

Projekt BioTEster 1038 I - Lipase-katalysierte Synthese von biobasierten TMP-Estern aus Restströmen der Pflanzenölraffination

Die globale Nachfrage nach Schmierstoffen steigt kontinuierlich an, begünstigt durch den Fortschritt der Industrialisierung. Sie liegt inzwischen bei über 40 Millionen Tonnen pro Jahr, wovon rund 800.000 Tonnen auf Deutschland entfallen [MOR, AGE]. Obwohl zunehmend Umweltbedenken bestehen, basieren mehr als 95 % der weltweit eingesetzten Schmierstoffe weiterhin auf fossilen Grundölen. In Deutschland liegt der Anteil biobasierter Alternativen derzeit bei etwa 4,5 %, wobei jedoch seit Jahren ein moderates Wachstum von 2–4 % pro Jahr verzeichnet wird [FNR1, FNR 2, SAU]. Ein signifikanter Anteil der global verkauften Schmierstoffe, etwa 30–50 %, gelangt durch Totalverlustanwendungen, Leckagen oder unsachgemäße Entsorgung in die Umwelt, weshalb biobasierte Alternativen immer mehr an Bedeutung gewinnen [ROD, HÖR, CAV, MAN, RUD]. Eine vielversprechende, umweltfreundliche Alternative stellen Trimethylolpropan-Ester (TMP-Ester) dar. Diese biologisch abbaubaren Ester werden aus TMP und Fettsäuren hergestellt und finden vor allem als Basisöle im Schmierstoffbereich ihre Anwendung. Das wichtigste Handelsprodukt, TMP-Trioleat (TMP-TO), ein Triester aus TMP und Ölsäure, wird unter anderem in Hydraulikflüssigkeiten, Zweitaktmotorenölen und Metallbearbeitungsölen angewandt [CHA, WU, LIN]. Die industrielle Herstellung von TMP-Estern erfolgt bislang jedoch über einen mehrstufigen, chemisch katalysierten Prozess bei Temperaturen von über 120 °C. Dabei werden starke Säuren oder Basen eingesetzt, die korrosiv wirken, umweltbelastend sind und die Bildung unerwünschter Nebenprodukte begünstigen. Um diese zu vermeiden, ist die Zugabe großer Mengen an Antioxidantien erforderlich. Zudem ist die Produkt-Aufreinigung wasser- und energieintensiv, sodass die Gesamtausbeute häufig nur bei etwa 40 % liegt [PER, SIL, RAM, NIE, AKE, RES]. Angesichts der damit verbundenen Nachhaltigkeits- und Versorgungsrisiken besteht ein klarer Bedarf an alternativen und umweltfreundlicheren Produktionsverfahren.

Die Herstellung biobasierter und biologisch abbaubarer TMP-Ester aus organischen Abfallströmen ist ein vielversprechender Ansatz für die Entwicklung nachhaltiger Schmierstoffe. Insbesondere Reststoffströme der Ölraffination, wie der sogenannte Seifenstock, eignen sich aufgrund ihres hohen Gehalts an freien Fettsäuren als geeignete Rohstoffquelle. Durch die enzymatisch katalysierte Veresterung dieser Fettsäuren mit TMP unter milden Reaktionsbedingungen lassen sich selektive und nebenproduktarme Synthesen realisieren. Im Vergleich zur herkömmlichen chemischen Synthese bieten diese Synthesen entscheidende Vorteile, darunter eine hohe Selektivität und Spezifität, eine verbesserte Produktreinheit, eine reduzierte Nebenproduktbildung sowie Einsparungen an Energie und Zusatzstoffen. Die gezielte Variation von Rohstoffquellen und Prozessparametern ermöglicht die Optimierung der Produkteigenschaften, insbesondere hinsichtlich ihrer Temperaturstabilität und tribologischen Leistungsfähigkeit. Die hergestellten TMP-Ester sind daher für verschiedene industrielle Anwendungen bestens geeignet.

Vor diesem Hintergrund verfolgte das Projekt "BioTEster" (1038 I) das Ziel, ein Verfahren zur enzymatischen Herstellung biobasierter und biologisch abbaubarer TMP-Ester aus Reststoffströmen der Ölraffination zu entwickeln und zugleich die Eignung dieser Ester als umweltfreundliche Schmierstoffalternative in Lagern und Bauteilen nachzuweisen. Die konsequente Nutzung nachhaltiger Rohstoffe und die Implementierung eines ressourcenschonenden Herstellungsverfahrens sollten dazu dienen, eine alternative

Produktlinie zu schaffen, die fossile Schmierstoffgrundöle zunehmend ersetzt und somit einen Beitrag zu einer nachhaltigen Schmierstoffproduktion leistet.

Zusammenfassend zeigt das Projekt BioTEster (1038 I), dass ein alternatives enzymatisches Verfahren zur nachhaltigen Herstellung von TMP-Trioleat erfolgreich entwickelt werden konnte. Mit dieser Methode wurde ein Basismedium erzeugt, das einen Triestergehalt von 88 % erreicht und damit höher liegt als bei kommerziell erhältlichem TMP-Trioleat. Bei der Untersuchung der Schmierstoff-Eigenschaften zeigten sich zwischen dem kommerziellen und dem enzymatisch hergestellten TMP-Ester keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich tribologischen Verhaltens, dynamischer und kinematischer Viskosität, Viskositätsindex, Säurezahl oder Oxidationsstabilität. Zudem konnte erstmals nachgewiesen werden, dass das Veresterungsverfahren auch auf Rückstände der Pflanzenölraffination übertragbar ist. Auch diese Proben lieferten vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich ihrer Schmierstoff-Performance. Bei den Raffinationsrückständen wurde jedoch ein geringerer Triestergehalt festgestellt, vermutlich bedingt durch den Gehalt an Phospholipiden. Da diese Rückstände teilweise noch ungenutzt sind, stellen sie eine interessante Quelle freier Fettsäuren dar. Eine gezielte Vorbehandlung zur Entfernung störender Substanzen sollte daher in einem Folgeprojekt weiter untersucht werden.

Quellenangaben

- [AGE] AGEB. (14. Januar, 2024). Verbrauch von Mineralöl nach Mineralölprodukten in Deutschland in den Jahren 2022 und 2023 (in Millionen Tonnen) [Graph]. In Statista. Zugriff am 24. April 2024, von <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/36559/umfrage/verbrauch-von-mineraloel-in-deutschland-seit-2008/>
- [AKE] Cecilia Orellana Åkerman, Anna E.V. Hagström, M. Amin Mollaahmad, Stefan Karlsson, Rajni Hatti-Kaul, Biolubricant synthesis using immobilised lipase: Process optimisation of trimethylolpropane oleate production, *Process Biochemistry*, Volume 46, Issue 12, 2011, Pages 2225-2231, ISSN 1359-5113, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.08.006>.
- [CAV] Elisa D.C. Cavalcanti, Érika C.G. Aguiéiras, Priscila R. da Silva, Jaqueline G. Duarte, Eliane P. Cipolatti, Roberto Fernandez-Lafuente, José André C. da Silva, Denise M.G. Freire, Improved production of biolubricants from soybean oil and different polyols via esterification reaction catalyzed by immobilized lipase from *Candida rugosa*, *Fuel*, Volume 215, 2018, Pages 705- 713, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.119>
- [CHA] T.S. Chang, R. Yunus, U. Rashid, T.S.Y. Choong, D.R.A. Biak, A.M. Syam, Palm oil derived trimethylolpropane triesters synthetic lubricants and usage in industrial metalworking fluid, *J. Oleo Sci.* 64 (2) (2015) 143–151.
- [FNR1] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., „Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe“, Gülzow-Prüzen, Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe, 2014.
- [FNR2] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., Anbau und Verwendung nachwachsender Rohstoffe in Deutschland.
- [HÖR] D. Hörner, „Recent trends in environmentally friendly lubricants“, *J. Synth. Lubr.*, Jg. 18, Nr. 4, S. 327–347, 2002, doi: 10.1002/jsl.3000180407.
- [LIN] J.M. Liñeira del Río, M.J.G. Guimarey, M.J.P. Comuñas, E.R. López, J.I. Prado, L. Lugo, J. Fernández, Tribological and thermophysical properties of environmentally-friendly lubricants based on trimethylolpropane trioleate with hexagonal boron nitride nanoparticles as an additive, *Coatings* 9 (8) (2019) 509.
- [MAN] Mannekote J.K., S. V. Kailas, K. Venkatesh und N. Kathyayini, „Environmentally friendly functional fluids from renewable and sustainable sources-A review“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 81, S. 1787–1801, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.274.
- [MOR] Mordor Intelligence, EUROPE LUBRICANTS MARKET SIZE & SHARE ANALYSIS - GROWTH TRENDS & FORECASTS UP TO 2026, Retrieved from: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/europe-lubricants-market>
- [NIE] J. Nie, J. Shen, Y. Y. Shim, T. J. Tse, M. J. T. Reaney, Synthesis of Trimethylolpropane Esters by Base-Catalyzed Transesterification. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2020, 122, 1900207. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900207>

- [RAM] Ramos, F.J., de Haro, J.C., Rodríguez, J.F., Pérez, Á. and Carmona, M. (2022), An environmentally friendly production of ester-biolubricant from oleic acid. *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 16: 1655-1666. <https://doi.org/10.1002/bbb.2401>
- [RES] Resul, M.F.M.G., Ghazi, T.I.M., Idris, A., 2011. Temperature dependence on the synthesis of jatropha biolubricant. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 17 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/17/1/012032>.
- [ROD] Paulo Roberto Rodrigues de Matos, *Biolubrificantes*, 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/rp/biolubrificantes.pdf>
- [RUD] Rudnick L.R., *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2017.
- [SAU] K. Saulich, VDI ZRE Publikationen: Kurzanalyse Nr. 15: Ressourceneffizienz biobasierter Materialien im verarbeitenden Gewerbe.
- [SIL] da Silva JAC, Soares VF, Fernandez-Lafuente R, Habert RC, Freire DMG. Enzymatic production and characterization of potential biolubricants from castor bean biodiesel. *J Mol Catal B Enzym* 2015;122:323–9.
- [WU] Y. Wu, W. Li, X. Wang, Synthesis and properties of trimethylolpropane trioleate as lubricating base oil, *Lubr. Sci.* 27 (6) (2015) 369

Autor: Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV
Dr. Melanie Platzer
 Melanie.platzer@ivv.fraunhofer.de

Kontakt: Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V. (FVA)
Dirk Arnold
 T 069- 66 03- 1632

Das Projekt 1038 I BioTEster der Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V. (FVA) wurde über Eigenmittel finanziert.

Hintergrundinformationen zur FVA

Die FVA (Forschungsvereinigung Antriebstechnik e. V.) ist das weltweit erfolgreichste und größte Forschungs- und Innovationsnetzwerk in der Antriebstechnik. Zusammen mit rund 200 Unternehmen und 100 Forschungsinstituten haben wir bisher weit über 2.000 Projekte realisiert.

Die Antriebstechnik voranzubringen – das ist das Ziel der FVA. Dazu bringen wir Industrie und Forschung zusammen. Dies zu moderieren, neues Wissen zu erforschen, Effizienz und Erkenntnisse zu schaffen – das macht uns zum Innovationsförderer unsere Branche.

Für unsere Mitglieder bedeutet das einen mehrfachen Return-on-Invest: Austausch und Kenntnistransfer in der FVA-Community, Mitgestaltung an der Forschung, Teilhabe an neuestem Wissen, Ausbildung von jungen Ingenieur*innen, passgenaue Weiterbildung, Reduzierung von F+E Kosten.

Das kommt unseren Mitgliedsunternehmen, dem Forschungsstandort Deutschland und allen Beteiligten Menschen zu Gute. Denn unsere vorwettbewerbliche Gemeinschaftsforschung ist etwas ganz Besonderes. Gemeinsam geht einfach mehr. Dafür bündeln wir Ressourcen,

auch finanzielle, moderieren Kommunikation und Prozesse. Wir helfen, Ideen zu verwirklichen.

Weitere Informationen unter www.fva-net.de.