

**Trumpler GmbH & Co. KG**  
**Chemische Fabrik**  
Hafenstraße 10  
67547 Worms



Vorhaben:  
**„Verkürzung von Reaktionszyklen  
bei der Sulfitierung von natürlichen Ölen“  
- VeRa -“**

**Abschlussbericht über ein FuE-Projekt,  
gefördert unter dem Aktenzeichen AZ 30507 - 21/2 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)**

von

**Herrn Peter Gander**  
**Tel.: 06241/406-127**  
**Fax: 06241/406-111**  
**E-Mail: [gander.peter@trumpler.de](mailto:gander.peter@trumpler.de)**

**August 2015**

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

Az	<b>30507</b>	Referat	<b>21/2</b>	Fördersumme	<b>78.966,00 Euro</b>
<b>Antragstitel</b>	„Verkürzung von Reaktionszyklen bei der Sulfittierung von natürlichen Ölen“				
<b>Stichworte</b>	Verfahren, Energie, Reaktion, Chemie, Lederindustrie, Sulfittierung, Additive				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>22 Monate</b>	<b>24.09.2013</b>	<b>31.05.2015</b>	<b>1</b>		
Zwischenbericht	<b>31.12.2013</b>	<b>30.06.2014</b>			
	<b>31.12.2014</b>				
<b>Bewilligungsempfänger</b>	<b>Trumpler GmbH &amp; Co. KG</b>			Tel:	06241/406-127
	Chemische Fabrik			Fax:	06241/406-111
	Herr Peter Gander			<b>Projektleitung</b>	
	Hafenstraße 10			Herr Peter Gander	
	67547 Worms			<b>Bearbeiter</b>	
				Herr Peter Gander	

### ***Zielsetzung und Anlass des Vorhabens***

Ziel des geplanten Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines umweltschonenden Sulfittierungsprozesses durch Verkürzung von Reaktionszyklen bei der Sulfittierung von natürlichen Ölen durch Substitution spezifischer Reaktanten mittels Ersatzstoffen (u.a. Ölsäure) eine signifikante Senkung des Energieverbrauches sowie Schonung natürlicher Ressourcen in der chemischen Industrie zu erreichen. Bei dieser Betrachtung stand die Lederindustrie im Mittelpunkt des Interesses. Ziel war es, durch Verkürzung der Reaktionszyklen bei der Sulfittierung von natürlichen Ölen pro Tag mind. eine Charge von Raps- und Fischöl im Unternehmen Trumpler GmbH & Co. KG produzieren zu können.

Die Hauptziele (quantitativ) waren:

Sulfittierungsprozess von Fischölen:

Senkung der Prozessdauer von 96 Stunden auf 4 Stunden. Dies entspricht einer Reduktion um 95%.

Sulfittierungsprozess von Rapsölen:

Senkung der Prozessdauer von 8 Stunden auf 2 Stunden. Dies entspricht einer Reduktion um 75%.

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Die Arbeiten wurden in nachfolgende Phasen sowie Arbeitspakete unterteilt:

#### Phase I: Laborarbeiten

AP 1: Recherche

AP 2: Durchführung von Laborarbeiten zur Grobkonzeption der neuen Rezeptur für Fisch- und Rapsöle

AP 3: Durchführung anwendungstechnischer Versuche

AP 4: Chemisch/physikalische Produktuntersuchungen

#### Phase II: Arbeiten im Technikumsmaßstab (200 kg – 2.000 kg) / Scale Up

AP 5: Entwicklung der Rezeptur für den Technikumsmaßstab

AP 6: Durchführung anwendungstechnische Versuche

AP 7: Chemisch/physikalische Produktuntersuchungen

### Phase III Arbeiten im Produktionsmaßstab (20.000 kg – 30.000 kg)

AP 8: Entwicklung der Rezeptur für den Produktionsmaßstab

AP 9: Durchführung anwendungstechnische Versuche

AP 10: Chemisch/physikalische Produktuntersuchungen (wurde nicht umgesetzt)

AP 11: Erstellung einer technischen Dokumentation

### **Ergebnisse und Diskussion**

Im Zuge der Umsetzung des Vorhabens hat sich leider herausgestellt, dass die Verwendung von Katalysator sich wirtschaftlich nicht eignet. Die Optimierung durch den Einsatz von Co-Emulgatoren war dagegen erfolgreich. Es konnte durch deren Anwendung eine Reduzierung der Herstellzeit der betrachteten Produkte sulfit. Rapsöl (BBIO), sulfit. Fischöl (TLOST) und sulfit. Öl – Mischung (TLF1 sulfit. Fischöl mit Lecithin) aus dem Hause Trumpler erreicht werden (siehe nachfolgende Tabelle).

	sulfit. Pflanzenöl	sulfit. tierisches Öl	sulfit. Öl – Mischung
Ergebnisse	Verkürzung der Herstellzeit von 25h auf 2h	Verkürzung der Herstellzeit von 90h auf 4h	Verkürzung der Herstellzeit von 90h auf 4h (Labor- und Technikumsmaßstab) / 22h (Produktionsmaßstab)

Zur Umsetzung der Co-Emulgator-Methode in den Produktionsmaßstab wäre jedoch eine wesentliche Vergrößerung der Kühlleistung der Produktionsanlage im Hause Trumpler erforderlich. Da dies hohe Investitionskosten erfordert, wurde im Hause Trumpler aus wirtschaftlichen Gründen entschieden, auf eine Umsetzung im Produktionsmaßstab zu verzichten.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Da eine Umsetzen der Co-Emulgator-Methode in den Produktionsmaßstab im Hause Trumpler wirtschaftlich nicht angewendet werden kann, erfolgte ein vorzeitiger Projektabbruch im Mai 2015. Derzeit ist daher keine Veröffentlichung bzw. Präsentation der Ergebnisse geplant.

### **Fazit**

Das Projekt konnte im Labor und im Technikumsmaßstab erfolgreich umgesetzt werden. Aufgrund der schwachen Kühlleistung der Produktionsanlage ist das Verfahren im Produktionsmaßstab im Hause Trumpler leider nicht anwendbar, da erhebliche Investitionen umgesetzt werden müssten, die eine wirtschaftliche Umsetzung des Vorhabens nicht ermöglichen. Das beantragte Projektziel zur Übertragung der Ergebnisse in den Produktionsmaßstab konnte dadurch nicht erreicht werden.

**Inhaltsverzeichnis:**

<b>Projektkennblatt .....</b>	<b>2</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>5</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>6</b>
<b>1. Zusammenfassung .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen mit Angabe des Ziels .....</b>	<b>7</b>
<b>1.2 Erzielte Ergebnisse .....</b>	<b>7</b>
<b>1.3 Empfehlungen für das weitere Vorgehen.....</b>	<b>7</b>
<b>2. Einleitung.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1 Ausgangssituation .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2 Zielsetzung.....</b>	<b>8</b>
<b>2.3 Inhaltliche Änderung / Laufzeitverlängerung .....</b>	<b>9</b>
<b>3. Hauptteil.....</b>	<b>11</b>
<b>3.1 Darstellung der Arbeitsschritte.....</b>	<b>11</b>
<b>3.2 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.1 AP 1 .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.2 AP 2 .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2.3 AP 3 .....</b>	<b>16</b>
<b>3.2.4 AP 4 .....</b>	<b>16</b>
<b>3.2.5 AP 5 .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.6 AP 6 .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.7 AP 7 .....</b>	<b>18</b>
<b>3.2.8 AP 8 .....</b>	<b>18</b>
<b>3.2.9 AP 9 .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2.10 AP 10 .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2.11 AP 11 .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung ....</b>	<b>26</b>
<b>3.4 Ausblick / Anschlussarbeiten .....</b>	<b>27</b>
<b>4. Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation .....</b>	<b>27</b>
<b>5. Fazit.....</b>	<b>27</b>
<b>Anlage .....</b>	<b>29</b>
<b>A Interne Projektbewertung durch den Bewilligungsempfänger... </b>	<b>29</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Reaktionsschema Sulfitierung natürlicher Öle .....	9
Abbildung 2: Fisch- und Rapsöl Original und Versuch (Vergleich) .....	21
Abbildung 3: Endprodukt Trupon OSL verschiedene Stadien.....	21
Abbildung 4: Base-Endprodukt FL1 .....	22
Abbildung 5: Endprodukt LAN verschiedene Stadien (1).....	22
Abbildung 6: Endprodukt LAN verschiedene Stadien (2).....	23
Abbildung 7: Endprodukt LAN verschiedene Stadien (3).....	23
Abbildung 8: Endprodukt LAN verschiedene Stadien (4).....	24
Abbildung 9: Endprodukt TTX verschiedene Stadien (1).....	24
Abbildung 10: Endprodukt TTX verschiedene Stadien (2).....	25
Abbildung 11: Endprodukt TTX verschiedene Stadien (3).....	25

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnis sulfitiertes Rapsöl BBIO .....	19
Tabelle 2: Ergebnis sulfitiertes Fischöl TLOST .....	20
Tabelle 3: Ergebnis sulfitiertes Fischöl / Lecithin (TLFL 1) .....	20

## 1. Zusammenfassung

### 1.1 Durchgeführte Untersuchungen, Entwicklungen, Modellanwendungen mit Angabe des Ziels

Das Projekt wurde für 3 Basisprodukte angewendet:  
sulfit. Pflanzenöl, sulfit. tierisches Öl und sulfit. Öl – Mischung.

	sulfit. Pflanzenöl	sulfit. tierisches Öl	sulfit. Öl – Mischung
<b>Untersuchungen</b>	Für alle drei Basisprodukte wurden nachfolgende Untersuchungen durchgeführt: -pH-Wert -Wassergehalt -freies SO <sub>2</sub> -Sulfitierungsgrad (Epton) -Emulsionstests -Beurteilung des Lagerverhaltens der Basisprodukte -Abmischungen von Präparaten -Qualitätskontrollen aus den Präparaten -Beurteilung des Lagerverhaltens der Präparate -Applizieren auf verschiedene Ledertypen Beurteilung des Leders Lederuntersuchungen		
<b>Entwicklungen</b>	-Auswählen des Katalysators -Entwicklung der Basisrezeptur bzgl. des ausgewählten Katalysators -Verfahrensoptimierung mit vorhandenem Equipment -Auswählen der Co-Emulgatoren -Entwicklung/Optimierung der Basisrezepturen bzgl. Co-Emulgator		
<b>Modellanwendungen</b>	Applizieren der erfolgreichen Versuche im Labormaßstab (2kg) in den Produktionsmaßstab (10 to) sowohl für Basisprodukte als auch die Präparate betreffend		
<b>Ziel</b>	Reduzieren der Herstell-(Reaktions-)zeit zur Energieeinsparung ohne Veränderung des hohen Qualitätsstandards der Präparate / Ledereigenschaften		

Das Vorhaben wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen AZ 30507 - 21/2 gefördert.

### 1.2 Erzielte Ergebnisse

	sulfit. Pflanzenöl	sulfit. tierisches Öl	sulfit. Öl – Mischung
Ergebnisse	Verkürzung der Herstellzeit von 25h auf 2h	Verkürzung der Herstellzeit von 90h auf 4h	Verkürzung der Herstellzeit von 90h auf 4h (Labor- und Technikumsmaßstab) / 22h (Produktionsmaßstab)

### 1.3 Empfehlungen für das weitere Vorgehen

Bei Modifikation der Produktionsanlagen sind hohe Investitionskosten erforderlich, die sicherlich zu einer Verkürzungen der Herstell-(Reaktions-)zeiten führen. Derzeit wird jedoch aus wirtschaftlichen Gründen im Hause Trumpler eine Übertragung der Ergebnisse auf die Produktion nicht durchgeführt.

## 2. Einleitung

### 2.1 Ausgangssituation

Nach wie vor nimmt Deutschland im internationalen Vergleich die Spitzenposition in der Erzeugung hochwertigster Leder und der dafür erforderlichen chemischer Lederhilfsmittel ein. Dabei setzt Deutschland im internationalen Vergleich Maßstäbe bezüglich Qualitäts- und Umweltstandards.

Das beantragte Vorhaben beschäftigte sich schwerpunktmäßig mit der Energieersparnis im Kontext der Sulfitierung von natürlichen Ölen für die Lederindustrie.

Bislang wurden im Hause Trumpler aus zwei verschiedenen natürlichen Ölen durch Sulfitierungsreaktionen wasseremulgierbare Fettungsmittel für die Lederindustrie hergestellt. TRUPONOL OST und FL1 zählen zur Produktgruppe der anionischen Fettungsmitteln auf Basis sulfitierter Fischöle, während BASE BIO (Rapsöl) zur Produktgruppe der sulfitierten Pflanzenöle zählt. Im Jahr 2012 wurden ca. 1.560 Tonnen Rapsöl (BASE BIO) produziert. Vom Fischöl TRUPONOL OST wurden im Jahr 2012 rund 673 Tonnen und vom Fischöl FL1 wurden im Hause Trumpler rund 230 Tonnen produziert. Dadurch besteht nach wie vor für die Firma Trumpler ein hohes Potenzial durch Verbesserungen am Sulfitierungsprozess Energie einzusparen.

Die Sulfitierung von natürlichen Ölen wie Fisch- oder Rapsöl nimmt einen bestimmten Zeitraum in Anspruch und erfordert dementsprechend einen unterschiedlichen Einsatz von Energie für diesen Vorgang. Insbesondere durch die hohe Anzahl an Doppelbindungen bei z.B. Fischölen erfordert die Sulfitierung eine lange Reaktionszeit und damit einen intensiven Energieverbrauch. Mit der Durchführung des DBU-Vorhabens sollte die Prozesszeit bei der Herstellung der beiden Fischöle (FL1 und OST) um ca. 92 Std. (+/- 2 Std.) und beim Rapsöl um ca. 6 Std. (+/- 1 Std.) reduziert werden. Mit der Senkung der Reaktionszeit ist sowohl eine Zeitersparnis als auch eine enorme Einsparung von Energie für den Sulfitierungsprozess verbunden. Eine CO<sub>2</sub>-Einsparung findet mit den genannten Einsparpotenzialen ebenfalls statt. Die geplante Reduzierung der Prozessdauer bei Raps- und Fischölen sollte durch den erstmaligen Einsatz von Additiven erreicht werden. Mögliche Kandidaten stellten zu Beginn des Vorhabens u.a. Ölsäure oder Alkansulfonate dar.

### 2.2 Zielsetzung

Im Rahmen des DBU-Vorhabens sollte ein umweltschonender Sulfitierungsprozess durch Verkürzung von Reaktionszyklen bei der Sulfitierung von natürlichen Ölen durch die Substitution spezifischer Reaktanten mittels Ersatzstoffen (u.a. Ölsäure) zur signifikanten Senkung des Energieverbrauches sowie Schonung natürlicher Ressourcen in der chemischen Industrie umgesetzt werden. Bei dieser Betrachtung stand die Lederindustrie im Mittelpunkt des Interesses. Ziel sollte es später sein, durch Verkürzung der Reaktionszyklen bei der Sulfitierung von natürlichen Ölen pro

Tag mind. eine Charge von Raps- und Fischöl im Unternehmen Trumpler GmbH & Co. KG produzieren zu können.

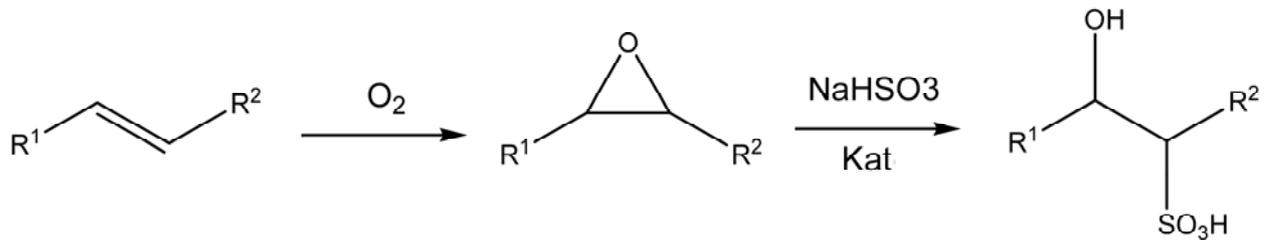


Abbildung 1: Reaktionsschema Sulfittierung natürlicher Öle

Die Hauptziele (**quantitativ**) waren:

#### **Sulfittierungsprozess von Fischölen:**

- Senkung der Prozessdauer von 96 Stunden auf 4 Stunden (entspricht einer Reduktion um 95%)

#### **Sulfittierungsprozess Rapsöle:**

- Senkung der Prozessdauer von 8 Stunden auf 2 Stunden (entspricht einer Reduktion um 75%)

### **2.3 Inhaltliche Änderung / Laufzeitverlängerung**

Zum 01.08.2014 wechselte die Projektleitung zu Herrn Peter Gander. Hr. Dr. Mejias ist aus dem Unternehmen Trumpler zum 01.08.2014 ausgeschieden, dadurch gab es Verzögerungen im Projekt durch die erforderliche Einarbeitung.

Nach Auswertung der Lederergebnisse und nach ökologischer Betrachtung der Verfahrensweisen wurde die Verwendung der zuvor gewählten Katalysatoren verworfen.

Aufgrund der schwierigen Beschaffungssituation und des hohen Preises des Katalysators mussten weitere Verfahren entwickelt werden, um das Projektziel mit der optimalen wirtschaftlichen und ökologischen Lösung zu erreichen. Dies nahm deutlich mehr Zeit in Anspruch als ursprünglich geplant. Daher wurde am 22.10.2014 eine 6-monatige Projektverlängerung (bis 31.05.2015) beantragt, die am 05.11.2014 bewilligt wurde.

Bei den Rapsölen ist das Erreichen einer Prozessdauer von 2 Stunden +/- 1 Stunde technisch sehr aufwendig und deshalb wirtschaftlich nicht vertretbar. Das gleiche gilt für die Fischöle. Auch hier müsste ein großer technischer Aufwand getrieben werden um eine Prozessdauer von 4 Stunden zu erreichen.

Die Umsetzung gestaltete sich daher schwierig. Dies hat dazu geführt, das DBU-Vorhaben vorzeitig im Mai 2015 abubrechen, da sich herausstellte, dass zusätzliche Investitionskosten, welche benötigt werden, um das Projektziel vollends zu erreichen, erforderlich werden. Ein Teilerfolg im Produktionsmaßstab wird zum jetzigen Zeitpunkt als nicht erstrebenswert im Hause Trumpler erachtet.

Die zusätzlichen Kosten für den Umbau der Produktionsanlage und Installation von größerer Kühlleistung werden dennoch ermittelt, um bei Bedarf das neue Produktionsverfahren eventuell anwenden zu können. Ebenso wird ein Vergleich zwischen dem Energiebedarf für die neue Kühlleistung und der Energieeinsparung über die Prozesszeitverkürzung aufgestellt.

### 3. Hauptteil

#### 3.1 Darstellung der Arbeitsschritte

Die Arbeiten der Projektphasen wurden in nachfolgend beschriebene Arbeitspakete unterteilt. Konkret wurden entlang der beantragten Arbeitspakete folgende Arbeiten durchgeführt:

##### **Phase 1: Laborarbeiten**

In der ersten Phase ging es vor allem um die Erarbeitung einer neuen Rezeptur durch den Einsatz eines Additivs (z.B. Ölsäure) im Sulfitierungsprozess. Hierbei erfolgt auch die Betrachtung einzelner Umstellungen im Bereich der Verfahrensschritte, insbesondere im Labormaßstab.

##### **1. Arbeitspaket: Recherche**

- Recherche zum Stand der Technik
- Literaturrecherche
- Patentrecherche
- Recherche zu möglichen Additiven
- Recherche der Prozessparameter (Temperatur, Geschwindigkeit etc.)
- Auswertung der Recherche

##### **2. Arbeitspaket: Durchführung von Laborarbeiten zur Grobkonzeption der neuen Rezeptur für Fisch- und Rapsöle**

- Durchführung vorbereitende bzw. präparative Arbeiten im Labor
- Nachverfahren des Verfahrens im Labormaßstab
- Veränderung der Rezeptur
- Überprüfung des Prozesses
- Anpassung des Herstellungsverfahrens
- Variation der Prozessparameter (z.B. Temperatur, Reifenfolge etc.)
- Zugabe von spezifischen Additiven / Katalysatoren um Einfluss auf Reaktionszeiten zu überprüfen
- Screening der Additive
- Überprüfung / Tests der Wirksamkeit der Additive
- Überprüfung der Wirksamkeit verschiedener Chemikalien (z.B. Katalysatoren, Tenside, organ. / anorganische Verbindungen)
- Prozessparameter auf deren Wirksamkeit überprüfen (wie z.B. Prozesstemperatur etc.)

### **3. Arbeitspaket: Durchführung anwendungstechnischer Versuche**

- Durchführung von intensiven anwendungstechnischen Tests auf Leder / Verkaufsprodukten
- Test der Rezeptur auf Leder / Verkaufsprodukten (z.B. Schuhoberbekleidung (härterer Ledertypen) und Möbelleder (weichere Ledertypen))

### **4. Arbeitspaket: chemisch/physikalische Produktuntersuchungen**

- Untersuchungen produkttypischer Parameter
  - pH-Wert
  - Konsistenz
  - Viskosität
  - Wassergehalt
  - Aussehen
  - Etc.

Ziel: Ermittlung des gewünschten / vorgegebenen Sulfitierungsgrades im Labormaßstab.

**Meilenstein 1 wurde erreicht: Grobkonzept für die neue Rezeptur für Fisch- und Rapsöle wurde im Labormaßstab definiert.**

### **Phase 2: Arbeiten im Technikumsmaßstab (200 kg – 2.000 kg) / Scale Up**

In Phase 2 wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

### **5. Arbeitspaket: Entwicklung der Rezeptur für den Technikumsmaßstab**

- Erarbeitung eines gemeinsamen Versuchskonzeptes
- Definition der Anforderungen im Technikumsmaßstab
- Festlegung der Testkriterien
- Auswahl geeigneter Konzeptionen
- Durchführung umfangreicher Testreihen
- Test der im Labormaßstab erarbeiteten Rezeptur in größerem Maßstab realisierbar ist unter Betrachtung anderer physikalischer Gegebenheiten wie Kessel, Rührer, andere Geometrien als im Labor etc.
- Durchführung von Optimierungen
- Optimierung der Parameter (z.B. Temperatur 90°C → 200kg Reaktor Temperatur nur noch 87°C)
- Statistische Auswertungen

## **6. Arbeitspaket: Durchführung anwendungstechnische Versuche**

- Durchführung von intensiven anwendungstechnischen Tests auf Leder / Verkaufsprodukten
- Test der Rezeptur auf Leder / Verkaufsprodukten (z.B. Schuhoberbekleidung (härterer Ledertypen) und Möbelleder (weichere Ledertypen))

## **7. Arbeitspaket: Chemisch/physikalische Produktuntersuchungen**

- Untersuchungen produkttypischer Parameter
  - pH-Wert
  - Konsistenz
  - Viskosität
  - Wassergehalt
  - Aussehen
  - Etc.

Ziel: Ermittlung des gewünschten / vorgegebenen Sulfitierungsgrades bei Verarbeitungsmengen von bis zu 2 Tonnen an natürlichen Ölen.

**Meilenstein 2 wurde erreicht: Rezeptur für Fisch- und Rapsöl wurde vom Labormaßstab auf Technikumsmaßstab übertragen.**

### **Phase 3: Arbeiten im Produktionsmaßstab (20.000 kg – 30.000 kg)**

In Phase 3 wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

## **8. Arbeitspaket: Entwicklung der Rezeptur für den Produktionsmaßstab**

- Untersuchung der Wärmeübertragung auf die Heizung (produktionsnahe Umgebung)
- Untersuchung der unterschiedlichen Anforderung im Produktionsmaßstab
- Untersuchungen mit unterschiedlichen Kessel / Reaktionen
- Erarbeitung eines gemeinsamen Versuchskonzeptes
- Festlegung der Testkriterien
- Auswahl geeigneten Konzeptionen
- Durchführung umfangreicher Testreihen
- Durchführung von Optimierungen
- Optimierung der Parameter
- Ermittlung der Anwendungsgrenzen
- Statistische Auswertungen

### **9. Arbeitspaket: Durchführung anwendungstechnische Versuche**

Dieses Arbeitspaket wurde aufgrund der erzielten Ergebnisse in AP 8 nicht durchgeführt.

### **10. Arbeitspaket: Chemisch/physikalische Produktuntersuchungen**

- Untersuchungen produkttypischer Parameter:
  - pH-Wert
  - Konsistenz
  - Viskosität
  - Wassergehalt
  - Aussehen
  - Etc.

### **11. Arbeitspaket: Erstellung einer technischen Dokumentation**

- Erstellung einer technischen Projektdokumentation

Ziel: Ermittlung des gewünschten / vorgegebenen Sulfitierungsgrades bei Verarbeitungsmengen von bis zu 30 Tonnen an natürlichen Ölen.

**Meilenstein 3 wurde nicht erreicht: Rezeptur für Fisch- und Rapsöl konnte vom Technikumsmaßstab auf Produktionsmaßstab aus wirtschaftlichen Gründen nicht übertragen werden, da zusätzliche Investitionskosten erforderlich sind. Eine Reduzierung der Herstellzeiten bei sulfit. Pflanzenöl, sulfit. Fischöl und sulfitiertes Fischöl mit Lecithin im Labor- und Technikumsmaßstab konnte nachgewiesen werden. Eine Dokumentation wurde erstellt.**

### 3.2 Ergebnisse und Diskussion

Folgende Produkte aus dem Hause Trumpler wurden in den Arbeiten untersucht:

- BBIO (sulfitiertes Rapsöl)
- TLOST (sulfitiertes Fischöl)
- TLFL1 (sulfitiertes Fischöl mit Lecithin)

#### Phase I: Laborarbeiten

##### 3.2.1 AP 1

Im Rahmen des AP 1 erfolgte eine umfassende Recherche zum Stand der Technik, insbesondere in Fachzeitschriften und Publikationen. Das Ergebnis der Recherche war, dass keine Informationen gefunden wurden, welche darauf hinweisen, dass Dritte sich mit diesem Thema derzeit beschäftigen oder beschäftigt haben.

##### 3.2.2 AP 2

Folgende Arbeiten Laborarbeiten zur Grobkonzeption der neuen Rezeptur für Fisch- und Rapsöle wurden durchgeführt:

Durchgeführte Arbeiten in AP 2	Katalysator	Verfahrens-optimierung	Co-Emulgator
-Durchführung vorbereitende bzw. präparative Arbeiten im Labor -Nachverfahren des Verfahrens im Labormaßstab -Veränderung der Rezeptur -Überprüfung des Prozesses -Anpassung des Herstellungsverfahrens -Variation der Prozessparameter (z.B. Temperatur, Reifenfolge etc.) -Zugabe von spezifischen Additiven / Katalysatoren um Einfluss auf Reaktionszeiten zu überprüfen Screening der Additive -Überprüfung / Tests der Wirksamkeit der Additive -Überprüfung der Wirksamkeit verschiedener Chemikalien (z.B. Katalysatoren, Tenside, organ. / anorganische Verbindungen) -Prozessparameter auf deren Wirksamkeit überprüfen (wie z.B. Prozesstemperatur etc.)	Versuchsanzahl: ca.35  Ergebnis:  DEM funktioniert	Versuchsanzahl: ca. 15  Ergebnis:  Reduzierung der Herstellzeit funktioniert	Versuchsanzahl: ca. 30  Ergebnis:  Reduzierung der Herstellzeit funktioniert

**3.2.3 AP 3**

Durchgeführte Arbeiten in AP 3	Katalysator	Verfahrens- optimierung	Co- Emulgator
Durchführung von intensiven anwendungstechnischen Tests auf Leder / Verkaufsprodukten: Test der Rezeptur auf Leder / Verkaufsprodukten (z.B. Schuhoberbekleidung (härterer Ledertypen) und Möbelleder (weichere Ledertypen)	Versuchs- anzahl: ca. 22  Ergebnis:  DEM funktioniert teilweise	Versuchs- anzahl: ca. 3  Ergebnis:  Reduzierung der Herstell- zeit funktioniert	Versuchs- anzahl: ca. 4  Ergebnis:  Reduzierung der Herstell- zeit funktioniert

**3.2.4 AP 4**

Durchgeführte Arbeiten in AP 4	Katalysator	Verfahrens- optimierung	Co- Emulgator
Untersuchungen produkttypischer Parameter: pH-Wert Konsistenz Viskosität Wassergehalt Aussehen Etc.	Versuchs- anzahl: ca.35  Ergebnis:  DEM funktioniert	Versuchs- anzahl: ca. 15  Ergebnis:  Reduzierung der Herstell- zeit funktioniert	Versuchs- anzahl: ca. 49  Ergebnis:  Reduzierung der Herstell- zeit funktioniert

**Phase 2: Arbeiten im Technikumsmaßstab (200 kg – 2.000 kg) / Scale Up****3.2.5 AP 5**

Durchgeführte Arbeiten in AP 5	Katalysator	Verfahrens- optimierung	Co- Emulgator
Erarbeitung eines gemeinsamen Versuchskonzeptes Definition der Anforderungen im Technikumsmaßstab Festlegung der Testkriterien Auswahl geeigneter Konzeptionen Durchführung umfangreicher Testreihen Test der im Labormaßstab erarbeiteten Rezeptur in größerem Maßstab realisierbar ist unter Betrachtung anderer physikalischer	Versuchsanzahl: ca. 5  Ergebnis:  DEM funktioniert teilweise / zu teuer	Versuchsanzahl: ca. 4  Ergebnis:  Reduzierung der Herstellzeit funktioniert	Versuchsanzahl: ca. 2  Ergebnis:  Reduzierung der Herstellzeit funktioniert

**3.2.6 AP 6**

Durchgeführte Arbeiten AP 6	Katalysator	Verfahrens- optimierung	Co- Emulgator
Durchführung von intensiven anwendungstechnischen Tests auf Leder / Verkaufsprodukten Test der Rezeptur auf Leder / Verkaufsprodukten (z.B. Schuhoberbekleidung (härterer Ledertypen) und Möbelleder (weichere Ledertypen))	Versuchsanzahl: ca. 9  Ergebnis:  DEM funktioniert teilweise / Leder nicht immer identisch	Versuchsanzahl: ca. 3  Ergebnis:  Reduzierung der Herstellzeit funktioniert	Versuchsanzahl: ca. 8  Ergebnis:  Reduzierung der Herstellzeit funktioniert

**3.2.7 AP 7**

Durchgeführte Arbeiten in AP 7	Katalysator	Verfahrens- optimierung	Co- Emulgator
Untersuchungen produkttypischer Parameter: <ul style="list-style-type: none"> <li>• pH-Wert</li> <li>• Konsistenz</li> <li>• Viskosität</li> <li>• Wassergehalt</li> <li>• Aussehen</li> <li>• Etc.</li> </ul>	Versuchs- anzahl: ca. 14  Ergebnis: DEM funktioniert teilweise	Versuchs- anzahl: ca. 7  Ergebnis:  Reduzierung der Herstell- zeit funktioniert	Versuchs- anzahl: ca. 10  Ergebnis:  Reduzierung der Herstell- zeit funktioniert

**Phase 3: Arbeiten im Produktionsmaßstab (20.000 kg – 30.000 kg)****3.2.8 AP 8**

Durchgeführte Arbeiten in AP 8	Katalysator	Verfahrens- optimierung	Co- Emulgator
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Untersuchung der Wärmeübertragung auf die Heizung (produktionsnahe Umgebung)</li> <li>• Untersuchung der unterschiedlichen Anforderung im Produktionsmaßstab</li> <li>• Untersuchungen mit unterschiedlichen Kessel / Reaktionen</li> <li>• Erarbeitung eines gemeinsamen Versuchskonzeptes</li> <li>• Festlegung der Testkriterien</li> <li>• Auswahl geeigneten Konzeptionen</li> <li>• Durchführung umfangreicher Testreihen</li> <li>• Durchführung von Optimierungen</li> <li>• Optimierung der Parameter</li> <li>• Ermittlung der Anwendungsgrenzen</li> <li>• Statistische Auswertungen</li> </ul>	Versuchs- anzahl: -	Versuchs- anzahl: ca. 5  Ergebnis:  Reduzierung der Herstell- zeit funktioniert	Versuchs- anzahl: ca. 1  Ergebnis:  Reduzierung der Herstell- zeit funktioniert nicht (Equipment nicht optimal)

### 3.2.9 AP 9

Aufgrund der erzielten Ergebnisse in AP 8 wurde AP 9 keine weiteren anwendungstechnischen Versuche durchgeführt.

### 3.2.10 AP 10

Durchgeführte Arbeiten in AP 10	Katalysator	Verfahrens-optimierung	Co-Emulgator
Untersuchungen produkttypischer Parameter: <ul style="list-style-type: none"> <li>• pH-Wert</li> <li>• Konsistenz</li> <li>• Viskosität</li> <li>• Wassergehalt</li> <li>• Aussehen</li> <li>• Etc.</li> </ul>	- Versuchsanzahl: -	Versuchsanzahl: ca. 5  Ergebnis:  Reduzierung der Herstellzeit funktioniert	Versuchsanzahl: ca. 1  Ergebnis:  Reduzierung der Herstellzeit funktioniert

### 3.2.11 AP 11

Die durchgeführten Arbeiten wurden in Form von Zwischenberichten und dem vorliegenden Abschlussbericht dokumentiert. Die im Projektverlauf erarbeiteten Ergebnisse wurden in einer Ordnerstruktur gespeichert und stehen in elektronischer Form zur weiteren Verwendung zur Verfügung.

Nachfolgend sind in den Tabellen 1-3 die Ergebnisse zu den untersuchten Produkten BBIO, TLOST, TLFL 1 nochmals zusammengefasst:

**Tabelle 1: Ergebnis sulfitiertes Rapsöl BBIO**

Methoden	Optimierungsergebnisse	Versuchsgröße	Formulierungen hergestellt?	Lederergebnisse	Fazit zur Methode
Verfahrens-optimierung (vor Projektbeginn)	Verkürzung der Herstellzeit von 25h auf 8h	12 to	Ja (>10)	Ja, waren in Ordnung	Erfolgreich anwendbar
Versuche mit Katalysator (Diethylmaleat)	Wurde nicht versucht, da nicht erforderlich				
Rezeptur-optimierung durch Einsatz von CO-Emulgator	Verkürzung der Herstellzeit von 7h auf 2h	2kg	nein	-	Evtl. Herstellung einer Versuchscharge nach TLOST und TLFL1

**Tabelle 2: Ergebnis sulfitiertes Fischöl TLOST**

Methoden	Optimierungsergebnisse	Versuchsgröße	Formulierungen hergestellt ?	Lederergebnisse	Fazit zur Methode
Verfahrensoptimierung	Verkürzung der Herstellzeit von 35-96h auf 24h	12 to	Ja (4)	Ja, waren in Ordnung	Erfolgreich anwendbar
Versuche mit Katalysator (Diethylmaleat)	Verkürzung der Herstellzeit von 24h auf 4h	100 kg	Ja (3)	Nicht identisch	Verkürzung der Sulfittierungszeit darstellbar Aber Formulierungen auf Leder nicht akzeptabel Und Base wird teurer
Rezepturoptimierung durch Einsatz von CO-Emulgator	Verkürzung der Herstellzeit von 24h auf 4h	100 kg	Ja (2)	Ja, waren in Ordnung	Evtl. Herstellung einer Produktionscharge nach TLFL1-Versuch

**Tabelle 3: Ergebnis sulfitiertes Fischöl / Lecithin (TLFL 1)**

Methoden	Optimierungsergebnisse	Versuchsgröße	Formulierungen hergestellt?	Lederergebnisse	Fazit zur Methode
Verfahrensoptimierung	Verkürzung der Herstellzeit von 96h auf 24h	12 to	Ja (4)	Ja, waren in Ordnung	erfolgreich anwendbar
Versuche mit Katalysator (Diethylmaleat)	TLFL1 nicht herstellbar	1 kg	Nein	-	DBU-Ziel (Prozessoptimierung) nicht erreichbar
Rezepturoptimierung durch Einsatz von CO-Emulgatoren	Verkürzung der Herstellzeit von 24h auf 4h	100 kg	Ja (3)	unterschiedlich	mit Equipment in unserer Produktion nicht darstellbar (Kühlleistung)
	Verkürzung der Herstellzeit von 24h auf 22h	12 to	Nein	Nein	

Bilder zu den durchgeführten Versuchen:



Abbildung 2: Fisch- und Rapsöl Original und Versuch (Vergleich)

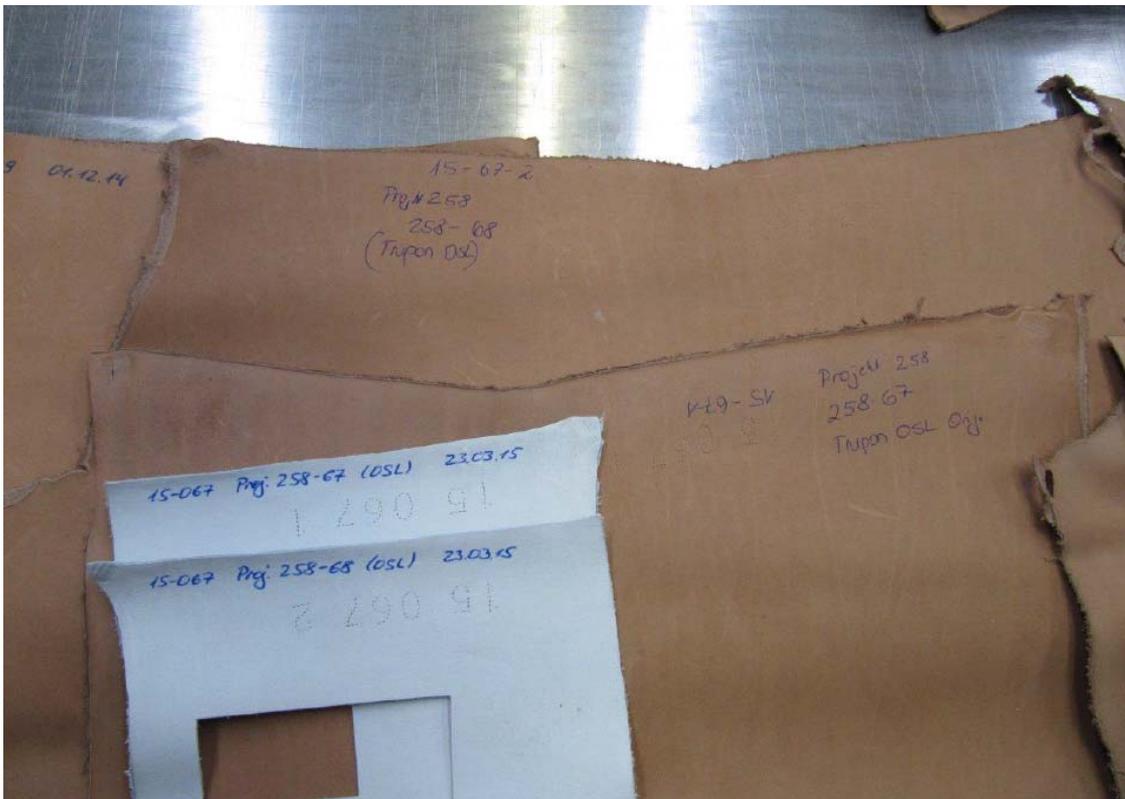


Abbildung 3: Endprodukt Trupon OSL verschiedene Stadien

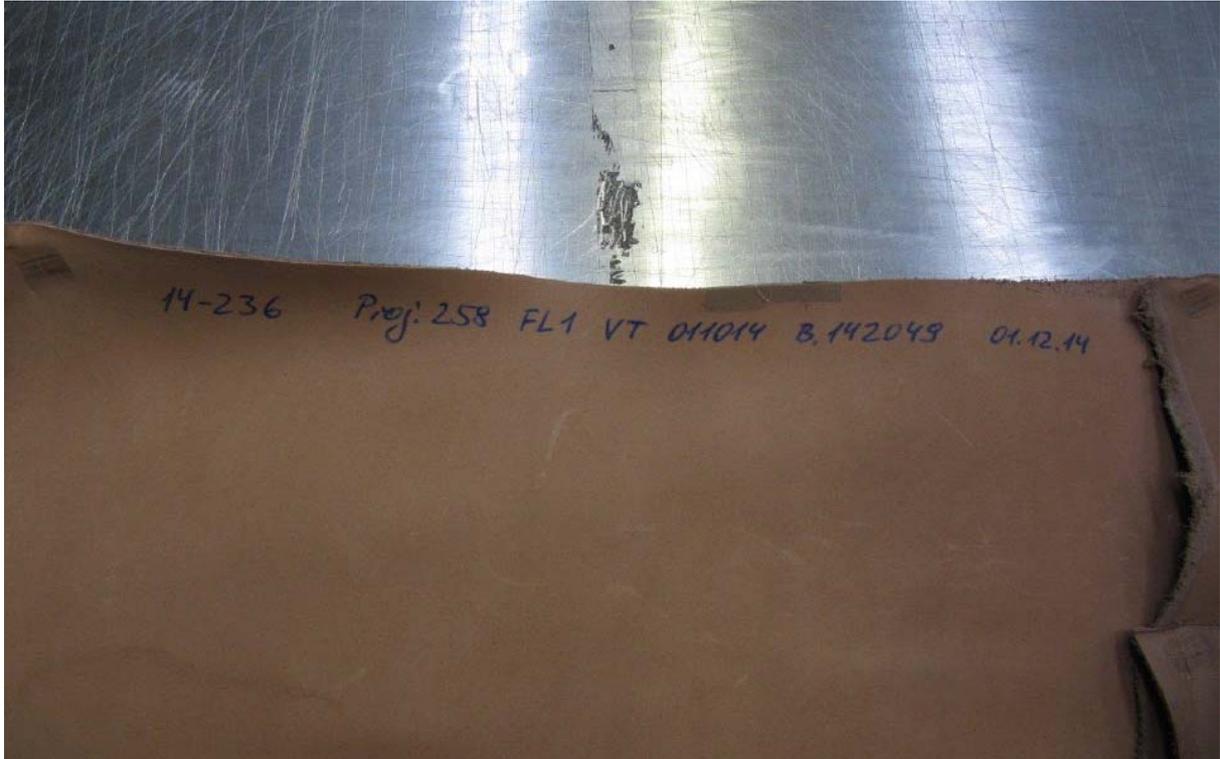


Abbildung 4: Base-Endprodukt FL1

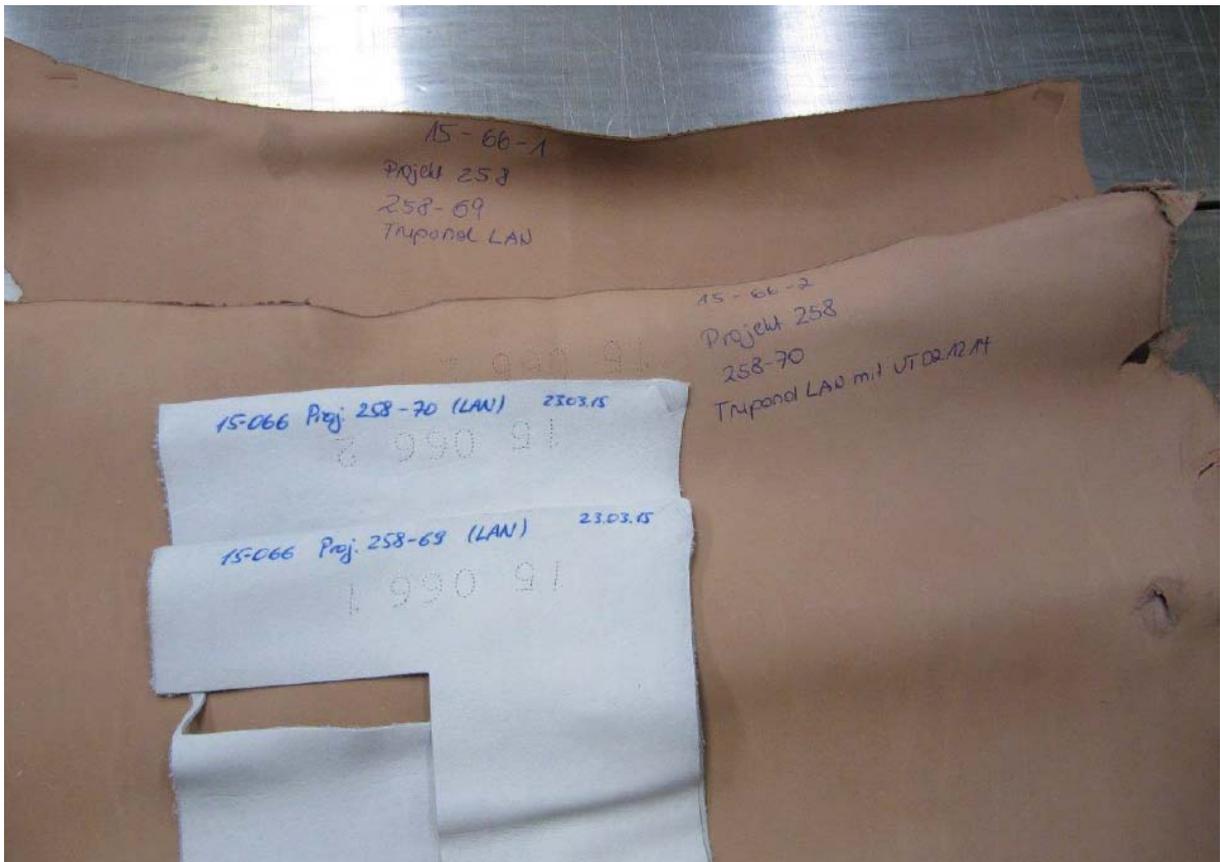


Abbildung 5: Endprodukt LAN verschiedene Stadien (1)

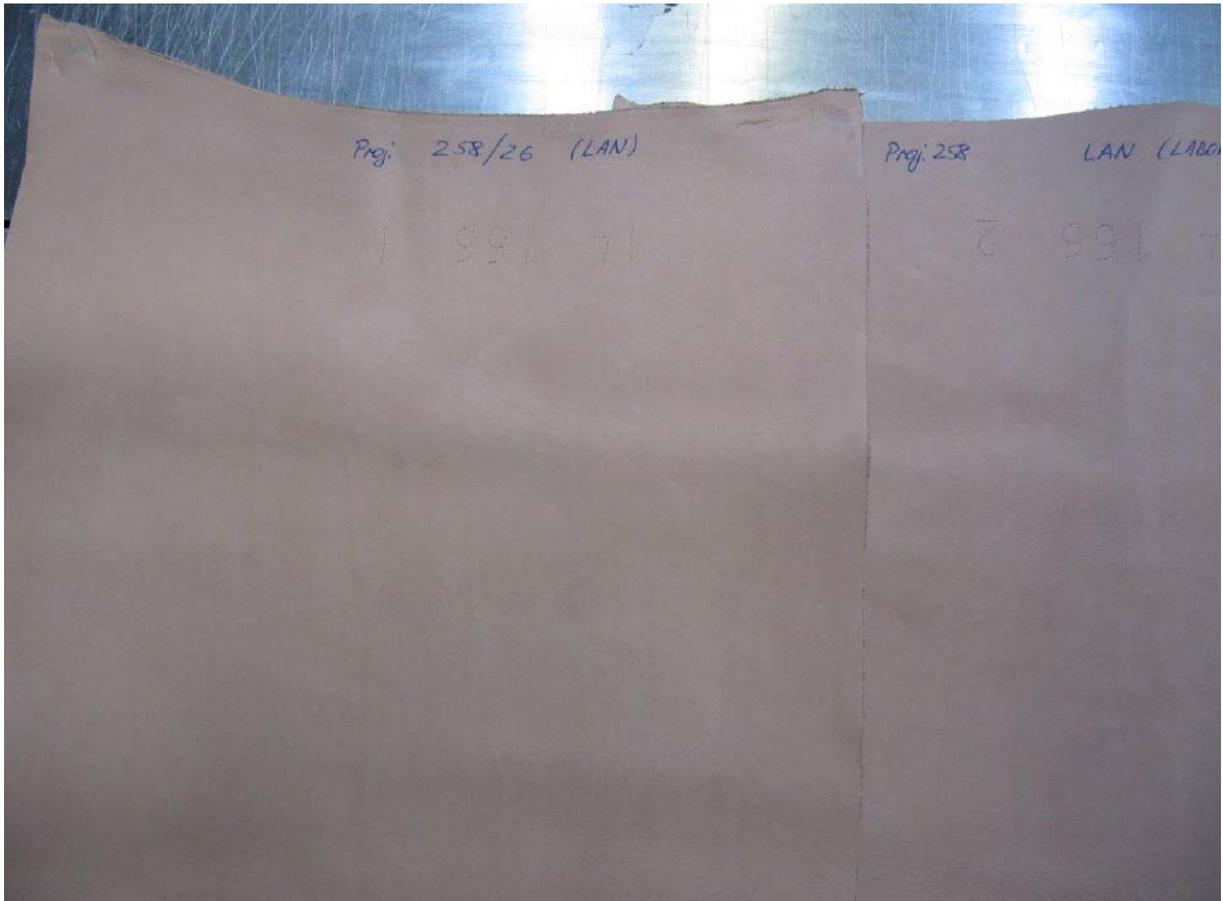


Abbildung 6: Endprodukt LAN verschiedene Stadien (2)

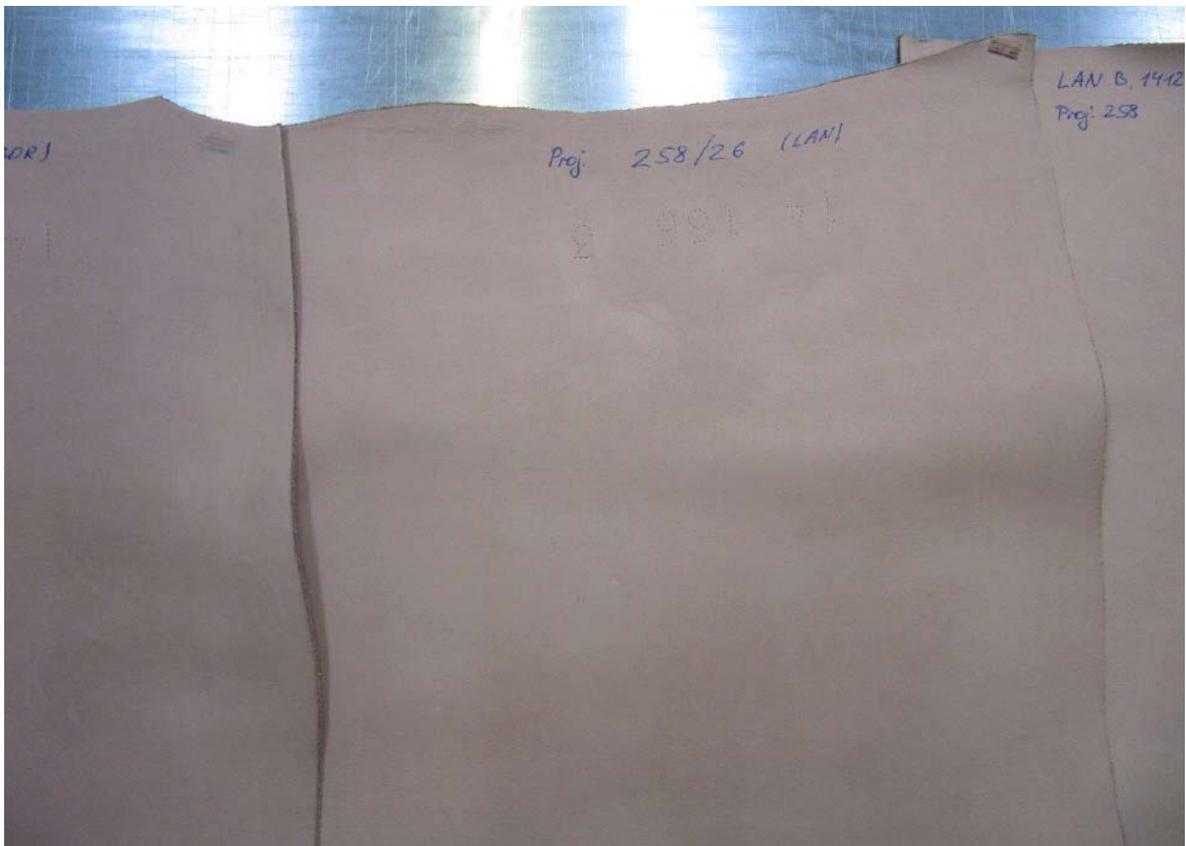


Abbildung 7: Endprodukt LAN verschiedene Stadien (3)

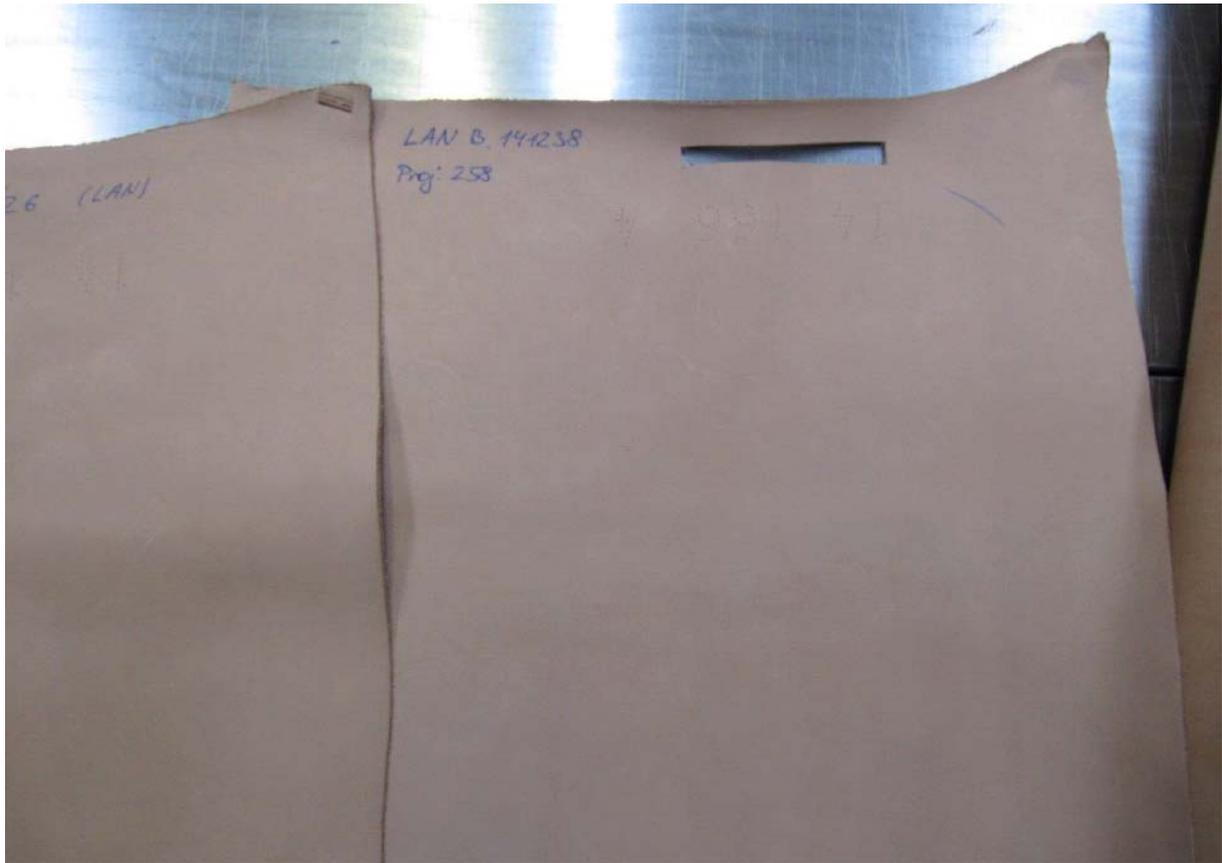


Abbildung 8: Endprodukt LAN verschiedene Stadien (4)

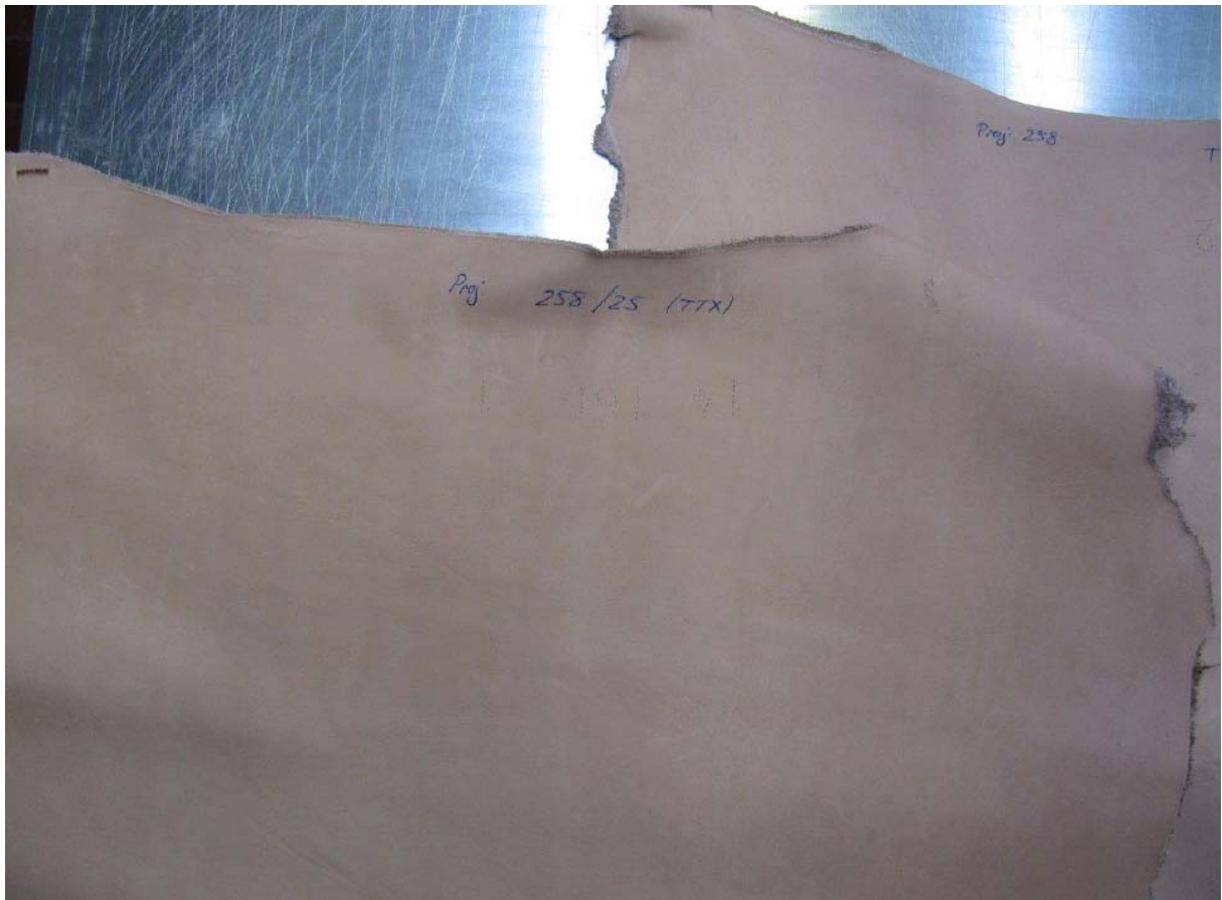


Abbildung 9: Endprodukt TTX verschiedene Stadien (1)

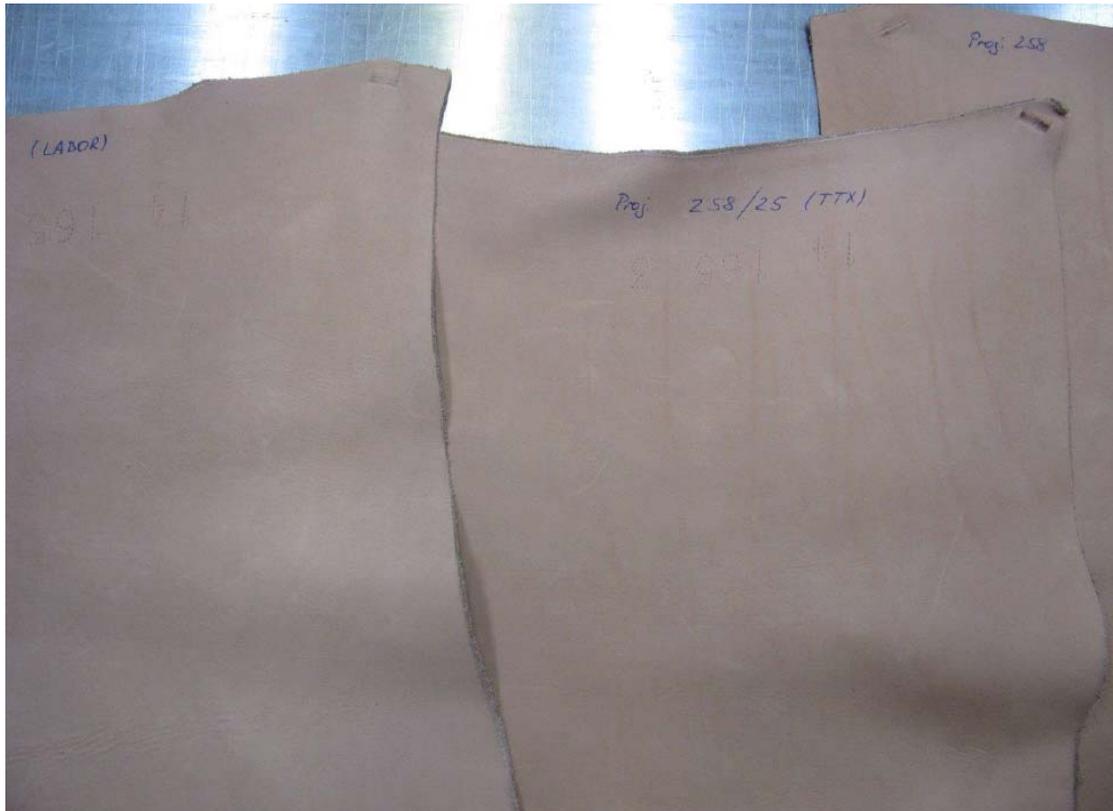


Abbildung 10: Endprodukt TTX verschiedene Stadien (2)

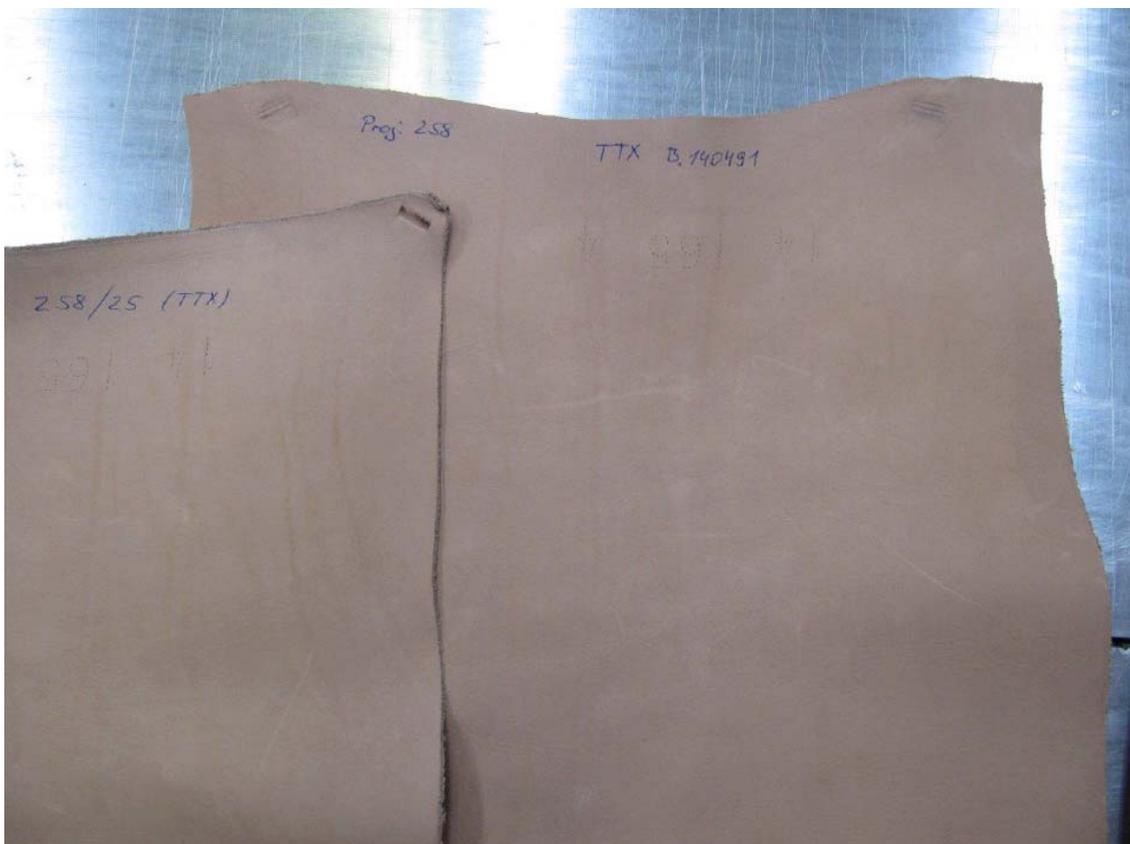


Abbildung 11: Endprodukt TTX verschiedene Stadien (3)

### 3.3 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung

Es wurde zunächst versucht mit Hilfe eines Katalysators die Zeit zum Sulfitieren von Rapsöl- und Fischölbasen auf die angestrebte Sulfitierungszeit zu reduzieren. Nach ausgiebiger Recherche wurde ein Katalysator gefunden, welcher die gewünschten Eigenschaften besitzt. Die Beschaffung des Katalysators in Hinsicht auf Verfügbarkeit und Kosten war jedoch kritisch. Deswegen wurde beschlossen, das Projekt mit dem Katalysator fortzuführen und gleichzeitig nach einer günstigeren Beschaffung zu suchen. Bei den Versuchen stellte sich jedoch heraus, dass der Katalysator beim Sulfitieren von Rapsölbasen nicht die gewünschten Ergebnisse erreicht. Da die Sulfitierungszeit von ca. 25 Stunden auf ca. 8 Stunden bereits durch Verfahrens- und Rezeptoptimierungen reduziert werden konnte, wurde auf ein Fortführen der Rapsölbasenversuche verzichtet, um zu einem späteren Zeitpunkt über weitere Möglichkeiten nachzudenken.

Bei den Fischölbasen wurde zunächst ebenfalls eine Verfahrens- und Rezeptoptimierung durchgeführt. Hierbei wurden Sulfitierungszeiten von ca. 24 Stunden erreicht. Aufgrund der positiven Ergebnissen bei den Leder- und Produktanalysen und keine negativen Folgen für die Herstellung wurden die neuen Rezepturen und Verfahren direkt in die Produktion übernommen. Dabei ergab sich eine Reduzierung der Sulfitierungszeit im Mittel von ca. 47 Stunden. Dies entspricht einer Energieeinsparung von ca. 28.250 kWh bzw. einer CO<sub>2</sub>-Einsparung von ca. 17.400 kg pro Jahr.

Zur weiteren Reduzierung der Sulfitierungszeit wurde der Katalysator eingesetzt. Es konnte zwar eine Zeit von ca. 4 Stunden im Technikumsmaßstab erreicht werden, die Ergebnisse der Leder- und Produktanalyse waren jedoch negativ und die Qualität des Verkaufsprodukts inakzeptabel. Ebenso wären die Kosten der Basen aufgrund des hohen Preises für den Katalysator zu hoch.

Um das Projektziel dennoch zu erreichen, wurde im Labor eine weitere Methode entwickelt. Diese basiert auf der Verwendung eines Co-Emulgators anstelle eines Katalysators. Mit dieser Methode wurde ebenfalls eine Sulfitierungszeit im Labor- und Technikumsmaßstab von ca. 4 Stunden erreicht. Die Leder- und Produktanalysen waren jedoch gut und die Qualität des Verkaufsproduktes mit der Originalqualität vergleichbar. Zum Umsetzen der Co-Emulgator-Methode in den Produktionsmaßstab wäre jedoch eine wesentliche Vergrößerung der Kühlleistung der Produktionsanlage im Hause Trumpler erforderlich. Da dies hohe Investitionskosten erfordert, wurde auf eine Umsetzung in den Produktionsmaßstab verzichtet.

Das Gleiche gilt für das Sulfitieren von Rapsölen. Auch hier konnte eine Sulfitierungszeit von 2 Stunden im Labormaßstab erreicht werden aber die Herstellung im Produktionsmaßstab erfordert eine hohe Investition in unsere Produktionsanlage.

Ebenso wäre hier der Energiebedarf für die Erzeugung der erhöhten Kühlleistung mit der eingesparten Energie durch die Sulfitierungszeitverkürzung zu vergleichen.

### 3.4 Ausblick / Anschlussarbeiten

Der erhöhte Energiebedarf für die benötigte zusätzliche Kühlleistung und die damit verbundenen Investitionskosten werden ermittelt. Da das Unternehmen Trumpler dabei von einer positiven Energiebilanz ausgeht, ist bei der von der Fa. Trumpler angestrebten Absatzerhöhung von Produkten mit Fisch- und Rapsölsulfitaten eine Verkürzung der Herstellzeit eher anzustreben als der Kauf und Installation von neuen Produktionsanlagen.

## 4. Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Da die entwickelten Methoden zur Sulfitierungszeitverkürzung bei der Fa. Trumpler aus wirtschaftlichen Gründen nicht eingesetzt werden, wird das Unternehmen Trumpler auf Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation der Ergebnisse leider verzichten.

## 5. Fazit

Die Verwendung eines Katalysators beim Sulfitierung von Fischölen und Rapsölen ist aufgrund der hohen Kosten für den Katalysator und der minderen Qualität bei den Verkaufsprodukten nicht zielführend.

Der Einsatz von Co-Emulatoren ist geeignet zum Reduzieren der Sulfitierungszeit, erfordert jedoch ein anspruchsvolles technisches Equipment.

Es konnte jedoch durch die Anwendung der Co-Emulgator-Methode eine Reduzierung der Herstellzeit der betrachteten Produkte sulfit. Rapsöl (BBIO), sulfit. Fischöl (TLOST) und sulfit. Öl – Mischung (TLF1 sulfit. Fischöl mit Lecithin) aus dem Hause Trumpler erreicht werden (siehe nachfolgende Tabelle):

	sulfit. Pflanzenöl	sulfit. tierisches Öl	sulfit. Öl – Mischung
Ergebnisse	Verkürzung der Herstellzeit von 25h auf 2h	Verkürzung der Herstellzeit von 90h auf 4h	Verkürzung der Herstellzeit von 90h auf 4h (Labor- u. Technikumsmaßstab) / 22h (Produktionsmaßstab)

Ebenso hat sich gezeigt, dass das ständige Optimieren von Rezepturen und Verfahrensweisen ebenfalls zu guten Energieeinsparungen führen kann.

Das Projekt konnte im Labor und im Technikumsmaßstab somit erfolgreich umgesetzt werden. Aufgrund der schwachen Kühlleistung der Produktionsanlage ist das Verfahren im Produktionsmaßstab im Hause Trumpler leider nicht anwendbar, da erhebliche Investitionen umgesetzt werden müssten, die eine wirtschaftliche Umsetzung des Vorhabens nicht ermöglichen.

Zum heutigen Zeitpunkt ist es nicht geplant, die entwickelten Methoden zur Sulfitierungszeitverkürzung bei der Fa. Trumpler einzusetzen. Dennoch wurde durch das Vorhaben die Firma Trumpler auf das Thema Energieeinsparung sensibilisiert und wird dieses Thema im Bereich der Verfahrens- und Produktionsoptimierung fortwährend untersucht.

Wir bedanken uns nochmals, für die Unterstützungen zu diesem Projekt und für die damit verbundene Sicherung von Arbeitsplätzen.

## Anlage

### A Interne Projektbewertung durch den Bewilligungsempfänger

#### **Bewertung der Projektergebnisse (kritische Betrachtung):**

Das Projekt konnte leider nicht erfolgreich umgesetzt werden, da sich im Zuge der Umsetzung des Vorhabens herausgestellt hat, dass die Verwendung von Katalysator sich wirtschaftlich nicht eignet. Die Optimierung durch den Einsatz von Co-Emulgatoren war zwar erfolgreich. Eine Umsetzung der Co-Emulgator-Methode im Produktionsmaßstab erfordert jedoch erhebliche Investitionen, die wirtschaftlich nicht vertretbar sind. Das Projekt konnte im Labor- und im Technikumsmaßstab zwar erfolgreich umgesetzt werden. Aufgrund der schwachen Kühlleistung der Produktionsanlage ist das Verfahren im Produktionsmaßstab im Hause Trumpler leider nicht anwendbar, da erhebliche Investitionen getätigt werden müssten, die eine wirtschaftliche Umsetzung des Vorhabens nicht ermöglichen.

#### **Soll-Ist-Vergleich der Projektkosten:**

beantragte Kosten	315.985,00 €
angefallene Kosten	305.413,90 €
bewilligter Zuschuss	78.996,00 €
abgerufener Zuschuss	76.353,48 €

#### **Darlegung der im Bewilligungsschreiben formulierten Bewilligungsaufgaben:**

Im Abschlussbericht wurde eine ökonomische und ökologische Bilanzierung der Entwicklung in Abgrenzung zum Stand der Technik durchgeführt. Bei den Versuchen stellte sich jedoch heraus, dass der Katalysator beim Sulfittieren von Rapsölbasen nicht die gewünschten Ergebnisse erreicht. Aufgrund der positiven Ergebnissen bei den Leder- und Produktanalysen und keine negativen Folgen für die Herstellung wurden die neuen Rezepturen und Verfahren direkt in die Produktion übernommen. Dabei ergab sich eine Reduzierung der Sulfittierungszeit im Mittel von ca. 47 Stunden. Dies entspricht einer Energieeinsparung von ca. 28.250 kWh bzw. einer CO<sub>2</sub>-Einsparung von ca. 17.400 kg pro Jahr. Zur weiteren Reduzierung der Sulfittierungszeit wurde der Katalysator eingesetzt. Es konnte zwar eine Zeit von ca. 4 Stunden im Technikumsmaßstab erreicht werden, die Ergebnisse der Leder- und Produktanalyse waren jedoch negativ und die Qualität des Verkaufsprodukts inakzeptabel. Ebenso wären die Kosten der Basen aufgrund des hohen Preises für den Katalysator zu hoch. Durch die Verwendung eines Co-Emulgators anstelle eines Katalysators wurde ebenfalls eine Sulfittierungszeit im Labor- und Technikumsmaßstab von ca. 4 Stunden erreicht. Die Leder- und Produktanalysen waren gut und die Qualität des Verkaufsproduktes mit der Originalqualität vergleichbar. Zum Umsetzen der Co-Emulgator-Methode in den Produktionsmaßstab wäre jedoch eine wesentliche Vergrößerung der Kühlleistung der Produktionsanlage im Hause Trumpler erforderlich. Da dies hohe Investitionskosten erfordert, wurde auf eine Umsetzung im Produktionsmaßstab verzichtet.

Die Firma Trumpler konnte die Zielsetzung aus den genannten wirtschaftlichen Gründen somit leider nicht vollständig erreichen.

Datum	Stempel und Unterschrift des Bewilligungsempfängers
-------	---