

Endbericht

zum Projekt

Schädigung von TFME und AFME bei der Fraktionierung durch Winterisieren

Aktenzeichen 22735

Verfasser:

Dr. H. Wichmann, P. Jopke, Dr. H. Dieckmann, T. Sahlabji, Prof. Dr. M. Bahadir
Technische Universität Braunschweig
Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik

S. Wiegand
RMEnergy Umweltverfahrenstechnik GmbH

Projektbeginn: 01.04.2005

Laufzeit: 14 Monate (01.04.2005 bis 31.05.2006)

Braunschweig, 31.07.2006

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	4
Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	5
Zusammenfassung	7
1. Einleitung und Übersicht	8
1.1 Industriekontakte	9
2. Aufgabenstellung	10
3. Material und Methoden	11
3.1 Fettsäuremethylester	11
3.2 Versuchsaufbau für die Winterisierung unter Luft	13
3.3 Winterisierung der Fettsäuremethylester	14
3.4 Fettsäuremuster	15
3.5 Versuchsaufbau für die Winterisierung unter Stickstoff	15
3.6 Waschen der Stearinphase mit Methanol nach Winterisierung	16
3.7 Sauerstoffbindung durch FSME	16
3.8 Jodzahl	16
3.9 Säurezahl	17
3.10 Oxidationsstabilität	17
3.11 Peroxidzahl	19
3.12 Headspace-Analytik	19
3.13 Elementanalytik	19
3.14 Untersuchung von Antioxidantien in den FSME	21
4. Ergebnisse	22
4.1 Winterisierung unter Luft	22
4.1.1 Tierfettmethylester	22
4.1.2 Altspeisefettmethylester	24
4.1.3 Rapsölmethylester	26
4.2 Winterisierung unter Stickstoff	28
4.2.1 Tierfettmethylester	28
4.2.2 Altspeisefettmethylester	29
4.3 Winterisierung von FSME mit Waschen der Stearinphase	31
4.4 Sauerstoffbindung durch FSME	33
4.5 Ergebnisse der Elementanalytik	36
4.6 Ergebnisse der Headspace-Analytik	36

4.7	Antioxidantien	39
4.8	Technische und betriebswirtschaftliche Bewertung der Ergebnisse	41
5.	Fazit und Ausblick	43
6.	Literatur	45
7.	Anhang	48

Abkürzungen

AFME	Altspeisefett-Methylester
BHT	Butylhydroxytoluol (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol)
FFA	free fatty acids
FSME	Fettsäuremethylester
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
JZ	Jodzahl
Mass-%	Massenprozent
Ox.stab.	Oxidationsstabilität
POZ	Peroxidzahl
SB	Sauerstoffbindung
SL	synthetische Luft
SZ	Säurezahl
RME	Rapsöl-Methylester
RT	Raumtemperatur
TFME	Tierfett-Methylester

Übersicht zu allen hier untersuchten und als Methylester vorliegenden Fettsäuren:

Gesättigte Fettsäuren:	C12:0 Laurinsäure
	C14:0 Myristinsäure
	C16:0 Palmitinsäure
	C17:0 Margarinsäure
	C18:0 Stearinsäure
	C20:0 Arachinsäure
	C22:0 Behensäure
Ungesättigte Fettsäuren:	C16:1 Palmitoleinsäure
	C18:1 Ölsäure
	C18:2 Linolsäure
	C18:3 Linolensäure
	C20:4 Arachidonsäure

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Fettsäurespektren der zu untersuchenden FSME (frisch)	12
Abb. 2:	Fettsäurespektren der zu untersuchenden FSME nach 6 (TFME ohne BHT) bzw. 10 Monaten	13
Abb. 3:	Winterisierungsanlage	14
Abb. 4:	Apparatur zur Bestimmung der Oxidationsstabilität	18
Abb. 5:	Versuchsaufbau für die Anreicherung flüchtiger Verbindungen	20
Abb. 6:	TFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung	22
Abb. 7:	TFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung	22
Abb. 8:	TFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung (Wiederholung)	24
Abb. 9:	AFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung	25
Abb. 10:	AFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung	25

Abb. 11:	RME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung	26
Abb. 12:	RME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung	27
Abb. 13:	RME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung (Wiederholung)	28
Abb. 14:	Fettsäurespektren von TFME und Stearinphasen unter Luft bzw. N ₂	29
Abb. 15:	Fettsäurespektren von AFME und Stearinphasen unter Luft bzw. N ₂	30
Abb. 16:	Fettsäurespektren des winterisierten AFME vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol	31
Abb. 17:	Winterisierung von TFME mit BHT und Waschen der Stearinphase mit Methanol	32
Abb. 18:	Winterisierung von TFME ohne BHT und Waschen der Stearinphase mit Methanol	32
Abb. 19:	Sauerstoffbindung durch verschiedene FSME	34
Abb. 20:	TFME: Veränderung von JZ, Ox.stab. und POZ nach SB-Versuch	35
Abb. 21:	AFME: Veränderung von JZ, Ox.stab. und POZ nach SB-Versuch	35
Abb. 22:	RME: Veränderung von JZ, Ox.stab. und POZ nach SB-Versuch	36
Abb. 23:	Flüchtige Verbindungen nach 5 h Adsorption (Ölsäuremethylester, RT, synth. Luft)	37
Abb. 24:	Flüchtige Verbindungen nach 5 h Adsorption (Ölsäuremethylester, RT, Stickstoff)	38
Abb. 25:	Flüchtige Verbindungen nach 5 h Adsorption (Ölsäuremethylester, 110 °C, synth. Luft)	38
Abb. 26:	Verbleib von BHT nach einmaliger Winterisierung	40
Abb. 27:	Verbleib von BHT und Tocopherol nach ein- und zweimaliger Winterisierung	40
Abb. 28:	Mögliches R&I-Schema einer dezentralen Anlage zur Winterisierung von FSME	42

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Fettsäuremethylester zum Einsatz in Winterisierungsexperimenten	11
Tab. 2:	Kristallisationstemperaturen der verwendeten FSME	15
Tab. 3:	Vergleichende Bestimmung der Oxidationsstabilität als Qualitätssicherung	18
Tab. 4:	Adsorption an Kieselgel	21
Tab. 5:	Effekte des Waschens mit Methanol auf Ox.stab., JZ und Anteil an gesättigten Fettsäuremethylestern	33
Tab. A1:	Fettsäuremuster der Ausgangsprodukte (frisch geliefert)	48
Tab. A2:	Fettsäuremuster der Ausgangsprodukte (nach 6 Monaten (Spalte 3) bzw. 10 Monaten (Spalten 4-6))	48
Tab. A3:	Parameter zur Bestimmung der Sauerstoffbindung mit dem Oxitop-Messsystem	49
Tab. A4:	TFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung	49
Tab. A5:	TFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung	49
Tab. A6:	TFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung (Wiederholungsexperiment)	50
Tab. A7:	AFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung	50

Tab. A8:	AFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung	51
Tab. A9:	RME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung (dekantiert)	51
Tab. A10:	RME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung (gekühlte Fritte)	52
Tab. A11:	RME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung	52
Tab. A12:	TFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff	53
Tab. A13:	TFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff	53
Tab. A14:	AFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff	54
Tab. A15:	AFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff	54
Tab. A16:	Fettsäurespektren des winterisierten TFME mit BHT vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol	55
Tab. A17:	Fettsäurespektren des winterisierten TFME ohne BHT vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol (Dez. 2005)	55
Tab. A18:	Fettsäurespektren des winterisierten TFME ohne BHT vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol (März 2006)	56
Tab. A19:	Fettsäurespektren des winterisierten AFME vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol	56
Tab. A20:	Fettsäurespektren der FSME nach SB-Bestimmung bei 20 °C und 40 °C	57
Tab. A21:	Sauerstoffverbrauch und analytische Parameter der FSME vor und nach dem SB-Versuch	57
Tab. A22:	BHT-Verteilung in den verschiedenen Winterisierungsfractionen	57
Tab. A23:	Verteilung der dotierten Antioxidantien in den verschiedenen Winterisierungsfractionen	58
Tab. A24:	Elementgehalte in Fettsäuremethylestern	58
Tab. A25:	Flüchtige Verbindungen nach Erhitzen von Ölsäuremethylester (A)	59
Tab. A26:	Flüchtige Verbindungen nach Erhitzen von Ölsäuremethylester (B)	59

Zusammenfassung

Für die Untersuchungen wurden Fettsäuremethylester bezogen, die großtechnisch aus Pflanzenöl sowie Tier- und Altspeisefett hergestellt worden waren und somit das gesamte interessierende Materialspektrum repräsentierten. Im Labor wurden die experimentellen Voraussetzungen geschaffen, um Winterisierungen und Fraktionstrennungen reproduzierbar durchführen zu können und um Ausgangsesteröle wie auch Folgefraktionen analytisch und fettchemisch durch die Bestimmung der Parameter Fettsäuremuster, Jodzahl, Säurezahl, Oxidationsstabilität, Peroxidzahl sowie Elementgehalte charakterisieren zu können. So konnte die Anreicherung der gesättigten Fettsäureester und die daraus folgenden Änderungen der o.g. Parameter verfolgt werden.

Bei dreistufigen Winterisierungsexperimenten mit TFME und AFME unter Luft konnten im ersten Schritt die in der Literatur beschriebenen, nachteiligen Ergebnisse reproduzierbar nachvollzogen werden: Die gesättigten FSME wurden beispielsweise beim TFME von 49% auf 59% angereichert, während die Oxidationsstabilität um 43% abfiel. Im Unterschied zu Literaturangaben wurden allerdings bereits bei diesen Experimenten hohe Trennleistungen nach dem ersten Kristallisationsschritt erreicht, die in den Folgeschritten nur noch geringfügig gesteigert werden konnten. Bei RME, mit einem Anteil ungesättigter FSME von über 90%, entstanden in dieser Versuchsserie während des Ausfrierens sehr feine Kristalle, die nur mit gekühlter Fritte (-14 °C) abfiltriert werden konnten.

Im nächsten Schritt wurden Winterisierungsversuche einschließlich Filtration unter Sauerstoffausschluss (Inertgas Stickstoff) durchgeführt. Allerdings konnten keine Vorteile gegenüber der Kristallisation unter Luft hinsichtlich Trennleistung und Produktschonung festgestellt werden. Dieser Ansatz wurde daher nicht weiterverfolgt. Eine deutliche Verbesserung der Trennleistung erbrachte das Waschen der durch Filtration abgetrennten Stearinphase mit Methanol und damit das Entfernen von Öleinschlüssen im Filterkuchen. So konnten nach einmaliger Winterisierung Stearinphasen mit einem Anteil von bis zu 85% gesättigter FSME gewonnen werden. Die eingangs geringen Oxidationsstabilitäten blieben dabei konstant bzw. nahmen moderat zu (max. +32%). Die Winterisierung im Labormaßstab wurde für die vorliegenden TFME und AFME damit als optimiert angesehen.

In den Winterisierungsexperimenten unter Luft bzw. Stickstoff wurden keine stofflichen Hinweise auf oxidative Veränderungen der FSME gefunden. Beispielsweise wurden die Gehalte an freien Fettsäuren durch die Trennungsgänge nicht messbar beeinflusst. Elementanalytische Untersuchungen der Ausgangsester erbrachten keine Hinweise auf das Vorhandensein potentieller Redoxkatalysatoren. Experimente zur Neigung der hier untersuchten FSME, Luftsauerstoff zu binden (T: 20 °C bzw. 40 °C) zeigten, dass deutliche Anzeichen für oxidative Schädigungen nach 18 Tagen erst bei 40 °C messbar waren. Sowohl Temperatur als auch insbesondere Zeitdauer dieser Experimente sind bei Winterisierungsverfahren nicht relevant. In weiteren Untersuchungen wurden synthetische Luft bzw. Stickstoff durch temperiertes Esteröl (20°C bzw. 110 °C, 5 h) und anschließend durch Adsorptionsmittel hindurchgeleitet, um flüchtige Oxidations-/Zersetzungsprodukte zu erfassen. Besonders eindeutig wurde für die Testsubstanz Ölsäuremethylester (Ölsäure: C18:1) gezeigt, dass auch hier bei 20 °C noch keine Effekte zu beobachten waren. Antioxidantien tragen sehr wahrscheinlich zu dem Effekt der nachteiligen Veränderung von Oxidationsstabilitäten bei wiederholter fraktionierende Kristallisation der FSME bei, indem sie sich, wie durch Dotierexperimente gezeigt wurde, in Oleinphasen an- und in Stearinphasen abreichern.

1. Einleitung und Übersicht (Autor: S. Wiegand, RMEnergy)

Fettsäureester für technische Anwendungen können aus pflanzlichen oder tierischen Fetten durch Umesterung mit i.d.R. kurzkettigen einwertigen Alkoholen gewonnen werden. Die Fettsäurespektren werden dabei durch die eingesetzten Fette bestimmt, d.h. sie variieren chargenweise und sind nicht produktoptimiert. Die oleochemischen Möglichkeiten bezüglich der Änderung des Fettsäurespektrums liegen in der Änderung des Sättigungsgrades durch Hydrierung, der Trennung von gesättigten und ungesättigten sowie der Trennung von kurzkettigen und langkettigen Verbindungen. Die Fraktionierung von Triglyceriden beschränkt sich praktisch in der fraktionierten Kristallisation. Fettsäuren bzw. deren Alkylester können hingegen durch Destillation und/oder Kristallisation getrennt werden, wodurch sich zum einen die Anzahl an möglichen Verfahren erhöht und zum anderen eine höhere Trennschärfe einfacher erreichen lässt.

Die Trennung von Triglyceriden durch Kristallisation ist schwierig, da die Schmelzpunkte der verschiedenen Bestandteile sehr eng beisammen liegen und sich die Fette auch teilweise in den Ölen lösen. Nach Bockisch [1993] besteht eine umgekehrte Proportionalität zwischen dem Logarithmus des gelösten molaren Stearinanteils und dem Schmelzpunkt der Mischung. Somit ist eine Vielzahl von Kristallisationsschritten notwendig, um aus einem natürlichen Fett beispielsweise ein möglichst reines Tristearin zu gewinnen. Während dieser Kristallisationsschritte wird grundsätzlich jeweils geschmolzen, konditioniert, kristallisiert und anschließend getrennt. Abhängig von der Anzahl dieser Kristallisationsschritte erhält man eine mehr oder minder scharfe Trennung. Die weitaus größten Einflussmöglichkeiten des Prozesses liegen in der Kristallisation. So wird beispielsweise über Impfung von Kristallisationskeimen, Geschwindigkeit der Temperaturabsenkung und Art der Durchmischung Einfluss auf die Kristallisation genommen.

Die einfachste technische Umsetzung der Fettfraktionierung ist die Trockenfraktionierung. Die Verfahren der Trockenfraktionierung unterscheiden sich hauptsächlich über die Art und Geschwindigkeit der Abkühlung bzw. Wärmeableitung. Die Fa. Tirtiaux arbeitet mit einer langsamen Abkühlung. Zunächst wird das Gemisch bis zur Kristallbildung langsam abgekühlt und dann über spezielle Kristallisatoren gefahren, in denen es entsprechend rohstoffspezifischer Kühlkurven abgekühlt wird. Beim Verfahren nach der Fa. De Smet wird über Schnellkühlung gearbeitet.

Im Gegensatz zur Trockenfraktionierung wird bei dem so genannten Lanza-Verfahren durch eine Zugabe von Netzmitteln (Natrium-Laurylsulfat) das Lösungsverhalten der Kristalle verändert. Somit können die gebildeten Kristalle mit Wasser aus der Oleinphase ausgewaschen werden. Durch kräftiges Rühren werden die Kristalle zerschlagen und eventuell eingeschlossene Oleinphase wird freigesetzt. Zudem werden die Kristalle durch diese intensive Durchmischung gleichmäßig benetzt. Durch die relativ einfache Trennung der wässrigen Phase von der Ölphase kann damit die Stearinphase aufkonzentriert werden. Die Ölphase wird daraufhin nochmals gewaschen und damit weitere Stearinphase entfernt. Durch Aufschmelzen der Stearin / Detergenzienlösung kann daraufhin das Stearin abgetrennt werden und die Detergenzienlösung wieder in den Prozess eingesetzt werden.

Bei dem dritten üblichen Verfahren der Fettfraktionierung werden nicht die verschiedenen Schmelzpunkte der einzelnen Triglyceridbestandteile genutzt, sondern die unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen Fraktionen. Somit wird der Oleineinschluss im Kristall und Anhaftungen minimiert und die Oleinausbeute erhöht. Dem Triglycerid wird zunächst das Lösungsmittel zugemischt. Daraufhin wird diese Mischung abgekühlt und filtriert. Die Stearinphase wird aufgeschmolzen und destilla-

tiv vom Lösungsmittel getrennt. Die Oleinphase kann daraufhin ein zweites Mal weiter abgekühlt werden, wodurch nach Filtration eine zweite Stearinphase gewonnen werden kann. Die erhöhte Trennschärfe wird jedoch durch einen stark erhöhten Energiebedarf im Vergleich zu den beiden ersten Verfahren bezahlt. Zudem wird mit explosionsfähigen Lösungsmitteln gearbeitet, was den sicherheitstechnischen Aufwand der Anlagen um einiges erhöht.

Ergebnisse eines Vergleichs der drei Technologien Trocken-, Nass- und Lanza-Fraktionierung lassen folgende Zusammenfassung zu. Eine Änderung des Gehaltes an freien Fettsäuren wird am stärksten bei der Nassfraktionierung erreicht. Dies wird durch die starke Affinität zwischen Lösungsmitteln und freien Fettsäuren erklärt, wodurch eine starke Zunahme in der Oleinphase und eine entsprechende Abnahme in der Stearinphase bedingt wird. Dieses Phänomen lässt sich auch bei den beiden anderen Verfahren beobachten. Jedoch liegt die Zunahme in der Oleinphase weit unter der erreichten mit Nassfraktionierung, wohingegen die Abnahme in der Stearinphase mehr oder weniger in der gleichen Größenordnung liegt. Die Veränderungen der Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen im Vergleich zum Ausgleichprodukt sind bei allen Verfahren in einer ähnlichen Größenordnung. Die größten Unterschiede der verschiedenen Verfahren sind in der Ausbeute hinsichtlich Olein zu sehen. Hier liegt die Trockenfraktionierung mit schneller Abkühlung bei 60 – 63 % und mit langsamer Abkühlung bei 67 – 72 %. Die Lanza-Fraktionierung erzielt mit 77 – 83 % die höchste Ausbeute. Die Ausbeute der Nassfraktionierung hingegen liegt nur bei 60 – 63 %.

Die zunächst für Triglyceride beschriebenen Methoden lassen sich mit Fettsäuremethylestern in ähnlicher Weise durchführen und werden durch die Möglichkeit destillativer Methoden ergänzt. Bei diesen werden die verschiedenen Siedetemperaturen der Fettsäuremethylester zur Trennung genutzt. Grundsätzlich muss die Destillation im Unterdruck durchgeführt werden, da sonst Temperaturen notwendig würden, die die molekularen Strukturen des Fettsäuremethylester schädigen würden. Jedoch ist hervorzuheben, dass durch die größeren Unterschiede der Siedetemperaturen verschiedene Kettenlängen besser voneinander getrennt werden können, als verschiedene Sättigungsgrade einer Kettenlänge. Da jedoch der Sättigungsgrad in Bezug auf die Zielsetzung einer Erhöhung der Oxidationsstabilität die größere Rolle spielt, scheint die Destillation wenig interessant. Dahingegen sind die Differenzen der Schmelztemperaturen zwischen den verschiedenen Sättigungsgraden einer Kettenlänge größer als die unterschiedlicher Kettenlängen.

Durch eine Kombination dieser beiden Verfahren könnte jedoch in jedem Fall eine sehr genaue Trennschärfe einzelner Fettsäuremethylester erreicht werden. Entsprechend der Zielsetzung hinsichtlich der Produkteigenschaften ist also eine Fraktionierung, eine Destillation oder eine Kombination von Destillation und Fraktionierung denkbar [Gunstone 1995]. Gerade bei Abfallfetten und -ölen ist es aufgrund des erhöhten Verschmutzungsgrades eventuell sinnvoll, die verschiedenen Vorbehandlungen nicht nur hinsichtlich Veränderung des Fettsäurespektrums, sondern auch weitergehende Aufreinigung zu betrachten. Die Veränderung des Anteils freier Fettsäuren ist hier durchaus nur ein Aspekt.

1.1 Industriekontakte

Mit den nachfolgend aufgelisteten Firmen wurde Kontakt aufgenommen, um Informationen über den aktuellen Stand der großtechnischen Realisierung der Fettsäuretrennung zu gewinnen, die nicht der Literatur zu entnehmen sind:

SARIA Bio-Industries GmbH, Malchin

Petrotec GmbH, Borken-Burlo

Bio-Ölwerk Magdeburg GmbH, Magdeburg

Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf

SDL Handelsgesellschaft mbH, Korneuburg, Österreich

EcoMotion GmbH, Lünen

Fa. Walter Rau, Neuss

Noblee & Thörl, Hamburg

UWT Umwelttechnologie GmbH, Schenklingfeld

Tatsächlich besteht ein erheblicher Bedarf an Trennverfahren, insbesondere bei Firmen, die Fettsäuren und deren Ester für vielfältige weitere technische Anwendungen liefern (z.B. Fa. Cognis) oder Biodiesel aus Altspeise- bzw. technischen tierischen Fetten herstellen (SDL, Österreich, Saria Bioindustries, Deutschland). Auch alle anderen Firmen zeigten sich durchweg sehr interessiert, da allgemein Interesse daran besteht, ausgehend von der reinen Biodieselproduktion aus Rapsöl einerseits die Palette der Ausgangsfette zu vergrößern und andererseits das Produktspektrum zu erweitern und neue Absatzfelder dazuzugewinnen. Nach unseren bisherigen Recherchen sind Rektifikationsverfahren, die so genannte Umnetztrennung und Auswaschverfahren großtechnisch realisiert. Winterisierungsanlagen werden derzeit nicht betrieben, deren Bau allerdings z.T. avisiert, sobald die Marktlage für neue Produkte günstig ist.

2. Aufgabenstellung

Bisher ist es teilweise üblich, Esteröle, die aus reinen Fetten oder Ölen zumeist pflanzlicher Herkunft hergestellt wurden, in geringen Anteilen hoch additivierten Kühlschmierstoffen beizumischen. Eines der ehrgeizigen Ziele zweier zuvor von der DBU geförderter Projekte (Az. 17205 und Az. 13078) war es, aus geringerwertigen Rohstoffen, nämlich technischen tierischen Fetten und Altspeisefetten (stark variable Zusammensetzung, hoher Verschmutzungsgrad, chemische Vorschädigungen), Fettsäureester herzustellen. Abweichend von der zuvor beschriebenen Praxis sollen diese Esteröle am Ende des Herstellungsprozesses von so hoher Qualität sein, dass sie unverschnitten als reine Grundöle möglichst gering additivierter Kühlschmierstoffe einsetzbar sind. Hieraus wird deutlich, dass der Fraktionierung und Aufreinigung der zunächst hergestellten Fettsäuremethylester eine ganz besondere Bedeutung zukommt.

Fettsäureester, die aus natürlichen Fetten durch Umesterung mit kurzkettigen einwertigen Alkoholen gewonnen werden, können durch Kristallisation (Winterisierung) in zwei Fraktionen (Stearin- und Oleinfraktion) aufgetrennt werden, in denen die gesättigten bzw. ungesättigten Fettsäureester angereichert vorliegen. Die Oxidationsstabilität der Stearinfraktion, als entscheidendes Kriterium für viele technische An-

wendungen, sollte parallel zur Erhöhung des Anteils der gesättigten Fettsäureester ansteigen.

Falk [2004] stellte bei der Winterisierung von FSME in mehreren Stufen fest, dass die Oxidationsstabilität nach anfänglichem Anstieg im weiteren Verlauf wieder drastisch sank, obwohl der Anteil der gesättigten Fettsäureester weiter anstieg und die Jodzahl sich kontinuierlich reduzierte. Es konnte nicht erklärt werden, warum beim Winterisieren zwar der Anteil der gesättigten Fettsäureester erhöht und parallel dazu die Jodzahl vermindert wurde, sich aber dennoch die Oxidationsstabilität verschlechterte. Es wurde lediglich angenommen, dass eine Schädigung der Ester bei dem Trennprozess entstand (z.B. beim Filtrieren ohne Schutzgas-Atmosphäre). Die zentrale Aufgabe dieses Vorhabens war es somit, die Vorgänge der möglichen Produktschädigung während des Winterisierungsprozesses aufzuklären und daraus Vorschläge zur Vermeidung dieser Effekte abzuleiten. Ferner sollte der Bezug zur praktischen Verwertbarkeit der Ergebnisse über eine technische und betriebswirtschaftliche Bewertung durch den Projektpartner RMEnergy Umweltverfahrenstechnik GmbH hergestellt werden. Nachfolgend werden die in diesem Zusammenhang durchgeführten Arbeiten und deren Ergebnisse vorgestellt.

3. Material und Methoden

3.1 Fettsäuremethylester

Da sich die nachfolgenden Laborexperimente soweit wie möglich an der Praxis orientieren sollten, wurden im Vorfeld und begleitend zu den Untersuchungen verschiedene Firmen kontaktiert, die Fettsäuremethylester herstellen. Von einigen der Firmen wurde Probenmaterial für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt (Tab. 1). Außerdem wurde Ölsäuremethylester als Modellsubstanz in die experimentellen Arbeiten einbezogen.

Tab. 1: Fettsäuremethylester zum Einsatz in Winterisierungsexperimenten

Tierfettmethylester	SARIA Bio-Industries GmbH An der Landwehr 17139 Malchin
Altspeisefettmethylester	Petrotec GmbH Postfach 2039 46313 Borken
Rapsölmethylester	Bio-Ölwerk Magdeburg GmbH Am Hansehafen 39126 Magdeburg
Rindertalgmethylester Stearin- und Oleinphase	Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik Langer Kamp 19b 38106 Braunschweig
Ölsäuremethylester	70%ig, Merck, Darmstadt

Der Tierfettmethylester (TFME) der Firma SARIA Bio-Industries GmbH war zur Aufreinigung bei 0,1 mbar komplett destilliert und anschließend mit dem Oxidationsstabilisator Butylhydroxytoluol (BHT, 300 mg/kg) versetzt worden. Von diesem Tierfettme-

thylester wurde zusätzlich eine Charge ohne Antioxidant bezogen und in die Untersuchungen einbezogen.

Die Proben Altspeisefettmethylester (AFME) und Rapsölmethylester (RME) enthielten keine Additive. Die Rindertalgmethylester-Fractionen, die vom Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik zur Verfügung gestellt wurden, kamen bei Vorversuchen zum Einsatz. Nach längerfristiger Lagerung der Fraktionen unter Sauerstoffzutritt bei Raumtemperatur kann von einer deutlichen Vorschädigung ausgegangen werden. Die übrigen Ester wurden jeweils direkt aus der Produktion entnommen, per Express angeliefert und gleich nach Erhalt bei -20 °C eingelagert.

Insbesondere durch Einbeziehung eines Fettsäuremethylesters pflanzlichen Ursprungs (RME) resultiert eine große Variationsbreite in den Fettsäurezusammensetzungen, wie in der Übersicht in Abb. 1 zu erkennen ist.

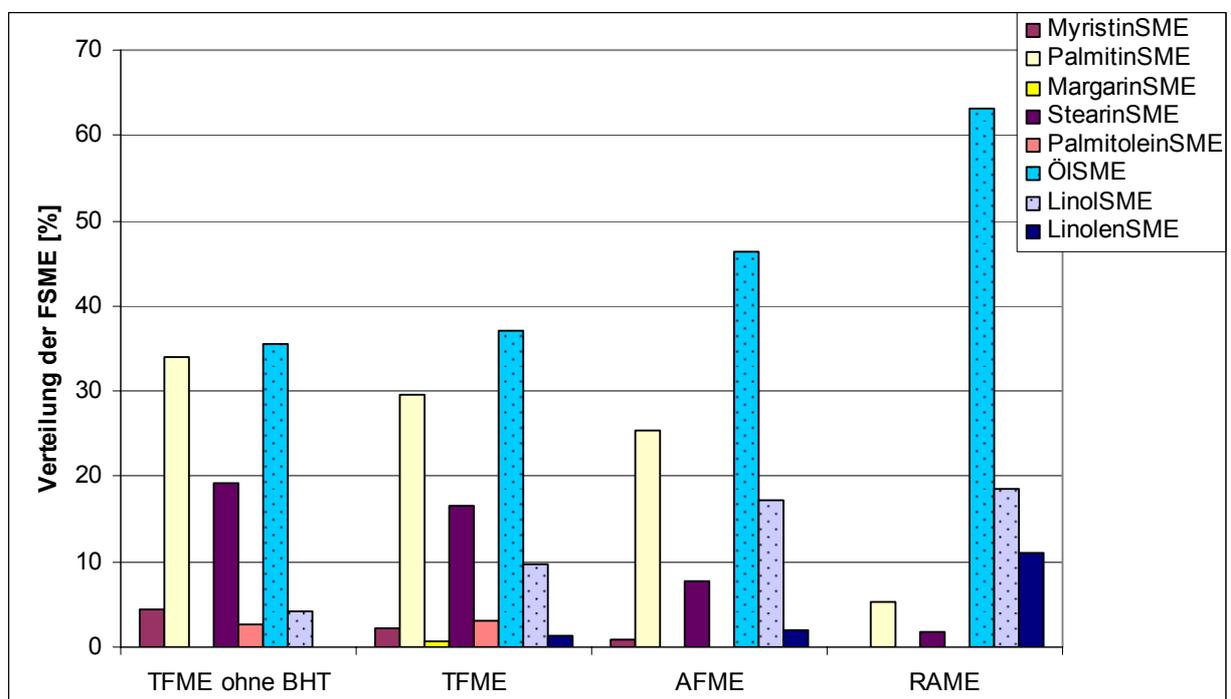


Abb. 1: Fettsäurespektren der zu untersuchenden FSME (frisch)

Eine Kontrolle der Fettsäurespektren nach mehrmonatiger Lagerung ergab keine Veränderung bezüglich der Zusammensetzung der Fettsäuren, wie ein Vergleich der Abb. 1 (frisch gelieferte FSME) mit Abb. 2 zeigt. Die Messwerte sind im Anhang, Tab. A1 und A2, zu finden.

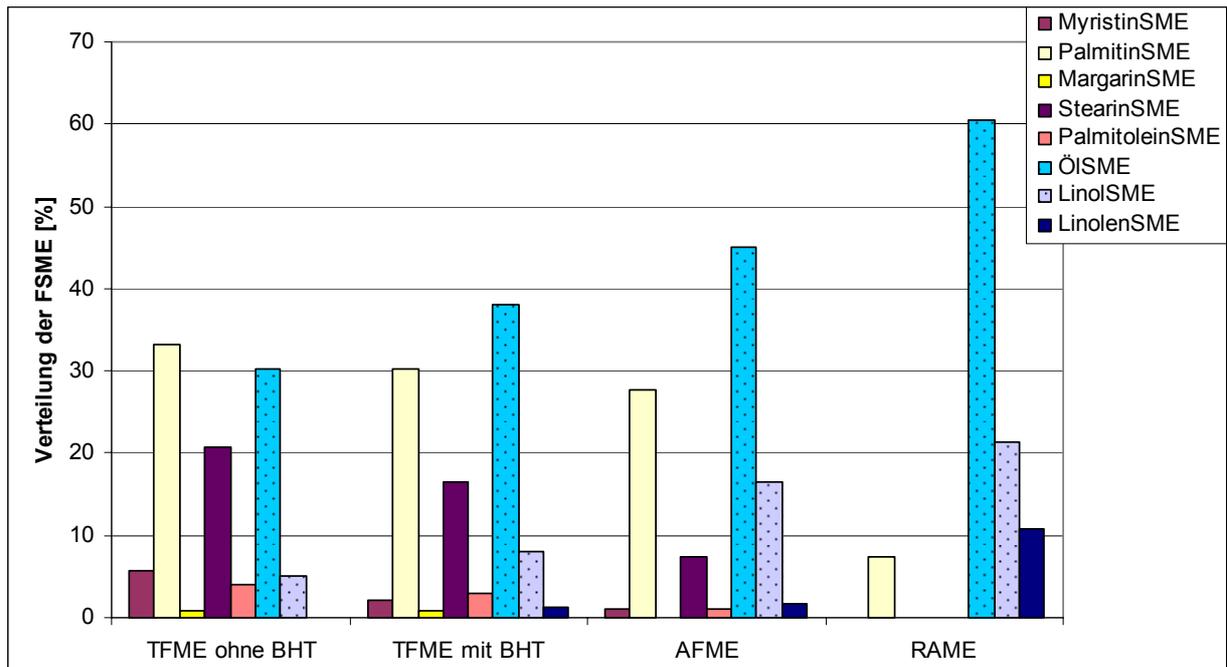


Abb. 2: Fettsäurespektren der zu untersuchenden FSME nach 6 (TFME ohne BHT) bzw. 10 Monaten

Die Oxidationsstabilitäten änderten sich dagegen, besonders beim AFME über die Zeit. Deshalb war es wichtig, vor der Winterisierung die Oxidationsstabilität des zu diesem Zeitpunkt verwendeten Ausgangsproduktes zu bestimmen und somit einen Vergleichswert zu den Winterisierungsprodukten zu erhalten.

3.2 Versuchsaufbau für die Winterisierung unter Luft

An einen Umlaufkühler WK 100 der Firma Colora wurde ein 6 m-Silikonschlauch angeschlossen. Das System wurde mit einem Gemisch aus Wasser und Glykol (2:1) als Kühlmittel gefüllt. Der Schlauch wurde spiralförmig in ein externes Badgefäß gelegt, das ebenfalls mit Kühlmittel gefüllt war. In die Mitte des Badgefäßes wurde ein 1 bzw. 2 L-Rundkolben zur Aufnahme der zu winterisierenden Probe gehängt. Durch diese Anordnung (Abb. 3) wurde eine erschütterungsfreie Kühlung und ungestörte Kristallisation ermöglicht. Die Temperatur am Thermogerät wurde schrittweise um 1 °C auf die Kristallisationstemperatur des jeweiligen FSME herabgesetzt (Tab. 2).



Abb. 3: Winterisierungsanlage

Zum Test der Anlage wurde Rindertalg-Methylester winterisiert. Dazu wurden 1,5 L des Esters in einen 2 L-Kolben gegeben. Als Starttemperatur wurde 25 °C gewählt, eine Temperatur, die deutlich über der Kristallisationstemperatur liegt, um das „Kristallisationsgedächtnis“ zu löschen [Gunstone et al. 1995]. Die Temperatur wurde schrittweise um 1 °C erniedrigt. Bei 16 °C bildeten sich erste Kristalle. Der Ester wurde bei dieser Temperatur über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurden die Kristalle in Anlehnung an [Dunn et al. 1996, Falk 2004, Lee et al. 1996] mittels Büchnertrichter, ausgestattet mit Filterpapier S&S 589/1, separiert. Die Abtrennung der gesättigten FSME gelang mit dieser Anordnung. Allerdings ging ein Teil der Kristalle durch Erwärmung während der Filtration wieder in Lösung und wurde abgesaugt. Die folgenden Filtrationen erfolgten daher mit einer gekühlten Fritte (s. Abschnitt 3.3 und Abb. 3, rechts).

3.3 Winterisierung der Fettsäuremethylester

Es wurden 650 g des jeweiligen Methylesters [Dunn et al. 1996] in einen 1 L-Kolben eingewogen und in die Winterisierungsanlage eingebracht. Von der Starttemperatur ausgehend, die deutlich über der jeweiligen Kristallisationstemperatur lag, wurde die Temperatur langsam um 1 °C/h erniedrigt. Bei Erreichen der Kristallisationstemperatur wurde der Ester 24 h bei dieser Temperatur belassen, damit die Kristalle ausreichend wachsen konnten.

Zur Filtration der Kristalle (Stearinphase) wurde eine gekühlte Apparatur mit doppelter Wand (Eigenbau), in der ebenfalls das Kühlmittel eingefüllt war, verwendet (Filterpapier: S&S 589/1). Zur Unterstützung der Filtration wurde Unterdruck angelegt. Für die 2. Winterisierungsstufe wurde die Stearinphase zunächst auf 35 °C erwärmt, um das Kristallisationsgefüge zu zerstören und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wieder bei der entsprechenden Kristallisationstemperatur für 24 h ins Kühlbad ge-

stellt. Die Filtration der Kristalle erfolgte wie oben beschrieben. Für die 3. Winterisierungsstufe wurde die Stearinphase nochmals wie bei der 2. Winterisierung beschrieben abgekühlt. In Tab. 2 sind die Kristallisationstemperaturen der verschiedenen FSME aufgeführt.

Tab. 2: Kristallisationstemperaturen der verwendeten FSME

FSME	Kristallisationstemperatur
TFME	+ 12 °C
AFME	+ 5 °C
RME	- 12 °C

3.4 Fettsäuremuster

Die Änderung der Fettsäurezusammensetzung in den einzelnen Fraktionen nach Winterisierung ist ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der Trennleistung. Als Grundlage für den Vergleich wurde jeweils das eingangs vorhandene Fettsäuremuster der einzelnen Ester herangezogen. In den resultierenden Fraktionen nach Winterisierung wurden die Veränderungen in der prozentualen Zusammensetzung berücksichtigt.

Die Analytik der FSME erfolgte mittels Gaschromatographie nach [DIN EN ISO 5508]. Die Proben wurden hierfür in n-Hexan gelöst. Bei dem verwendeten Gaschromatographen handelte es sich um einen HP GC 5890 der Serie II mit masseselektivem Detektor HP MSD 5971. Die Auftrennung der FSME mit einer Kettenlänge von C:12 bis C:22 erfolgte mit Hilfe einer polar belegten CP SIL 88 Kapillarsäule. Das verwendete Temperaturprogramm startete bei 60 °C. Nach einer Haltezeit von 1 min wurde mit einer Aufheizrate von 10 °C/min auf 150 °C und dann mit 2 °C/min auf 240 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 5 min lang gehalten. Die Datenaufnahme erfolgte im Scan-Modus, da so neben der Variation in der Fettsäurezusammensetzung gleichzeitig auch ein Screening auf mögliche Veränderungen möglich war. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte nach dem Prinzip der internen Normalisierung wie in [DIN EN ISO 5508] beschrieben. Allerdings wurden, wie in der Arbeit von Falk [2004], nur die über externe Standards zugeordneten Peaks der in der Probe enthaltenen Fettsäuremethylester gleich 100% gesetzt und die prozentualen Anteile der Fettsäuren daraus berechnet.

Die in dieser Untersuchung angegebenen Fettsäuremuster geben folglich 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 untereinander und mit den Untersuchungen von Falk vergleichbar.

3.5 Versuchsaufbau für die Winterisierung unter Stickstoff

Zur Untersuchung des Einflusses des Luftsauerstoffs auf die zu separierenden Substanzen wurden verschiedene Fettsäureester vergleichend unter Stickstoff als Inertgas winterisiert. Ein 1L-Rundkolben mit der zu winterisierenden Probe wurde in das Badgefäß mit Kühlmittel gehängt. Die Probe wurde während der Winterisierung mit

Stickstoff überströmt. Die Temperatur am Thermogerät wurde schrittweise um 1 °C/h auf die Kristallisationstemperatur des jeweiligen FSME herabgesetzt.

Die Filtration der Kristalle wurde mit einer gekühlten Apparatur, ebenfalls unter Stickstoff, durchgeführt. Zur Unterstützung der Filtration wurde Unterdruck angelegt. Die Bedingungen waren somit bis auf die Stickstoffatmosphäre mit den Bedingungen der Winterisierung unter Luft identisch.

Aufgrund von Erfahrungen aus ersten Versuchen wurde die Einwaage der FSME von 700 g auf 400 g verringert, da so das Abfiltrieren unter Stickstoff mit der vorhandenen Apparatur einfacher durchzuführen war. Bei TFME wurde eine zweite Winterisierungsstufe durchgeführt.

3.6 Waschen der Stearinphase mit Methanol nach Winterisierung

In weiteren Versuchen wurde die Stearinphase unmittelbar nach dem Abfiltrieren mit Methanol gewaschen. Dabei wurde der komplette Filterkuchen eines Ansatzes mit 250 mL gekühltem Methanol versetzt. Die auf diese Weise gewonnen Kristallfraktionen wurden anschließend zur Entfernung des Lösungsmittel bei einer Wasserbadtemperatur von 52 °C bei 200 mbar Druck destilliert [Falk 2004]. Die Winterisierung mit anschließender Waschung der Stearinphase wurde mit Altspeisefett- und Tierfett-Methylester durchgeführt. Bei dem TFME handelte es sich um zwei Proben aus verschiedenen Chargen. Die eine Probe enthielt 0,03 % BHT als Antioxidationsmittel.

3.7 Sauerstoffbindung durch FSME

Es war die Frage zu klären, ob sich während der Winterisierung Luftsauerstoff an die Doppelbindungen der ungesättigten FSME anlagert. Zu diesem Zweck wurden die Esteröle in eine Warburgapparatur eingebracht, mit der normalerweise der biochemische Sauerstoffbedarf wässriger Proben bestimmt wird. Hier wurde hingegen die Sauerstoffbindung (SB) aus der über der FSME-Probe befindlichen Gasphase (Luft) als Druckabfall manometrisch registriert. Dies erfolgte mittels Einzelmesssystem Oxitop der Fa. WTW.

Je 100 g TFME, AFME und RME wurden in 500 mL Braunglasflaschen eingewogen, mit einem Magnetrührkern versehen und mit je einer Messeinheit Oxitop verschlossen. Die Probengefäße wurden für 14 Tage auf 20 °C thermostatisiert. Täglich wurden die Messwerte (Digits) abgelesen. Die Umrechnung in den Sauerstoffbindungswert, angegeben in mg O₂/kg FSME, erfolgte durch Multiplikation mit dem der Einwaage entsprechenden Faktor (s. Tab. A3). Der Ansatz mit den drei FSME wurde wiederholt. Dabei wurden die Proben jedoch für 18 Tage bei 40 °C in einen Schüttelinkubator gestellt. Nach Ende des Versuchs wurden von den Proben weitere Parameter wie Oxidationsstabilität, Jodzahl, Peroxidzahl und Fettsäurespektrum bestimmt.

3.8 Jodzahl

Die Jodzahl bildet ein Maß für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Verbindungen. Sie beruht auf der Anlagerung von Halogen an die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäurereste und ist ein Parameter für die Charakterisierung von Fetten und Ölen. Hier wurde sie neben dem Fettsäuremuster als weiteres Kriterium einge-

setzt, um den Erfolg der Trennung und die Änderung des Sättigungsgrades beurteilen zu können. Die Bestimmung erfolgte gemäß der DGF Einheitsmethode C-V 11a (53) nach der Methode von Hanus [DGF C-V2].

3.9 Säurezahl

Die Säurezahl (SZ) bezeichnet die Menge an Kaliumhydroxid in mg, die zur Neutralisation der in 1 g Fett bzw. Fettsäureester enthaltenen Menge an freien Fettsäuren (FFA / free fatty acids) nötig ist. Sie ist somit ein Indikator für den hydrolytisch bedingten Fettverderb. Die Bestimmung erfolgte nach der DGF Einheitsmethode C-V 2 [DGF C-V 11a].

Bei Kenntnis der Fettsäurezusammensetzung einer Probe lässt sich aus der Säurezahl außerdem nach folgender Gleichung der Gehalt an freien Fettsäuren in Mass.-% berechnen:

$$FFA[\%] = SZ \cdot \frac{M_{FS} \cdot 100}{56,1 \cdot 1000}$$

M_{FS} : Molmasse der Hauptfettsäure
bzw. mittlere Molmasse der gesamten Fettsäuren

3.10 Oxidationsstabilität

Die Analyse der Oxidationsstabilität wurde in Anlehnung an [DIN EN 14112] durchgeführt (Apparatur s. Abb. 4). Durch 3 g einer auf 110 °C temperierten Probe wurde ein definierter Luftstrom von 10 L/h geleitet. Zum Temperieren der Probe wurde ein Heizblock Behrotest SMA 12 mit Steuergerät Behrotest TRS 200 verwendet. Die Einstellung des Luftstroms erfolgte mit einem Rotameter der Firma Bailey, Fischer, Porter (Göttingen).

Das Messprinzip der Methode beruhte darauf, dass die während des Oxidationsprozesses freigesetzten leichtflüchtigen Oxidationsprodukte zusammen mit der Luft in eine Messzelle mit destilliertem Wasser überführt wurden. Dort befand sich eine Elektrode (Standard-Leitfähigkeitsmesszelle TetraCon 325, WTW), die kontinuierlich die durch gelöste Oxidationsprodukte veränderte Leitfähigkeit aufzeichnete. Am Ende der Induktionsperiode steigt die Leitfähigkeit stark an. Der beschleunigte Anstieg wird wesentlich durch die Dissoziation flüchtiger Carbonsäuren verursacht, die während des Oxidationsprozesses erzeugt und im Wasser absorbiert werden. Die getaktete Aufzeichnung der Messwerte erfolgte während der i.d.R. 12 stündigen Messzeit mit einem Laptop mit MultiLab®pilot Software Version 4.2.1, WTW. Die Oxidationsstabilität bzw. die Induktionsperiode des oxidativen Verderbs ist als Wendepunkt der Oxidationskurve definiert und wurde über das Anlegen von Tangenten an die Kurve bestimmt.



Abb. 4: Apparatur zur Bestimmung der Oxidationsstabilität

Da es sich bei der Einrichtung der Messeinheit für die Oxidationsstabilität um einen Eigenbau nach den Vorgaben der [DIN EN 14112] handelt, bedurfte es einer Validierung der Daten. Zu diesem Zweck wurden drei Fettproben an zwei unabhängige Institutionen (Bundesforschungsanstalt für Fettforschung, Münster, und Zentralanalytik der VW-AG, Wolfsburg) gesandt, die über einen in der [DIN EN 14112] empfohlenen Rancimat 473; der Fa. Metrohm AG verfügten. Insgesamt konnte bei den von den drei Laboren durchgeführten Vergleichsmessungen ein hoher Grad an Übereinstimmung festgestellt werden (Tab. 3). Die einzelnen Werte, die im Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik ermittelt wurden, stimmten bis auf eine maximale Abweichung von 0,3 h mit den Werten aus der Bundesforschungsanstalt für Fettforschung sehr gut überein. Lediglich die in der VW-Zentralanalytik ermittelten Werte lagen etwas niedriger, da diese ca. 1 Woche später bestimmt wurden und die Probeneigenschaften durch die Lagerung verändert worden sein können.

Tab. 3: Vergleichende Bestimmung der Oxidationsstabilität als Qualitätssicherung

Fettsäureester	Oxidationsstabilität [h]		
	IOCA	Fettforschung Münster	Zentralanalytik VW
TFME	5,7	5,4	4,1
AFME	7,0	7,1	3,7
RME	7,3	7,2	6,7

3.11 Peroxidzahl

Die Peroxidzahl (POZ) ist ein Maß für den Gehalt eines Fettes an peroxidisch gebundenem Sauerstoff. Sie bezeichnet den in einem Kilogramm der Probe enthaltenen Sauerstoff [mmol/kg], durch den Kaliumiodid oxidiert wird. Hier wird sie neben der Oxidationsstabilität als weiteres Kriterium eingesetzt, um den Oxidationsgrad beurteilen zu können. Die Bestimmung erfolgte gemäß der DGF Einheitsmethode C-VI 6a (98) nach der Methode von Wheeler [DGF C-VI 6a].

Die POZ lässt sich nach folgender Gleichung berechnen und wird in mmol O₂/kg FSME angegeben:

$$POZ = \frac{(a - b) \cdot M \cdot 1000}{2 \cdot E}$$

- a : Verbrauch an Natriumthiosulfat-Maßlösung in mL beim Hauptversuch
- b : Verbrauch an Natriumthiosulfat-Maßlösung in mL beim Blindversuch
- M: Molarität der Natriumthiosulfat-Maßlösung
- E: Masse der eingewogenen Probe in g

3.12 Elementanalytik

Die FSME-Proben wurden zunächst einem mikrowelleninduzierten Druckaufschluss unterzogen. Dazu wurden je 0,5 g Probe mit 3 mL HNO₃, 65%ig und 2 ml H₂O₂, 30%ig versetzt und 2 Stunden offen stehengelassen.

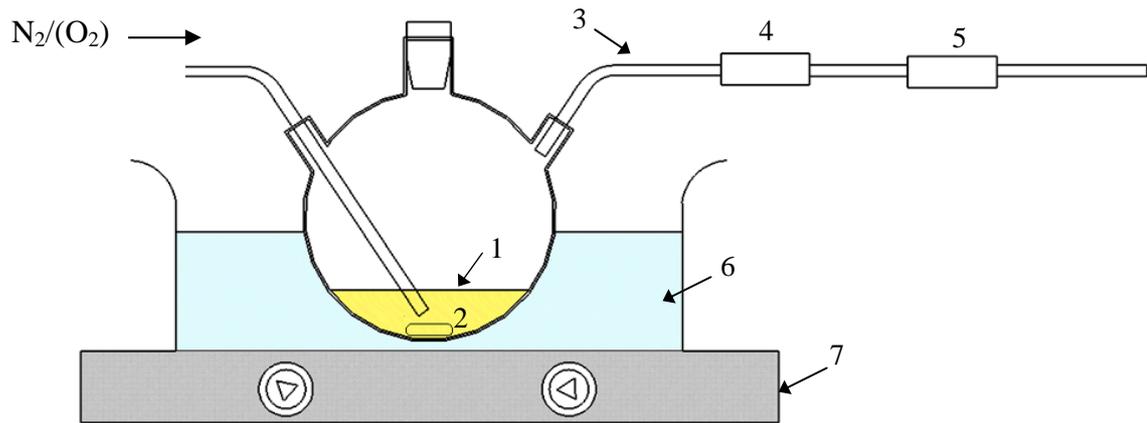
Mikrowelle: Star-T, Fa. MWS

Aufschlussbedingungen: 75 °C, 700 W, 2,5 min; 100 °C, 500 W, 5,5 min; 120 °C, 500 W, 4 min; 150 °C, 500 W, 4 min; 170 °C, 500 W, 4 min; 200 °C, 600 W, 4 min; 200 °C, 900 W, 30 min

Die Elementanalytik erfolgte mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Vista-MPX, Fa. Varian).

3.13 Headspace Analytik

Es wurde eine Versuchsanordnung gemäß Abb. 5 gewählt, die es ermöglicht, flüchtige Substanzen unter verschiedenen Bedingungen anzureichern und anschließend zu analysieren. So konnte sowohl das Entstehen flüchtiger matrixabhängiger Verbindungen beim Messen der Oxidationsstabilität, als auch der Einfluss von Temperatur und Gaszusammensetzung (Stickstoff / synthetische Luft) untersucht werden.



1. Fettsäuremethylester, 2. Rührkern, 3. Glasrohr, 4. Adsorberröhrchen (Sammelphase), 5. Adsorberröhrchen (Kontrollphase), 6. Ölbad, 7. Magnetrührer/Heizplatte.

Abb. 5: Versuchsaufbau für die Anreicherung flüchtiger Verbindungen

Jeweils 15 g der zu untersuchenden FSME wurden mit 0,5 L/h synthetischer Luft (SL) oder Stickstoff (N_2) für die Dauer von 5 h durchströmt. Je nach Versuchsansatz wurden die Versuche bei Raumtemperatur (RT) oder bei 110 °C durchgeführt. Die Adsorption der flüchtigen Verbindungen erfolgte auf Kieselgel (Aktivierung: 2 h, 180 °C) mit je 100 mg Adsorbens pro Sammel- und Kontrollphase. Für die nachfolgende Bestimmung wurde das Kieselgel aus den Glasröhrchen in ein Headspacevial überführt und anschließend mit 1 ml Benzylalkohol überschichtet. Die Analyse erfolgte spätestens 72 h nach Versuchsende.

Geräteparameter: Headspace-GC/MS

Messgerät:	Varian GC 3400, mit S/SL Injektor 1075; Headspace-sampler HP 7694
Detektion:	Finnigan ITS40, EI; m/z 46 – 449
Trennkapillare:	VF 624 (30 m, 0,32 mm i.D., 1,8 µm Filmdicke, Varian)
Trärgas:	Helium, 1mL/min
Headspaceparameter:	Badtemp.: 70 °C, Looptemp.: 80 °C; Transferlinetemp.: 80°C
Temperaturprogramm:	40 °C (5 min) – 10 °C/min – 240 °C (10 min)

Folgende Untersuchungen wurden für die Headspace-Analytik durchgeführt (Tab. 4):

Tab. 4: Adsorption an Kieselgel

Probe	Temperatur	Gas
Blindwert	RT	SL
Ölsäure-Methylester	RT	N ₂
Ölsäure-Methylester	RT	SL
Ölsäure-Methylester	110 °C	N ₂
Ölsäure-Methylester	110 °C	SL
Tierfettmethylester	RT	N ₂
Tierfettmethylester	RT	SL
Tierfettmethylester	110 °C	SL

RT: Raumtemperatur; SL: synthetische Luft

Um ein besseres Verständnis über die Abläufe beim Messen der Oxidationsstabilität zu erhalten, wurden die wässrigen Phasen, die die beim Messen generierten flüchtigen Substanzen enthalten, ebenfalls per Headspace untersucht.

3.14 Untersuchung von Antioxidantien in den FSME

Um eine Aussage über den Verbleib von Antioxidantien nach der Winterisierung treffen zu können, wurde der Gehalt von einem synthetischen Antioxidationsmittel, BHT und von einem natürlich vorkommenden Antioxidationsmittel, α -Tocopherol, untersucht.

Bestimmung von Butylhydroxytoluol (BHT) mit GC/MS

Von den Proben wurden jeweils 100 bzw. 200 mg in 20 mL n-Hexan gelöst. Die Bestimmung von BHT erfolgte im SIM Modus unter Verwendung der Massen m/z 205 und m/z 220. Das GC-Temperaturprogramm entsprach dem für die Bestimmung der Fettsäuremuster (s. Kap. 3.4). Quantifiziert wurde mit externer Kalibrierung im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2,0 ng/ μ L. Mit Hilfe dieser Parameter gelang es Dotierungen von BHT im Bereich von 0,01 bis 0,03 %, so wie sie im untersuchten TFME mit BHT enthalten waren, sicher zu erfassen.

Bestimmung von α -Tocopherol mit HPLC

Die Bestimmung von α -Tocopherol wurde mit Hilfe der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) unter Verwendung einer RP 18 Säule (ODS Hypersil, 5 μ m, 200 x 4,6 mm) und isokratischer Elution mit Methanol durchgeführt [Lander u. Boos, 1994]. Bei einer Flussrate von 1mL/min und einem Injektionsvolumen von 20 μ L erfolgte die Detektion mit einem Fluoreszenzdetektor HP 1046 A bei einer Extinktionswellenlänge von 295 nm und einer Emissionwellenlänge von 330 nm.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen ging es in erster Linie darum, Tendenzen zu erkennen wie sich ein auch natürlich vorkommendes Antioxidationsmittel bei der Winterisierung verhält. Es wurde eine Probe des TFME ohne BHT mit α -Tocopherol im Bereich von 0,1 % dotiert. Für die anschließende Bestimmung wurden jeweils 100 mg der FSME-Fractionen in 10 mL Methanol für HPLC gelöst. Die externe Kalibrierung erfolgte mit Standards im Bereich von 3 bis 30 ng/ μ L.

4. Ergebnisse

4.1 Winterisierung unter Luft

4.1.1 Tierfettmethylester

Der TFME wurde in Anlehnung an [Falk 2004] in drei Schritten winterisiert. Die Verteilung der FSME in der Stearinphase der drei Winterisierungsstufen sowie die Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen sind in den folgenden Abbildungen 6 und 7 dargestellt.

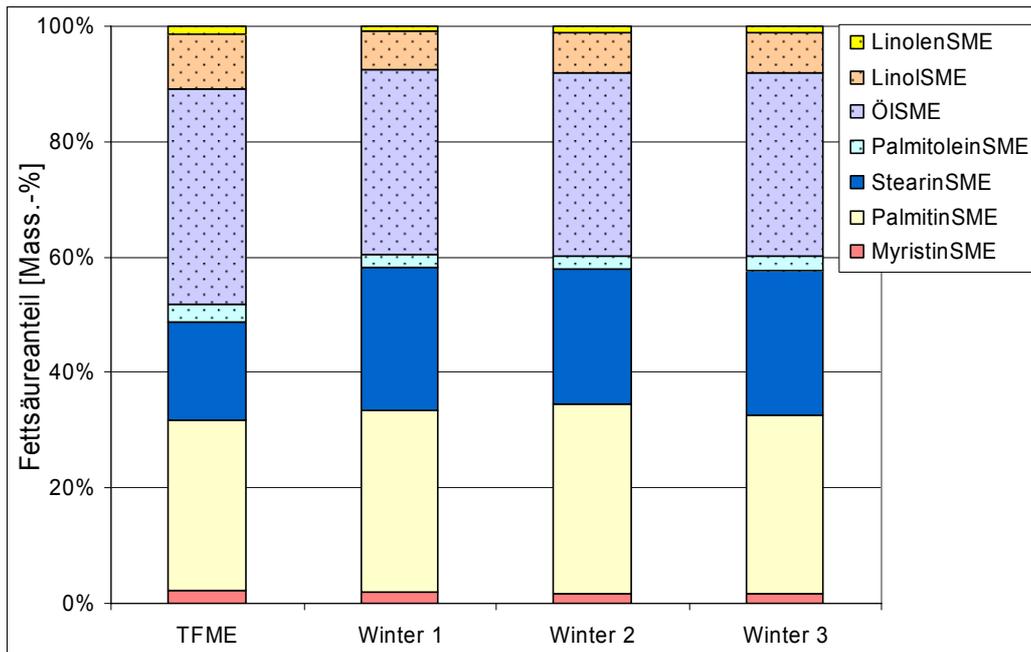


Abb. 6: TFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung

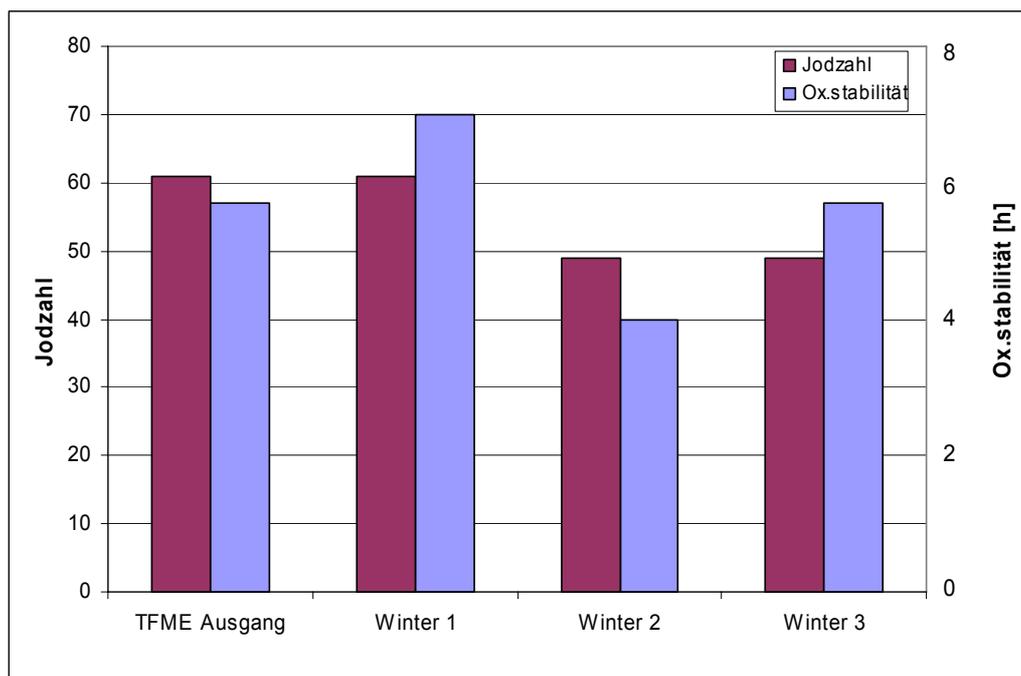


Abb. 7: TFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung

Es zeigte sich, dass die Winterisierung in der hier verwendeten Apparatur i.d.R. schon nach einer Stufe einen hohen Anteil an gesättigten FSME lieferte (Zunahme von 49,0 auf 58,6 %), das dem Ergebnis nach drei Stufen in der Dissertation von Falk [2004] in etwa entsprach. In den Folgeschritten waren bei dieser Vorgehensweise dann kaum noch Veränderungen festzustellen. Auch der Stearinsäure-Anteil hatte bereits nach der ersten Winterisierung einen ähnlich hohen Wert wie nach der dritten Winterisierungsstufe: 24,5 und 24,9 Mass-%. Ein kontinuierlicher Anstieg der gesättigten FSME wie bei Falk (43,2 - 49,9 - 55,5 - 58,5 Mass-%), wobei auch der Anteil der Stearinsäure zunahm (15,8 - 19,2 - 23,0 - 25,5 %), konnte hier nicht nachvollzogen werden (Tab. A4).

Die Oxidationsstabilität fiel bereits bei der zweiten Winterisierung von 7 h (Winter 1) auf 4 h (Winter 2) ab (Abb. 5). Die Oxidationsstabilität stieg bei Falk ausgehend von 1,3 h auf 3,2 h (Winter 1) und 3,3 h (Winter 2) an, um bei der 3. Winterisierung auf 1,9 h abzufallen. In beiden Fällen wurde eine Abnahme der Oxidationsstabilität um ca. 43 % festgestellt. Die absoluten Werte bei der Oxidationsstabilität unterschieden sich von den Werten von Falk, da hier mit einem TFME gearbeitet wurde, das mit dem Antioxidationsmittel BHT versetzt worden war (Kap. 3.1).

Die Jodzahl nahm wie erwartet ab (von 61 auf 49, Abb. 5), was den Ergebnissen von Falk entspricht (Tab. A5). Die Säurezahl veränderte sich nach der 1. Winterisierung nur geringfügig (von 0,22 auf 0,24). Daraus ergab sich ein Anstieg der freien Fettsäuren von 0,11 auf 0,12. Diese Werte sind als sehr niedrig zu bewerten, auch nach der Winterisierung. Es lag somit diesbezüglich kein Hinweis auf signifikante Zersetzungsprozesse vor. Auch bei Falk änderten sich die Säurezahlen während der dreistufigen Winterisierung kaum (0,28 - 0,28 - 0,34 - 0,28).

Bei einer erneuten Winterisierung von TFME konnten die Ergebnisse der Fraktionierung reproduziert werden. Wie zuvor wurde bereits nach der ersten Winterisierungsstufe ein hoher Anteil an gesättigten FSME erzielt (Abb. 8). In der Konsequenz wurde in den nachfolgenden Experimenten der dritte Winterisierungsschritt zunächst nicht mehr durchgeführt. Auch die für diesen Fraktionierungsschritt bestimmte Oxidationsstabilität von 7,2 h und die Jodzahl von 53 stimmen gut mit den im ersten Versuch ermittelten Werten überein (Tab. A6).

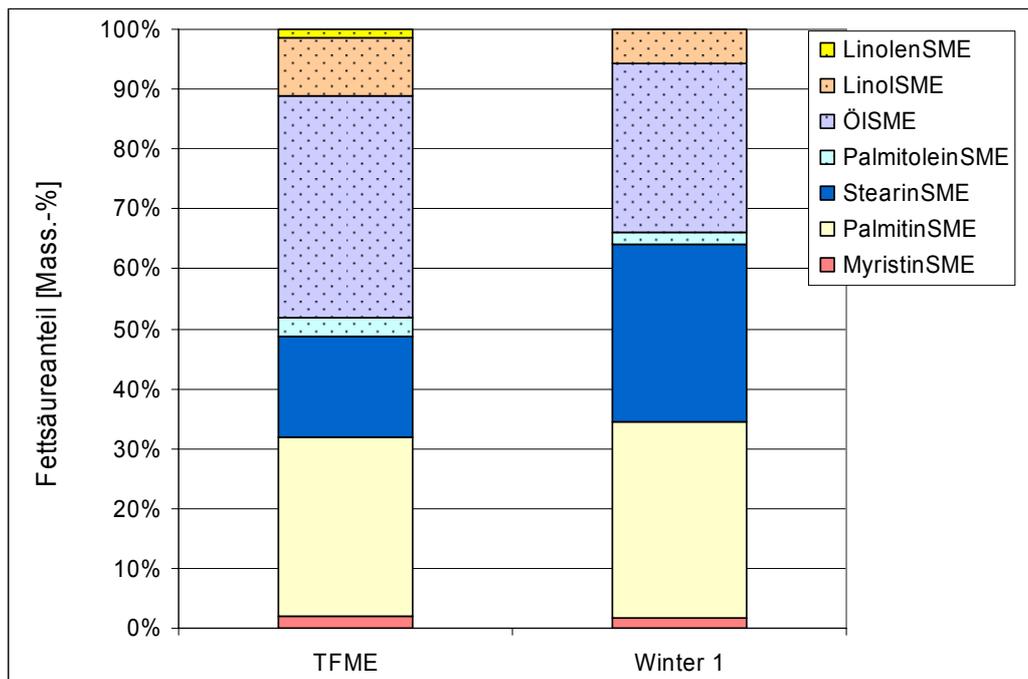


Abb. 8: TFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung (Wiederholung)

4.1.2 Altspeisefettmethylester

Der AFME wurde in zwei Stufen winterisiert. Die Verteilung der FSME in der Stearinphase sowie die Oxidationsstabilität und Jodzahl sind in den folgenden Abbildungen 9 und 10 dargestellt. Der Grad der Abtrennung der gesättigten FSME war auch hier bereits nach der ersten Winterisierung mit 55,7 Mass-% hoch (Tab. A7). Auf die dritte Winterisierung wurde daher verzichtet, insbesondere da nach dem zweiten Fraktionierungsschritt keine weitere Oleinphase abgetrennt werden konnte. Von Falk wurde nach der ersten Winterisierung ein ähnlich hoher Wert (54,6 %) erzielt. Er konnte den Anteil an gesättigten FSME auch noch durch weitere Winterisierungen steigern (3. Winterisierung: 71,8 %). Der Grund lag darin, dass Falk im Unterschied zum bisherigen Vorgehen hier durch Auswaschen der Kristalle mit Lösungsmittel reinere Stearinfraktionen erhielt.

Die Oxidationsstabilität stieg wie bei Falk nach der ersten Winterisierung an und fiel nach der zweiten Winterisierung wieder ab (Abb. 10): 7,4 – 9,7 – 7,2
3,9 - 10,5 – 8,4 [Falk 2004]

Die Jodzahlen folgten in dieser Untersuchung den Oxidationsstabilitäten (78 - 53 - 63) (Abb. 10), während sie bei Falk kontinuierlich abnahmen (78 - 61 - 51), wie mit dem steigenden Anteil an gesättigten FSME bei Falk auch zu erwarten war.

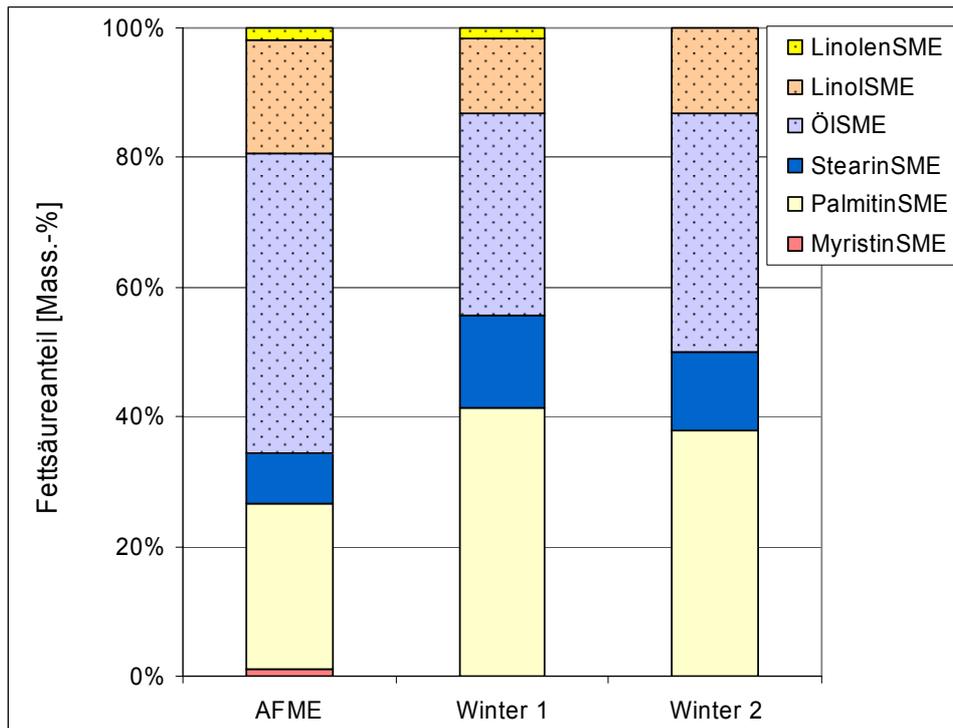


Abb. 9: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung

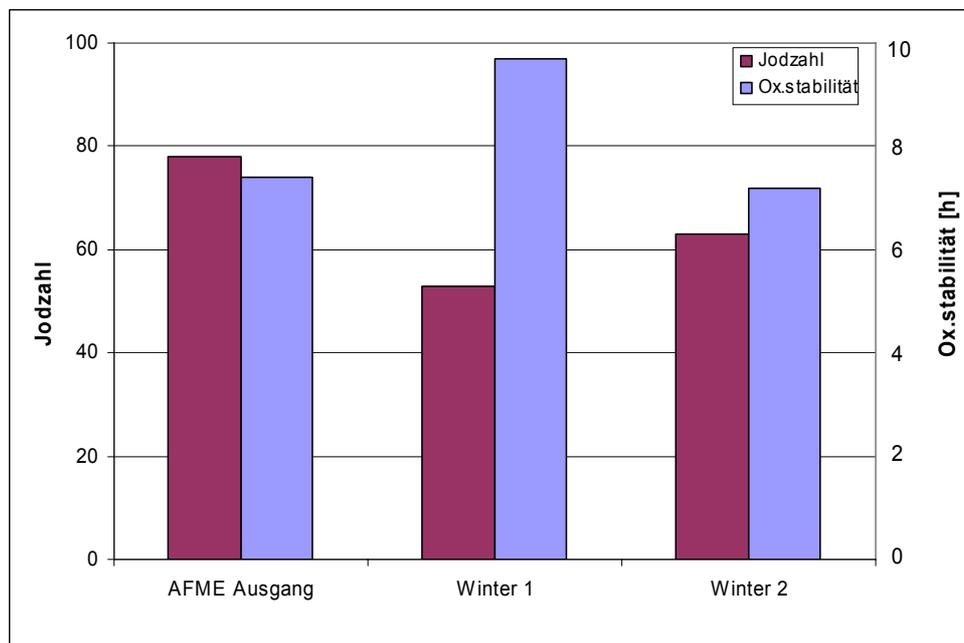


Abb. 10: AFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung

4.1.3 Rapsölmethylester

RME zeigte ein gänzlich anderes Winterisierungsverhalten als TFME und AFME. Die Kristallisationstemperatur lag mit -12 bis -14 °C vergleichsweise sehr niedrig (Tab. 2). Die Kristalle waren nicht gut gewachsen, sondern lagen schwebstoffartig in der Ölphase vor und waren somit schwer abzufiltrieren. Außerdem war die Ausbeute an gesättigten FSME gering, was an dem Ausgangsprodukt lag: Rapsöl-ME besteht zu über 90 % aus ungesättigten FSME mit Ölsäure als Hauptbestandteil (über 60 %). Bei den gesättigten FSME handelt es sich um Palmitinsäure-ME (5 %) und Stearinsäure-ME (weniger als 2 %).

Bei dem ersten Winterisierungsexperiment mit RME, das in zwei Stufen durchgeführt wurde, wurden die Kristalle durch Dekantieren der flüssigen Phase abgetrennt. Die Ergebnisse der Bestimmung der Fettsäureverteilungen sowie der Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen sind in den folgenden Abbildungen 11 und 12 dargestellt.

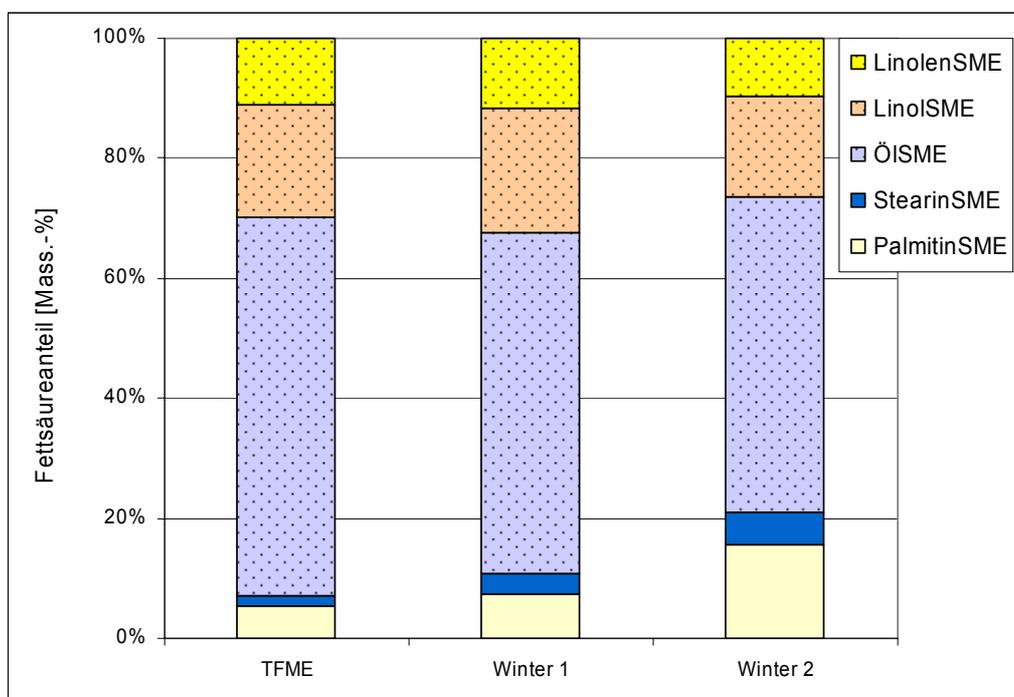


Abb. 11: RME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung

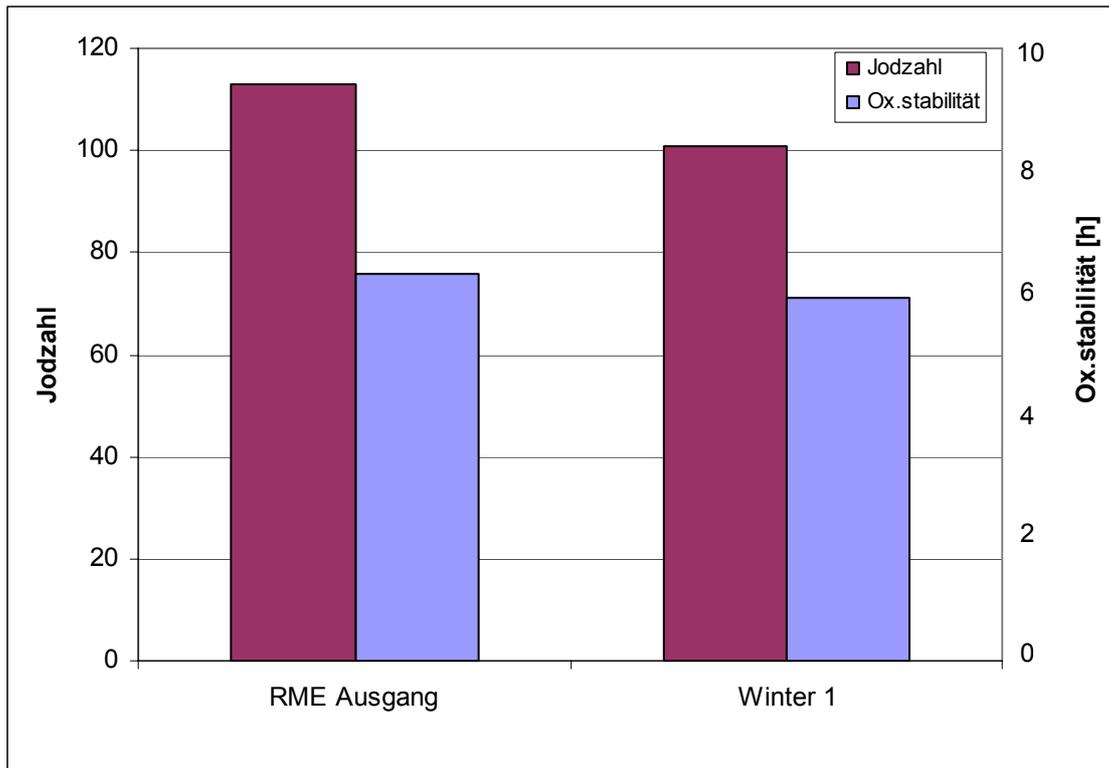


Abb. 12: RME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung

Es war hier zunächst festzustellen, dass die Oxidationsstabilität nach der Winterisierung nur geringfügig verändert wurde (7,6 – 7,1 h), was sicher auf den dominierenden Einfluss der in hohem Maße enthaltenen ungesättigten FSME zurückzuführen ist.

Bei der wiederholten Winterisierung von RME wurde die Temperatur weiter von -12 °C auf -14 °C erniedrigt, um das Kristallwachstum zu verbessern. Die Kristalle, die klein blieben, wurden anschließend mit der auf -14 °C gekühlten Fritte abgetrennt. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 dargestellt.

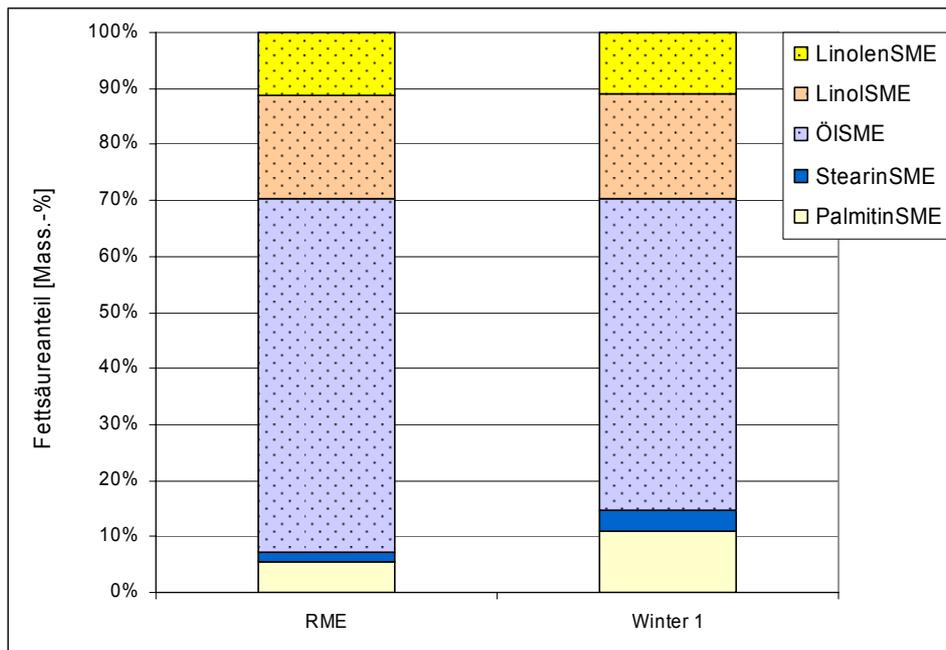


Abb. 13: RME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung (Wiederholung)

Aus dieser wiederholten Winterisierung resultierte eine ähnliche Verteilung der FSME. Der gesättigte Anteil war nach der Wiederholung leicht angestiegen. Der Grund könnte sein, dass die Abtrennung mit der gekühlten Fritte effektiver war (Tab. A9 – A11).

4.2 Winterisierung unter Stickstoff

4.2.1 Tierfettmethylester

Bei dem Winterisieren von TFME unter Stickstoff kam es wie bei der Winterisierung unter Luft in der 1. Stearinphase zu einer Anreicherung der gesättigten FSME gegenüber dem Ausgangsprodukt. Unter Luft wurde auch nach dem zweiten Winterisierungsschritt noch eine Anreicherung festgestellt, was unter Stickstoff nicht mehr erreicht wurde.

Es ergab sich somit keine Verbesserung in der Anreicherung der gesättigten FSME bei Arbeiten unter Stickstoff im Vergleich zur Winterisierung unter Luft. Die Zusammensetzung der Fettsäuremethylester nach der Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff ist in Abb. 14 dargestellt (s. auch Tab. A12).

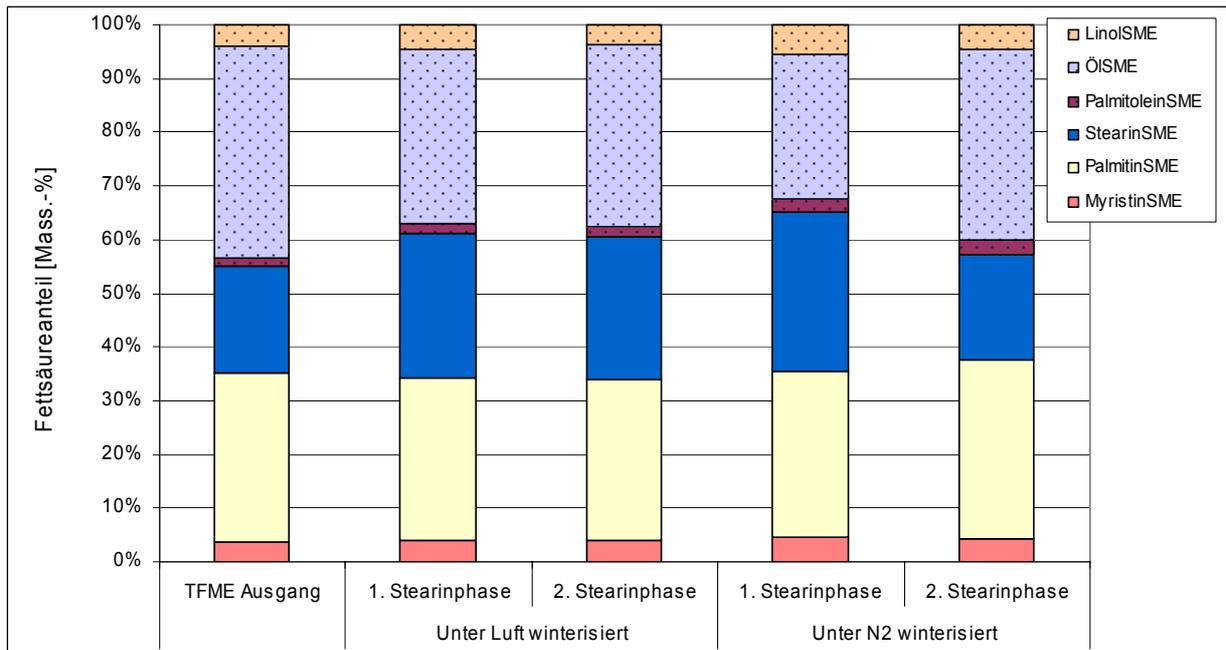


Abb. 14: Fettsäurespektren von TFME und Stearinphasen unter Luft bzw. N₂

Das Ausgangsprodukt des TFME ohne BHT ist innerhalb von 3 Monaten Lagerung nicht messbar gealtert. Die Oxidationsstabilität beträgt wie beim frisch gelieferten Produkt 2,9 h. Auch die Jodzahl zeigte nur eine leichte Veränderung von 46 auf 54. Durch die Winterisierung unter Stickstoff kam es auch zu keiner Änderung der Oxidationsstabilität gegenüber dem zu diesem Zeitpunkt eingesetzten Ausgangsprodukt (2,9 h zu 2,9 h), wie das auch bei der Winterisierung unter Luft der Fall war (2,9 h zu 3,0 h).

Die Jodzahl blieb bei den verschiedenen Winterisierungsprodukten gleich (TFME Ausgang: 46 – Stearinphase 1 unter Luft: 44 – Stearinphase 1 unter N₂: 44). In Tab. A13 sind die Werte gegenüber gestellt.

4.2.2 Altspeisefettmethylester

Beim Winterisieren des AFME unter Stickstoff entstanden sehr kleine Kristalle, die sich schwer abfiltrieren ließen.

Während der Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff (N₂) kam es zu einer Anreicherung der gesättigten FSME, wobei der Grad der Abtrennung der gesättigten FSME unter Stickstoff geringere Werte aufwies als unter Luft (50,1 % unter Stickstoff, 55,7 % unter Luft). Die Zusammensetzung der Fettsäuren nach der Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff ist in Abb. 15 dargestellt.

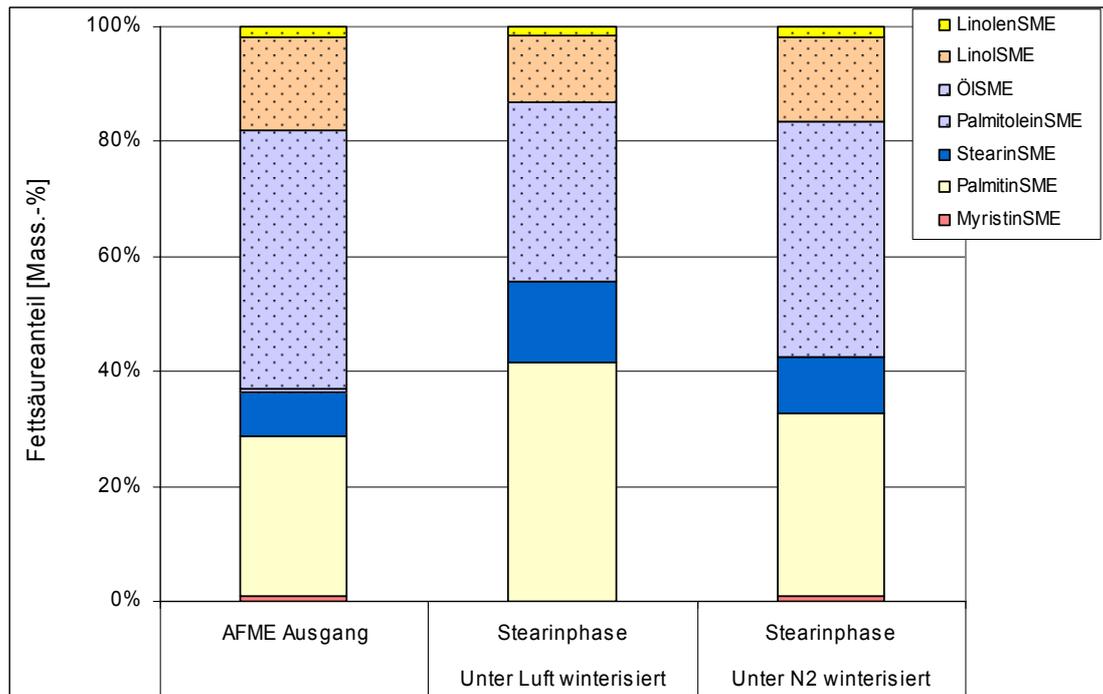


Abb. 15: Fettsäurespektren von AFME und Stearinphasen unter Luft bzw. N₂

Es kam zu einer Anreicherung von Palmitinsäure-ME und Stearinsäure-ME in der gesättigten Fraktion verglichen mit dem Ausgangsprodukt, wobei der Anteil in der Stearinphase unter Luft erhöht war:

Palmitinsäure-ME → 27,8 % Ausgang → 41,5 % unter Luft → 31,7 % unter N₂
 Stearinsäure-ME → 7,5 % Ausgang → 14,2 % unter Luft → 9,8 % unter N₂

Die Ursache der geringen Werte unter Stickstoff können durch die technischen Schwierigkeiten beim Abfiltrieren der feinen Kristalle bei der Winterisierung unter Stickstoff entstanden sein.

Der Ester hatte sich während der dreimonatigen Lagerzeit trotz Kühlung verändert. Belegt wird die Alterung des AFME durch die Oxidationsstabilität, die von ursprünglich 7,0 h beim frisch gelieferten Produkt auf 2,8 h fiel. Es ist daher wichtig, die Winterisierungsprodukte mit dem zum Versuchszeitpunkt eingesetzten Ausgangsprodukt zu vergleichen.

Durch die Winterisierung unter Stickstoff kam es zu keiner Änderung der Oxidationsstabilität gegenüber dem zu diesem Zeitpunkt eingesetzten Ausgangsprodukt (2,8 h zu 2,9 h). Bei geringen Oxidationsstabilitäten ist eine Veränderung nicht mehr feststellbar [Dittmar et al. 2004]. Die Jodzahl sank von 75 auf 65.

Bei der Winterisierung unter Luft stieg die Oxidationsstabilität dagegen gegenüber dem zu diesem Zeitpunkt eingesetzten Ausgangsprodukt AFME an (7,4 h auf 9,3). Die Jodzahl verringerte sich wie bei der Winterisierung unter Stickstoff. In den Tabellen A14 und A15 sind die Werte gegenübergestellt.

4.3 Winterisierung von FSME mit Waschen der Stearinphase

Durch Nachwaschen mit Lösungsmitteln bei der Filtration können Oleineinschlüsse aus dem Filtrerrückstand herausgelöst werden. Bei den üblichen technischen Verfahren kommen dabei sowohl unpolare (z.B. Hexan) als auch polare (z.B. iso-Propanol, Aceton, Methanol) Reagenzien zum Einsatz [Bockisch 1993].

Die nachfolgenden Abbildungen 16 - 18 zeigen die erzielten Ergebnisse nach dem Waschen der Stearinphase mit Methanol für AFME und TFME. Die Ausbeuten an gesättigten AFME konnten so, verglichen mit Versuchen ohne waschen mit Methanol, gesteigert werden. Es konnte z.T. eine Anreicherung der gesättigten Ester in einem Schritt bis auf 85 % erreicht werden. Die Probe TFME ohne BHT wurde zweimal untersucht mit gut übereinstimmenden Ergebnissen (Tab. A16 - A18).

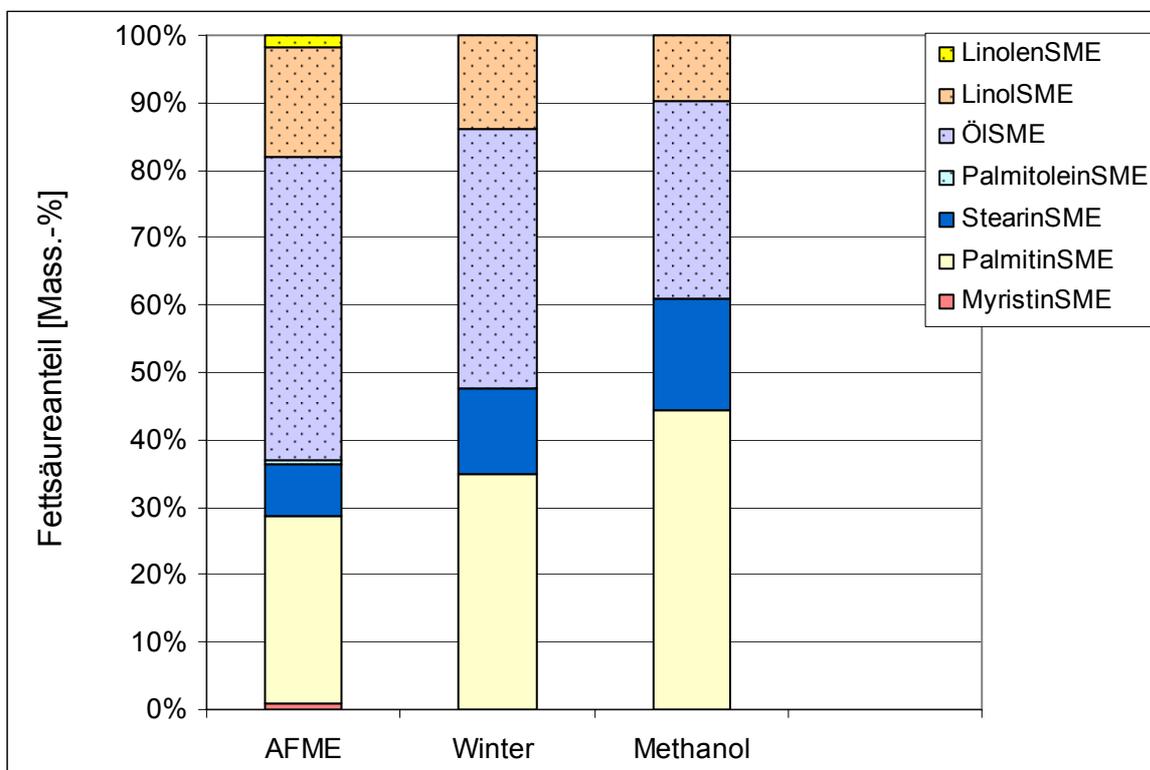


Abb. 16: Fettsäurespektren des winterisierten AFME vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol

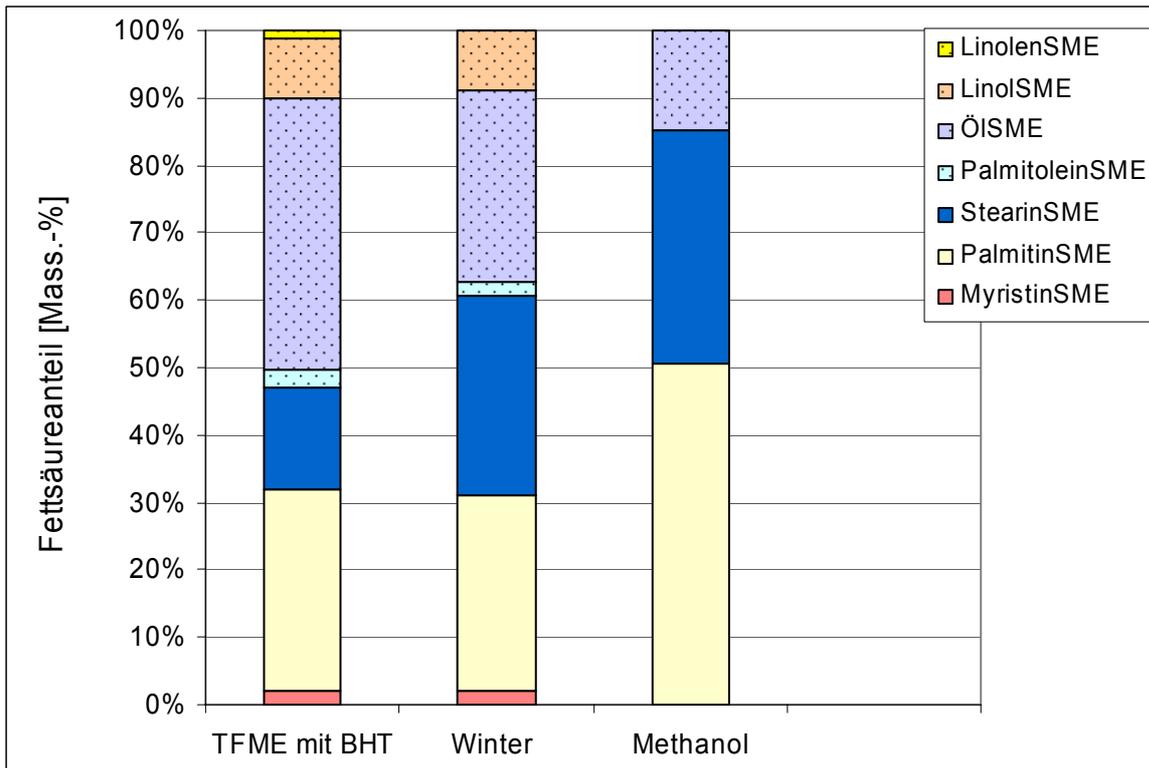


Abb. 17: Wintersierung von TFME mit BHT und Waschen der Stearinphase mit Methanol

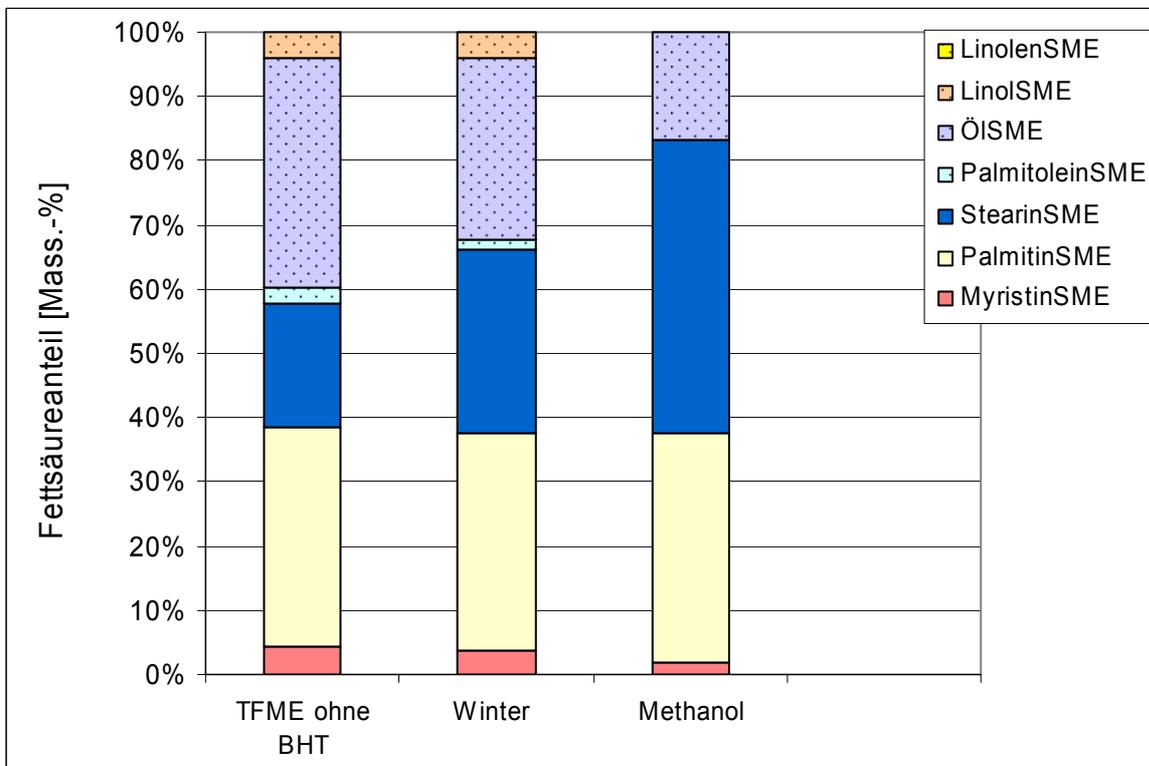


Abb. 18: Wintersierung von TFME ohne BHT und Waschen der Stearinphase mit Methanol

In den Versuchen mit AFME konnte der Anteil an gesättigten Fettsäuremethylestern im Alt Speisefett bis auf einen Gehalt von 61 % gesteigert werden (Tab. A19). In den beiden Tierfettmethylesterchargen konnten Anreicherungen auf 85 % bzw. 83 % erzielt werden (Tab. A16 – A18). Diese Ergebnisse gehen mit einer stark abgesenkten Jodzahl einher (Tab. 5). Allerdings weisen die korrespondierenden Oxidationsstabilitäten keinen signifikanten Anstieg auf, wie zu erwarten wäre. Dies stimmt mit den von Dittmar et al. [2004] beschriebenen Beobachtungen überein. Sie stellten fest, dass ein untersuchtes Alt Speisefett eine unzureichende Induktionsperiode von 3 h zeigte, obwohl es eine günstige Fettsäurezusammensetzung aufwies und vermuteten einen Hinweis auf eine oxidative Vorschädigung des Recyclingfettes.

Insgesamt konnte im zweiten Halbjahr des Projektes beobachtet werden, dass sich die geringeren Oxidationsstabilitäten der inzwischen leicht geschädigten Proben kaum noch veränderten. Die Probe TFME ohne BHT weist gleich zu Beginn eine sehr niedrige Oxidationstabilität auf, die sich aber über 6 Monate auch nicht veränderte. Derartige Phänomene sind ebenfalls in der Literatur beschrieben [Mittelbach u. Gangl, 2001].

Tab. 5: Effekte des Waschens mit Methanol auf Oxidationsstabilität, Jodzahl und Anteil an gesättigten Fettsäuremethylestern

FSME		Oxidationsstabilität	Jodzahl	gesättigte FSME [%]
AFME	Ausgangsmaterial	2,8	77	36
	Stearinfraktion	2,8	66	48
	Stearinfraktion gewaschen	3,4	52	61
TFME mit BHT	Ausgangsmaterial	3,7	61	47
	Stearinfraktion	4,9	42	61
	Stearinfraktion gewaschen	4,9	15	85
TFME ohne BHT	Ausgangsmaterial	2,9	46	58
	Stearinfraktion	3,0	44	66
	Stearinfraktion gewaschen	2,9	36	83

4.4 Sauerstoffbindung durch FSME

Bei 20 °C wurde im Versuchszeitraum von 14 Tagen eine geringe Sauerstoffbindung (SB) durch die FSME festgestellt (26 – 65 mg/L). Bei 40 °C stiegen die SB-Werte nach 18 Tagen bei AFME und RME auf 220 bzw. 440 mg O₂/L an. Der SB-Wert des TFME änderte sich dagegen bei dieser Temperatur geringfügiger von 26 mg/L (20°C) auf 60 mg/L (40 °C) (Abb. 19).

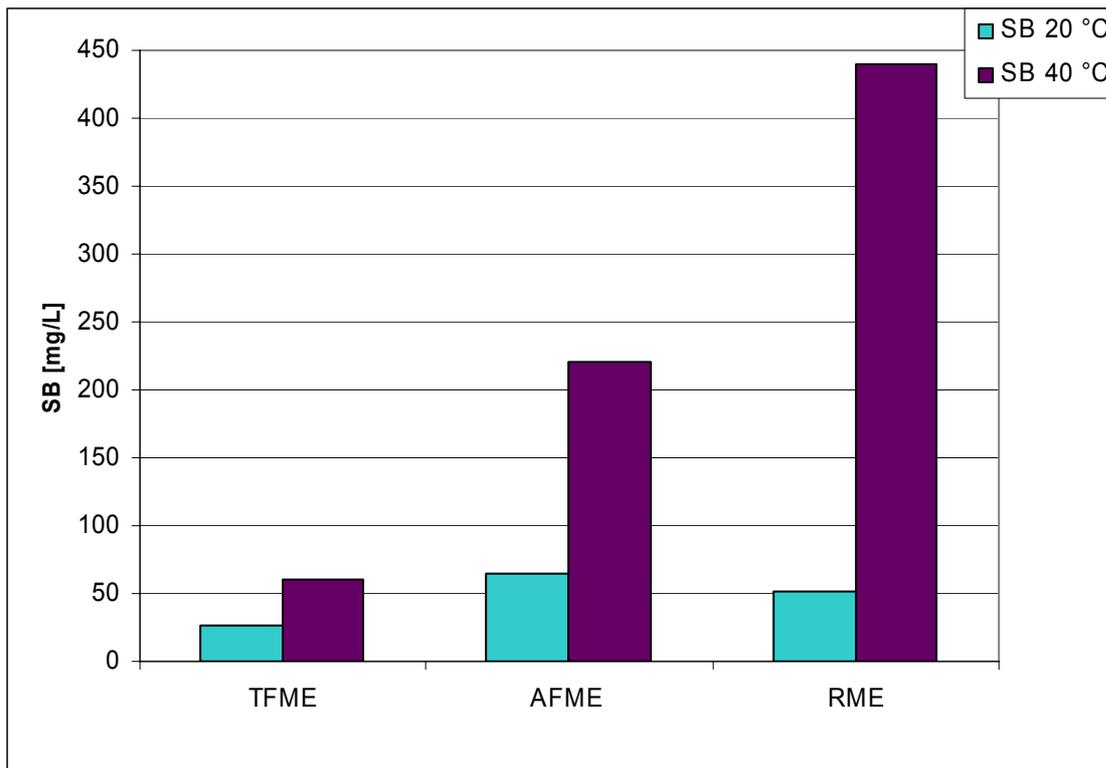
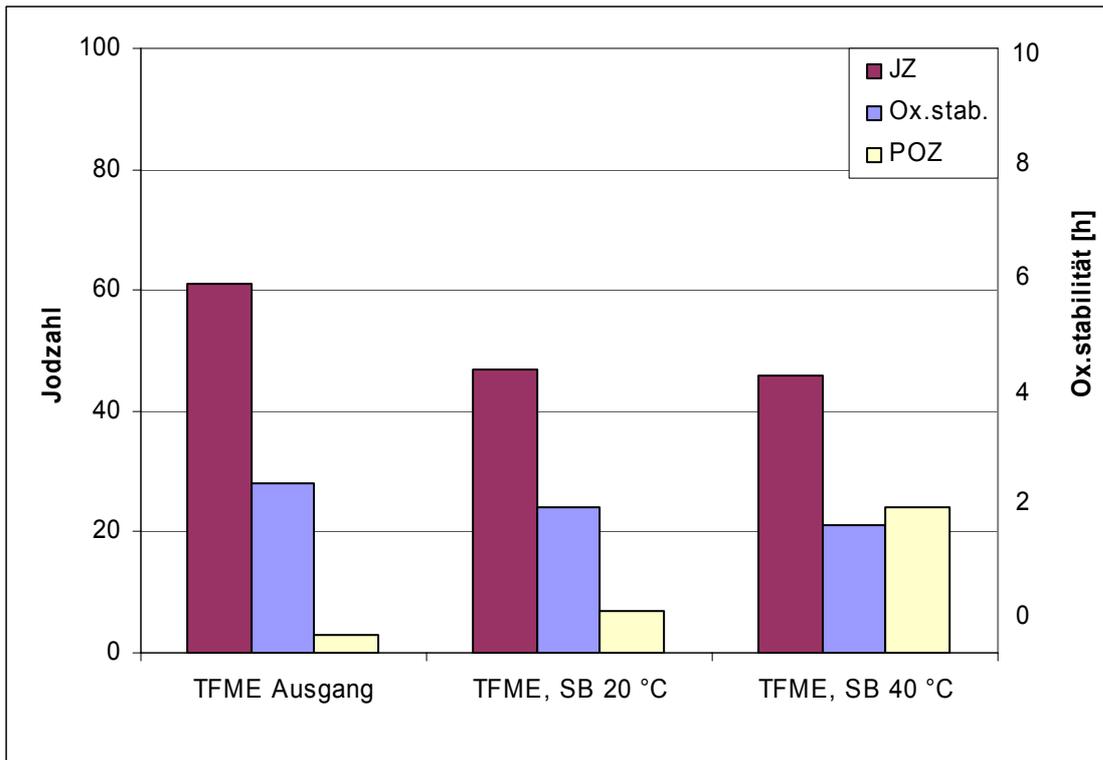


Abb. 19: Sauerstoffbindung durch verschiedene FSME

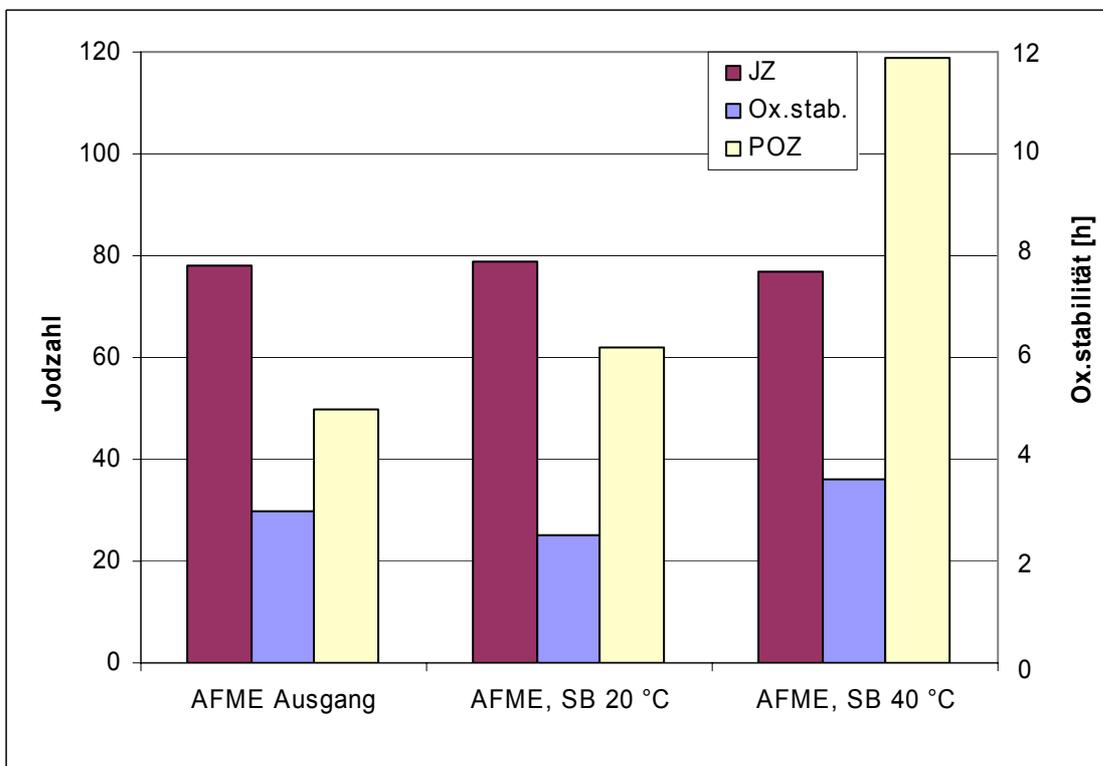
Bei Betrachtung der Abbildungen 20 bis 22 wird deutlich, dass zwischen den Ausgangsestern und den Testmischungen nach 14 Tagen bei 20 °C im Sauerstoffbindungsexperiment kaum Unterschiede hinsichtlich Iodzahl, Oxidationsstabilität und Peroxidzahl festzustellen waren. Auffällig sind nur die grundsätzlichen Eigenschaftsunterschiede der drei Esteröle. Erst bei den Experimenten zur Bindung von Luftsauerstoff, die bei 40 °C durchgeführt wurden konnten deutliche Effekte, d.h. oxidative Veränderungen, beobachtet werden (vergl. auch Tab. A21). So stiegen die Peroxidzahlen, verglichen mit denen der Ausgangsprodukte deutlich an (TFME: 0,3 – 2,4; AFME: 5,0 – 11,9; RME: 4,2 – 35,4). Die Oxidationsstabilitäten sanken beim TFME und RME, während für AFME keine eindeutige Aussage zu treffen ist.

Die Jodzahl ist als Messparameter in diesem Zusammenhang offenbar nicht geeignet, um Veränderungen messbar festzustellen. Hier ist erwähnenswert, dass auch die Fettsäurespektren, bestimmt per GC/MS, durch die SB-Experimente nicht messbar verändert wurden (vergl. Tab. A20).



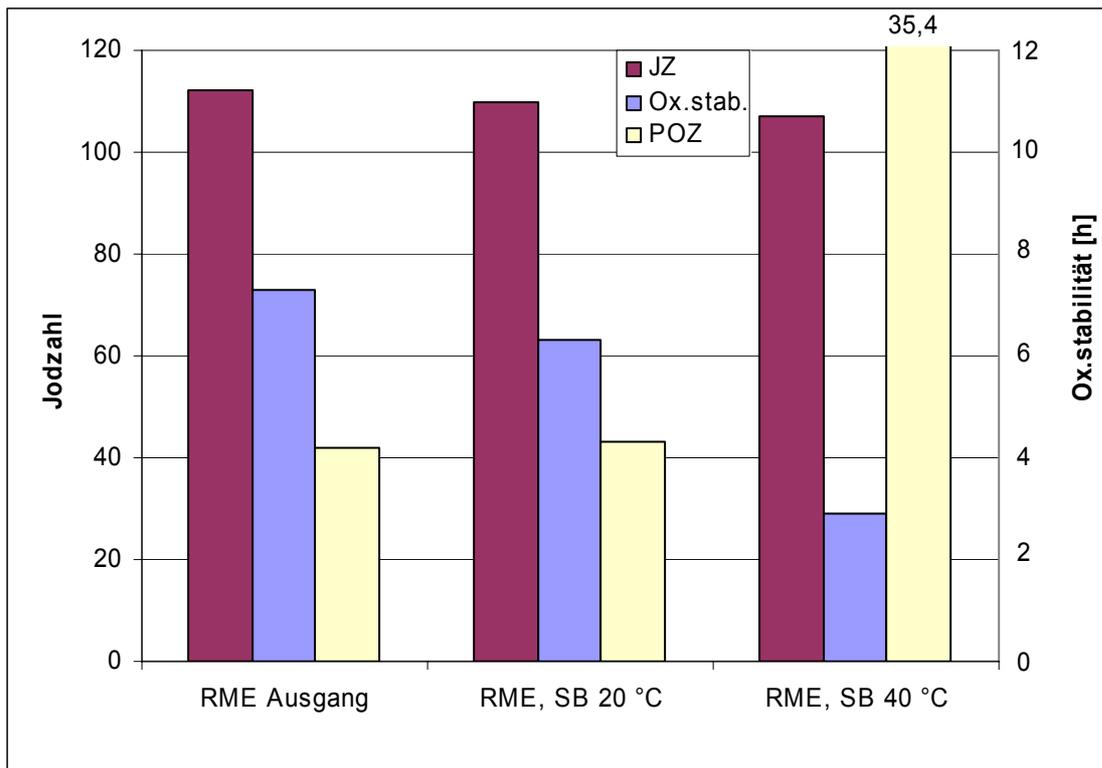
POZ: Skala rechts gültig, [mmol O₂/kg]

Abb. 20: TFME: Veränderung von JZ, Ox.stabilität und POZ nach SB-Versuch



POZ: Skala rechts gültig, [mmol O₂/kg]

Abb. 21: AFME: Veränderung von JZ, Ox.stabilität und POZ nach SB-Versuch



POZ: Skala rechts gültig, [mmol O₂/kg]

Abb. 22: RME: Veränderung von JZ, Ox.stabilität und POZ nach SB-Versuch

4.5 Ergebnisse der Elementanalytik

Nach Aufschluss wurden die Proben zunächst einem Element-Screening mittels ICP-OES unterzogen, bei dem ein Vorhandensein nahezu aller Elemente in signifikanten Konzentrationen aufgefallen wäre. Dies konnte für kein Element festgestellt werden. Anschließend wurden die Proben noch einmal mit höherer Nachweisempfindlichkeit auf die Elemente Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sn V und Zn untersucht, da diese Elemente in früheren Untersuchungen zu Altfetten relevant waren [Bahadir et al. 2004, Falk et al. 2004]. Die Messwerte lagen dennoch unter den praktischen Bestimmungsgrenzen für diese Elemente. Lediglich Bor konnte in zwei der Proben in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden (Tab. A24). Es ist damit vor allem geklärt, dass keine Redoxkatalysatoren in ausreichender Konzentration vorliegen, die zur Oxidation der FSME beitragen könnten.

4.6 Ergebnisse der Headspace-Analytik

Mit der Einbeziehung von Ölsäuremethylester als Modellsubstanz in die Untersuchungen konnten erste Ergebnisse in Hinblick auf die Bildung flüchtiger Verbindungen erzielt werden. So konnte in der in Abschnitt 3.14 beschriebenen Anlage nach Anreicherung an Kieselgel gezeigt werden, dass erst beim Erhitzen und unter der Einwirkung von Luft flüchtige Aldehyde und Ketone gebildet werden. Bei Raumtemperatur gab es sowohl in dem Versuchsansatz mit synthetischer Luft als auch in dem Versuchsansatz mit Stickstoff keine Hinweise auf eine oxidative Schädigung des Fettsäuremethylester (Abb. 25 - 27 im Vergleich).

Chromatogram Plot C:\PH040506\KG02 Date: 05/04/06 19:44:55
 Comment: S;KG;OEL;5 H;RT:SL;02/05/06; 04/05/06; EI; HS 70/80/80
 Scan No: 400 Retention Time: 6:40 RIC: 2927 Mass Range: 46 - 448
 Plotted: 400 to 839 Range: 1 to 839 100% = 13820195

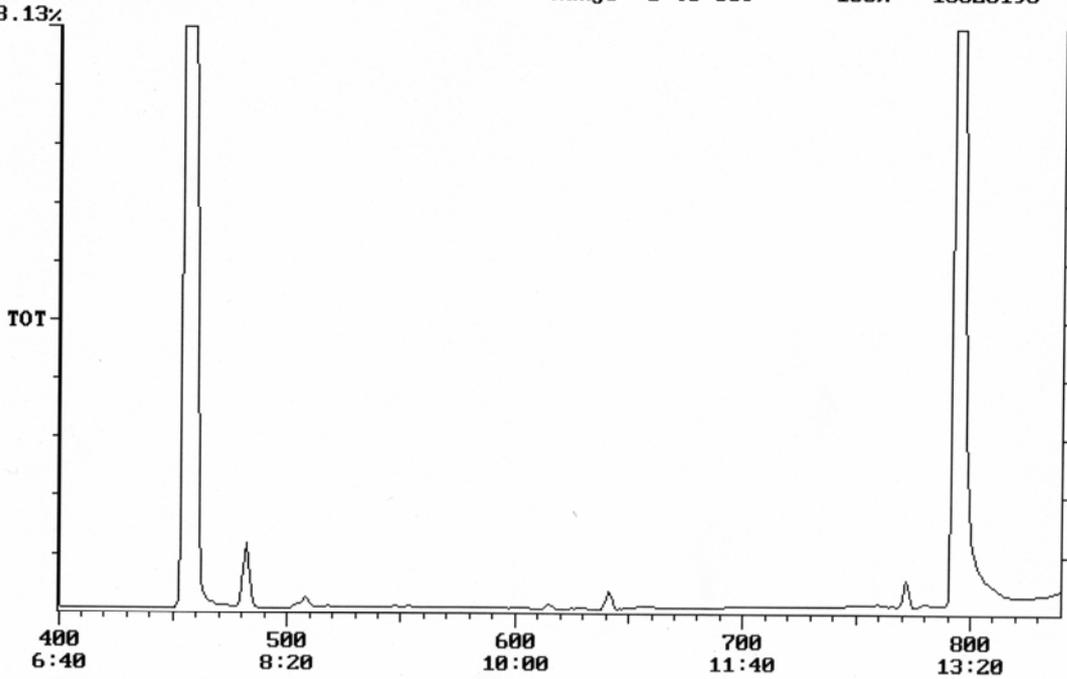


Abb. 23: Flüchtige Verbindungen nach 5 h Adsorption (Ölsäuremethylester, RT, synth. Luft)

Chromatogram Plot C:\PH040506\KG10 Date: 05/05/06 07:50:59
 Comment: S;KG;OEL;5 H;RT:N2;04/05/06; 04/05/06; EI; HS 70/80/80
 Scan No: 400 Retention Time: 6:40 RIC: 2566 Mass Range: 46 - 449
 Plotted: 400 to 840 Range: 1 to 840 100% = 15414107

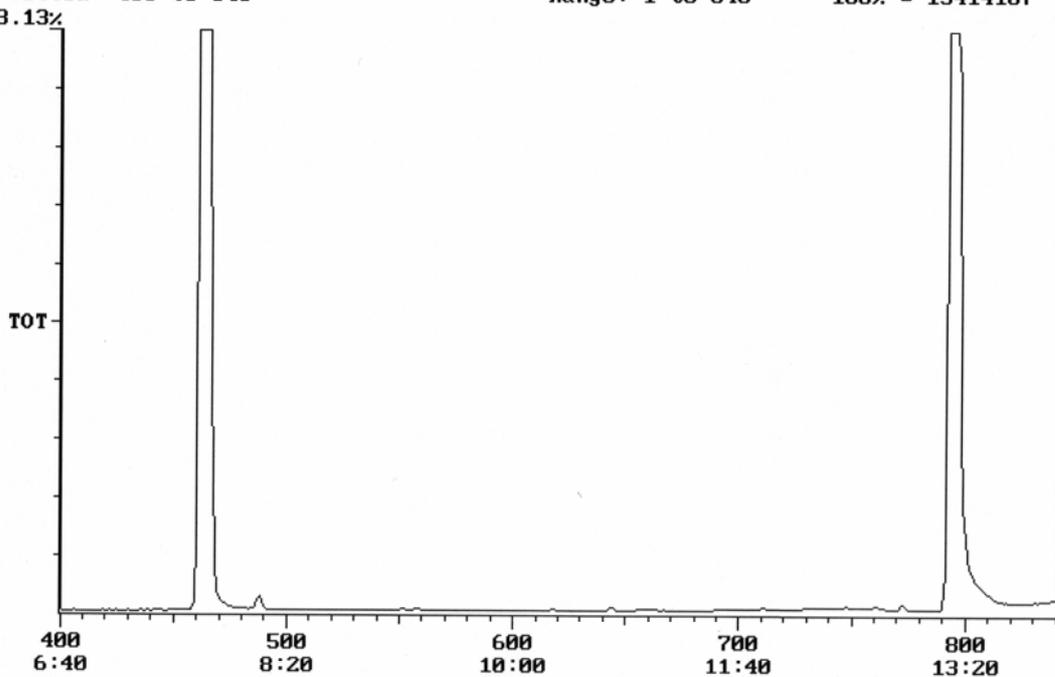


Abb. 24: Flüchtige Verbindungen nach 5 h Adsorption (Ölsäuremethylester, RT, Stickstoff)

Chromatogram Plot C:\PH040506\KG06 Date: 05/05/06 01:49:36
 Comment: S:KG:OEL:5 H:110 C:SL:03/05/06; 04/05/06; EI; HS 70/80/80
 Scan No: 400 Retention Time: 6:40 RIC: 3265 Mass Range: 46 - 448
 Plotted: 400 to 840 Range: 1 to 840 100% = 16461309

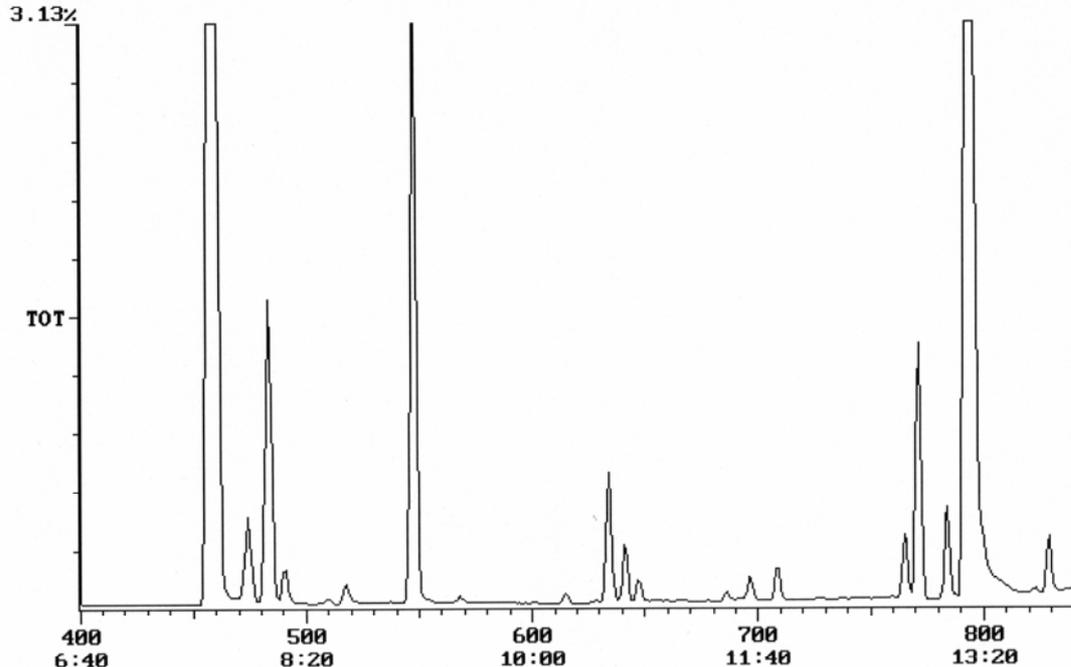


Abb. 25: Flüchtige Verbindungen nach 5 h Adsorption (Ölsäuremethylester, 110 °C, synth. Luft)

Bezüglich der Experimente bei 110 °C konnten sowohl in den auf Kieselgel angereicherten Proben als auch in der wässrigen Lösung nach Messung der Oxidationstabilität die für die Oxidation von Ölsäure bekannten flüchtigen Carbonylverbindungen wie Hexanal und Heptanal [Belitz u. Grosch 1985] nachgewiesen werden. In der wässrigen Lösung ließen sich aufgrund der längeren Messzeit auch noch höhere Aldehyde wie Octanal, Nonanal, Decanal und Decenal detektieren. Die Ergebnisse der Screening-Untersuchungen sind in den Tabellen A25 und A26 zusammengefasst. Bei der Bestimmung der Oxidationstabilität der Fettsäuremethylester aus Tierfett, Altspeisefett und Rapsöl resultierten weitere ungesättigte Aldehyde wie 2,4-Heptadienal, Nonadienal und Octadienal. Diese sind typisch für den oxidativen Abbau der mehrfach ungesättigten Fettsäuren Linol- und Linolensäure.

Bei einem exemplarisch durchgeführten Anreicherungsversuch an Aktivkohle wurde gezeigt, dass sich so nur unpolare und schwach polare Kohlenwasserstoffverbindungen anreichern ließen. Es wurde verdeutlicht, dass der Versuchsaufbau unter Verwendung von Kieselgel als Adsorbens geeignet ist, um polare flüchtige Verbindungen zu untersuchen. Die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Analysen hatten einen qualitativ orientierenden Charakter.

Vergleicht man die Ergebnisse der mit TFME durchgeführten Adsorptionsversuche an Kieselgel mit denen für die Modellsubstanz Ölsäuremethylester, so fällt auf, dass aus dem TFME bereits bei Raumtemperatur sowohl mit Stickstoff als auch mit synthetischer Luft flüchtige Verbindungen angereichert werden konnten. Diese Stoffgemische wiesen eine z.T. unterschiedliche Zusammensetzung auf. So wurden durch Abgleich mit einer Spektrenbibliothek auch Hinweise auf hydroxylierte Fettsäuremethylester gefunden, die auf eine Vorschädigung der Probe hindeuteten. In der Litera-

Es gibt es ebenfalls Hinweise auf eine Veränderung der Zusammensetzung der flüchtigen Verbindungen in Zusammenhang mit einem künstlich herbeigeführten Alterungsvorgang bei Schmierfluiden auf der Basis synthetischer Ester [Schmitz et al. 1998]. Dieses unterschiedliche Verhalten von Realprobe und Modellschubstanz sollte Anlass für weitere Untersuchungen geben.

4.7 Antioxidantien

Native Fette und Öle enthalten gewisse Anteile an natürlichen Antioxidantien wie z. B. Tocopherole und Tocotrienole. Ihr Gehalt kann jedoch je nach Fettrohstoff stark variieren. So weist z.B. Rapsöl einen fünf bis sechsfach höheren Gehalt an Tocopherol auf als Altfett [Dittmer et al. 2004b]. Außerdem führen einige zur Herstellung von Biodiesel notwendigen Arbeitsschritte wie z.B. die Destillation vermutlich zu Verlusten an Antioxidantien. Auf der anderen Seite ist es in der Praxis üblich Fettsäuremethylester durch Zugabe von Antioxidantien zu stabilisieren, um eine höhere Lagerstabilität zu erzielen. Dabei kommen synthetische Antioxidantien wie z.B. Butylhydroxytoluol (BHT) zum Einsatz, deren Wirksamkeit auch für den Einsatz in Biodiesel belegt ist [Dittmer et al. 2004a].

Die in der Arbeit von Falk festgestellte Abnahme der Oxidationsstabilität in den Stearinphasen nach wiederholten Winterisierungsprozessen führte nun zu der Annahme, dass hierfür ein abnehmender Gehalt an Antioxidantien verantwortlich sein könnte. Deshalb wurde der Verbleib von BHT und Tocopherol nach Winterisierung untersucht. Aus der Betrachtung der Abbildungen 23 und 24 sowie der Tabellen A22 und A23 wird deutlich, dass sich die untersuchten Antioxidantien tatsächlich in den Oleinphasen anreicherten. Die zuvor ausgeglichenen Konzentrationen in den Mischungen zeigten beispielsweise nach zweifacher Winterisierung Verhältnisse (mg/g in Stearinphase : mg/g in Oleinphase) von 41 : 59 (BHT) bzw. 45 : 55 (Tocopherol). Dieser Effekt trägt sicherlich zur Absenkung der durch mehrfache Winterisierung gewonnenen Stearinphase bei. Eine nähere Untersuchung von Konzentrationen und Verbleib aller in den Fettsäureestern vorkommenden Antioxidantien wäre zukünftig wünschenswert.

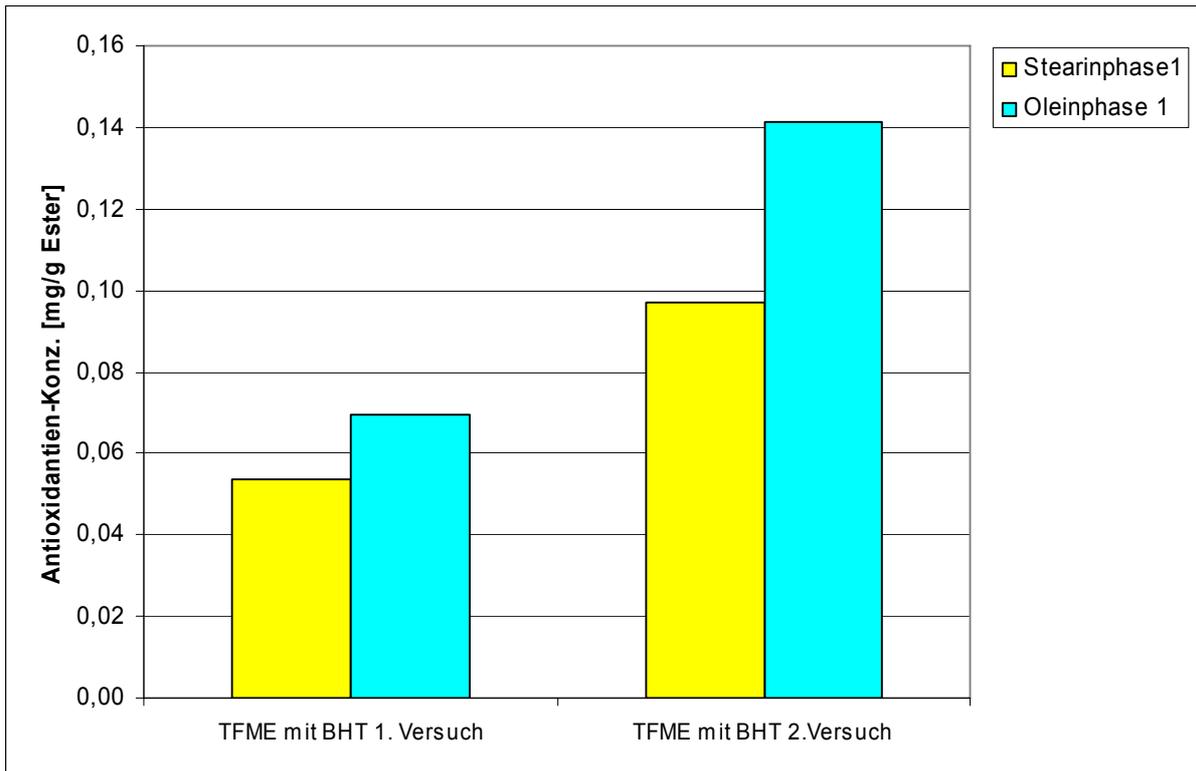


Abb. 26: Verbleib von BHT nach einmaliger Winterisierung

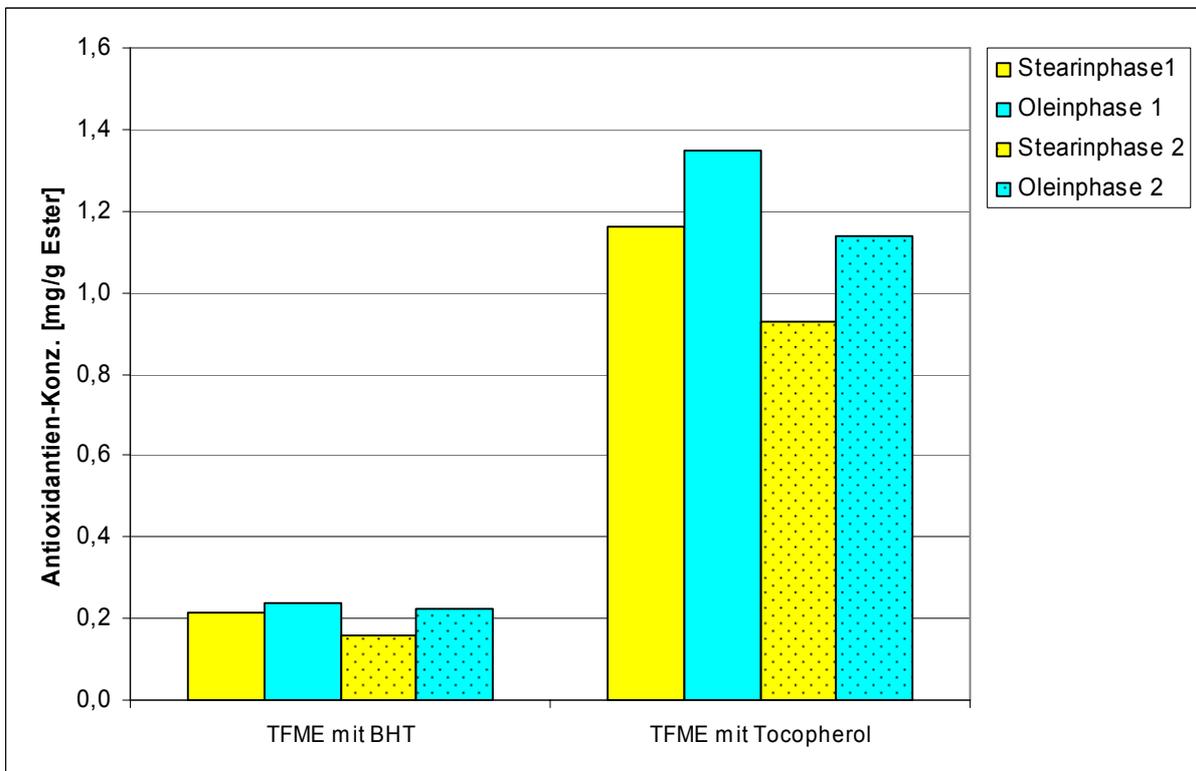


Abb. 27: Verbleib von BHT und Tocopherol nach ein- und zweimaliger Winterisierung

4.8 Technische und betriebswirtschaftliche Bewertung der Ergebnisse (Autor: S. Wiegand)

Hinsichtlich der technischen Umsetzbarkeit wird eine Containeranlage gewählt, die vollständig automatisiert ist und dadurch weitgehend personalfrei betrieben werden kann. Da der technische Aufwand als gering zu bezeichnen ist beziffern sich auch die Materialkosten für eine Anlage mit einer Tagesverarbeitungskapazität von rund 1,2 Tonnen Tierfettmethylester auf rund 140.000 Euro abgeschätzt. Die Aufwendungen für die Steuerungstechnik werden mit ca. 20.000 Euro und für die Montage mit rund 10.000 Euro abgeschätzt. Somit müsste ein Marktpreis von rund 200.000 Euro als realistisch eingeschätzt werden können.

In einem beheizbaren Rührwerkskessel (C1) wird der Tierfettmethylester aufgeheizt. Eventuell kann zur Beimischung des Tierfettmethylesters ein Additiv zugeführt werden, dass die Kristallbildung unterstützt. Der Ester wird daraufhin in einen Kristallisationsbehälter (C3) gefördert, wo er langsam innerhalb ca. 10 Stunden auf die Kristallisationstemperatur abgekühlt wird und dann weitere 12 Stunden zur Kristallbildung auf der Temperatur gehalten wird. Anschließend wird die Kristallphase über einen Unterdruck abgezogen und über einen Filter geführt. Die Oleinphase wird in einen Lagertank gefördert, in dem es zur weiteren Verwendung bereit steht. Die im Filter befindliche Stearinphase wird mit Methanol gewaschen und das Methanolfiltrat in einen Lagerbehälter geführt. Es wird davon ausgegangen, dass das Methanol bei der benachbarten Umesterung eingesetzt werden kann. Die geringe Verschmutzung mit Fettsäuren dürfte sich für den Umesterungsprozess nicht negativ auswirken. Die verbliebene Stearinphase wird aus dem Filter in einen kleinen Zwischenbehälter gefördert. In der Zwischenzeit wird in C1 der Zyklus eingeleitet, indem erneut rund 1,2 Tonnen Tierfettmethylester in C1 aufgewärmt wird und daraufhin in C3 gepumpt wird. Die Stearinphase nach erster Winterisierung kann dann in C1 wieder aufgewärmt werden, um das „Kristallisationsgedächtnis“ zu löschen. Wird dann in den Behälter C4 gefördert, wo der zweite Winterisierungsschritt eingeleitet wird. Die Anlage ist mit einer elektrischen Kühlung und einer elektrischen Heizung ausgerüstet. Die Heizung führt der jeweiligen Phase in C1 Wärme zu. Die Kühlung kühlt sowohl die Kristallisationsbehälter, wie auch den Filter und eventuell das Methanol zur Waschung. Die Leitungen werden isoliert ausgeführt. Anstelle einer zweistufigen Winterisierung kann diese Anlage auch in der Weise betrieben werden, dass zwei Chargen parallel einstufig winterisiert werden.

In der Kalkulation wurde alle Kristallisationsbehälter gleichgroß dimensioniert, da keine exakten Kenntnisse der Ausbeute für die unterschiedlichen Rohstoffe bestehen. Hier besteht jedoch noch geringes Kostensparpotential. Exakte Daten zur Wärmekapazität bzw. der Kristallisationsenthalpie liegen nicht vor. Es wird deshalb relativ konservativ mit rund 50 kWh je Tonne Tierfettmethylester gerechnet. Außer Methanol werden keine Hilfsstoffe benötigt. Dieses kann sehr wahrscheinlich direkt ohne Aufreinigung zur Umesterung verwendet werden. Eventuell zur Anwendung kommende Kristallisationskeime könnten relativ einfach wieder gewonnen und im Kreislauf geführt werden.

Der Personaleinsatz dürfte nicht über einer Stunde je Charge und somit je Tag liegen.

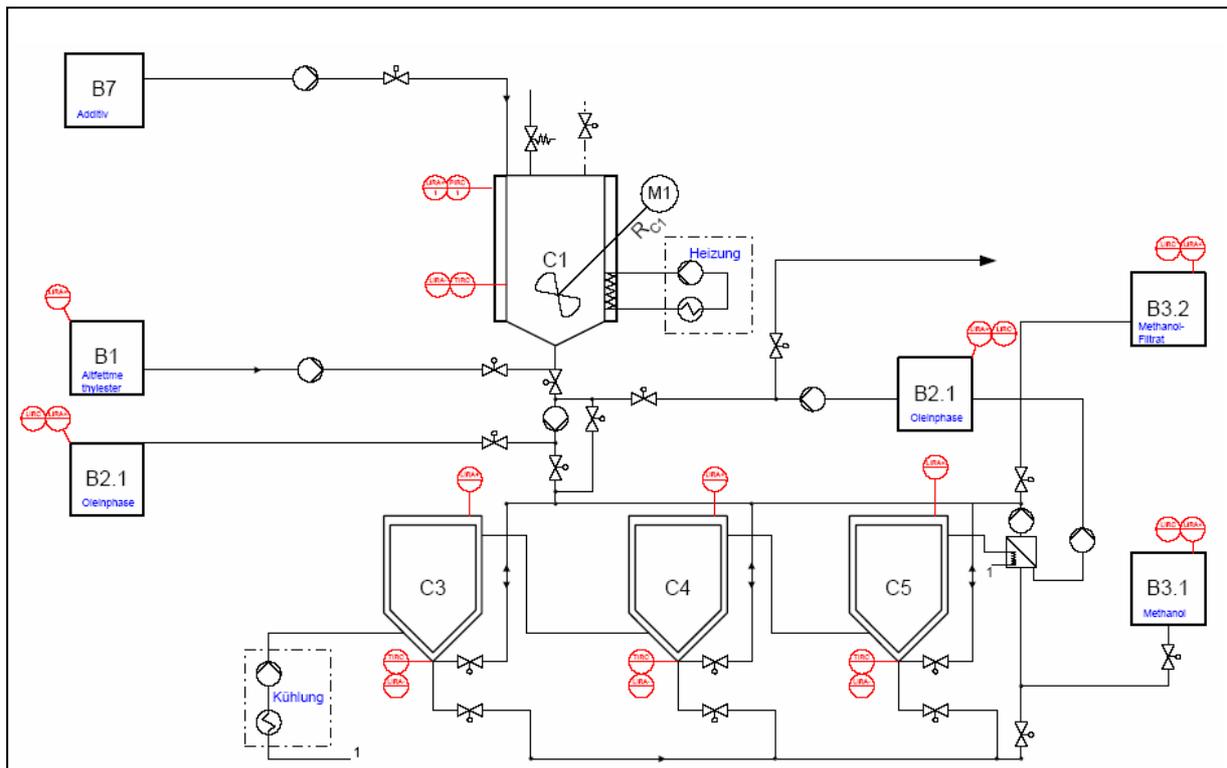


Abb. 28: Mögliches R&I-Schema einer dezentralen Anlage zur Winterisierung von FSME

Die Nachfrage nach Fettsäuremethylestern als Treibstoff hat aufgrund der weltwirtschaftlichen Veränderungen und der steuergesetzlichen Gegebenheiten in den letzten zwei Jahren eine extreme Steigerung erfahren.

Dementsprechend haben sich auch preisliche Veränderungen eingestellt, sowohl auf der Produktseite, wie auch auf der Rohstoffseite. So ließen sich auf der Rohstoffseite für Rapsöl Preissteigerungen um 30 – 50 % beobachten. Dieser Aspekt und die begriffliche Erweiterung des Biodiesel von Rapsölmethylester auf Fettsäuremethylester erhöhten die Begehrlichkeiten des Marktes nach Rohstoffalternativen zu teurem Rapsöl. Hier kommen zunächst andere Pflanzenöle, wie Sojaöl oder Palmöl in Frage. Aber auch gebrauchte Speisefette, so genannte Altfette, und tierische Fette werden zunehmend interessant. Da durch Kombination der diversen Rohstoffe die Einhaltung der Biodieselnorm zu verschiedenen Jahreszeiten möglich ist, haben sich auch die Preise der Altfette nach oben verschoben. Tierische Fette sind jedoch auch in Zumischung nur unzureichend als Kraftstoff geeignet da ihr Stockpunkt bei relativ hohen Temperaturen liegt und sie somit auch im Sommer kaum einzusetzen sind, sofern keine Umbauten an den Fahrzeugen vorgenommen wurden.

Die Versuchsergebnisse und die Marktkenntnisse lenken somit das Hauptinteresse auf den Rohstoff Tierfett. Bei Rohstoffpreisen von ca. 200 bis 250 € je Tonne sind zunächst noch Umesterungskosten zu berücksichtigen die bei ca. 150 bis 200 € je Tonne anzusetzen sind. Diese breite Schwankung hängt zum Einen an der Kapazität der potentiellen Anlage und an der Qualität des zum Einsatz kommenden Rohstoffes.

Bei der Fraktionierung kommen nach den bisherigen Versuchsergebnissen keine Hilfsstoffe zum Einsatz außer Methanol, welches zur Waschung der Stearinphase notwendig ist. Da dieses Methanol nicht durch Wasser verschmutzt wird, kann es bei

der Umesterung eingesetzt werden und wird somit kostenmäßig der Umesterung zugeschlagen. Somit kommen die Kosten für die Investition, Energie und Personal zum Ansatz.

Auf der Erlösseite ist zu beachten, dass die entstandene Oleinphase als Treibstoff verwendet werden kann und somit für das Nebenprodukt mit Erlösen von rund 650 – 750 € je Tonne kalkuliert werden kann. Ein marktfähiger Preis für die Stearinphase kann momentan nicht abgeschätzt werden, sollte aber bei entsprechenden Eigenschaften als Kühlschmiermittel mindestens einen ebenso hohen Preis erreichen.

Tab. 6: Kostenabschätzung

Investitionskosten Anlage:	26.500 €/a / 396 Tonnen/a	67,0 €/Tonne
Energiekosten:	0,15 €/kWh * 50 kWh/Tonne	7,5 €/Tonne
Peronalkosten:	35 €/h / 1,2 Tonnen/h	29,0 €/Tonne
Gesamt:		103,5 €/Tonne
Produktionskosten Tierfettmethyl- thylester:	(siehe Text)	450 €/Tonne

Somit ergibt sich aus der Summe der Verkaufspreise aus den beiden Fraktionen ein Mindestmischpreis von ca. 550 €/Tonne. Dieser Preis ist aus jetziger Sicht als realistisch einzuschätzen.

5. Fazit und Ausblick

Zunächst wurden durch Literaturrecherchen und Firmenkontakte Informationen zum Thema Fraktionierung von Fettsäureestern beschafft. Es wurden für die Untersuchungen Fettsäuremethylester bezogen, die großtechnisch aus Pflanzenöl sowie Tier- und Altspeisefett hergestellt worden waren und somit das gesamte interessierende Materialspektrum repräsentierten. Im Labor wurden die experimentellen Voraussetzungen geschaffen, um Winterisierungen und Fraktionstrennungen reproduzierbar durchführen zu können und um Ausgangsesteröle wie auch Folgefraktionen analytisch und fettchemisch durch die Bestimmung der Parameter Fettsäuremuster, Jodzahl, Säurezahl, Oxidationsstabilität, Peroxidzahl sowie Elementgehalte charakterisieren zu können. So konnte die Anreicherung der gesättigten Fettsäureester und die daraus folgenden Änderungen der o.g. Parameter verfolgt werden.

Bei dreistufigen Winterisierungsexperimenten mit TFME und AFME unter Luft konnten im ersten Schritt die von Falk [2004] erhaltenen Ergebnisse reproduzierbar nachvollzogen werden. Die gesättigten FSME wurden beispielsweise beim TFME von 49% auf 59% angereichert, während die Oxidationsstabilität um 43% abfiel. Im Unterschied zu Falks Ergebnissen wurden allerdings bereits bei diesen Experimenten hohe Trennleistungen nach dem ersten Kristallisationsschritt erreicht, die in den Folgeschritten nur noch geringfügig gesteigert werden konnten. Im Interesse einer effektiven Durchführung der Untersuchungen wurde nachfolgend auf die dritte fraktionierte Kristallisation verzichtet. Bei RME, mit einem Anteil ungesättigter FSME von über 90%, entstanden in dieser Versuchsserie während des Ausfrierens sehr feine Kristalle, die nur mit gekühlter Fritte (-14 °C) abfiltriert werden konnten.

Im nächsten Schritt wurden Winterisierungsversuche einschließlich Filtration unter Sauerstoffausschluss (Inertgas Stickstoff) durchgeführt. Allerdings konnten keine Vorteile gegenüber der Kristallisation unter Luft hinsichtlich Trennleistung und Produktschonung festgestellt werden. Dieser Ansatz wurde daher nicht weiterverfolgt. Eine deutliche Verbesserung der Trennleistung erbrachte das Waschen der durch Filtration abgetrennten Stearinphase mit Methanol und damit das Entfernen von Oleineinschlüssen im Filterkuchen. So konnten nach einmaliger Winterisierung Stearinphasen mit einem Anteil von bis zu 85% gesättigter FSME gewonnen werden. Die eingangs geringen Oxidationsstabilitäten blieben dabei jedoch konstant bzw. nahmen moderat zu (max. +32%). Die Winterisierung im Labormaßstab wurde für die vorliegenden TFME und AFME damit als optimiert angesehen.

In den Winterisierungsexperimenten unter Luft bzw. Stickstoff wurden keine stofflichen Hinweise auf oxidative Veränderungen der FSME gefunden. Beispielsweise wurden die Gehalte an freien Fettsäuren durch die Trennungsgänge nicht messbar beeinflusst. Elementanalytische Untersuchungen der Ausgangsester erbrachten keine Hinweise auf das Vorhandensein potentieller Redoxkatalysatoren. Experimente zur Neigung der hier untersuchten FSME, Luftsauerstoff zu binden (T: 20 °C bzw. 40 °C) zeigten, dass deutliche Anzeichen für oxidative Schädigungen nach 18 Tagen erst bei 40 °C messbar waren. Sowohl diese Temperatur als auch insbesondere diese Zeitdauer sind bei Winterisierungsverfahren nicht relevant. In weiteren Experimenten wurden synthetische Luft bzw. Stickstoff durch temperiertes Esteröl (20 °C bzw. 110°C, 5 h) und anschließend durch Adsorptionsmittel hindurchgeleitet, um flüchtige Oxidations-/Zersetzungsprodukte zu erfassen. Besonders eindeutig wurde für die Testsubstanz Ölsäuremethylester (Ölsäure: C18:1) gezeigt, dass auch hier bei 20 °C noch keine Effekte zu beobachten waren. Antioxidantien tragen sehr wahrscheinlich zu dem Effekt der nachteiligen Veränderung von Oxidationsstabilitäten durch fraktionierende Kristallisation der FSME bei, indem sie sich, wie durch Dotierexperimente gezeigt wurde, in Oleinphasen an- und in Stearinphasen abreichern.

Aus den Ergebnissen der hier beschriebenen Laborexperimente mit den definierten TFME, AFME und RME lassen sich folgende Feststellungen ableiten: Unter den Bedingungen der Winterisierung (Temperatur, Zeitdauer, Luftkontakt) erwiesen sich die FSME als reaktionsträge. Oxidative Schädigungen und andere chemische Veränderungen der Ester konnten erst bei irrelevant hohen Temperaturen und Zeitdauern festgestellt werden. Die Prozessdurchführung unter Schutzgas ist nicht erforderlich. Ein drastisches Absinken der Oxidationsstabilität der Stearinfraktion kann durch die Winterisierung in einem Schritt vermieden werden. Das Waschen des Filterrückstands mit Methanol erhöht die Trennleistung deutlich und fügt sich vorteilhaft in einen kombinierten technischen Prozess aus FSME-Produktion, ebenfalls mit Methanol (!) und anschließender fraktionierter Kristallisation ein. Veränderungen der Oxidationsstabilitäten könnten durch in den FSME vorhandene antioxidativ wirkende Substanzen hervorgerufen werden, die sich, bedingt durch ihre Molekülstrukturen, in flüssigen Oleinphasen anreichern und in kristallinen Stearinphasen abreichern. Diese Effekte sollten durch Nachadditivierung, z.B. mit BHT, ausgeglichen werden.

Perspektivisch wäre es wünschenswert, weitere Versuche durchzuführen, und zwar

- vielstufige Winterisierungsexperimente unter verschiedenen Bedingungen (z.B. Luft/Schutzgas),
- Experimente zum Sauerstoffbindungsvermögen der FSME bei anderen Temperaturen und Zeitdauern und

- Zersetzungsexperimente unter Gaseinleitung und Adsorption flüchtiger Verbindungen bei anderen Temperaturen, um präziser einschätzen zu können, bei welchen Parametern, insbesondere Temperaturen und Zeiten, mit welchen Schädigungsgraden der Ester zu rechnen ist. Dies könnte in der Praxis dazu beitragen, eine gezielte und angemessene Additivierung der Produkte vornehmen zu können. Außerdem sollten Vorhandensein, Konzentrationen und Eigenschaften natürlicher Antioxidantien bei der Produktion von Fraktionierung von Fettsäureestern näher untersucht werden.

Ergebnisse dieser Arbeit werden zunächst in Form eines Posters mit dem Titel *Deterioration of Fatty Acid Methyl esters from Waste Fats during Separation by Fractional Crystallisation*

während der 1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry, Dresden, 10 – 15 September 2006, präsentiert werden.

Eine Publikation in einer internationalen Fachzeitschrift ist im Anschluss geplant.

Eine kommerzielle Nutzung der Untersuchungsergebnisse zunächst durch den Projektpartner Firma RMEnergy Umweltverfahrenstechnik GmbH ist je nach Marktentwicklung denkbar (s. Abschnitt 4.8).

6. Literatur

Bahadir M., Bock R., Dettmer T., Falk O., Hesselbach J., Jopke P., Matthies B., Meyer-Pittroff R., Schmidt-Nädler C., Wichmann H. (2004): Chemisch-analytische Charakterisierung technischen tierischen Fettes aus einer Tierkörperbeseitigungsanstalt; UWSF - Z Umweltchem Ökotox 16, 19-28.

Belitz H.-D., Grosch W. (1985): Handbuch der Lebensmittelchemie; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo; 2. Auflage.

Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz, Messung von Gefahrstoffen, Loseblattsammlung, Erich Schmidt Verlag; BGIA-Arbeitsmappe, 34.Lfg IV/05, Ketone 7708, S.1-8.

Bockisch, M. (1993): Nahrungsfette und Öle. In: Handbuch für Lebensmitteltechnologie; Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.

Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.: Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen; C-V 2 (81): Bestimmung der Säurezahl.

Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.: Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen; C-V 11a (53): Bestimmung der Jodzahl nach Hanus.

Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.: Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen; C-VI 6a (98): Bestimmung der Peroxidzahl (Methode nach Wheeler).

DIN EN 14112: Fettsäure-Methylester, Bestimmung der Oxidationsstabilität; 2003.

DIN EN ISO 5508: Tierische und pflanzliche Fette und Öle; Gaschromatographische Untersuchung der Methylester von Fettsäuren; 1995.

Dittmar T.: Verbesserung der Oxidationsstabilität von Fettsäuremethylester mit Antioxidantien – Grenzen des Rancimat-Tests; Chemie – Ingenieur – Technik: Verfahrenstechnik, technische Chemie, Apparatewesen, Biotechnologie; Weinheim: Wiley-Verlag, ISSN 0009-286X; Bd. 76 (2004), S. 1167-1169.

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, Tagungsbericht, ISBN: 3-931850-91-9.

Dittmar T., Ondruschka B., Haupt J., Lauterbach M.: Ermittlung des Einflusses von Fettrohstoff und Prozesstechnologie auf die Oxidationsstabilität von Fettsäuremethylestern; Chemie – Ingenieur – Technik: Bd. 76 (2004), S. 1170-1179.

Dunn R.O., Shockley M.W., Bagby M.O. (1996): Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters, The Journal of the American Oil Chemists Society 73, 1719-1728.

Falk O. (2004): Entwicklung von oxidationsstabilen Schmierstoff-Grundölen auf Basis von Monoalkylestern aus Altspeise- und Tierfetten; Dissertation, TU München.

Falk O., Wichmann H., Jopke P., Schmidt-Nädler C., Matthies B., Bahadir M., Meyer-Pittroff R. (2004): Verbleib von Spurenschadstoffen bei der Methylesterherstellung aus Altspeisefett im Technikumsmaßstab; UWSF – Z Umweltchem Ökotox 16, 255-261.

Gonzalez Gomez M.E., Howard-Hildige R., Leahy J.J., Rice B. (2001): Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties; Fuel 81, 33-39.

Gunstone F.D., Harwood J.L., Padley F.B.: The Lipid Handbook, Chapman & Hall, London 1995, ISBN: 0-412-43320-6.

Käb H.: Marktanalyse: Industrielle Einsatzmöglichkeiten von High Oleic Pflanzenölen. In: Gülzower Fachgespräche, Band 19, Gülzow (2001).

Lander V., Boos H. (1994): Bestimmung von Vitamin A und E in kosmetischen Mitteln; SÖFW-Journal 120, 44-49.

Lee I., Johnson A., Hammond E.G. (1996): Reducing the Crystallization Temperature of Biodiesel by Winterizing Methyl Soyate; The Journal of the American Oil Chemists Society 73, 631-636.

Mittelbach M., Gangl S. (2001): Long Storage Stability of Biodiesel made from Rapeseed and Used Frying Oil; JAOCS 78, 573-577.

Schmitz R. P. H., Eisenträger A., Lindvogt T., Möller M., Dott W. (1998): Gebrauchsbedingte Beeinträchtigung der Umweltverträglichkeit von Schmierfluiden auf der Basis synthetischer Ester; Tribologie + Schmierungstechnik 45, 10-13.

7. Anhang

Tab. A1: Fettsäuremuster der Ausgangsprodukte (frisch geliefert)

Ester	Kette	[%] TFME ohne BHT Ausgang	[%] TFME mit BHT Ausgang	[%] AFME Ausgang	[%] RME Ausgang
Laurinsäure-ME	12:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5,3	< 0,5
Myristinsäure-ME	14:0	4,4	2,1	1,0	< 0,5
Palmitinsäure-ME	16:0	34,1	29,6	25,5	5,4
Margarinsäure-ME	17:0	< 0,5	0,6	< 0,5	< 0,5
Stearinsäure-ME	18:0	19,3	16,7	7,7	1,8
Arachinsäure-ME	20:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	22:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME		57,8	49,0	34,5	7,2
Palmitoleinsäure-ME	16:1	2,6	3,1	< 0,5	< 0,5
Ölsäure-ME	18:1	35,5	37,0	46,3	63,1
Linolsäure-ME	18:2	4,1	9,6	17,2	18,6
Linolensäure-ME	18:3	< 0,5	1,3	2,0	11,1
Arachidonsäure-ME	20:4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME		42,2	51,0	65,5	92,8
Gesamt FSME		100	100	100	100

Tab. A2: Fettsäuremuster der Ausgangsprodukte (nach 6 Monaten (Spalte 3) bzw. 10 Monaten (Spalten 4-6))

Ester	Kette	[%] TFME ohne BHT Ausgang	[%] TFME mit BHT Ausgang	[%] AFME Ausgang	[%] RME Ausgang
Laurinsäure-ME	12:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	14:0	5,7	2,2	1,0	< 0,5
Palmitinsäure-ME	16:0	33,3	30,3	27,7	7,5
Margarinsäure-ME	17:0	0,9	0,8	< 0,5	< 0,5
Stearinsäure-ME	18:0	20,7	16,5	7,5	< 0,5
Arachinsäure-ME	20:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	22:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME		60,6	49,8	36,2	7,5
Palmitoleinsäure-ME	16:1	4,1	2,9	1,0	< 0,5
Ölsäure-ME	18:1	30,2	38,0	45,0	60,4
Linolsäure-ME	18:2	5,1	8,1	16,4	21,3
Linolensäure-ME	18:3	< 0,5	1,2	1,7	10,8
Arachidonsäure-ME	20:4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME		39,4	50,2	63,8	92,5
Gesamt FSME		100	100	100	100

Tab. A3: Parameter zur Bestimmung der Sauerstoffbindung mit dem Oxitop-Messsystem

Probenvolumen (mL)	Messbereich (mg/L)	Umrechnungsfaktor
432	0 - 40	1
365	0 - 80	2
250	0 - 200	5
164	0 - 400	10
97	0 - 800	20
43,5	0 - 2000	50
22,7	0 - 4000	100

Tab. A4: TFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung

Ester	Kette	[%] TFME Ausgang	[%] Stearinphase Winter 1	[%] Stearinphase Winter 2	[%] Stearinphase Winter 3
Laurinsäure-ME	12:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	14:0	2,1	1,8	1,7	1,7
Palmitinsäure-ME	16:0	29,6	31,4	32,7	30,6
Margarinsäure-ME	17:0	0,6	0,9	0,6	0,7
Stearinsäure-ME	18:0	16,7	24,5	23,0	24,9
Arachinsäure-ME	20:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	22:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME		49,0	58,6	58,1	57,9
Palmitoleinsäure-ME	16:1	3,1	2,3	2,3	2,5
Ölsäure-ME	18:1	37,0	31,6	31,7	31,4
Linolsäure-ME	18:2	9,6	6,7	6,9	7,2
Linolensäure-ME	18:3	1,3	0,8	1,0	1,0
Arachidonsäure-ME	20:4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME		51,0	41,4	41,9	42,1
Gesamt FSME		100	100	100	100

Tab. A5: TFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung

	Oxidationsstabilität [h]	Jodzahl
TFME Ausgang	5,7	61
Winter 1	7,0	61
Winter 2	4,0	49
Winter 3	5,7	49

Tab. A6: TFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung
(Wiederholungsexperiment)

Ester	Kette	[%] TFME Ausgang	[%] Stearinphase Winter 1
Laurinsäure-ME	12:0	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	14:0	2,1	1,6
Palmitinsäure-ME	16:0	29,6	32,5
Margarinsäure-ME	17:0	0,6	0,7
Stearinsäure-ME	18:0	16,7	29,5
Arachinsäure-ME	20:0	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	22:0	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME		49,0	64,3
Palmitoleinsäure-ME	16:1	< 0,5	2,0
Ölsäure-ME	18:1	37,0	28,1
Linolsäure-ME	18:2	9,6	5,6
Linolensäure-ME	18:3	1,3	< 0,5
Arachidonsäure-ME	20:4	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME		51,0	35,7
Gesamt FSME		100	100

Tab. A7: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung

Ester	Kette	[%] AFME Ausgang	[%] Stearinphase Winter 1	[%] Stearinphase Winter 2
Laurinsäure-ME	12:0	0,3	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	14:0	1,0	< 0,5	< 0,5
Palmitinsäure-ME	16:0	25,2	41,5	37,8
Margarinsäure-ME	17:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Stearinsäure-ME	18:0	7,7	14,2	12,3
Arachinsäure-ME	20:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	22:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME		34,5	55,7	50,1
Palmitoleinsäure-ME	16:1	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Ölsäure-ME	18:1	46,3	31,0	36,7
Linolsäure-ME	18:2	17,2	11,8	13,2
Linolensäure-ME	18:3	2,0	1,5	< 0,5
Arachidonsäure-ME	20:4	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME		65,5	44,3	49,9
Gesamt FSME		100	100	100

Tab. A8: AFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung

	Oxidations- stabilität [h]	Jodzahl
AFME Ausgang	7,4	78
Winter 1	9,7	53
Winter 2	7,2	63

Tab. A9: RME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung (dekantiert)

Ester	Kette	[%] RME Ausgang	[%] Stearinphase Winter 1	[%] Stearinphase Winter 2
Laurinsäure-ME	12:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	14:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Palmitinsäure-ME	16:0	5,4	7,4	15,4
Margarinsäure-ME	17:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Stearinsäure-ME	18:0	1,8	3,3	5,2
Arachinsäure-ME	20:0	< 0,5	< 0,5	1,6
Behensäure-ME	22:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME		7,2	10,7	22,2
Palmitoleinsäure-ME	16:1	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Ölsäure-ME	18:1	63,1	56,9	51,7
Linolsäure-ME	18:2	18,6	20,8	16,7
Linolensäure-ME	18:3	11,1	11,6	9,4
Arachidonsäure-ME	20:4	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME		92,8	89,3	77,8
Gesamt FSME		100	100	100

Tab. A10: RME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung (gekühlte Fritte)

Ester	Kette	[%] RME Ausgang	[%] Stearinphase Winter 1
Laurinsäure-ME	12:0	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	14:0	< 0,5	< 0,5
Palmitinsäure-ME	16:0	5,4	10,8
Margarinsäure-ME	17:0	< 0,5	< 0,5
Stearinsäure-ME	18:0	1,8	3,8
Arachinsäure-ME	20:0	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	22:0	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME		7,2	14,6
Palmitoleinsäure-ME	16:1	< 0,5	< 0,5
Ölsäure-ME	18:1	63,1	55,8
Linolsäure-ME	18:2	18,6	18,6
Linolensäure-ME	18:3	11,1	11,0
Arachidonsäure-ME	20:4	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME		92,8	85,4
Gesamt FSME		100	100

Tab. A11: RME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung

	Oxidations- stabilität [h]	Jodzahl
RME Ausgang	7,6	113
Winter 1	7,1	101

Tab. A12: TFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft bzw. N₂

Ester	Kette	[%] TFME Ausgang	[%] Winterisierung unter Luft		[%] Winterisierung unter N ₂	
			1.Stearinphase	2.Stearinphase	1.Stearinphase	2.Stearinphase
Laurinsäure-ME	12:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	14:0	3,6	3,8	4,0	4,5	4,4
Palmitinsäure-ME	16:0	31,2	30,1	29,6	31,0	33,3
Margarinsäure-ME	17:0	0,8	0,9	1	< 0,5	< 0,5
Stearinsäure-ME	18:0	19,6	26,6	26,3	29,6	19,6
Arachinsäure-ME	20:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	22:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME		55,2	61,4	60,9	65,1	57,3
Palmitoleinsäure-ME	16:1	1,7	2,0	1,8	2,6	2,6
Ölsäure-ME	18:1	39,0	32	33,6	26,8	35,4
Linolsäure-ME	18:2	4,0	4,6	3,7	5,5	4,7
Linolensäure-ME	18:3	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Arachidonsäure-ME	20:4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME		44,7	38,6	39,1	34,9	42,7
Gesamt FSME		100	100	100	100	100

Tab. A13: TFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff

	Oxidations- stabilität [h]	Jodzahl
TFME Ausgang (nach Lieferung)	2,9	46
TFME Ausgang (3 Monate Lagerung)	2,9	54
1. Stearinphase Winter unter Luft	3,0	44
2. Stearinphase Winter unter Luft	3,1	41
1. Stearinphase Winter unter N ₂	2,9	44
2. Stearinphase Winter unter N ₂	2,7	37

Tab. A14: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft bzw. N₂

Ester	Kette	[%]	[%]	[%]
		AFME Ausgang	Stearinphase Winter unter Luft	Stearinphase Winter unter Stickstoff
Laurinsäure-ME	12:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	14:0	1,0	< 0,5	1,0
Palmitinsäure-ME	16:0	27,8	41,5	31,7
Margarinsäure-ME	17:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Stearinsäure-ME	18:0	7,5	14,2	9,8
Arachinsäure-ME	20:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	22:0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME		36,3	55,7	42,5
Palmitoleinsäure-ME	16:1	0,7	< 0,5	< 0,5
Ölsäure-ME	18:1	45,0	31,0	41,1
Linolsäure-ME	18:2	16,4	11,8	14,6
Linolensäure-ME	18:3	1,7	1,5	1,8
Arachidonsäure-ME	20:4	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME		63,8	44,3	57,5
Gesamt FSME		100	100	100

Tab. A15: AFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff

	Winterisierung unter Luft		Winterisierung unter Stickstoff	
	Oxidations- stabilität [h]	Jodzahl	Oxidations- stabilität [h]	Jodzahl
AFME Ausgang	7,4	78	2,8	75
Stearinphase nach Winteri- sierung	9,7	53	2,9	65

Tab. A16: Fettsäurespektren des winterisierten TFME mit BHT vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol

Ester	[%] TFME mit BHT	[%] Stearinphase Winterisierung	[%] Stearinphase Methanol
Laurinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	2,1	2,2	< 0,5
Palmitinsäure-ME	29,6	28,9	50,6
Margarinsäure-ME	0,5	< 0,5	< 0,5
Stearinsäure-ME	15,0	29,6	34,6
Arachinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME	47,2	60,7	85,2
Palmitoleinsäure-ME	2,9	2,0	< 0,5
Ölsäure-ME	40,0	28,4	14,7
Linolsäure-ME	8,8	8,9	< 0,5
Linolensäure-ME	1,1	< 0,5	< 0,5
Arachidonsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME	52,8	39,3	14,7
Gesamt FSME	100	100	100

Tab. A17: Fettsäurespektren des winterisierten TFME ohne BHT vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol (Dez. 2005)

Ester	[%] TFME ohne BHT	[%] Stearinphase Winterisierung	[%] Stearinphase Methanol
Laurinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	4,4	3,7	2,0
Palmitinsäure-ME	34,1	34,0	35,6
Margarinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Stearinsäure-ME	19,3	28,3	45,8
Arachinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME	57,8	66,0	83,4
Palmitoleinsäure-ME	2,6	1,8	< 0,5
Ölsäure-ME	35,6	28,3	16,7
Linolsäure-ME	4,1	3,9	< 0,5
Linolensäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Arachidonsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME	42,3	34,0	16,7
Gesamt FSME	100	100	100

Tab. A18: Fettsäurespektren des winterisierten TFME ohne BHT vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol (März 2006)

Ester	[%] TFME ohne BHT	[%] Stearinphase Winterisierung	[%] Stearinphase Methanol
Laurinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	3,6	4,3	3,7
Palmitinsäure-ME	31,2	29,1	32,6
Margarinsäure-ME	0,8	1,2	1,3
Stearinsäure-ME	19,6	27,0	34,9
Arachinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME	55,2	61,6	72,5
Palmitoleinsäure-ME	1,7	2,1	1,8
Ölsäure-ME	39,1	30,8	21,7
Linolsäure-ME	4,0	5,5	4,0
Linolensäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Arachidonsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME	44,8	38,4	27,5
Gesamt FSME	100	100	100

Tab. A19: Fettsäurespektren des winterisierten AFME vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol

Ester	[%] AFME	[%] Stearinphase Winterisierung	[%] Stearinphase Methanol
Laurinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	1,0	< 0,5	< 0,5
Palmitinsäure-ME	27,7	34,9	44,4
Margarinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Stearinsäure-ME	7,5	12,6	16,5
Arachinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME	36,2	47,5	60,9
Palmitoleinsäure-ME	0,7	< 0,5	< 0,5
Ölsäure-ME	45,0	38,6	29,4
Linolsäure-ME	16,4	13,9	9,7
Linolensäure-ME	1,7	< 0,5	< 0,5
Arachidonsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME	63,8	52,5	39,1
Gesamt FSME	100	100	100

Tab. A20: Fettsäurespektren der FSME nach SB-Bestimmung bei 20 °C und 40 °C

Ester	SB ₁₄ bei 20 °C Verteilung der FSME in [%]			SB ₁₈ bei 40 °C Verteilung der FSME in [%]		
	AFME	TFME	RME	AFME	TFME	RME
Laurinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Myristinsäure-ME	1,6	6,4	< 0,5	1,4	5,2	< 0,5
Palmitinsäure-ME	29,9	39,3	7,3	31,9	34,9	7,6
Margarinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Stearinsäure-ME	9,0	17,2	< 0,5	9,5	18,9	< 0,5
Arachinsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Behensäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ gesättigte FSME	40,6	62,8	7,3	42,8	59,0	7,6
Palmitoleinsäure-ME	< 0,5	2,7	< 0,5	< 0,5	2,6	< 0,5
Ölsäure-ME	39,2	29,0	59,6	39,2	33,5	63,9
Linolsäure-ME	18,5	5,4	21,2	16,4	4,9	18,8
Linolensäure-ME	1,7	< 0,5	11,9	1,6	< 0,5	9,7
Arachidonsäure-ME	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Σ ungesättigte FSME	59,4	37,2	92,7	57,2	41,0	92,4
Gesamt FSME	100	100	100	100	100	100

SB: Sauerstoffbindung, Index: Versuchsdauer [Tage]

Tab. A21: Sauerstoffverbrauch und analytische Parameter der FSME vor und nach dem SB-Versuch

	Ausgangsprodukte			nach SB bei 20 °C			nach SB bei 40 °C				
	Ox.st. [h]	JZ	POZ [mmol O ₂ /kg]	SB [mg/L]	Ox.st. [h]	JZ	POZ [mmol O ₂ /kg]	SB [mg/L]	Ox.st. [h]	JZ	POZ [mmol O ₂ /kg]
TFME	2,8	61	0,3	26	2,4	47	0,7	60	2,1	46	2,4
AFME	3,0	78	5,0	65	2,5	79	6,2	220	3,6	77	11,9
RME	7,3	112	4,2	52	6,3	110	4,3	440	2,9	107	35,4

Tab. A22: BHT-Verteilung in den verschiedenen Winterisierungsfractionen

	WA [g]	BHT [mg/g Ester]	BHT-Konz. [%]	WA [g]	BHT [mg/g Ester]	BHT-Konz. [%]
Stearinphase 1	12	0,053	43	50	0,097	41
Oleinphase 1	395	0,070	57	564	0,141	59

WA: Winterisierungsausbeute

Tab. A23: Verteilung der dotierten Antioxidantien in den verschiedenen Winterisierungsfractionen

	Ausbeute [g]	BHT [mg/g Ester]	BHT-Konz. [%]	Ausbeute [g]	Tocopherol [mg/g Ester]	Tocopherol-Konz. [%]
Stearinphase 1	116	0,215	48	120	1,16	46
Oleinphase 1	531	0,237	52	327	1,35	54
Stearinphase 2	38	0,159	41	30	0,93	45
Oleinphase 2	43	0,226	59	50	1,14	55

Tab. A24: Elementgehalte in Fettsäuremethylestern

Element	TFME ohne BHT [mg/kg]	TFME mit BHT [mg/kg]	AFME [mg/kg]	RME [mg/kg]
Al	< 10	< 10	< 10	< 10
B	< 12,5	13,2	18,6	< 12,5
Ca	< 40	< 40	< 40	< 40
Cd	< 5	< 5	< 5	< 5
Cr	< 5	< 5	< 5	< 5
Cu	< 5	< 5	< 5	< 5
Fe	< 5	< 5	< 5	< 5
K	< 10	< 10	< 10	< 10
Mn	< 5	< 5	< 5	< 5
Mo	< 10	< 10	< 10	< 10
Na	< 60	< 60	< 60	< 60
Ni	< 10	< 10	< 10	< 10
P	< 20	< 20	< 20	< 20
Pb	< 10	< 10	< 10	< 10
S	< 12,5	< 12,5	< 12,5	< 12,5
Sn	< 12,5	< 12,5	< 12,5	< 12,5
V	< 10	< 10	< 10	< 10
Zn	< 5	< 5	< 5	< 5

Tab. A25: Flüchtige Verbindungen nach Erhitzen von Ölsäuremethylester

- A** 5 h, 110 °C, synthetische Luft,
Adsorption auf Kieselgel,
Headspace GC/MS,
Detektion im Scan Modus und unter Verwendung der geräteinternen Bibliotheken NIST 98 und NBS

RT [min]	Bibliotheksvorschlag	Qualität der Übereinstimmung [%]
7.90	1-Hexen-3,5-dimethyl	79
9.12	Hexanal	79
10.78	2-Hexenal	82
11.43	2-Heptanon	77
11.61	Heptanal	86
11.81	Hexansäuremethylester	82
13.06	2-Heptenal	84
13.81	Heptansäuremethylester	79

Tab. A26: Flüchtige Verbindungen nach Erhitzen von Ölsäuremethylester

- B** 5 h, 110 °C, synthetische Luft,
Absorption in Wasser,
Headspace GC/MS,
Detektion im Scan Modus und unter Verwendung der geräteinternen Bibliotheken NIST 98 und NBS

RT [min]	Bibliotheksvorschlag	Qualität der Übereinstimmung [%]
9.61	2-Hexanon	75
11.40	2-Hexenal	85
12.38	Hexansäuremethylester	77
13.63	2-Heptenal	84
14.07	2-Octanon	72
14.27	Octanal	81
15.94	2-Nonanon	81
16.09	3-Octensäuremethylester	78
17.65	2-Decanon	84
17.76	8-Nonensäuremethylester	84
18.99	2-Decenal	89
19.33	4-Decensäuremethylester	81