln verkauft. Für die Untersuchungen bei Greibo-Chemie wurde neben dem Ester aus Altfett I auch die Charge dieses Altfettes mit der höchsten Jodzahl (Altfett II, Charge 1) getestet (siehe AP 8 und 9).

Die inzwischen in der BAM durchgeführten Untersuchungen zum Einsatz von Altfett II, Charge 5 (Charge mit der niedrigsten Jodzahl) bezüglich eines Einsatzes in der „Kühlschmierstoff-Strecke“ zeigten, dass der Gehalt an mehrfach ungesättigten Anteilen bei etwa 5% liegt. Das Fett wurde somit als geeignet angesehen und als Ausgangsmaterial für die Herstellung von 3000 l Esteröl für den Praxiseinsatz in der Großfertigung bei VW geordert (siehe AP 7.).

#### **AP 4: Herstellung der für die Eignungstests erforderlichen Mengen im 100-Liter-Reaktor**

Für die Praxistests waren, wie unter AP 3 beschrieben, 2-Ethyl-1-Hexyl-Erdnussfett-Ester, 2-Ethyl-1-Hexyl-Rindertalg-Ester sowie 2-Ethyl-1-Hexyl-Alt fett(I)-Ester ausgewählt worden.

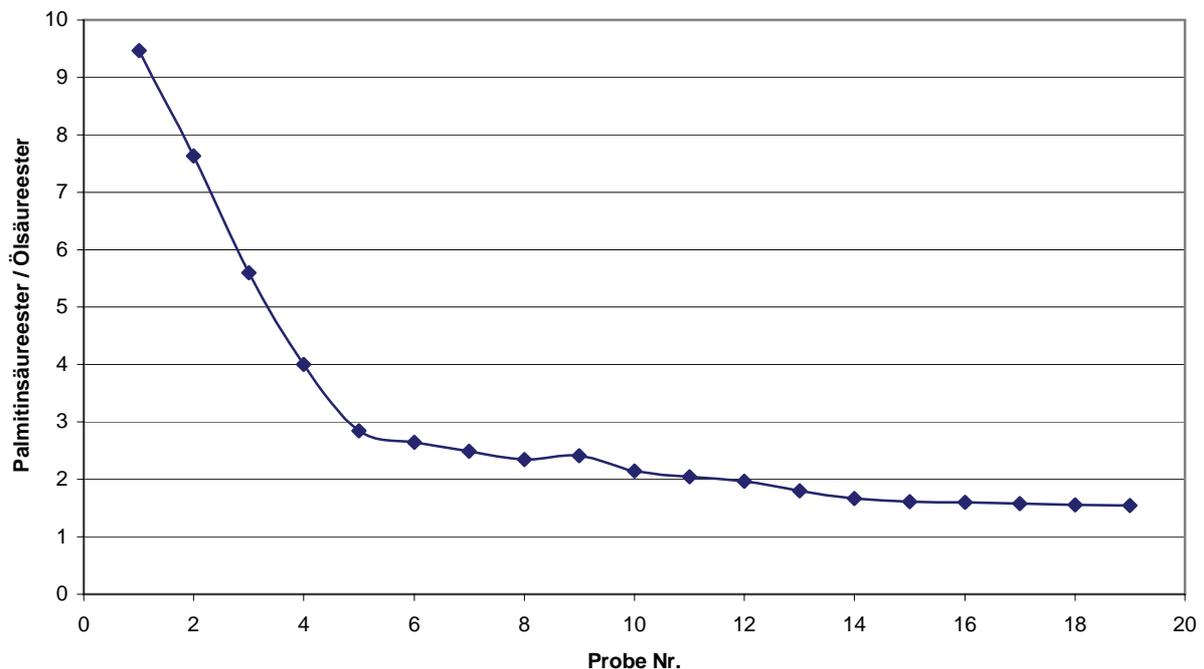
Diese Ester wurden im 100 Liter-Reaktor der BAM hergestellt, wobei jeweils mit folgenden Ansätzen gearbeitet wurde:

30,0 kg Fett

40,0 kg Wasser

13,6 kg 2-Ethyl-1-Hexanol

0,3 kg Novozym 868



**Abb. 7: Auswertung der HPLC-Chromatogramme (Proben entnommen bei der Esterherstellung im 100-Liter-Reaktor)**

Nach Reaktionsende wurde der überschüssige Alkohol im beheizbaren 15-Liter-Reaktor abgedampft.

In diesen Versuchen wurden nicht nur größere Mengen an Esterölen hergestellt, sondern sie wurden auch für weitergehende Untersuchungen zur Enzymspezifität genutzt und zwar derart, dass in kurzen Zeitabständen Proben entnommen und mittels HPLC die Veränderung der Gehalte der Esterkomponenten ermittelt wurde. Es zeigte sich, dass das Verhältnis der Anteile der Hauptkomponenten Palmitinsäureester (gesättigt) zu Ölsäureester (ungesättigt) auf Grund der Enzymspezifität (bevorzugte Umsetzung gesättigter Anteile) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit kleiner wird. Aus Abbildung 7, die die Mengenverhältnisse Palmitinsäureester / Ölsäureester in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Proben 1-12 im 5-Minutenabstand und Proben 13-19 in 20-Minutenabständen entnommen) zeigt, geht die Enzymspezifität sehr gut hervor. Da das Fettsäuremuster des Ausgangsfettes (und damit auch das Verhältnis Palmitinsäure / Ölsäure) bekannt ist (hier 1,55), lässt sich das Reaktionsende (vollständige Fettmodifikation) aus den HPLC-Chromatogrammen bestimmen. Neben den zeitlichen Vorteilen dieser Analytik ist diese Methode gegenüber der Bestimmung der Umsatzraten über die Restgehalte an Triglyceriden (siehe AP 1) auch in der Genauigkeit von Vorteil.

#### **AP 5: Durchführung von Eignungstests an ausgewählten Esterölen**

In diesem Kapitel werden zunächst die untersuchten Stoffe anhand ihrer physikalischen Eigenschaften vorgestellt. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Schleifversuche dokumentiert.

#### **Physikalische Eigenschaften**

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die untersuchten Stoffe und ihre für den Einsatz als KSS relevanten physikalischen Eigenschaften, auf die im folgenden eingegangen wird. In allen Versuchen wurde als Referenzprodukt der Pflanzenölester 9104 der Firma Castrol (R) gewählt.

**Tabelle 6: Physikalische Eigenschaften der untersuchten 2-Ethyl-1-Hexyl-Ester (2EH-Ester)**

Kühlschmierstoff	Nr./Hersteller	Flammpunkt	Viskosität (40°C)	Pourpoint
		[°C]	[mm <sup>2</sup> /s]	[°C]
Erdnussfett-2EH-Ester	B1 / BAM	158	10,2	0
Rindertalg-2EH-Ester	B2 / BAM	175	10,3	- 2
Altfett-2EH-Ester	B3 / BAM	144	11,1	-15
Palmitinsäure-2EH (addit.)	R / Castrol	>200	9	0

- Flammpunkte

Die Flammpunkte liegen alle in einem unbedenklichen Bereich. In der industriellen Praxis werden auch Mineralölprodukte mit Flammpunkten unter 130°C eingesetzt, ohne das Unfallrisiko zu erhöhen. Um dem Sicherheitsdenken vieler Anlagenbetreiber entgegenzukommen, sind dennoch möglichst hohe Flammpunkte anzustreben.

- Viskosität

Als optimal für den Einsatz nativer Ester als KSS hat sich im abgeschlossenen DBU-Projekt mit dem Az. 01626 eine kinematische Viskosität um 9 mm<sup>2</sup>/s erwiesen, wie sie z.B. das Produkt 9104 der Firma Castrol (R, Pflanzenölester) besitzt. Die untersuchten Stoffe sind von ihrer Viskosität her folglich als sehr geeignet einzuschätzen.

- Kälteverhalten

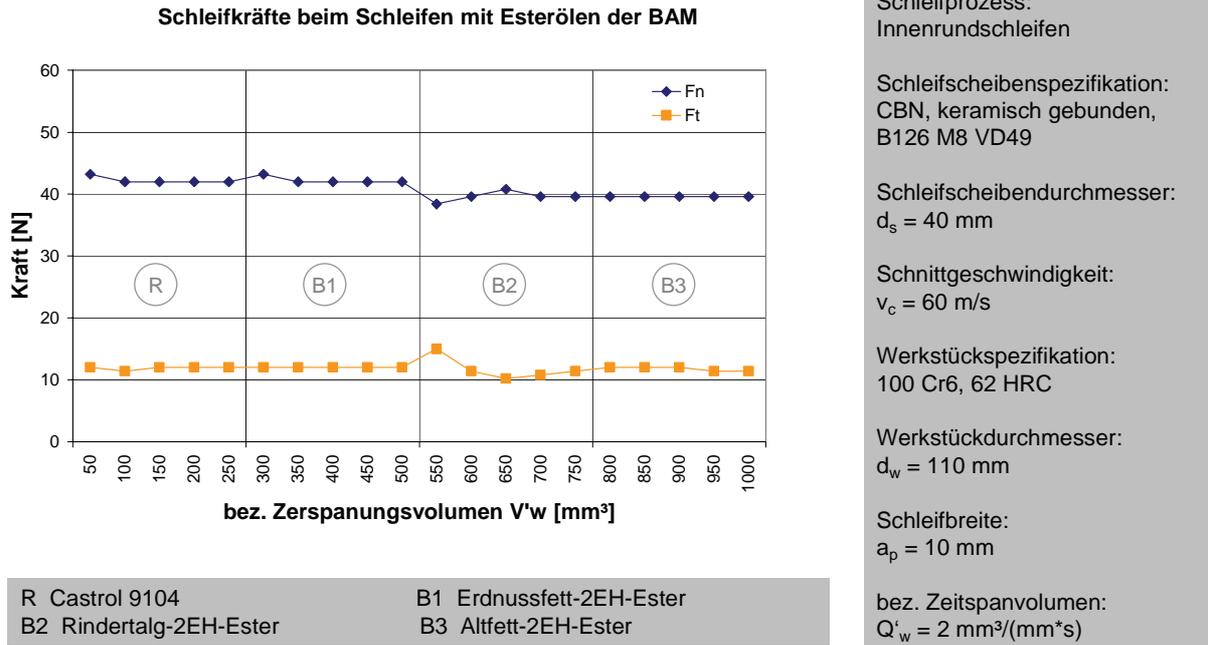
Der Pourpoint bezeichnet diejenige Temperatur, bei der ein Öl gerade noch fließt, wenn es unter festgelegten Bedingungen abgekühlt wird, zuzüglich 3°C. Für die Praxis bedeutet der Pourpoint, dass mit Schwierigkeiten bei Lagerung und Förderbarkeit des KSS zu rechnen ist, wenn die Umgebungstemperatur sich ihm nähert. Mit -15 °C weist der Altfett-2EH-Ester einen noch günstigeren Pourpoint als das Referenzprodukt der Firma Castrol (R) auf.

### **Schleifversuche**

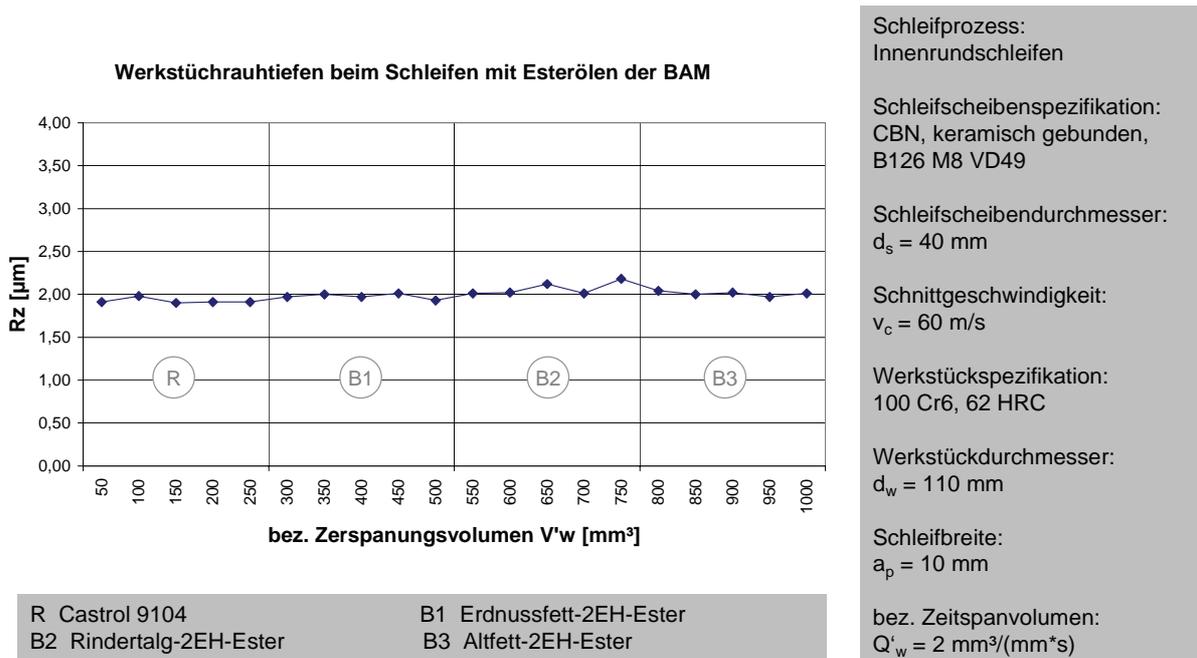
Analog zu den Versuchen im parallel laufenden Projekt mit dem Az. 17205 wurden in allen Schleifversuchen Einstellbedingungen gewählt, die auf den späteren Einsatz in der Serienfertigung bei der Volkswagen AG abgestimmt wurden.

Ein stabiler Schleifprozess war mit allen eingesetzten Stoffen möglich. Die Abbildungen 8 und 9 belegen dies anhand der Schleifkräfte und Werkstückrauhtiefen.

Die Rauhtiefen liegen innerhalb des für den gewählten Schleifprozeß erwarteten Bereichs. Sie lassen wie die Normal- und Tangentialkräfte, die über die Dauer des Versuchs kontinuierlich - aber ohne Sprünge – geringfügig abnehmen, keine Beeinflussung durch die KSS-Wechsel erkennen. Während des Schleifens wurden keine Besonderheiten hinsichtlich Nebelbildung, Geruch und Maschinenverschmutzung festgestellt.



**Abb. 8: Normal- und Tangentialkräfte beim Einsatz von 2-Ethylhexylestern als KSS**



**Abb. 9: Werkstückrauhigkeiten beim Einsatz von 2-Ethylhexylestern als KSS**

## AP 6: Einstellung / Formulierung der Kühlschmierstoffe hinsichtlich der erforderlichen Eigenschaften

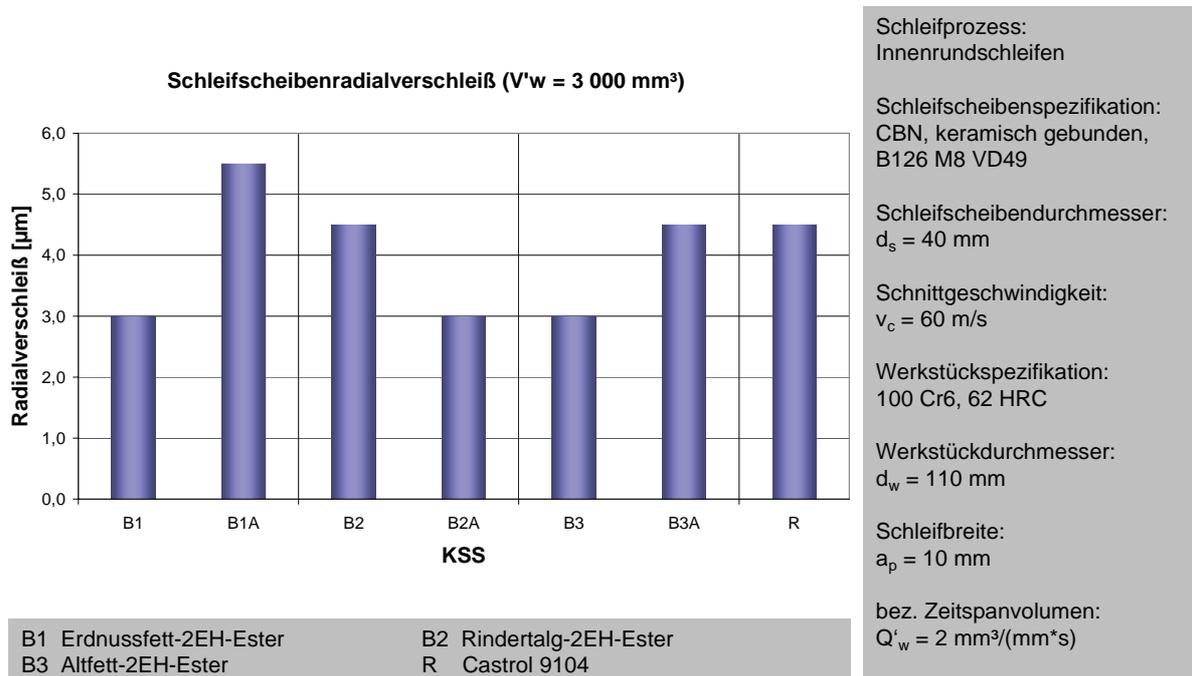
In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Esteröle der BAM und ein Ester der Firma Cognis im additivierten Zustand untersucht. Die KSS wurden dabei mit demselben Additivgemisch der Firma Castrol versetzt, das auch im Referenzprodukt 9104 (R) enthalten ist. Diese Additive können sowohl die Prozesskenngrößen (Kraft, Rauhtiefe, Verschleiß) als auch das Prozessverhalten (Haltbarkeit, Nebelbildung etc.) beeinflussen.

Ein stabiler Schleifprozess war auch hier prinzipiell mit allen Stoffen möglich. Bei der Betrachtung der Schleifkräfte und Schleifkraftquotienten fallen insbesondere Abweichungen beim Schleifen mit dem KSS Altfett-2EH-Ester auf.

Die Normalkräfte  $F_n$  liegen deutlich höher als bei den restlichen KSS. Daraus resultiert ein verringerter (ungünstigerer) Schleifkraftquotient. Da der KSS im unadditivierten Zustand bereits über eine hohe Schnittfreudigkeit verfügt und ansonsten keinerlei Besonderheiten zeigt, scheint es durch die Zugabe der prozesskenngrößenbeeinflussenden Additive zu einer Überadditivierung gekommen sein. Eine Additivierung des Altfett-2EH-Esters mit Zusätzen, die die Prozeßkenngrößen beeinflussen, empfiehlt sich daher nicht.

Die Kräfte und Schleifkraftquotienten der übrigen KSS schwanken innerhalb der erwarteten Bandbreite und zeigen keinerlei Auffälligkeiten. Eine außergewöhnliche Geruchs-, Geräusch- oder Nebelbildung wurde nicht festgestellt. Die Werkstückrautiefen liegen wiederum im erwarteten Bereich und lassen ebenfalls keine Beeinflussung durch die KSS-Wechsel erkennen.

Der Schleifscheibenradialverschleiß (Abb. 10) wurde in einer Versuchsreihe für additivierte und unadditivierte KSS gemeinsam untersucht.



**Abb. 10: Schleifscheibenradialverschleiß beim Einsatz additiverter (A) und unadditiverter 2-Ethylhexylester**

Im Vergleich zum Referenzprodukt 9104 beträgt die maximale Abweichung im Verschleiß ca.  $\pm 1,0\ \mu\text{m}$ , so dass die Ergebnisse für alle Stoffe in einem normalen Bereich liegen. Beim

Rindertalg-2EH-Ester hat die Additivierung zu einer Abnahme des Verschleißes geführt. Die Stoffe Erdnussfett-2EH-Ester und Altfett-2EH-Ester haben nach der Additivierung einen höheren Verschleiß an der Schleifscheibe verursacht als vorher. Bei diesen Stoffen sollte unter dem Gesichtspunkt des Werkzeugverschleißes deshalb von einer entsprechenden Additivierung abgesehen werden.

## **AP 7: Durchführung systematischer Praxistests in der Großfertigung**

### **a) Herstellung von 3000 Liter Esteröl**

Ein großer Teil der gewonnenen Erkenntnisse der Untersuchungen zur enzymatischen Alkoholyse von Fetten (AP 1 bis AP 4) sowie die Ergebnisse der Anwendungstests der Esteröle (AP 5 und AP 6) sind in diesen Versuch, der in einem 3 t-Rührreaktor der Fa. Greibo-Chemie durchgeführt wurde, eingeflossen. So wurden als Rohstoffe die erforderlichen Mengen an Altfett II, 2-Ethyl-1-Hexanol und Enzym (Novozym 868) beschafft.

Es waren zwei Ansätze geplant worden. Voruntersuchungen im 100 ml-Reaktor hatten gezeigt, dass das Enzym/Wasser-Gemisch, das nach Ablassen der 1. Charge Esteröl ca. 10% Glycerol enthalten sollte, unverändert für den zweiten Ansatz eingesetzt werden kann, ohne dass es zu einem merklichen Aktivitätsverlust des Enzyms kommt.

Weiterhin wurden in Versuchsreihen die optimalen Wassermengen, die 80 – 100 Gew.% des eingesetzten Fetts betragen sollten, sowie die optimale Temperatur (65 – 70°C) bestimmt. Entsprechende Vorversuche sind in /11/ (Siehe Punkt 11.) beschrieben worden.

Bei den in der BAM im 15 l- bzw. 100 l-Reaktor durchgeführten Untersuchungen war zu beobachten, dass es durch die über den Leitstrahlmischer (ca. 4500 U/min) eingebrachte mechanische Energie zu einem Temperaturanstieg des Reaktionsansatzes kommt. Die Rührkessel mussten daher gekühlt werden, um eine Denaturierung der Enzyme bei Temperaturen >70°C zu verhindern. Da nicht bekannt war, ob dieser „Aufwärmeeffekt“ auch beim 3 t-Reaktor (der allerdings nur mit einem Propellerrührer mit ca. 500 U/min ausgestattet ist) auftreten würde, ist die Reaktionstemperatur auf ca. 55°C festgelegt worden. Überhaupt war nicht klar, ob sich die Labor- und kleintechnischen Ergebnisse ohne weiteres auf den vorhandenen „Produktionsrührkessel“ übertragen lassen würden.

[„Verfahren, die im Labor perfekt funktioniert haben, werden oft zu Alpträumen im Produktionsmaßstab. Was im Labor ein bisschen schwierig zu rühren war, kann in der

Großanlage zum unüberwindbaren Hindernis werden“. D.Houlton – Sicherer Scale-up. Verfahrenstechnik 37 (2003) 12 S.10-11].

Folgende Komponenten / Mengen kamen zum Einsatz:

1. Ansatz: Altfett	1050,0 kg
2-Ethyl-1-Hexanol	457,6 kg
Wasser	1050,0 kg
Enzym	10,5 kg
2. Ansatz: Altfett	1050,0 kg
2-Ethyl-1-Hexanol	457,6 kg
Glycerolwasser / Enzymgemisch vom 1. Ansatz	

Zuerst wurde eine Mischung Altfett/2-Ethyl-1-Hexanol hergestellt, zu der der größte Anteil Wasser gegeben wurde. Als die Reaktionstemperatur (55°C) erreicht war, erfolgte die Zugabe Enzym/Restwasser, um die enzymatisch-katalysierte Reaktion zu starten. Der Reaktionsfortschritt wurde durch HPLC- Untersuchungen an Proben, die in bestimmten Zeitabständen genommen wurden, untersucht. Nach Abstellen des Rührwerks und Separation der beiden Phasen (über Nacht) sowie des Vorliegens der HPLC- Untersuchungsergebnisse (die gezeigt hatten, dass nach ca. 7h das Fett völlig umgesetzt war), wurden die Phasen „Esteröl“ und „Glycerolwasser/Enzym“ in separate Behältnisse abgelassen.

Am nächsten Tag wurde der Reaktor wiederum mit Fett und Alkohol gefüllt. Als unter Rühren die Reaktionstemperatur von 55°C erreicht war, wurde die Glycerolwasser/Enzymmischung hinzugepumpt. Wegen der niedrigen Temperatur der Werkhalle im Februar betrug die Temperatur der Glycerolwasser/Enzymmischung nur etwa 8°C und somit die der Gesamtmischung im Reaktor zu Reaktionsbeginn ca. 30°C. Entsprechend niedrig waren die Umsätze zu Beginn der Reaktion. Mit Temperaturerhöhung erhöhte sich dann auch die Ausbeute. Nach etwa 10 h war alles Fett umgesetzt (näheres hierzu findet sich in /11/ unter Punkt 11.).

Die Gesamtmenge an Esteröl (ca. 2740 kg = 3115 l) wurde zur Fa. Dr. Wolfgang Koczott – Chemisch techn. Betriebs-GmbH nach Ritterhude zur Abdestillation des überschüssigen Alkohols transportiert.



**Abb. 11: Abfüllen des Esteröls in Transportbehälter**

Mittels Titration mit 0,1 m Kalilauge wurde ein Gehalt an freien Fettsäuren von etwa 5,8% im Esteröl bestimmt (1,0 % aus Ausgangsmaterial; ca. 4,8% aus (enzymatischer) Parallelreaktion (Hydrolyse)).

## **b) Testung bei VW**

Die Praxisversuche zum Einsatz des Esteröls als Kühlschmierstoff sollten im VW-Werk Salzgitter bei einem Kurbelwellenschleifprozeß durchgeführt werden. Zur Reinigung des Kühlschmierstoffs wird der Kühlschmierstoff an der Maschine im Kreislauf geführt und über Anschwemmfilter mit Cellulose als Filterhilfsmittel gereinigt. Dieser Prozeß wurde auch schon für die Praxisversuche des parallel laufenden Projektes „Kühlschmierstoffe aus technischen tierischen Fetten“, Az 17205, ausgewählt, um direkte Vergleiche zwischen den Kühlschmierstoffen zu erhalten.

Diese vorhergehenden Versuche konnten jedoch nicht abgeschlossen werden, da der damals eingesetzte Tierfettester bereits nach kurzer Zeit zu einer Verstopfung der Filteranlage und zu einem Abbruch der Produktion führte. Es wurde vermutet, dass diese Verstopfungen durch einen vorhergegangenen Wassereinbruch in die Filteranlage verursacht wurde. Das Wasser, bzw. die Emulsion, führte demnach zu seifenartigen Ausfällungen, die schließlich die Filterkerzen der Filteranlage zusetzten. Der Kühlschmierstoff wurde entsorgt, so dass der Versuch abgebrochen werden musste, da kein Ersatzprodukt zur Verfügung stand.

## **Vorbereitende Versuche**

Um dies bei dieser Versuchsreihe zu verhindern, wurden vor dem Praxiseinsatz umfangreiche Filtrierungsversuche im Labormaßstab durchgeführt. Dazu stand eine Filterversuchsanlage zur Verfügung, die mit den gleichen Filterkerzen und dem gleichen Filterhilfsmittel betrieben werden konnte (Abb. 12).

Der Kühlschmierstoff wird hierbei aus einem Vorratsbehälter (ca. 10-15 l) in eine Plexiglassäule gepumpt. In dieser Säule befindet sich eine Filterkerze aus Kunststoff, auf deren Oberfläche das Filterhilfsmittel angeschwemmt werden kann. Durch den Pumpendruck gelangt der Kühlschmierstoff durch die Cellulose und die Filteroberfläche in die Kerze und kann durch einen entsprechenden Auslauf in den Vorratsbehälter zurückgeführt werden. Nach dem gleichen Prinzip wurde auch der Kühlschmierstoff beim Praxisversuch gefiltert.

Bei den Filtrierversuchen im Labormaßstab wurden dem enzymatisch hergestellten Ester sukzessive Zusatzstoffe zugegeben, um festzustellen, ob auch beim Einsatz des enzymatisch hergestellten Esters mit Ausfällungen und Filterzusetzungen zu rechnen ist. Dabei handelte es sich um reines Wasser, Öl-in-Wasser-Emulsion, mineralölbasiertes Schleiföl sowie Schleifspäne. Dies sind die Fremdstoffe, die im Praxisbetrieb als Einschleppungen

erwartet werden können. Die Zugabe erfolgte nacheinander bis jeweils 10% von der Ausgangsmenge des Kühlschmierstoffes. Dies bedeutet, dass nach einem Versuch der 10 l Charge ca. 3 l flüssige Fremdstoffe sowie ca. 100 g metallische Schleifspäne zugesetzt waren.

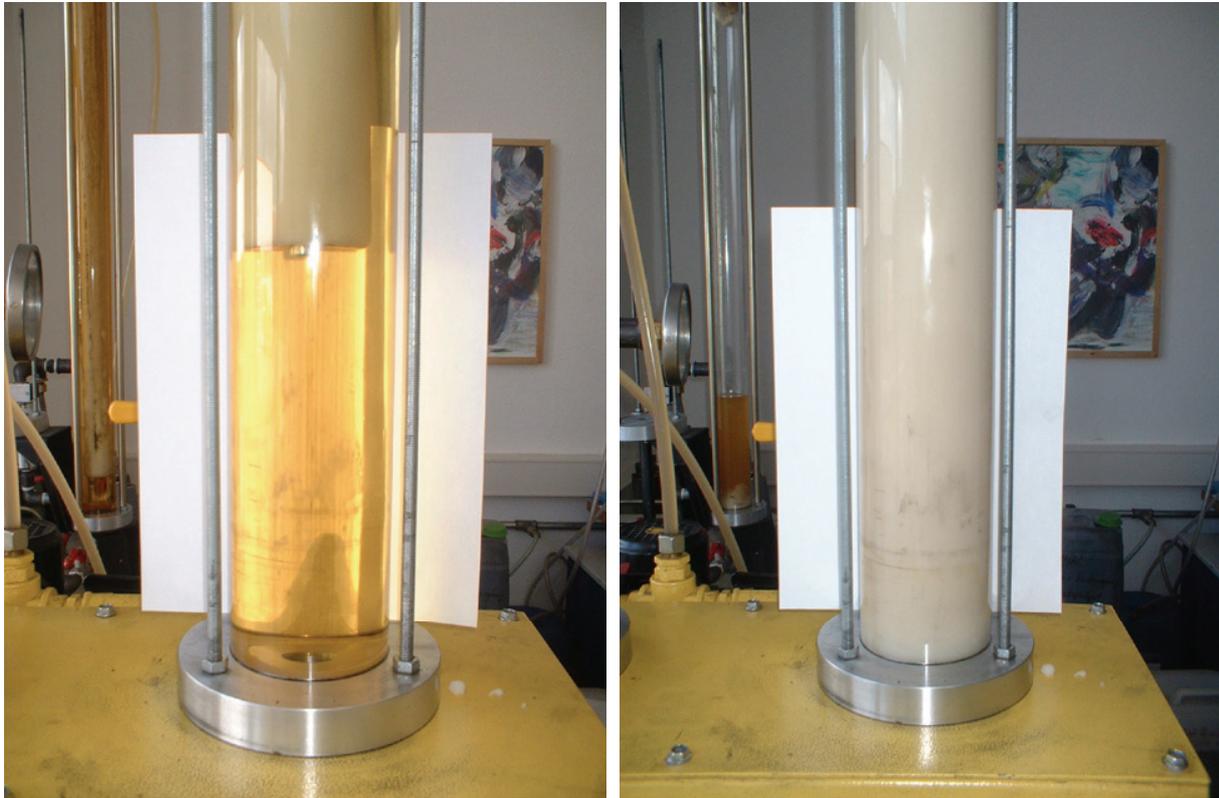


**Abb. 12: Versuchsanlage zur Filtrierung**

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigt exemplarisch Abbildung 13. Der linke Bildteil zeigt den Kühlschmierstoff bei der Filtrierung ohne Zugabe von Fremdstoffen. Der Kühlschmierstoff wurde problemlos durch die verwendete Cellulose filtriert, es kam nicht zu Zusetzungen. Selbst nach einer Versuchsdauer von fünf Tagen konnten keine Veränderungen festgestellt werden.

Nach dieser Zeit wurden sukzessive die oben genannten Fremdstoffe zugeführt. Der Kühlschmierstoff trübte zwar ein (Abb. 13 rechts), es kam jedoch nicht zu den vermuteten Zusetzungen des Filterkuchens. Auch bei einer Veränderung der Reihenfolge der Fremdstoffe bei der Zugabe setzte sich der Filterkuchen nicht zu. Aufgrund dieser Versuchsergebnisse wurde beschlossen, den Praxisversuch bei Volkswagen zu starten, da bei Verwendung dieses

Kühlschmierstoffs nicht mit einem Ausfall der Produktionsanlage durch Filterzusetzungen zu rechnen war.



**Abb. 13: Zugabe von Fremdstoffen bei der Filtrierung**

### **Befüllung der Produktionsanlage, Produktionsstart**

Der enzymatisch hergestellte Ester wurde in drei Containern je 1000 Liter Inhalt angeliefert. Bei der Befüllung fiel auf, dass sich am Boden dieser Behälter jeweils ein ca. 10 cm starker Belag eines seifenartigen Stoffes niedergeschlagen hatte. Diese Niederschläge hatten eine ähnliche Konsistenz, wie die Stoffe, die sich beim vorhergehenden Versuch mit dem Tierfettester auf die Filterkerzen abgesetzt hatten. Beim Entleeren der Behälter und Befüllen der Filteranlage wurde demnach darauf geachtet, dass diese seifenartigen Niederschläge nicht mit umgefüllt wurden.

Anschließend wurde die Filteranlage und die Schleifmaschine in Betrieb genommen und es wurden die ersten Kurbelwellen bearbeitet. Die ersten Ergebnisse waren sehr vielversprechend. Der optische Eindruck der geschliffenen Oberflächen sowie die Werkstückrautiefen waren mit den Referenzoberflächen des konventionellen mineralöhlhaltigen Kühlschmierstoffs vergleichbar, obwohl der enzymatische Ester fast ohne

Additive im Einsatz war. Lediglich ein Antioxidans (BHT) wurde vor der Bearbeitung in einer Konzentration von ca. 1% zugegeben

### **Abbruch der Versuche**

Leider musste nach wenigen Stunden die Produktion abgebrochen werden, da sich auch hier die Filterkerzen derart zusetzten, dass der Kühlschmierstoff trotz der positiven Ergebnisse der Filtrierungsversuche im Vorfeld nicht mehr durch den Filterkuchen gelangen konnte. Selbst eine Reinigung der Filterkerzen durch eine Rückspülung war nicht mehr möglich. Der Praxistest war somit auch hier gescheitert.

### **Ermittlung der Ursachen**

Zur Ermittlung der Ursachen wurden vom Niederschlag in den Containern, von den Ablagerungen an den Filterkerzen sowie vom Kühlschmierstoff aus der Filteranlage jeweils eine Probe entnommen und vom Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig analysiert. Der ausführliche Analysenbericht ist dem Abschlußbericht als Anhang beigefügt, wobei insbesondere der Abschnitt 2.3 zu berücksichtigen ist.

Als Ursache für die Zusetzungen konnte der hohe Gehalt an freien Fettsäuren im Kühlschmierstoff identifiziert werden. Die freien Fettsäuren reagieren mit dem Calcium des Filterhilfsmaterials Cellulose und bilden die seifenartigen Niederschläge auf den Filterkerzen, die schließlich zu den Zusetzungen führen.

Die Niederschläge bilden sich sofort nach Einsatz in der Filteranlage, wenn der Kühlschmierstoff mit seinen freien Fettsäuren mit dem Calcium in Verbindung kommt. Es dauert einige Stunden, bis die Menge der Niederschläge ausreicht, den Filter zuzusetzen. Dieser Vorgang der Zusetzung konnte durch die Vorversuche im Labormaßstab nicht vorhergesehen werden, da die geringe Menge an Kühlschmierstoff (10 Liter) nicht ausreicht, um die verwendete Filterkerze, bzw. den Filterkuchen, zuzusetzen. Die in Bezug auf die Kühlschmierstoffmenge zur Verfügung stehende Filterfläche des Laborversuchs war im Verhältnis zum Praxiseinsatz zu groß, um vergleichbare Bedingungen zu schaffen.

### **Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse des Praxiseinsatzes**

1. Die Schleifbearbeitung ist ein Endbearbeitungsverfahren mit hohen Ansprüchen an die Oberflächengüte. Die Einhaltung der Qualitätsanforderungen kann nur gewährleistet werden, wenn der eingesetzte Kühlschmierstoff ausreichend gefiltert wird. Zwar eignet sich der untersuchte enzymatisch hergestellte Altfettester prinzipiell bereits unadditiviert zur

Schleifbearbeitung, führt jedoch bei der unumgänglichen Filtrierung im Anschwemmverfahren mit Cellulose zu Problemen. Abhilfe könnte hier der Einsatz von konventionellen Filtrierungsverfahren, z.B. Bandfilter oder die Substitution der Cellulose durch das inerte Kieselgur geschaffen werden. Bandfilter können jedoch aufgrund der schlechteren Filterfähigkeit nur bedingt eingesetzt werden und der Einsatz von Kieselgur wird in vielen Betrieben aufgrund der Problematik beim Umgang (Cancerogen aufgrund der Lungengängigkeit des Staubes) stark eingeschränkt bzw. verboten.

2. Die Filtrierung mit Cellulose im Anschwemmverfahren ist ein weit verbreitetes und gängiges Verfahren. Dies bedeutet, dass sich Kühlschmierstoffe mit einem hohen Anteil an freien Fettsäuren nicht für einen Einsatz in der Schleifbearbeitung eignen, da sich Produkte mit Einschränkungen der Einsatzmöglichkeiten nur sehr schwer vermarkten lassen.

3. Die Substitution von mineralöhlhaltigen Kühlschmierstoffen durch Produkte auf nachwachsender Basis oder aus Abfällen ist vor allem aufgrund der Ressourcenschonung trotzdem zu forcieren. Die enzymatische Alkoholyse von Altfetten hat sich hierbei als ein durchaus wirtschaftliches und ökologisches Verfahren zur Herstellung von technologisch einsetzbaren Kühlschmierstoffen herausgestellt. Es muss jedoch in der Zukunft verstärkt daran geforscht werden, die Anteile der freien Fettsäuren drastisch zu reduzieren, ohne eine Einbuße an Wirtschaftlichkeit und ökologischer Sinnfälligkeit. Hierbei ist in erster Linie an eine Entfernung, bzw. Umwandlung der freien Fettsäuren nach dem Herstellungsprozess gedacht.

#### **AP 8 / AP 9: Herstellung bestimmter Esterderivate für den Einsatz in fettchemischen Produkten / Testung der hergestellten Esterderivate**

Die Ausgangsstoffe der olechemischen Spezialprodukte (bzw. deren lipide Basis) sind bei Greibo-Chemie gegenwärtig Fischöle und Trane, d.h. Stoffe mit hohen Gehalten an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, die durch Altfettester substituiert werden sollen.

Einerseits sollen die lipiden Ausgangsstoffe sulfoniert werden, so dass wasserlösliche Produkte entstehen. Zum anderen wird bei höheren Temperaturen Luft in die Fettstoffe eingeblasen, um diese (teilweise) zu hydroxylieren.

Sowohl Altfett I als auch die daraus hergestellten Esteröle erwiesen sich für diese Umsetzungen als nicht sonderlich geeignet. Die Ursache liegt wahrscheinlich im zu geringen Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren.

Erfolgversprechend verlaufen dagegen die Versuche mit Altfett II, Charge 1 mit einem Anteil von mehrfach ungesättigten Fettsäuren von über 20%. Während der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass Altfett II, Charge 1 bzw. die daraus hergestellten Esteröle bisher eingesetzte Fischöle und Trane als lipidisches Ausgangsmaterial ersetzen können. Bezüglich des mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sulfatierten Altfetts II, das anschließend ledertechnisch auf Fettungsverhalten ausgetestet wurde, zeigten sich positive Ergebnisse.

Selbiges Altfett, das bei 110 bis 120°C durch „Luftblasen“ so teiloxidiert wurde, dass die ursprüngliche Jodzahl von ca. 90 um 35 bis 40 zurückging, zeigte (nach Umsatz mit Bisulfid) ebenfalls positives Lederfettungsverhalten.

Aus beiden Produkten wurden Lickerölvarianten formuliert und auf verschiedenen Lederarten ausgetestet. Die Resultate der Fettungsuntersuchungen sind zufriedenstellend hinsichtlich Griff und Weichheit; bezüglich Licht- und Wärmestabilität sowie Geruchseigenschaften zeigten sich gute Ergebnisse.

Die Produktion dieser Altfett II-Produkte (die Seetieröl-Produkte substituieren und die bereits ausgetestet sind) wurden großtechnisch umgesetzt. Für 2004 lag eine vertraglich vereinbarte Bestellung über 250 t vor.

Da die Fa. Greibo-Chemie mit Lickerölen hauptsächlich den asiatischen Raum beliefert, lassen sich diese Produktionszahlen 2005 wegen des schwachen Dollarkurses nicht steigern; tendenziell sind sie eher rückläufig.

#### **AP 10: Erstellen einer Ökobilanz für die Herstellung von Kühlschmierstoffen**

Für den ökobilanziellen Vergleich des enzymatisch hergestellten Altfettesters mit den unter Punkt 4.4 genannten Referenzprodukten wurde sein Lebensweg unter Einsatz der Software Umberto in Form eines Stoffstromnetzes (Petri-Netz) modelliert. Die Bilanzgrenzen wurden analog zu den Modellen der anderen KSS gewählt und alle Ergebnisse auf den gleichen Nutzen bezogen. In diesem Fall wurde als Referenzfluss der Bedarf an KSS, der für die Bearbeitung von 1000 Werkstücken (funktionelle Einheit) erforderlich ist, gewählt.

Die Bewertung der mit den ermittelten Stoffströmen verbundenen potentiellen Umweltwirkungen erfolgt nach der (vom IFEU modifizierten) UBA-Methode /1/. In Tabelle 7 sind die verwendeten Wirkungskategorien zusammengestellt. Sie werden durch die ihnen zugeordneten acht Indikatoren charakterisiert. Der Kanon der Indikatoren berücksichtigt Ressourcenverbräuche und Emissionen, globale und regionale Umweltwirkungen.

**Tabelle 7: Gewählte Wirkungskategorien und Indikatoren**

Wirkungskategorie	Indikator	Abkürzung	Einheit
Ressourcenbeanspruchung			
a) Fossile Energieträger	Rohölreserven-Äquivalenzwert	ROE	kg ROE
b) Energie als KEA	Kumulierter Energieaufwand	KEA	kJ
Treibhauseffekt	Treibhauspotential	GWP	kg CO <sub>2</sub>
Photooxidantienbildung	Photochemisches Ozonbildungspotential	POCP	kg Ethen
Versauerung	Versauerungspotential	AP	kg SO <sub>2</sub>
Nährstoffeintrag	Eutrophierungspotential	EP	kg PO <sub>4</sub>
Humantoxizität			
a) Krebsrisiko	Krebsrisikopotential	CRP	kg As
b) Feinstäube	Feinstaub-(PM10)-Bildungspotential	PM10	kg PM10-Äq

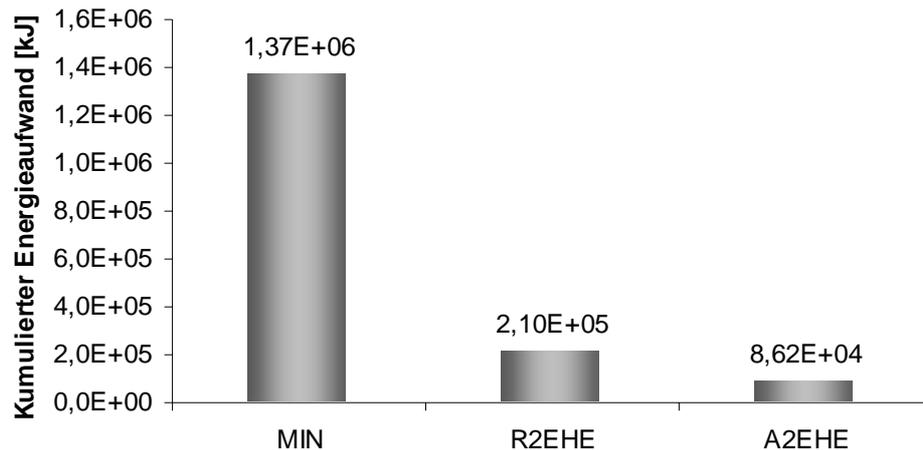
Da die endgültigen Daten für den Lebensweg des basisch katalysiert hergestellten Tierfettesters aus dem DBU-Projekt „Produktökobilanz für nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe auf Basis von Mineralöl, pflanzlichen Ölen sowie Altspeisefetten und technischen tierischen Fetten“ (Az. 19122) momentan noch nicht vorliegen, wird der Altspeisefett-2-Ethylhexylester in diesem Bericht mit einem Mineralölprodukt und einem Rapsöl-2-Ethylhexylester verglichen.

Durch den vorzeitigen Abbruch des Praxiseinsatzes des Altfettesters (vgl. AP 7b) muss für die Nutzungsphase weiterhin auf die Ergebnisse aus den Vorversuchen und aus dem abgeschlossenen DBU-Projekt „Umwelt- und arbeitsverträgliche Kühlschmierstoffe für die spanende Bearbeitung“ (Az. 01626) zurückgegriffen werden.

Im Folgenden werden kurz die Ergebnisse aus dem Vergleich der drei KSS, aus der Prozesskettenanalyse des Altspeisefett-2-Ethylhexylesters und aus zwei Sensitivitätsanalysen vorgestellt. Abschließend wird durch die Integration von Kostensätzen in das Stoffstrommodell ein Marktpreis für den Altfettester abgeschätzt. Am Ende von AP 10 befindet sich eine Übersichtstabelle mit den Ergebnissen der vergleichenden LCA. Eine ausführliche Dokumentation der Studie kann bei Bedarf von der DBU beim IWF angefordert werden.

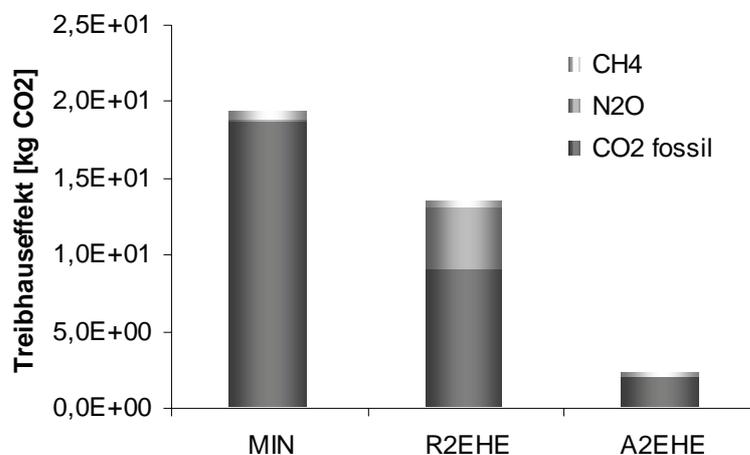
## Vergleich

Die vier Lebenswege unterscheiden sich hinsichtlich ihrer potentiellen Umweltwirkungen in den verschiedenen Wirkungskategorien unterschiedlich stark. Betrachtet man beispielsweise den Input-seitigen Indikator „Kumulierter Energieaufwand“ (KEA), so weist der Lebensweg des KSS auf Mineralölbasis den weitaus größten Bedarf auf (Abb. 14).



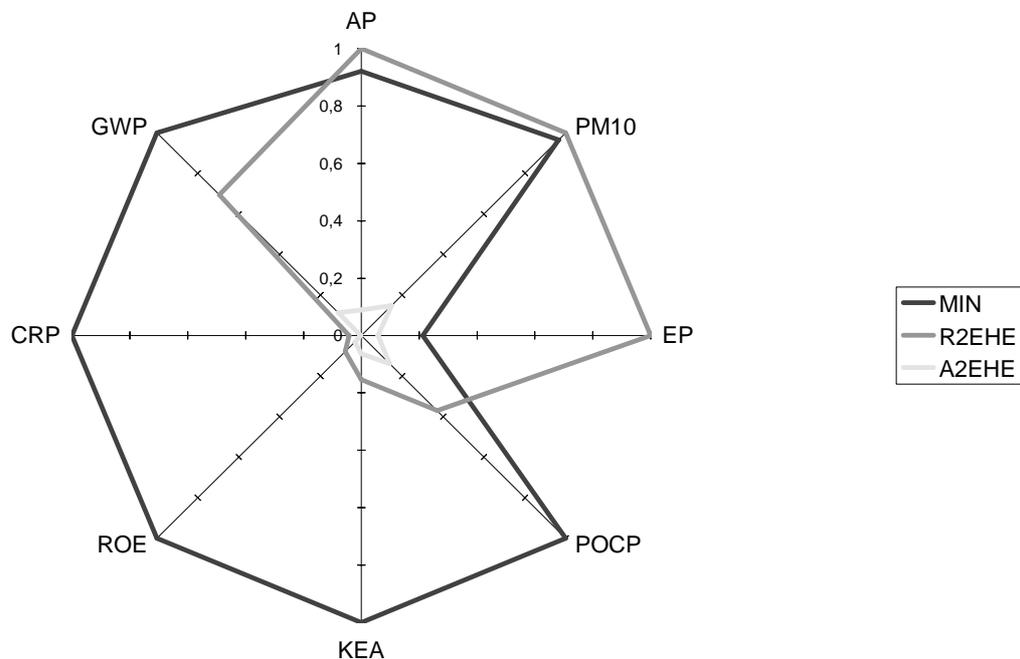
**Abb. 14: Vergleich des mineralölbasierten KSS (MIN) mit 2-Ethylhexylestern auf Basis von Pflanzenöl (R2EHE) und Altspisefetten (A2EHE) bzgl. des KEA**

Dagegen zeigt der Indikator Treibhauspotential (GWP), dass bezüglich dieser Umweltwirkung neben dem mineralölbasierten KSS auch der pflanzenölbasierte KSS – bedingt durch Lachgasemissionen (N<sub>2</sub>O) in den landwirtschaftlichen Vorketten - einen wesentlichen Einfluss ausübt (s. Abb. 15).



**Abb. 15: Vergleich des mineralölbasierten KSS (MIN) mit 2-Ethylhexylestern auf Basis von Pflanzenöl (R2EHE) und Altspisefetten (A2EHE) bzgl. des GWP**

Ein Gesamtvergleich (Abb. 16) der drei KSS – normiert auf den jeweils größten Indikatorwert - macht deutlich, dass der Lebensweg des KSS auf Basis von Altfett bei allen acht betrachteten Indikatoren die mit Abstand geringsten Werte erzielt. Maximal erreicht das System „Altspeisefettester“ 15% des größten Indikatorwertes einer Kategorie. Als Hauptursache hierfür kann der wesentlich geringere Voraufwand für den „Rohstoff“ Altfett gesehen werden, da dieser als Abfall anfällt und somit aufwändige Vorketten entfallen. Die im Vergleich ressourcenextensive Herstellung durch enzymatische Alkoholyse sorgt für einen weiteren ökologischen Vorteil des Altfettproduktes.



**Abb. 16: Vergleich des mineralölbasierten KSS (MIN) mit 2-Ethylhexylestern auf Basis von Pflanzenöl (R2EHE) und Altspeisefetten (A2EHE) bzgl. acht Indikatorwerten (normiert auf den jeweils größten Wert)**

### Prozesskettenanalyse

Mit Hilfe einer Prozesskettenanalyse können diejenigen Stoff- und Energieströme entlang des Lebensweges eines Produktes ermittelt werden, die potentiell die größten Umweltwirkungen verursachen. Im Fall des KSS aus Altfett (Abb. 17) hat sich gezeigt, dass der Prozessschritt „Enzymatische Alkoholyse“ mit seinen Vorketten in allen betrachteten Kategorien den

größten Anteil an den potentiellen Umweltwirkungen hat (>95%, für Krebsrisikopotential CRP 71%).

Durch eine tiefere Analyse dieses Prozessschrittes ließen sich drei Prozesse identifizieren, die hauptsächlich zu den relevanten Stoff- und Energieflüssen beitragen. Es handelt sich hierbei um die folgenden Vorketten der enzymatischen Alkoholyse:

- Bereitstellung von Propylen für die Herstellung des Alkohols 2-Ethyl-1-Hexanol
- Bereitstellung von Synthesegas für die Herstellung des Alkohols 2-Ethyl-1-Hexanol
- Bereitstellung von elektrischer Energie

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Vorkette des Alkohols einen sehr entscheidenden Einfluss auf die Ökobilanz hat. Eine Möglichkeit, die ohnehin vergleichsweise geringen Umweltwirkungen noch zu minimieren, wäre daher der Einsatz eines weniger aufwändig produzierbaren Alkohols anstelle von 2-Ethyl-1-Hexanol. Dies hat sich technologisch bislang jedoch noch nicht als vorteilhaft erwiesen.

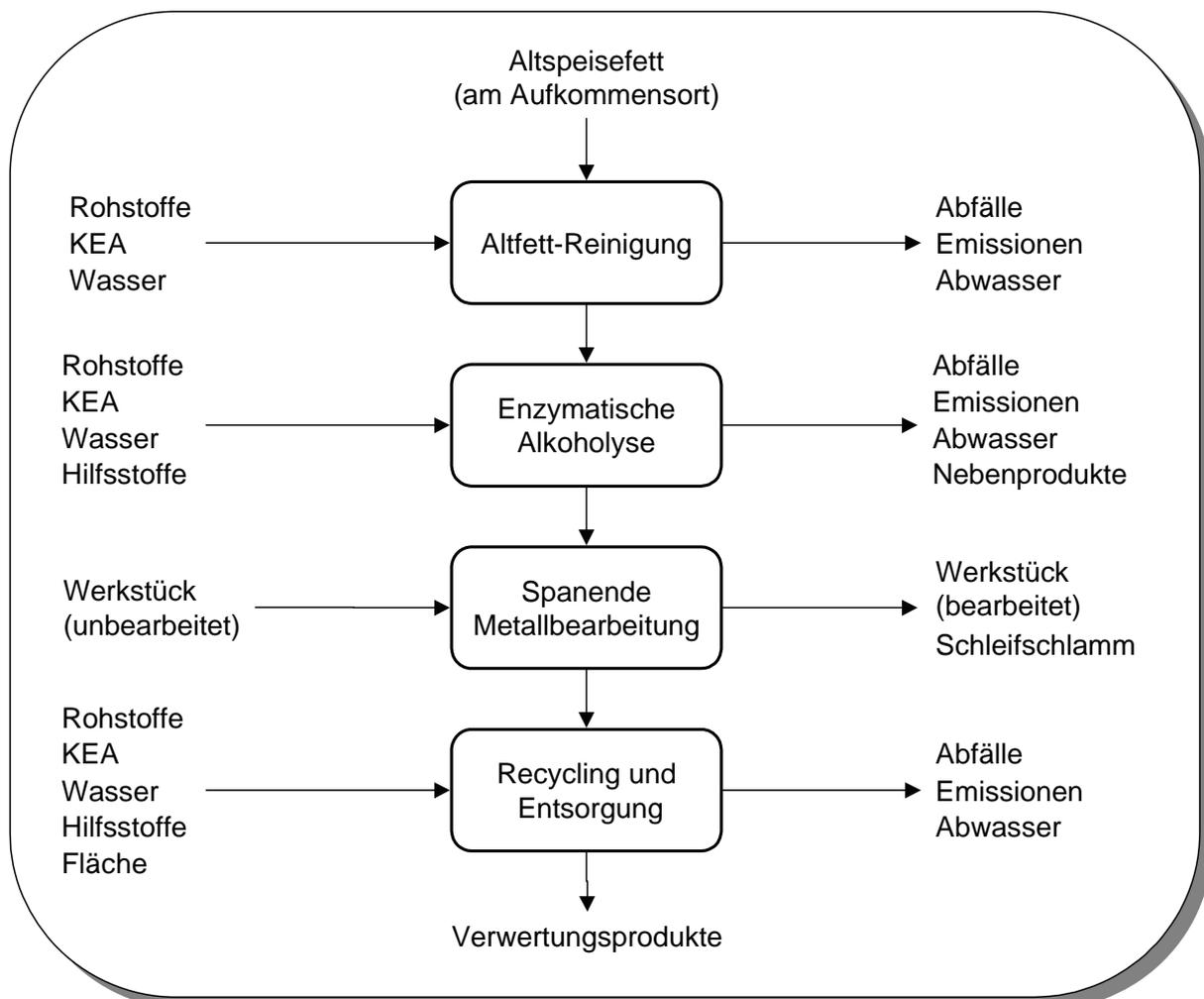


Abb. 17: Lebensweg des enzymatisch hergestellten KSS 2-Ethylhexyl-Altfett-Ester

## Sensitivitätsanalysen

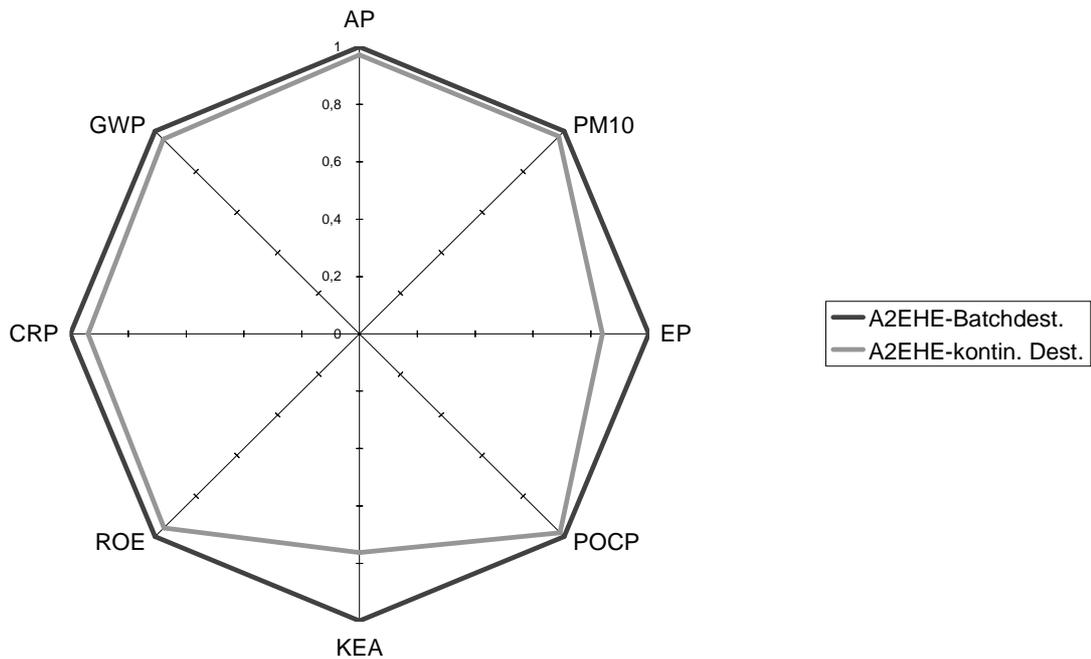
Um die Belastbarkeit der Ergebnisse einschätzen zu können, wird in Sensitivitätsanalysen der Einfluss von Annahmen und Einschränkungen untersucht. An dieser Stelle wird zum einen auf eine Variation der Transportparameter beim Einsammeln der Altfette und zum anderen auf eine Verfahrensänderung bei der enzymatischen Alkoholyse eingegangen.

### ▪ Transporte

Da bei dem Lebensweg des KSS auf Altfettbasis auch der Transport zum Einsammeln des Altpeisefettes berücksichtigt wird, wurde dessen Einfluss sensitiv durch Variation der Transportentfernung und der eingesetzten LKW-Größe geprüft. Es zeigte sich, dass sich eine Vergrößerung der Entfernung vor allem auf die Indikatorwerte Krebsrisiko- (CRP) und Eutrophierungspotential (EP), eine zusätzliche Verringerung der LKW-Größe (worst case) zudem noch auf das Photooxidantienbildungspotential (POCP) auswirken. Dies ist im Wesentlichen auf den vermehrten Ausstoß von Benzol, NO<sub>x</sub> und NMVOC beim Transport mit dieselbetriebenen LKWs zurückzuführen. Die Abweichungen vom Basisszenario betragen (mit Ausnahme des POCP (30 %)) maximal 20 %, wobei sich die verringerte LKW-Größe deutlicher auswirkt als die Variation der Transportentfernung. Die Gesamtaussage des Vergleichs bleibt von diesen Veränderungen unbeeinflusst.

### ▪ Destillation

Für den Großversuch zur Herstellung von ca. 3000 l Altfett-2-Ethylhexylester wurde eine Fremdfirma mit der abschließenden Destillation zur Abtrennung überschüssigen Alkohols beauftragt. Diese Destillation wurde im Batch-Betrieb (18 Ansätze á 170 l Rohprodukt) durchgeführt. Bei der Datenerhebung für das Stoffstrommodell hat das beauftragte Unternehmen darauf hingewiesen, dass sich der Energiebedarf für die Destillation in einem angepassten kontinuierlichen Verfahren (Gegenstromverfahren) auf höchstens 10% des angegebenen Energiebedarfs für den Batch-Betrieb reduzieren würde. Diese Verringerung wurde im Szenario „A2EHE-kontin.Dest.“ berücksichtigt. Die Auswirkungen auf das Gesamtergebnis zeigt Abb. 18. Die kontinuierliche Destillation bewirkt demnach eine Abnahme der potentiellen Umweltwirkungen um 2% (POCP) bis 24% (KEA) in den einzelnen Wirkungskategorien.



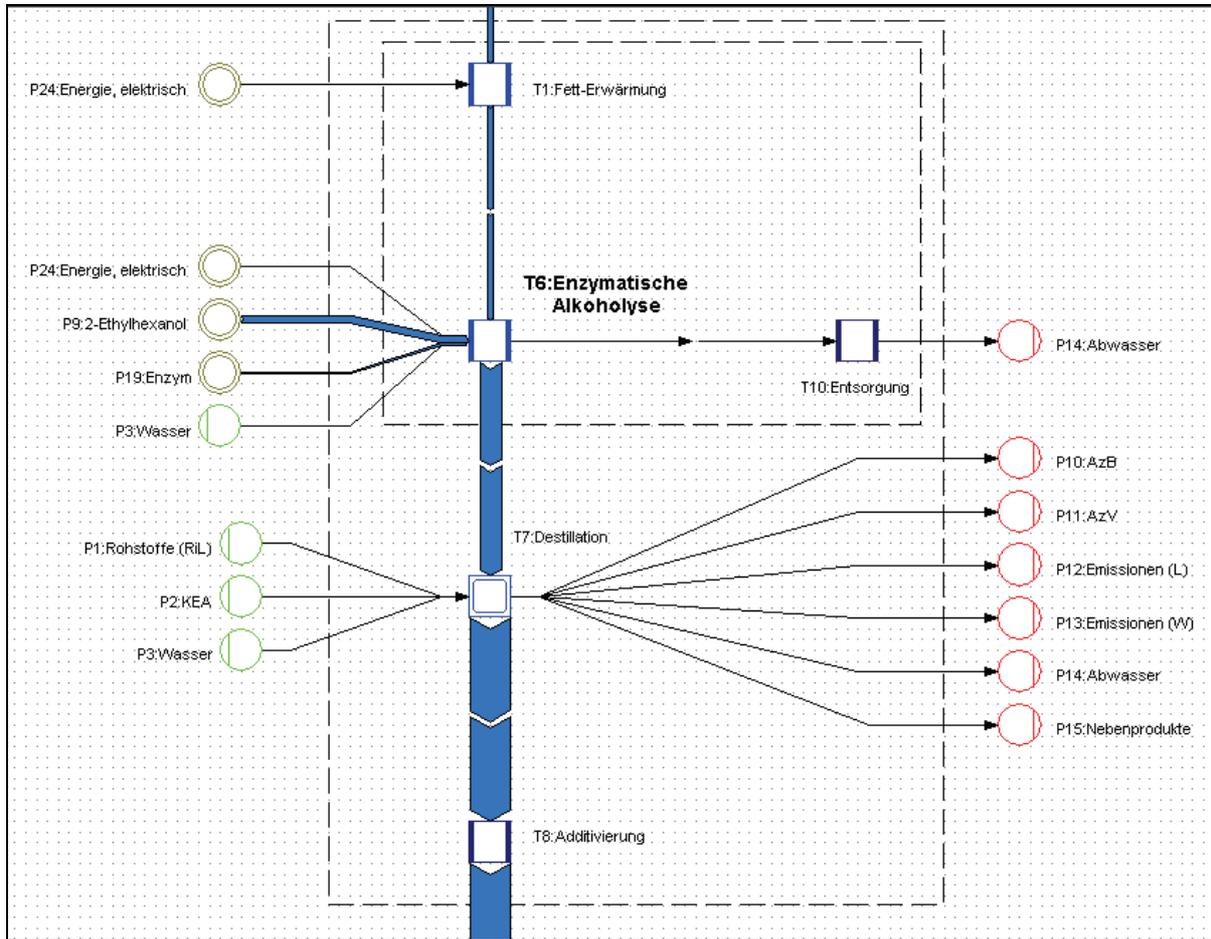
**Abb. 18: Vergleich des Einflusses von Batch- bzw. kontinuierlicher Destillation bei der Herstellung des Altspeisefett-2-Ethylhexylesters (A2EHE) bzgl. acht Indikatorwerten (normiert auf den jeweils größten Wert)**

Insgesamt ist bei einem weiter optimierten Verfahren (Wiederverwendung des Enzyms, Vermeidung eines Alkoholüberschusses, ...) und bei einer großtechnischen Produktion des Altfettesters im Vergleich zum Ergebnis dieser Studie, der Daten über den Großversuch zur Herstellung von 3000 l Altfettester zugrunde liegen, mit weiteren Verbesserungen der Ökobilanz zu rechnen.

### Kostenflüsse

Die Integration von Kostensätzen in das Stoffstrommodell ermöglichte die Visualisierung der monetären Flüsse, wie in Abb. 19 zu sehen, mit deren Hilfe ein Herstellungspreis für den Altfettester abgeschätzt werden konnte. Es wird deutlich, dass die Rohstoffpreise für gereinigtes Altspeisefett (0,28 € /kg KSS), 2-Ethylhexanol (0,35 € /kg KSS) und Enzym (0,11 € /kg KSS) im Gegensatz zu Energie- und Abwasserkosten einen maßgeblichen Anteil am errechneten Altfettesterpreis (1,88 €/kg) haben. Der ausschlaggebende Kostenpunkt ist jedoch die abschließende Destillation, die extern in Auftrag gegeben wurde und bei der Größenordnung von nur 3000 l Esteröl so hoch zu Buche schlägt, dass sich durch diesen Prozessschritt der Herstellungspreis um 0,84 €/kg KSS erhöht. Bei einem optimierten,

größentechnischen Verfahren sollte der Herstellungspreis daher deutlich unter den hier auf Basis des Großversuches berechneten 1,88 €/kg KSS liegen.



**Abb. 19: Sankey-Darstellung der Kostenflüsse bei der enzymatischen Alkoholyse bezogen auf die Herstellung von 1 kg Altfett-Ethylhexylester**

/1/ Institut für Energie- und Umweltforschung (IFEU) & Institut für Umweltinformatik (IFU) (2003): Umberto-Benutzerhandbuch Version 4.2. Hamburg, Heidelberg, ifu & ifeu

### KÜHLSCHMIERSTOFFE

Wirkungskategorien nach UBA		MIN	R2EHE	AF2EHE
	Einheit			
KEA	kJ	1,96E+06	2,10E+05	8,62E+04
KEA (fossil)	kJ	1,88E+06	1,95E+05	8,15E+04
KEA (Kernkraft)	kJ	5,82E+03	1,36E+04	4,27E+03
KEA (sonstige)	kJ	7,43E+04	6,74E+00	5,02E+00
KEA (Wasserkraft)	kJ	3,56E+02	1,19E+03	2,95E+02
GWP (100)	kg CO <sub>2</sub>	1,93E+01	1,34E+01	2,19E+00
CH <sub>4</sub>	kg CO <sub>2</sub>	4,97E-01	4,39E-01	1,79E-01
CO <sub>2</sub> fossil	kg CO <sub>2</sub>	1,86E+01	8,98E+00	2,00E+00

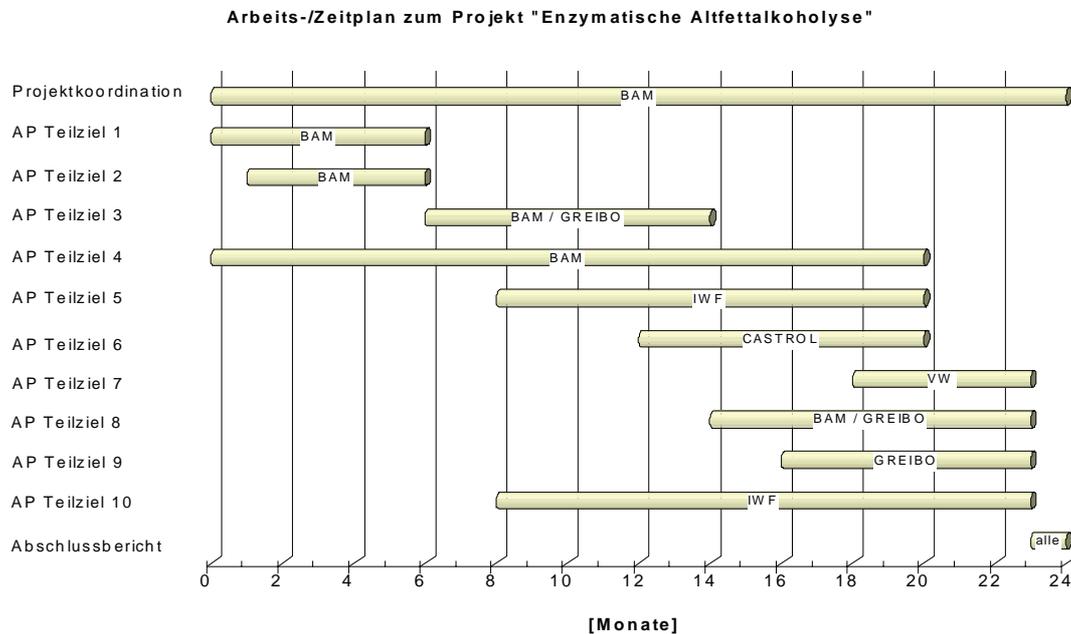
	N <sub>2</sub> O	kg CO <sub>2</sub>	2,37E-01	4,03E+00	6,38E-03
AP		kg SO <sub>2</sub>	1,17E-01	1,27E-01	1,13E-02
	Chlorwasserstoff	kg SO <sub>2</sub>	5,48E-04	4,03E-04	4,04E-05
	Fluorwasserstoff	kg SO <sub>2</sub>	6,38E-05	7,74E-05	8,60E-06
	Schwefeloxide (als SO <sub>2</sub> )	kg SO <sub>2</sub>	9,49E-02	2,69E-02	5,90E-03
	Schwefelwasserstoff	kg SO <sub>2</sub>	1,60E-05	4,35E-09	8,40E-06
	Stickoxide (als NO <sub>2</sub> )	kg SO <sub>2</sub>	2,12E-02	1,86E-02	5,33E-03
	Ammoniak	kg SO <sub>2</sub>	4,44E-05	8,15E-02	8,10E-06
NP		kg PO <sub>4</sub>	3,94E-03	1,85E-02	1,06E-03
	NH <sub>3</sub> (L)	kg PO <sub>4</sub>	8,17E-06	1,50E-02	1,49E-06
	Stickoxide (NO <sub>x</sub> als NO <sub>2</sub> ) (L)	kg PO <sub>4</sub>	3,93E-03	3,45E-03	9,90E-04
	CSB (W)	kg PO <sub>4</sub>	1,63E-07	3,60E-06	1,12E-05
	Nitrat (W)	kg PO <sub>4</sub>	8,81E-09	8,23E-08	1,29E-07
	Ammonium (W)	kg PO <sub>4</sub>	8,76E-08	1,73E-06	1,37E-06
	N-Verb. als N (W)	kg PO <sub>4</sub>	3,19E-08	1,09E-06	3,46E-05
	P-Verb. als P (W)	kg PO <sub>4</sub>	1,68E-07	1,55E-07	1,51E-05
POCP		kg Ethen	6,05E-03	2,24E-03	8,36E-04
	Benzol	kg Ethen	1,50E-05	4,30E-06	2,57E-07
	Formaldehyd	kg Ethen	6,73E-08	3,48E-05	2,23E-06
	Methan	kg Ethen	1,66E-04	1,46E-04	5,98E-05
	NMVOC unspez.	kg Ethen	5,86E-03	8,81E-04	5,17E-05
	VOC unspez.	kg Ethen	9,38E-06	7,84E-04	7,22E-04
Krebsrisikop.		kg As	8,19E-06	3,47E-07	2,31E-08
	Arsen	kg As	1,25E-06	2,79E-08	8,94E-09
	Benzo(a)pyren	kg As	1,25E-07	2,35E-07	2,19E-09
	Benzol	kg As	1,51E-07	4,32E-08	2,59E-09
	Cadmium	kg As	9,98E-07	6,85E-09	1,28E-09
	Chrom VI	kg As	4,64E-08	1,68E-09	1,72E-10
	Dioxine	kg As	2,47E-08	1,96E-09	1,39E-10
	Nickel	kg As	5,60E-06	3,04E-08	7,83E-09
PM		kg PM10-Äqu.	1,89E-02	1,96E-02	2,90E-03
	Schwebstaub	kg PM10-Äqu.	3,89E-03	4,55E-03	7,34E-04
	Schwefeldioxid	kg PM10-Äqu.	8,26E-03	2,34E-03	5,14E-04
	Stickoxide	kg PM10-Äqu.	6,54E-03	5,74E-03	1,65E-03
	NMVOC	kg PM10-Äqu.	1,69E-04	3,21E-05	1,49E-06
	Ammoniak	kg PM10-Äqu.	3,76E-06	6,90E-03	6,85E-07
Ressourcenverbr.erschöpfung		kg ROE	4,39E+01	3,44E+00	1,41E+00
	Braunkohle	kg ROE	2,44E-02	6,63E-02	1,10E-02
	Rohgas	kg ROE	2,60E-01	1,17E+00	6,39E-01
	Rohöl	kg ROE	4,36E+01	2,11E+00	7,43E-01
	Steinkohle	kg ROE	4,87E-02	9,61E-02	1,99E-02

## 6. Soll-/Ist-Vergleich

Ein Vergleich des Arbeits-/Zeitplans mit den unter Punkt 5. dargestellten Resultaten der Arbeitspakete zeigt, dass der angestrebte Zeitplan bis kurz vor Projektende eingehalten werden konnte. Verzögerungen gab es dann bei der Bearbeitung des Arbeitspaketes 7b, da das Aggregat zur Testung des Esteröl-Kühlschmierstoffs unter Produktionsbedingungen bei VW zum eingeplannten Termin nicht zur Verfügung gestellt werden konnte.

Mit Schreiben der DBU vom 14.06.2004 wurde die Vorhabenslaufzeit auf Antrag kostenneutral um 3 Monate verlängert.

Einige weitere Abweichungen (nicht zeitlich) vom Projektantrag sind unter Punkt 8. aufgeführt.



**Abb. 20: Arbeits-/Zeitplan des Projektes Az 13078**

## 7. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

### a) Kühlschmierstoffe

Im Vergleich zu den Mineralölkosten von ca. 1 €/kg muss bei einer Umstellung der Kühlschmierung auf Esteröle (konventionell hergestellt) mit einem Preis von 3,5 – 4 €/kg mit Mehrkosten von ca. 75.000 € gerechnet werden. Der Re-Invest beträgt ca. 4 Jahre. Erst wenn es gelingt, die Kühlschmierstoffkosten auf etwa 2 €/kg zu senken, ließe sich der Re-Invest auf unter 1 Jahr reduzieren und die Bereitschaft der Anwender für eine Umstellung würde zunehmen. Ein solcher Preis ist auf dem Markt für konventionell hergestellte Esteröle zur Zeit

wegen der Rohstoff- und Herstellungskosten nicht zu realisieren. Durch die Rohstoffquelle „Altfett“ und den Einsatz eines biotechnologischen Verfahrens soll eine preisgünstige Alternative aufgezeigt werden. Die folgenden ökonomischen Betrachtungen basieren auf den Preisen, die für die geordneten Rohstoffe für die Herstellung der 3000 l Esteröl für den Praxistest in der Großfertigung bei VW anfielen.

Altfett II, Charge 5:	2700 kg =	967 €
	davon kommen 2100 kg zum Einsatz =	752 €
2-Ethyl-1-Hexanol:	1020 kg =	1041 €
	davon kommen 915 kg zum Einsatz =	934 €
Novozym 868:	28 €/kg	
	es kommen 10,5 kg zum Einsatz =	<u>294 €</u>
		<b>1980 €</b>

Außerdem werden ca. 1000 l Wasser (kann für mehrere Ansätze eingesetzt werden) benötigt. Diese Kosten werden neutralisiert dadurch, dass das Enzym ebenfalls mehrfach eingesetzt werden kann, in die Rechnung aber nur ein zweifacher Einsatz eingeht. (Untersuchungsergebnisse zum Komplex „mehrfacher Enzymeinsatz“ sind in /11/ dargestellt). Von der Rohstoffseite gesehen kosten somit 3000 l Esteröl (= 2610 kg) 1980 €. Das ergibt einen Liter-Preis von 0,66 € bzw. einen kg-Preis von 0,76 €.

Die weiteren Berechnungen sind für eine Neuinvestition mit den deutschen Marktpreisen unter Berücksichtigung von Abschreibungen und der Tilgung und Verzinsung des aufzunehmenden Kapitals unter normalen Marktbedingungen durchgeführt. Die durchschnittlichen Durchsatzmengen wurden auf 1500 kg/h festgesetzt. Es wird von einem Zweischichtbetrieb der Produktionsanlage mit je 7 Stunden Produktionszeit und 1 h Wartung bei 250 Arbeitstagen im Jahr ausgegangen. Das würde einer Jahresproduktion von 5250 t Esterölen entsprechen.

	<u>Produktionskosten / h</u>	<u>Produktionskosten pro kg Esteröl</u>
Investitionskosten	43,83 €	0,029 €
Energieverbrauch	21,10 €	0,014 €
Rohstoffeinsatz	1140,00 €	0,760 €
Arbeitskräfteeinsatz	20,00 €	0,013 €
Instandhaltung	10,00 €	0,007 €
Sachversicherung Technologie	1,525 €	0,001 €
Jährliche Kreditbelastung	<u>55,23 €</u>	<u>0,037 €</u>
(inkl. Tilgung)	<b>1291,685 €</b>	<b>0,861 €</b>

Aus den Kostenermittlungen geht hervor, dass die Rohstoffkosten fast 90% der Herstellungskosten des Altfettesters ausmachen. Von den Rohstoffkosten wird wiederum fast die Hälfte durch die Aufwendungen für den Alkohol verursacht. Diese Kosten entstehen unabhängig von der Herstellungstechnologie des Esters. Aus den aufgeführten Werten ist andererseits auch ersichtlich, dass die eigentlichen Prozesskosten nur einen geringen Anteil der Gesamtkosten darstellen.

Weiterhin müssen die Kosten der nachträglichen Abdestillation des überschüssigen Alkohols (hier 2-Ethyl-1-Hexanol) aus dem Esteröl Berücksichtigung finden. Konkret wurden von der Fa. Dr. Wolfgang Koczott – Chemisch techn. Betriebs-GmbH (Ritterhude) für die Auftrags-Destillation 2320 € in Rechnung gestellt, was einem ungefähren kg-Preis von 0,84 € entspricht. Somit belaufen sich die Gesamtkosten für 1 kg Esteröl auf ca. 1,7 €. Dieser Wert liegt zwar immer noch unter dem „Grenzwert“ von 2 €. Die ökonomischen Betrachtungen machen aber auch deutlich, dass durch den Wegfall des Aufarbeitungsschrittes „Destillation“ durchaus noch größere potentielle Einsparmöglichkeiten vorhanden sind (siehe Punkt 9. Ausblick).

Diese Berechnungen basieren auf Zuarbeiten des Ingenieurbüros für Verfahrenstechnik Salzwedel (Dipl.-Ing. K. Tödtmann). Die Resultate ähneln größenordnungsmäßig den Ergebnissen, die über die Integration von Kostensätzen in das Stoffstrommodell (siehe Punkt 5, AP 10) erhalten wurden.

### **b) Spezialprodukte für die Lederbearbeitung**

Aus ökonomischer (und ökologischer) Sicht ist die Altfett II-Variante zu favorisieren (Preise Seetieröle: 0,54 – 0,64 €/kg mit steigender Tendenz, Altfettester: 1,7 €/kg (siehe obige Berechnungen), Altfett II: 0,36 €/kg).

## **8. Diskussion**

Wie bereits unter Punkt 6. im Soll-/Ist-Vergleich erwähnt, konnten alle Arbeitspakete mit Ausnahme von AP 7 „Durchführung systematischer Praxistests in der Großfertigung“, Unterpunkt b) „Testung bei VW“ konform zum Zeitplan des Projektantrages abgearbeitet werden.

Allerdings haben sich folgende Abweichungen vom Antrag ergeben bzw. als notwendig erwiesen:

- a) Bei Antragstellung war davon ausgegangen, dass einige hundert Liter Kühlschmierstoff für die Erprobung unter Praxisbedingungen in der Großfertigung bei VW notwendig sind. Die benötigte Menge an Esteröl sollte im 100 Liter-Reaktor der BAM in mehreren Ansätzen hergestellt werden. Das tatsächlich eingesetzte Aggregat bei VW (Kurbelwellenfertigung) fasste jedoch 2500 Liter (+ 500 Liter zum Ausgleich von Verlusten). Die Planungen wurden dahingehend geändert, dass als Aggregat für die Esterölherstellung über eine enzymatische Alkoholyse ein 3 t- Reaktor der Fa. Greibo-Chemie in Velten genutzt wurde (zwei Ansätze).
- a) Im Verlauf der Untersuchungen zur Substitution von Fischölen / Tranen durch Esteröle (Greibo / BAM) wurde gefunden, dass bestimmte Altfette sowohl hinsichtlich Sulfatierung und Hydroxylierung als auch hinsichtlich Viskosität als Ersatzstoff geeignet sind (siehe Punkt 5, AP 8 und AP 9). Somit kann auf den Einsatz von Esterölen verzichtet werden.
- c) Im Projekt-Bewilligungsschreiben vom 21.06.02 war als Auflage die Testung auch alternativer Lipasen / Esterasen vorgegeben worden, wobei insbesondere auf die Expertise der in der ICBio-Initiative involvierten Partner zurückgegriffen werden sollte. Bisher konnten jedoch keine erfolgversprechenden Enzyme benannt werden. Die Testung zwei weiterer, kommerziell verfügbarer Lipasen von Novo Nordisk (Novozym 398/*Thermomyces lanuginosus* und Novozym 435/*Candida antarctica*,B) verlief ohne Erfolg.

Bei der enzymatischen Alkoholyse werden Fett und Alkohol im molaren Verhältnis eingesetzt; durch die parallel ablaufende Hydrolyse (auf Wasser kann als Transportmedium für Lipase und Glycerol nicht verzichtet werden) entstehen neben dem Esteröl auch bestimmte Mengen an Fettsäuren (<5%). Somit verbleibt der diesen Fettsäuren adäquate Anteil an Alkohol im Produkt und muss in einem nachgeschalteten Schritt, der auf die Prozesskosten Auswirkungen hat, abdestilliert werden. Theoretisch sollte es möglich sein, in einem zweiten enzymatisch katalysierten Schritt diese Fettsäuren, die als Ursache des Scheiterns des Praxistests bei VW (Siehe Anhang „Analyse von Kühlschmierstoffen“) ausgemacht werden konnten, mit dem Restalkohol zu verestern. Die Bearbeitung dieser Aufgabenstellung, die sich aus den laufenden Untersuchungen ergeben hat, ist innerhalb der geplanten Projektlaufzeit nicht zu realisieren.

## 9. Ausblick

Die Untersuchungen innerhalb des Projektes Az 13078 haben gezeigt, dass es möglich ist, eine enzymatische Alkoholyse von Altfetten mit 2-Ethyl-1-Hexanol bis in den t-Maßstab in Rührreaktoren durchzuführen. Der hergestellte Ester eignet sich prinzipiell bereits unadditiviert zur Schleifbearbeitung, führt jedoch bei der unumgänglichen Filtrierung im Anschwemmverfahren mit Cellulose zu Problemen (Zusetzung der Filter mit Ca-Seifen). Verantwortlich für die Seifenbildung sind im Esteröl enthaltene freie Fettsäuren, die durch eine enzymatische Parallelreaktion (Hydrolyse) aus dem Altfett entstehen.

Bei der enzymatischen Alkoholyse werden Fett und Alkohol im molaren Verhältnis eingesetzt. Somit verbleibt der den Fettsäuren adäquate Anteil an Alkohol im Produkt und muss in einem nachgeschalteten Schritt, der ein wesentlicher Kostenfaktor des Verfahrens ist, destillativ entfernt werden.

Theoretisch sollte es möglich sein, in einem zweiten enzymatisch katalysierten Schritt die Fettsäuren mit dem Restalkohol zu verestern.

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass z.B. *Candida antarctica*, Lipase B (Novozym 435) und *Thermomyces lanuginosus* (immobilisiert auf Übergangstonerden) in der Lage sind, diese Veresterungsreaktion zu katalysieren. Der Fettsäuregehalt im Ester (und damit auch der Alkoholgehalt) konnte im Festbett von 4,8% auf 1,1% reduziert werden, ohne dass dieser Prozess in irgendeiner Form optimiert worden war.

Auf dem Statusseminar der ICBio-Initiative am 09./10.03.2004 wurde auf die Möglichkeit einer Projektverlängerung um 1 Jahr (frühester Beginn Anfang 2005) hingewiesen. Die Projektpartner des hier dargestellten Projektes würden es als sinnvoll erachten, wenn ihnen diese Möglichkeit eingeräumt werden würde. Es besteht die begründete Hoffnung, die Esteröle so modifizieren zu können, dass sie einen reibungslosen technologischen Ablauf der Schleifprozesse gewährleisten.

## 10. Kooperation innerhalb des Projektes

- Projekttreffen 26.06.02 in Braunschweig (IWF, BAM, VW)
- Kick-off-Meeting 21./22.10.02 in Hamburg (BAM, IWF, Greibo, Castrol)
- Projekttreffen 11.03.03 in Berlin (BAM, IWF, Greibo, Castrol)
- Projekttreffen in Velten 07.07.03 und 13.01.04 und mehrfach in Berlin (BAM, Greibo)
- Teilnahme am Projektmanagementkurs / Modul I, 15./16.05.03, TUHH (Dr. Kley)

- Vorbereitung Biotechnica-Stand der DBU bzw. Standbetreuung (BAM, IWF, VW, Greibo)
- Schleifversuche im IWF mit in der BAM hergestellten Esterölen, Additive von Castrol
- Stoffstrommodell für Ökobilanzierung: BAM (Datenerhebung), IWF (Modellierung)
- Großversuche im 3 t-Reaktor in Velten (Greibo, BAM)
- Statusseminar ICBio am 09./10.03.2004 an der TUHH (BAM, IWF, Castrol)
- Vorbereitung des Praxisversuchs im VW Werk Salzgitter (VW, Castrol, IWF, BAM) und
- mehrmalige Treffen IWF, VW
- Projekttreffen 25.11.04 in Braunschweig (IWF, BAM, Inst. f. Ökochemie, LCE Consulting)

## 11. Literatur, Präsentationen, Patente

/1/ R.Brenneis, B.Baeck, P.Köcher, G.Kley, C.Reger  
 Enzymatic Alcoholysis of used fats and oils (Poster)  
 Enzymes in Lipid Modification, 26.-28.03.03, Greifswald

/2/ M.Albrecht  
 Untersuchungen zum Einfluss von Altfettzusammensetzung und Kettenlänge linearer  
 Alkohole auf relevante Eigenschaften enzymatisch hergestellter Ester  
 Diplomarbeit Fachhochschule für Wirtschaft und Technik, Berlin, März 2003  
 (in der BAM unter Betreuung von Dr. Brenneis durchgeführt)

/3/ R.Brenneis, B.Baeck, P.Köcher, G.Kley  
 Herstellung von Esterölen durch enzymatische Alkohololyse von (Alt-)Fetten (2 Poster +  
 Exponate)  
 Messestand der BAM auf der ACHEMA, 19.-24.05.03, Frankfurt

/4/ „Fett und Alkohol – ausnahmsweise einmal sinnvoll kombiniert“  
 Pressemitteilung bei Bionity.COM  
<http://www.Bionity.COM/news/details.php3?cmid=23943>

/5/ Verfahren zur Altfettalkoholyse

Präsentation der BAM im Rahmen der „Lange Nacht der Wissenschaften“, 14.06.03, Berlin

/6/ J.Hesselbach, C.Herrmann, R.Bock, T.Dettmer, G.Kley, P.Köcher, R.Brenneis, R.Meyer-Pittroff, O.Falk, A.Hansen

Kühlschmierstoffe aus technischen tierischen Fetten und Altspeisefetten – Herstellung, Technologie und Ökobilanzierung

transkript, Sonderheft „Nachhaltige Biokatalyse“, Oktober 2003, S.24-27

/7/ Kühlschmierstoffe aus Altfetten

Präsentation am DBU-Messestand, Biotechnica, 7.-9.10.03, Hannover

/8/ T.Dettmer, R.Bock, C.Herrmann, J.Hesselbach

Coolants based on native ester – technical assessment.

Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Conference on Tribology in Environmental Design 2003, S. 13-21. Professional Engineering Publishing, Suffolk, UK, 2003, ISBN 1 86058 415 2

/9/ G.Kley, R.Brenneis

Verwertung von Altfetten und Ölen mit Hilfe von Enzymen

BAM-Kolloquium, 29.10.03, Berlin

/10/ R.Brenneis, B.Baek

Enzymkatalysiertes Verfahren zur Herstellung von Schmierstoffen aus Altfetten

Der Mathematische und Naturwissenschaftliche Unterricht (MNU) 56 (2003) 8 S. 480-484

(mit Anleitung für einen Schülerversuch zur enzymatischen Fettspaltung; das Angebot der BAM zur Bereitstellung einer entsprechenden Lipase zur Durchführung des Versuches wurde von mehreren Schulklassen / Schülern angenommen)

/11/ R.Brenneis, B.Baek, G.Kley

Alcoholysis of waste fats with 2-ethyl-1-hexanol using *Candida antarctica* lipase A in large-scale tests

Eur. J. Lipid Sci. Technol. 106 (2004)12 S. 809-814

(Da unter Punkt 5 öfters auf diese Arbeit hingewiesen wird ist sie im Anhang II angefügt)

## **Anhang I**

Dr. H. Wichmann

Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig

### **Analyse von Kühlschmierstoffen**

In diesem Bericht werden die Ergebnisse von Untersuchungen an verschiedenen Fettsäure-2-ethylhexylestern inkl. des Altfettesters (= Ester 7) dargestellt.