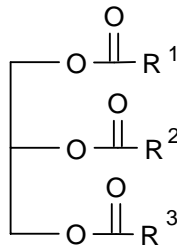


FETTE UND ÖLE

1. Allgemeines

Sammelbezeichnung für verbreitete, feste, halbfeste od. flüssige, mehr oder weniger viskose Produkte des Pflanzen- oder Tierkörpers, die chemisch im wesentlichen aus gemischten Glycerinestern (**Triglyceride**) höherer Fettsäuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoff-Atomen bestehen. Fette und Öle sind wasserunlöslich und weisen stets eine geringere Dichte als Wasser ($\rho = 0.9 - 0.95$) auf. In kaltem Alkohol ist die Löslichkeit gering, in Ether, Benzin, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlormethan u.a. organischen Lösungsmitteln jedoch hoch.



Fettsäuren (FS): In heutiger Bedeutung fast alle gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren mit C-Ketten von C₆ bis C₂₄ (andere Definitionen auch ab C₁; niedere FS 1-7, mittlere 8-12, höhere > 12); meist Trivialnamen üblich; ab C₂₂ „Wachssäuren“ genannt. Einteilung d. Fette nach Herkunft: pflanzlich / tierisch (- Seetieröle). Von gesamtter Fettproduktion 80% für Ernährung, vom Rest ca. 70% Rohstoff für die chem. Industrie, 30% Futtermittelsektor.

Anwendung: Emulgatoren, Waschmittel, Verarbeitungshilfsmittel bei Polymer, Leder, Textil, Papierherstellung; Additive f. Lacke, Farben....

1.1. Zusammensetzung von Fetten

In natürlichen Fetten ca. 97% Tri-, bis zu 3% Di- und bis zu 1% Monoglyceride; i.a. in natürlichen Fetten mindestens 2 verschiedene Fettsäuren; Ermittlung der Fettsäurezusammensetzung nur noch mittels GC; vorher in Methyl ester überführen (bei SZ < 2 direkt umgeestert in methanolischer KOH, bei SZ > 2 verseift, dann verestert mit Kat. BF₃).

Wichtige Fettsäuren:

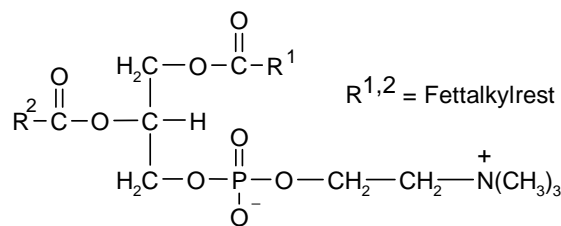
- Gesättigt, unverzweigt: Palmitinsäure (C₁₅H₃₁COOH), Stearinsäure (C₁₇H₃₅COOH) , Cerotinsäure (C₂₅H₅₁COOH)
- Einfach ungesättigt, unverzweigt: Ölsäure (C₁₇H₃₃COOH)

- Zweifach ungesättigt, unverzweigt: Linolsäure (C₁₇H₃₁COOH)
- Dreifach ungesättigt, unverzweigt: Linolensäure (C₁₇H₂₉COOH)

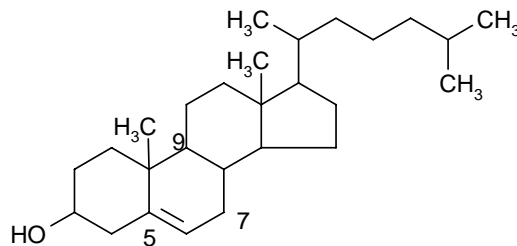
Die Zusammensetzung der meisten pflanzlichen Öle ist relativ einfach (v.a. Palmitin-Linol- und Ölsäure). Bei tierischen Fetten (außer Fischöle) hauptsächlich C16-C18; bei Seetierölen hoher Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren C20-C24 (bis zu 6fach ungesättigt).

Neben Glyceriden in natürlichen Fetten und Ölen besteht immer ein geringer Gehalt an freien Fettsäuren, Phospholipiden, Sterolen, KW-Stoffen, Pigmenten, Wachsen und Vitaminen.

Phospholipide = Phosphatide: Phosphorsäureester, die wegen fettähnlicher Löslichkeits-eigenschaften zu Lipiden gerechnet werden; z.B. Lecithin (= essentielles Phospholipid; verestert mit C16-C18-Fettsäuren mit bis zu 4 Doppelbindungen);

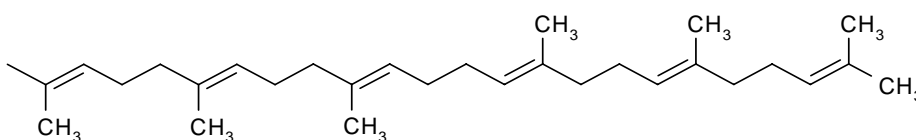


Sterine: In Natur als Lipide weit verbreitet; (in Pflanzen 0,1-0,35%, Rapsöl bis 1,1%, Weizenkeimöl bis 1,7Gew%; tier.: 0,2-0,8%); wichtigster Vertreter: Cholesterin

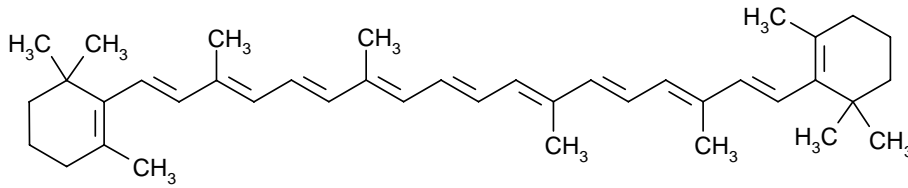


Terpenoide:

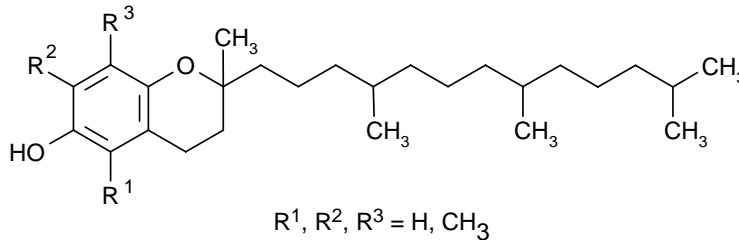
Squalen:



Carotine (Vitamin A-Gruppe); z.B. β -Carotin



Tocopherole:



Im Menschen α -Tocopherol ($R^1, R^2, R^3 = CH_3$) wichtigstes fettlösliches Antioxidans; Tocopherole haben Vitamin-Charakter (Vitamin E); in tier. Fetten nur Spuren, in pflz. 0,003-0,12; Weizenkeime 0,28%.

„**Unverseifbares**“: Anteil der natürlichen Fette und Öle, der der Verseifung widersteht; Großteil des unverseifbaren Anteils sind Sterine, Fettsäureester der Sterine, Terpene, Wachse, Fettalkohole, KW-Stoffe, etc. Gesamt ca. 0,2-2%; im Unverseifbaren auch meist verschiedene Spurenanteile (Chlorophyll, Autoxidationsprodukte, durch Umwelteinflüsse + Ungeziefervernichtung evtl. auch Pestizidrückstände oder Metalle...)

1.2. Physikalische Eigenschaften

Art der Fettsäuren und deren Verteilung am Glycerin (1,2,3) bestimmen chemische, physikalische und biologische Eigenschaften des Fettes.

Siedepunkt: Mit steigendem MG steigt der Siedepunkt; Sättigungsgrad hat relativ wenig Einfluß;

Schmelzverhalten: Bei geradkettigen, ges. FS steigt m.p. mit Kettenlänge, aber ungeradzahlig schmelzen niedriger als die um 1 C kürzere geradzahlig FS. Bei unges. FS Abhängigkeit von der Lage der Doppelbindung (wenn eher in Kettenmitte, dann m.p. niedriger als an Kettenende oder nahe COOH);

Bei unges. FS komplexeres Verhalten: m.p. schmilzt sinkt mit steigender Anzahl an Doppelbindungen, cis-Isomere schmelzen i.a. niedriger als trans-Isomere und bei mehrfach unges. schmelzen konjugierte Systeme höher als nicht konjug.;

Mischungen von Fettsäuren → beträchtliche Erniedrigung der m.p., auch wenn Mischungen ges./unges.; binäre Systeme meist eutektische Punkte;

Fette zeigen daher sehr komplexes Schmelzverhalten; weite Schmelzbereiche (Gleitpunkt / beginnendes Schmelzen / vollständiges Schmelzen);

Schmelzverhalten nicht nur abh. von verschiedenen FS, sondern auch von kristalliner Struktur der Glyceride; Packungsdichte + räumliche Anordnung abhängig von Kristallisationsbedingungen; viele Triglyceride sind polymorph, (drei kristalline Modifikationen bekannt).

Beim Übergang flüssig/fest bleibt Temperatur eine Zeit lang konstant, bei guter Isolierung kann sogar Temperaturanstieg festgestellt werden → **Erstarrungspunkt** (→ Titer)

Dilatation: Bei festen und fl. FS gleichartige Ausdehnung bei Temp.erhöhung; bei Phasenänderung charakterist. Volumserhöhung (Schmelzexpansion);

Dichte: FS und Fette (fest od. flüssig) immer leichter als Wasser; Dichte 0,9-0,95 g/cm³; Dichtebestimmung: Pyknometer; f. flüssige, Dichtespindeln f. feste Fette;

Viskosität: Bei gesättigten FS und Fetten sinkt Visk. mit steigender Temp. und steigt bei steigendem MG; bei längerem Erhitzen steigt Viskosität i.a. (Dimere, Oligomere..)

Löslichkeit/Mischbarkeit: Fast alle Fette und FS gut löslich in organ. LM (Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Aceton...); Löslichkeit durch Doppelbindungen drastisch erhöht.

Säurezahl SZ: mg KOH zur Neutralisation von 1g Fett

Verseifungszahl VZ: mg KOH zur völligen Verseifung von 1g Fett + Neutralisation evtl. freier Säuren (abhängig vom Molgewicht des Fettes)

Esterzahl EZ: VZ-SZ

Jodzahl IZ: mg elementares Iod, das an Doppelbindungen in 1g Fett addiert wird; nach Wijs mit Brom bestimmt und umgerechnet;

Peroxidzahl POZ: in 1 kg Fett enthaltenen Milliäquivalente aktiver O₂, der in CHCl₃/AcOH aus Kaliumjodid Jod freisetzt (1 mequ / kg = 0,5 mmol / kg = 8 mg / kg);

Anisidin-Wert: = 100 x Absorption einer 1%igen Probelösung in 1cm-Zelle nach Reaktion mit Anisidin; (zur Bestimmung von Carbonylgruppen, die bei Autoxidation gebildet werden);

totox-value: = 2 x Peroxidzahl + 1 x Anisidinzahl

Autoxidation: Oxidativer Abbau nach radikal. Mechan.; Hydroperoxidbildung v.a. an Methylengruppe neben der Doppelbindung; Hydroperoxide instabil → Epoxide, Alkohole, Diole, Ketoverb., Dicarbonyl-, Aldehyde, Isomerisierungsprod. und Polymerisationsprod.; bei trocknenden Ölen an Luft sehr rasch (→ verharzen; bei Leinöl ausgenutzt: Firnisse auf Gemälden); flüchtige Anteile verursachen Geruch, nichtflüchtige können als Oxidationspromotoren wirken; daher i.a. Zusatz von Antioxidantien (z.B. Tocopherole)

2. Herstellung von Fetten & Ölen

2.1. Herstellung pflanzlicher Fette & Öle

- **Reinigung und Schälen**
- **Pressen** (i.a. in Kombination mit Lösungsmittelextraktion; zuerst gepreßt bis ca. 20% Restfett, dann extrahiert bis Restfett 1-2%)
Bei Fruchtfleischfetten Erhitzen oder Erhitzen mit Wasser bereits ausreichend, um Membranen der ölhaltigen Zellen zu zerstören und Öl freizusetzen; bei fast allen Samenölen aber zuerst Samen zerkleinern und thermisch vorbehandeln, um brauchbare Ausbeuten zu erzielen; in Pressen dann Öl vom Preßkuchen getrennt; diskontinuierlich: Spindel-, Hebel-, Keilpressen;
kontinuierlich: v.a. Schneckenpressen [30-45 U / min; Kompressionsverhältnis 1:15; in Trommelwand Öffnungen, durch die Öl austritt (wird anschließend noch filtriert)];
- **Extraktion:** Material für Extraktion muß flockig sein (ca. 0,3 mm) + große innere Oberfläche + Mindestfeuchtigkeitsgehalt; LM → aliphatische KW-Stoffe (v.a. n-Hexan); Ricinusöl (relativ polar) mit höhersiedendem Heptan extrahiert; für Extraktion besonders nasser Materialien Alkohole wie MeOH, EtOH, Propanol, BuOH oder Furfurol;
i.a. Ölsamen über LM-Rückführung extrahiert (reines LM für bereits extrahiertes Material, ölreiches Extrakt für nichtextrah. Samen); kontin. oder diskontinuierlich;

nach Extraktion wird Hexan (stark angereichert an Öl =Miscella) filtriert und destilliert (Vakuum);

extrahierte Ölsamen dann von LM befreien; nach Trocknen und Abkühlen → Extraktionsrückstand als Tierfutter geeignet; [totaler LM-Verlust: 0,2 - 0,3%];

2.2. Herstellung tierischer Fette

Direkt aus Fettgewebe durch Erhitzen isolierbar (Zellmembranen tier. Zellen viel schwächer als bei pflanzlichen Zellen; intracelluläres Fett expandiert bei Erwärmen und sprengt Membran); LM-Extraktion nur für Fleischabfälle angewandt; tier. Fettgewebe sehr empfindlich gegen Zersetzung → schnelle Verarbeitung nötig;

- **Trockenschmelzverfahren:** Zerkleinertes Fettgewebe; ΔT 120°C; lokales Überhitzen (therm. Eiweißabbau) muß verhindert werden (→ unangenehmer Geruch / Geschmack); Gemisch dann durch kontinuierliche Schneckenpressen oder mittels Dekanter getrennt in fast fettfreie Grieben + flüssige Phase (Fett + Wasser); Fett dann durch Zentrifugieren von Wasser abgetrennt; Restfettgehalt des Fleisches 7-12%, kann durch LM-Extraktion auf 1-4% gesenkt werden;
- **Naßschmelzverfahren** Fettgewebe mit direktem Dampf behandelt → bessere Ausbeuten, höhere Qualität als Trockenschmelzverfahren; Ausgangsprodukte mechanisch zerkleinert, ΔT 50-60°C, dann rasch mit direktem Dampf auf 80-90°C erhitzt, um oxidierende Enzyme zu entaktivieren; Grieben dann in Dekanterzentrifugen abgetrennt; Fett in Zentrifugen geklärt, gekühlt, geformt und verpackt; bis zu 99% Fettausbeute, Fett hat 0,1-0,2% Feuchtigkeit; Naßschmelzen sehr mildes Verfahren, minimiert Geruchsbildung;

2.3. Herstellung von Seetierölen

Walöl: Naßschmelzverfahren

Fischöle: Zerkleinerte Fische (Hering, Sardinen...) mit Trockenanteil von 15-22% zuerst in geschlossenen Behältern gekocht bei relativ niedrigem Druck; dabei sterilisiert und Proteinkoagulation → leicht preßbare Fischmasse; dann über Schneckenpresse Öl und Wasser vom Rest abgetrennt, Preßwasser über Filter und Dekanter vorgereinigt und dann über Zentrifugen in rohes Fischöl und Leimwasser aufgetrennt; Preßkuchen (ca. 50% Wasser) getrocknet und zu Fischmehl gemahlen;

3. Raffination

Rohe Fette und Öle enthalten z.B. noch Samenpartikel, Schmutz, Phosphatide, KH, Proteine, Wachse, freie Fettsäuren, Fettsäureoxidationsprodukte, Metallspuren, Pigmente, toxische Verb. (polycycl. KW-Stoffe, Gossypol, Mykotoxine, S-Verb., Pestizidrückst.)....

3.1. Degummieren

Im Allgemeinen Hydratationsdegummierung: Öl/Fett mit Wasser oder Dampf behandelt
- Phosphatide absorbieren Wasser → Schlamm Bildung; Phosphatidschlamm abzentrifugieren; Grad der Hydratation steigt bei Zusatz von Säuren wie Citronensäure oder Phosphorsäure, Basen oder Salzen - mindert aber Lecithinqualität (daher zweistufig degummieren, wenn Lecithin isoliert werden soll);

3.2. Neutralisation

kommerzielle Rohöl durchschnittlich 1-3% freie Fettsäuren; Gehalt sollte unter 0,1% gebracht werden;

Alkali-Neutralisation: Mit schwachen Laugen, kontin. oder diskontin. (Batch-Verf.); ca. 1n Lösungen verseifen nicht, aber je mehr freie Fettsäuren, umso mehr Verlust an Neutralfetten durch Emulsionsbildung; bei 4-7n Lösungen wenig Neutralfett aufgenommen, aber Verseifungsgefahr; optimale Laugenkonz. abhängig von Rohöl und erwünschter Qualität; Einfluß auch Temperatur, Verweilzeit und Durchmischungsintensität Lauge/Fett;

Destillative Neutralisation = physikalisches Refining; Wasserdampfdestillation unter Vakuum; Verlust an Neutralfett viel geringer als bei Alkali-Neutralisation + kein Problem mit Seifenabwasser;

Alternativen:

- Veresterung mit Glycerin: 160-210°C, Kat.: Mg-Oxid, Alkalisilikate, Zn, Sn;
- LM-Extraktion: EtOH-Extr., Extr. mit fl. Propan, Furfurol..
- selektive Adsorption: auf Silicagel oder Aluminium freie FS adsorbiert;

3.3. Bleichen

Adsorption von Pigmenten, i.a. Adsorbens im Öl gerührt und nach gewisser Verweilzeit abfiltriert; Ölretention am Adsorptionsmittel: bis zu 50 Gew% an Bleicherden, ca. 100 Gew% an A-Kohle; meist Bleicherden verwendet (natürlich oder

aktiviert; Aktivierung vergrößert innere Oberfläche - tw. Lösen von Al- oder Fe-Oxiden; Ca- und Mg-Ionen tw. durch H^+ ersetzt); zu 0,5-1% zugesetzt;

A-Kohle (0,1-0,4%) manchmal in Kombination mit Bleicherden verwendet, wenn Öl sehr schwer zu bleichen; A-Kohle entfernt auch polycycl. aromatische KW-Stoffe; Bleichen und Filtration noch immer meist Batch-Verfahren; 80-90°C - einige min bis ½ h Rühren im Vakuum; dann Öl-Erde-Slurry über Filterpressen gepumpt;

3.4. Desodorieren

Hauptsächlich Wasserdampfdestillation - flüchtige Bestandteile entfernt; Geruchskomponenten hauptsächlich Aldehyde und Ketone, tw. auch freie FS, Alkohole, Sterole, Tocopherole; bei nötigen relativ hohen Temperaturen können Luftspuren Oxidation initiieren + Proteine, KH, Phosphatide, Seifen können thermisch zersetzt werden (daher vorher abtrennen);

4. Modifizierung

4.1. Fraktionierung

Trockenes Fraktionieren: Unterschied zwischen den Schmelzpunkten muss mindestens 10°C sein, um brauchbare Trennung zu erzielen, z.B. Trennung von Talg in Stearin und Olein durch Pressen; Fett langsam (!!!) abgekühlt → relativ große Kristalle des höherschmelzenden Glycerides gebildet, abfiltriert (Filterpressen, Trommelfilter) -;

Fraktionierung mit LM: z.B. Hexan, Aceton, MeOH; abkühlen; ungesättigte Fette besser löslich als gesättigte; Verf. viel teurer als trockene Verf. (LM-Redestill.);

Selektive Benetzung: z.B. mit wässrigen Lösungen von Na-lauryl oder -decylsulfat; Kristallsuspension vermischt mit Netzmittel + Elektrolyt (z.B. Mg-sulfat) → Kristalle mit Netzmittel bedeckt → migrieren als Suspension in wässrige Phase und können dann abzentrifugiert werden;

Selektive Extraktion: verflüssigte KW-Stoffe, Furfurol...; z.B. Fraktionierung von Talg → flüssiges Propan löst v.a. gesättigte Fette, Furfurol ungesättigte;

4.2. Hydrierung

Hydrierung der Doppelbindung erhöht Schmelzpunkt → **Fetthärtung**; durch Isomerisierung während Hydrierung aus tier. Fetten (Butterfett, Talg) Trans-Fettsäuren hergestellt;

Selektivität der Hydrierung abhängig von Typus und Aktivität des Katalysators („kontrolliert vergiften“ + größere Poren erhöhen die Selektivität), von Temperatur (Selektivität und cis-trans-Isomerisierung steigen mit steigender Temperatur); von Mischungs-, bzw. Rührgrad (wenn intensiv gerührt → Selektivität sinkt) und von H₂-Druck (je mehr H₂, umso geringere Selektivität); [Bei Fetten spricht man von hoher Selektivität, wenn z.B. einfach unges. FS erhalten bleiben, alle mehrfach ungesättigten FS bis zu einer Doppelbindung hydriert werden!]

jedoch weder genaue Selektivität noch vollständige Isomerisierung erzielbar + Isomerisierung auch nie vollständig unterdrückbar; nur gewisse Steuerung in bestimmte Richtung möglich;

vor Hydrierung Öl degummieren, bleichen und bevorzugt auch neutralisiert und gebleicht (Katalysatorgifte: Phosphatide, S-Verbindungen, Seifen, Oxidationsprodukte); freie Fettsäuren keine Katalysatorgifte, aber verlangsamten Hydrierung;

4.3. Umesterungen

Inter- und intramolekulare Umesterung: Vorher Fett neutralisiert + getrocknet, um Kat. nicht zu deaktivieren; Kat. meist Natrium-Ethylat; wird im Fett fein dispergiert (0,1-0,3%), dann auf 80-100°C erhitzt; am Ende Katalysatorüberschuß durch Wasserzugabe deaktiviert und Seifen durch Waschen mit Wasser und Bleichen entfernt; während Umesterung aus freien FS → Fettsäureethylester (beim abschließenden Desodorieren entfernt); durch Umesterung neue Fetttypen herstellbar und Schmelzpunkte variierbar;

Acidolyse: Industriell angewandt z.B. bei Umesterung von Kokosöl mit AcOH und anschließende Veresterung von überschüssiger Säure mit Glycerin; i.a. mit Katalysatoren (saure oder basisch); bei 260-300°C kein Katalysator mehr nötig;

Alkoholyse: Ersatz von Glycerin durch niedrigmolekulare Monoalkohole verläuft bei niedrigen Temperaturen unter alkalischer Katalyse (Herstellung FS-Methylester siehe Kapitel Fettalkohole); Herstellung von Mono- + Di-Glyceriden (v.a. als Emulgatoren eingesetzt) mit Überschuß Glycerin [ΔT Fett + 25-40% Glycerin, 205-245°C, Kat.: NaOH oder NaOR]; Konzentrate von Monoglyceriden durch Hochvakuumdestillation hergestellt;

5. Verschiedene Fette und Öle

5.1. Schweineschmalz

Zusammensetzung: 24-30% Palmitinsäure, 12-18% Stearinsäure; 36-52% **Ölsäure**, 10-12% Linolsäure; außerdem 0,4-0,9% Arachidonsäure, Transfettsäuren, Spuren verzweigter oder ungeradzahligter Fettsäuren; relativ hoher Cholesteringehalt; m.p. 30-40°C; Erstarrungspunkt 22-32°C; Verwendung: Nahrungsmittelsektor

5.2. Rindertalg

Zusammensetzung: 23-29% Palmitinsäure, 20-35% Stearinsäure; 26-45% Ölsäure, 2-6% Linolsäure; außerdem bis zu 4% verzweigte oder ungeradzahlige Fettsäuren; 6-10% Transfettsäuren; + Cholesterin; Jodzahl: 32-37; m.p. 40-50°C; Verwendung: geringerer Anteil für Nahrungsmittelsektor (Back- und Kochfett, Margarineherstellung); eher technische Verwendung (Seifen, Fettsäurederivate, Fettalkohole) + Viehfutter; Fraktionierung bei 26°C: → **OLEIN** (m.p. 23-35°C) + **STEARIN** (m.p. 50-55°C)

5.3. Fischöle

Zusammensetzung: 6-9% Myristinsäure, 11-20% Palmitinsäure, 1-4% Stearinsäure; 6-11% Palmitoleinsäure, 12-15% Ölsäure, 1-16% Gadolensäure (Eicosaensäure), 1-20% Erucasäure, 6-9% C20:x, 5-14% C22:x; Jodzahl 120-206; gehärtetes Fischöl (m.p. 31-45°C) für Margarineherstellung;

5.4. Palmöl

Zusammensetzung: 41-47% **Palmitinsäure**, 4-6% Stearinsäure; 34-42% **Ölsäure**, 8-12% Linolsäure; bis zu 3,5% Carotin; Jodzahl: 44-58; m.p. 36-40°C; kann durch 2-Stufen-Kühlung in feste und flüssige Phase aufgetrennt werden (32-34°C / 25-27°C), dann Filterpressen → 20-25% Palmstearin (m.p. 50-52°C) und 75-80% flüssiges Palmolein; Verwendung: Margarine, Seifen, Kosmetik, Rohstoff für chem. Produkte....

5.5. Olivenöl

Olivenöl höchster Qualität → zerkleinerte Oliven (eventuell unter Salzzugabe) bei 20-50 bar „kalt gepreßt“ und ohne Raffination in Handel („natives Olivenöl“); wenn

raffiniertes Öl mit nativem gemischt → als „reines Olivenöl“ oder nur „Olivenöl“ im Handel; Oliventresteröl durch Extraktion des Preßrückstandes und durch Raffination genußtauglich gemacht;

Zusammensetzung: 7-16% Palmitinsäure, 2-4% Stearinsäure, 64-86% **Ölsäure**, 4-15% Linolsäure; Jodzahl: 80-88; m.p. -3°C; Erstarrungspunkt: 0°C;

Unverseifbares: 0,5-1,3% (Sterine, Squalen, Carotinoide, Tocopherol, Vitamin A, Spuren Phospholipiden, evtl. Spuren Chlorophyll)

Verwendung: v.a Speiseöl; sonst Kosmetik, Medizin;

5.6. Kokosfett

getrockneter Kern der Kokosnüsse: „**KOPRA**“;

Zusammensetzung: 41-46% **Laurinsäure**, 18-21% Myristinsäure, 9-16% Palmitinsäure; 5-9% Ölsäure; Jodzahl: 7-10; m.p. 20-28°C;

Verwendung: Margarine, Speisefett; Rohstoff für Herstellung von Fettalkoholen und Tensiden (C12/C14); hohe Schmelzwärme verursacht Kühleffekt beim Schmelzen im Mund → Konfektherstellung;

5.7. Kakaobutter

Zusammensetzung: 23-30% **Palmitinsäure**, 32-37% **Stearinsäure**, 30-37% **Ölsäure**

Jodzahl: 35-40; bildet 6 Kristallformen - m.p. zwischen 17 und 36°C;

Herstellung: Fermentation, Trocknen der Bohnen, Rösten, Zerkleinern, Schalen entfernen, Mahlen → Kakaomasse; unter hohem Druck pressen → Kakaobutter und Kakaopulver;

5.8. Kürbiskernöl

Aus geschälten Kürbiskernen, kalt gepreßt; nußartiger Geschmack; hoher Gehalt an Tocopherol → wird kaum ranzig;

Zusammensetzung: 7-13% Palmitinsäure, 6-7% Stearinsäure, 24-41% **Ölsäure**, 46-57% **Linolsäure**; Jodzahl: 117-130; Erstarrungspunkt ca. -15°C;

Verwendung: Salatöl

5.9. Maiskeimöl

Keime Nebenprodukte der Maisstärkeherstellung;

Zusammensetzung: 9-12% Palmitinsäure, 25-35% **Ölsäure**, 40-69% **Linolsäure**;

Jodzahl: 109-133; m.p. -18 bis -10°C; Siedepunkt 321°C;

Unverseifbares: 1-3% [Sterine (auch Cholesterin), Tocopherole];

Verwendung: Nahrungsmittelbereich (Margarine, Mayonnaise, Salatöl); Seifen, Schmierstoffe, Lederpflegemittel, Haarpflegemittel;

5.10. Sonnenblumenkernöl

Trocknendes Öl, Samen der Sonnenblumen 22-35% Ölgehalt;

kalt gepreßt: bei maximal 80°C, dann filtriert und geklärt;

Zusammensetzung: 5,5-8% Palmitinsäure, 2,5-6,5% Stearinsäure, 14-34% Ölsäure, 55-73% **Linolsäure**; Jodzahl: 125-144; cloud point 0-5°C;

Verwendung: raffiniertes Öl für Salatöl, Margarine; auch für Lacke, Farben, Firnisse; wenn Sonnenblumenkerne von Schimmelpilzen befallen → Rubratoxin B;

5.11. Leinsamenöl

Aus Samen des Flachs (ca. 40% Öl);

Zusammensetzung: 5-6% Palmitinsäure, 3-5% Stearinsäure, ca. 6% Arachinsäure 18-26% Ölsäure, 14-20% Linolsäure, 51-56% **Linolensäure**;

Jodzahl: 180-190; Erstarrungspunkt 10 - 21°C;

Verwendung: minimal Speiseöl; Schmierseifen, v.a. Ölfarben, Firnisse, Linoleum; an Luft leicht Autoxidation → LINOXYN → Leinöl-Firnis;

unter Luftaeschluß auf 250-300°C erhitzt → zähflüssiges Leinöl-Standöl (Anstriche fester, elastischer und witterungsbeständiger);

5.12. Sojaöl

Halbtrocknendes Öl;

Zusammensetzung: 8-12% Palmitinsäure, 3-5% Stearinsäure, 18-25% Ölsäure, 49-57% **Linolsäure**, 6-11% Linolensäure;

Jodzahl: 120-130; Erstarrungspunkt -8 bis -15°C;

Unverseifbares: 0,5-1,5%; (Steringehalt ca. 0,37% - Cholesterin, Sitosterin...;

freie Fettsäuren, Lecithin, bis zu 1,2% Tocopherole, trotzdem nur bedingt stabil)

Entlecithinierung:

Anreicherung der Phospholipide nach Wasserzusatz (2-3%, 70-80°C) an der Grenzschicht und Abtrennung in Separatoren (Zentrifugen) → Sojalecithin (als Emulgator in Lebensmitteln verwendet);

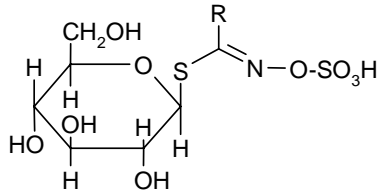
Verwendung: Speiseöl (auch verschnitten mit Olivenöl), Herstellung von Margarine, Süßwaren, Seifen, Standöl für trocknende Öle in Lack- und Farbenindustrie; epoxidiertes Sojaöl (ESO) für Herstellung von Harzen;

Rückstand der Extraktion als Futtermittel verwendet;

Unverseifbares: 0,5-1% (KW-Stoffe, Tocopherole und andere Antioxidantien);
Verwendung: Speiseöl, Margarineherstellung, Seifen, Anstrichmittel;
gehärtet (m.p. 31-38°C) als Salbengrundlage; Preßrückstand als Viehfutter;

5.13. Rapsöl

Halbtrocknendes Öl aus geschroteten Samen von Raps; hat wie alle Cruciferaen-Öle charakteristischen Gehalt an Erucasäure (C22:1) und an Glucosinolaten



= Glucose-β-thioglykoside; nach enzymatischer Hydrolyse Isothiocyanate; sind charakteristisch für „**Senföle**“;

Zusammensetzung: je nach Züchtung (traditionell mit hohem Gehalt an Erucasäure, neuere Züchtungen mit sehr wenig Erucasäure);

hocherucasäurehaltig: 2-4% Palmitinsäure, 1-2% Stearinsäure, 0,5-1% Arachinsäure, 0,5-2% Behensäure; 11-24% Ölsäure, 10-22% Linolsäure, 7-13% Linolensäure, ca. 20% Gadolensäure (Eicosaensäure), ca 41-52% **Erucasäure**;

niedrigerucasäurehaltig: 3-6% Palmitinsäure, 1-2,5% Stearinsäure, < 1% Arachinsäure, < 0,5% Behensäure; 52-56% **Ölsäure**, 17-25% Linolsäure, 8-11% Linolensäure, 1,5-3,5% Gadolensäure (Eicosaensäure), Spuren-2,5% Erucasäure;

Verwendung: Dieselöl-Ersatz; Rohstoff bei Herstellung von Baumwollwachs; gehärtetes, hocherucasäurehaltiges Rapsöl (m.p. 32-34°C) als Zumischung zu Kokosfett bei Konfektglasuren oder f. Margarineherstellung oder als Mineralschmierölersatz; alle Rapsölsorten gute Quellen für C20- und C22-Fettsäuren (→ Kunststoffverarbeitungs- und Waschhilfsmittel);

6. Fettsäuren

6.1. Herstellung natürlicher Fettsäuren

Als Ausgangsprodukte nur Materialien herangezogen, die in ausreichenden Mengen verfügbar sind;

→ tierische und pflanzliche Fette und Öle (Rindertalg, Walöl, Fischöl, BW-Samenöl, Erdnußöl, Kokosfett, Palmöl, Palmkernöl, Olivenöl, Leinöl, Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl)

→ Tallöl (Tallölfettsäuren: 45-65% Linolsäure und konjugierte C18-Fettsäuren; 25-45% Ölsäure, 5-12% 5,9,12-Octatriensäure, 1-3% gesättigte Fettsäuren);

→ Seifen, die bei der Aufbereitung von Fetten und Ölen für die Nahrungsmittelindustrie als Nebenprodukte anfallen;

GROSSTECHNISCHE HYDROLYSE:

um Oxidation zu unterdrücken → vorher gut entgasen, um Luftsauerstoff zu entfernen; entsalztes Wasser für Hydrolyse verwenden (Wasserhärte reduziert Katalysatoraktivität und erhöht Salzgehalt des Glycerins);

Schon 1898 TWITCHELL-KATALYSATOR für Fetthydrolyse entwickelt (Naphthalin + Ölsäure + konz. H_2SO_4); Twitchell-Verfahren: Normaldruck, 100°C, Holzbinde, 12-24h → 80-85% Fettsäure (Spaltung); saure Kat.: Korrosionsgefahr - keine Gefahr bei basischen Katalysatoren; heute meist Hochdruckverf. ohne Katalysator; bei 80-120 bar und 290 - 320°C ausreichend schnelle Spaltung; mit Katalysatoren → Mitteldruck + 150-190°C;

AUFTRENNEN DER FETTSÄUREN:

→ DESTILLATION:

hochsiedende Verunreinigungen: Partialglyceride, Seifen, Glycerin (290°C, Zers.), Sterine, Phosphatide; niedrigsiedende Verunreinigungen: Wasser, niedermolekulare KW-Stoffe, Aldehyde, Methylketone;

Siedepunkte der FS:

C6 (206°C) - C12 (298°C) Normaldruck

C14 (191°C) - C22 (263°C) 13,3 mbar

je höher Temperatur, umso mehr Nebenprodukte (→ Farbe, Geruch, Geschmack, Ausbeuteverluste); daher Destillation unter Vakuum + mit Dampf injektionen (vermindert Partialdruck, kleine Mengen Dampf unterbinden Anhydridbildung und desodorieren); Batch-Verf., semikontin. oder kontin. Verfahren möglich;

mögliche Destillationsmethoden:

→ normale **Standdestillation** (eher weniger üblich, da hohe Temperaturen im Sumpf nötig - Gefahr des Überhitzens → Ausbeute und Qualität sinken)

→ **Flashverdampfung** (rohe Fettsäure außerhalb der unter Vakuum liegenden Destillationszone aufgeheizt, verdampft in Destillationszone dann sofort)

→ **Filmverdampfer** (Dünnschichtverdampfer; bestes Verfahren, dünner Fettsäurefilm gebildet auf Wärmetauscher, kurze Verweilzeit, Temperaturdifferenz zwischen Siedepunkt und Heizmedium muß nicht größer als 20-30°C sein)

fraktionierte Destillation:

verwendet für Fraktionen hoher Reinheit (z.B. C16-C18 aus Kokosfett, mehrfach ungesättigte aus Rapsöl); auch aus Tallöl fraktioniert destilliert;

Rückstand bei der Destillation: **Fettpech** (Wolffettpech, Palmölpech, Stearinpech..); Zusammensetzung z.B. Stearinpech: Fettsäuren, Neutralfett, Hydroxysäuren, Anhydride, Ketone, KW-Stoffe, Metallseifen (Cu, Fe)...; Verwendung z.B. Herstellung von Lacken, Dachpappe;

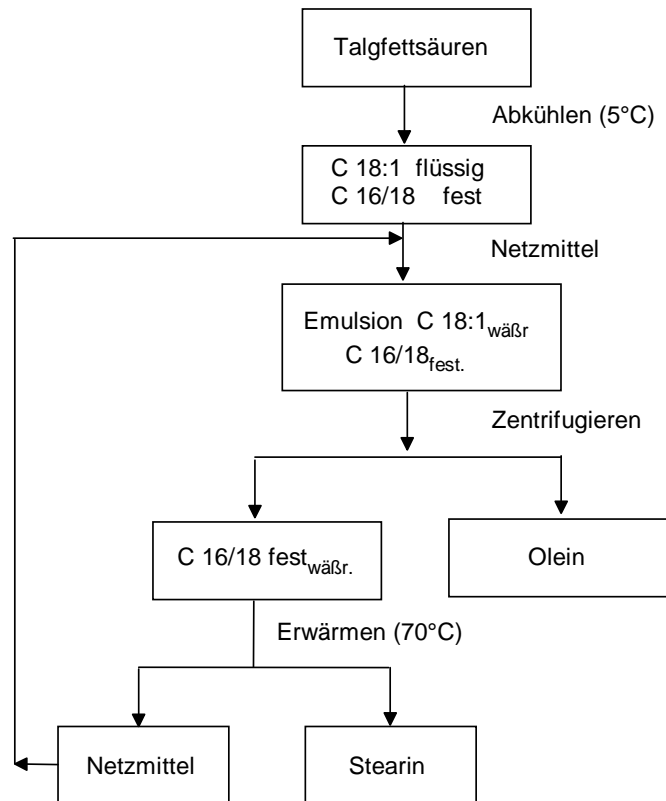
→ KRISTALLISATION:

z.B. für Auftrennung von Leinöl-, Knochenfett-, Sojaöl-, Sonnenblumenöl-, Rapsölfettsäuren und vor allem für Rindertalgfraktionierung (Olein / Stearin);

ohne Additive:

geschmolzenes Talg langsam auf 20°C abkühlen; dann in Tücher gewickelt und hydraulisch gepreßt; Flüssigkeit aus 1.Pressung dann auf 5-10°C gekühlt und wieder abgepreßt; heute nur noch selten, da arbeitsaufwendig, geringer Trenneffekt;

mit Additiven: Umnetzverfahren



Netzmittel: wässrige Lösung von Alkylsulfaten + Elektrolytzusatz;

Kühlung indirekt (Salzwasser) oder Teilverdampfung von Wasser unter Vakuum;

andere Methoden der Fettsäureaufreinigung:

→ **Adsorption:**

für Trennung von Olein und Stearin säurebeständige, hydrophobe, nicht-zeolithische Molekularsiebe wie z.B. Silicalit (reines SiO₂-Gitter); Olein zuerst selektiv adsorbiert, dann durch LM ersetzt; wenn Fettsäuremethylester zur Trennung eingesetzt → auch Zeolithe einsetzbar;

→ **Extraktion:**

Hochdruckextraktion mit superkritischen Gasen (z.B. Rindertalg-FS: Ethylen als Extraktionsmittel, Benzol als LM, 100 bar, 130°C oder Anreicherung von Olein bei über 200 bar und 40-60°C im CO₂);

hochreine Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Furfural/Hexan oder Ethanol/Petrolether isoliert;

→ **Trennung in Anwesenheit von Seifen:**

in System Seife-Fettsäure-Wasser bei bestimmter Konzentration Micellen gebildet = „saure Seifen“; saure Seifen gesättigter Fettsäuren kristallisieren aus wäßriger Lösung, ungesättigte Seifen bleiben in Lösung;

→ **Trennung durch Bildung von Harnstoff-Addukten:**

Kristallisation von Harnstoff aus Methanol: Harnstoffkristalle mit gesättigten Fettsäuren angereichert; wenn Gemische ungesättigter FS eingesetzt, so angereichert mit einfach ungesättigten FS; so z.B. sehr rein (97-99%) Ölsäure aus Olivenöl abgetrennt;

MODIFIZIERUNG VON FETTSÄUREN

HYDRIERUNG:

als Ausgangsprodukte v.a. Fettsäuren aus Raffination von Nahrungsmittelfetten, Spalt-Fettsäuren aus Talg und Stearin-Fraktion aus Olein-Stearin-Trennung; Hydrierung exotherm; mehrfach ungesättigte schneller hydriert als einfach ungesättigte; meist soll vollständig hydriert werden → Selektivität nicht so wichtig;

als Nebenreaktion Isomerisierungen (Konjugation und cis/trans) + FS reagieren mit Ni-Katalysatoren → Nickelseifen (katalytisch inaktiv);

großtechn. durchschnittliche Hydrierrate: Reduktion der Jodzahl um 1-2 pro min;
Reduktion um ca. 1 entspricht Verbrauch von ca. $1\text{m}^3 \text{H}_2$ pro m^3 Fettsäure und erhöht Temperatur um ca. $1,5^\circ\text{C}$;

Katalysatoren:

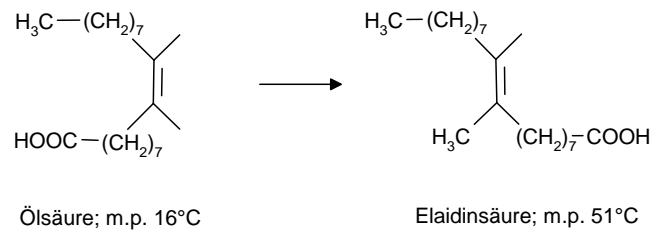
heterogene Nickelkatalysatoren (als Suspension eingesetzt); i.a. Nickel auf Silicagel mit hoher Aktivität und relativ guter Resistenz gegen Katalysatorgifte eingesetzt; aktive Oberfläche $> 100 \text{m}^2 / \text{g}$; Porengröße muß für Fettsäuretransport groß genug sein (ca. 3 nm); Ni auf Träger in aktiver Form an Luft selbstentzündlich → für sicheren Transport und Handhabung temporär passiviert durch Überzug aus hydriertem Fett; typ. Zusammensetzung: 20-25% Ni, 10-15% Kieselgel, 60-65% Fett;

Durchführung:

im Prinzip wie Fetthärtung; für Fettsäuren aber Anlage aus rostfreiem Stahl unbedingt nötig; Drücke bis 35 bar; Batch-Verf. (5-30t) oder kontinuierlich (häufiger eingesetzt); nach Filtration in gehärteten Fettsäuren noch immer Ni-Seifen enthalten; daher meist nach Härtung Destillation (reinigt und desodoriert);

ISOMERISIERUNG:

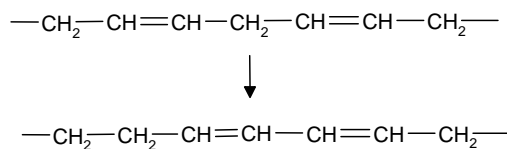
→ **cis / trans:** z.B. Ölsäure → Elaidinsäure



großtechnisch Ölsäure mit SO₂, NO_x, Se oder säureaktivierten Erden behandelt / 100-200°C → Gleichgewicht der Isomerisierung bei 75-80% Elaidinsäure eingestellt; cis-trans-Isom. wichtig für selektive Teilhärtung von Ölen in Lebensmittel (erhöht m.p.); bei Teilhydrierung mehrfach unges. Fettsäuren steigt Anteil an Transisomeren;

→ **Konjugation:**

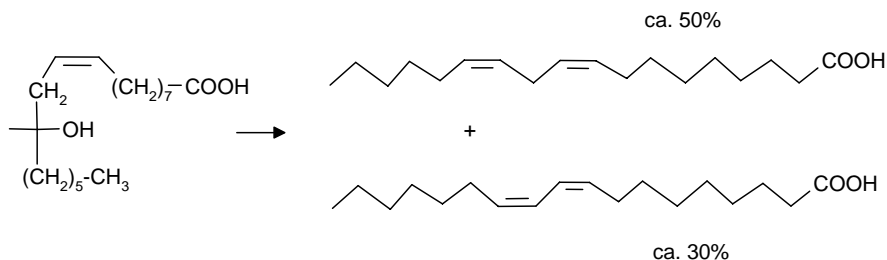
Isomerisierung alkali-katalysiert; z.B. für Sonnenblumenöl- oder Sojaöl-Fettsäuren:



Verseifung mit wäßriger Alkali-Lösung und Erhitzen mit überschüssigem Alkali auf 200-300°C; Seifen dann mit Mineralsäuren behandelt und konjug. Fettsäuren isoliert; erzielter Grad an Konjugation: bis zu 95% konjugierte Diene und Triene; dabei auch teilweise cis-trans-Isomerisierung;

DEHYDRATATION:

z.B. **Ricinensäure** aus Ricinolsäure;



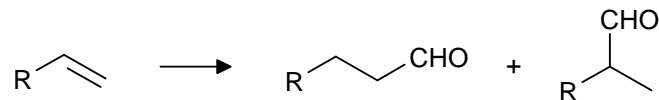
HERSTELLUNG SYNTHETISCHER FETTSÄUREN:

Oxidation von Alkanen:

in östlichen Ländern (China, Rußland, Osteuropa) beachtliche Anteile über Oxidation von Alkanen hergestellt; in westlichen Ländern eher unbedeutend; lineare Fettsäuren mit C4-C24 durch Oxidation von Alkanen mit C18-C32 durch Luftoxidation bei ca. 110°C erhalten; Katalysatoren: Co-, Ni-, Mn-Salze...; gebildet werden ungeradzahlige und verzweigte C-Ketten; Fettsäuren minderer Qualität erhalten + breite C-Kettenlängenverteilung → Raffination schwierig und teuer; nach Umsetzung von ca. 30% der Alkane aufgearbeitet: Fettsäure verseift und nicht umgesetzte Alkane rückgeführt;

Hydroformylierung:

„Oxosynthese“; Addition von CO und H₂ an Doppelbindung von Alkenen → Aldehyde; entstehen Isomeregemische; stark exotherme Reaktion;



Kat.: Kobalt-Verbindungen; Temperaturen > 180°C; 80-300 bar;

Hydrocarboxylierung:

„Koch'sche Carbonsäuresynthese“: CO an Olefine in Gegenwart starker Säuren addiert; in 2. Stufe Zwischenprodukt hydrolysiert → verzweigte Fettsäuren;

Kat.: H₂SO₄ konz., H₃PO₄, HF, BF₃; unter Druck (bis zu 100 bar); bis zu 80°C;

Koch-Haaf-Synthese: Normaldruck, konz. H₂SO₄, HCOOH als CO-Quelle

sonstige kommerzielle Verfahren:

→ als **Nebenprodukt bei der Herstellung von Azelainsäure** durch Ozonolyse von Ölsäure entsteht **Pelargonsäure** H₃C-(CH₂)₇-COOH; Ozon wird an Doppelbindung addiert bei 25-40°C; O₂ mit Ozongehalt von 1-5% eingesetzt; in 2. Stufe wird Ozonid durch ozonfreies O₂ gespalten (70-120°C);

→ bei **thermische Zersetzung** von Estern aus **Ricinusöl** fällt als Nebenprodukt **Oenanthsäure** (H₃C-(CH₂)₅-COOH) an; Ricinolsäuremethylester auf 500-600°C erhitzt;

in Gegenwart von Wasser zersetzt zu Heptanal und Undecensäuremethylester; Aldehyd dann mit O_2 oxidiert zur Säure;

nicht-kommerzielle Verfahren:

Repe-Synthese (Acetylen + $CO + H_2O \rightarrow H_2C=CH-COOH$; als Kat. Metallcarbonyle)

Oxidation von Olefinen mit O_2 , Ozon, Chromtrioxid, $KMnO_4$...

Oxidation von Fettalkoholen mit Luft oder O_2

biotechnologisch: mikrobielle Transformation von Alkanen versucht; Säuren aber leicht zersetzt oder weiteroxidiert;

FETTALKOHOLE

aliphatische Alkohole C6-C20; hauptsächlich linear und mono-OH

wenn C > 22 → „Wachsalkohole“; Diole mit C > 8 → substituierte Fettalkohole;

GESÄTTIGTE FETTALKOHOLE:

bis C12 klar, farblos, flüssig; dann wachsartig; geringere Dichte als Wasser; niedrige Alkohole mit Wasser mischbar, höher zumeist noch leicht hygroskopisch;

Schmelz- und Siedepunkte steigen kontinuierlich mit C-Kettenlänge und liegen deutlich höher als bei den entsprechenden Alkanen;

Verwendung gesättigter Fettalkohole: v.a. als Intermediate; amphiphile Eigenschaften der Fettalkohole → ca. 75% aller Fettalkohole für Tensidsektor;

C12-C14-Alkohole für Detergentien besonders wichtig, Bedarf kann aus nachwachsenden Rohstoffen nicht gedeckt werden → Entwicklung petrochemischer Verfahren; heute ca. 60% aller Fettalkohole aus petrochem. Ausgangsprodukten;

→ HYDROLYSE VON WACHSESTERN:

z.B. Spermöl mit konz. NaOH erhitzt (ca. 300°C) → Seifen + Alkohole; heute nur bedingt interessant (Artenschutz); Hydrolyse eventuell wieder interessant, wenn Jojobaöl billiger gewinnbar;

→ REDUKTION VON ESTERN MIT NATRIUM:

über „**Bouveault Blanc Reaktion**“ (1903 entwickelt); stark exotherme Reaktion; geschmolzenes Na in inertem Lösungsmittel (Toluol, Xylol) dispergiert und Ester, bzw. Wachsester (gut getrocknet!); als H-Donoren v.a. sek. Alkohole wie Cyclohexanol oder 4-Methyl-2-pentanol; Reaktion selektiv - keine KW-Stoffe gebildet, keine Isomerisierung, keine Hydrierung vorhandener Doppelbindungen; heute veraltetes Verfahren, durch Hochdruckhydrierung ersetzt;

→ HYDRIERUNG VON FETTEN UND ÖLEN:

C12-C14-Alkohole: nur Kokosöl und Palmkernöl einsetzbar;

C16-C18-Alkohole: Palmöl, Soja und Rindertalg Hauptquellen;

C20- und C22-Alkohole: hocherucasäurehaltiger Raps;

bifunktionelle Alkohole: aus Ricinusöl;

Triglyceride raffinieren, dann Hydrolyse → Fettsäuren (evtl. verestern → Fettsäuremethylester) oder Umesterung der Triglyceride → Methylester; dann Hochdruckhydrierung;

Triglyceride könnten auch direkt hydriert werden, doch bei nötigen Reaktionsbedingungen wird Glycerin zu Propylenglykol und Propanol und kann nicht als Co-Produkt genutzt werden; außerdem wäre viel mehr H_2 nötig und die Katalysatorkosten steigen; daher direkte Hydrierung großtechnisch nicht genutzt;

Herstellung der Fettsäuremethylester:

→ **Veresterung von Fettsäuren**:

gereinigte, destillierte Fettsäure + Überschuß Methanol / 200-250°C, leichter Druck; Temperaturerhöhung oder alkalische, bzw. saure Katalyse erhöhen Reaktionsgeschwindigkeit

→ **Umesterung von Triglyceriden**:

wenn unter milden Bedingungen umgeestert → Säuren vorher entfernen (SZ < 1,5) oder z.B. mit Glycerin vorverestern;
60-80°C, Normaldruck, Überschuß MeOH, einige min, Kat.: 0,1-0,5% NaOH;
Methylester anschließend destillativ gereinigt;

SUSPENSIONSVERFAHREN:

für Methylester; H_2 (ca. 50 mol / mol Ester); ca. 250 bar, 250-300°C; Kat.: fein gepulvertes Kupfer; Cu hydriert auch Doppelbindungen → wenn Katalysator auf Basis Cu-Cd oder Cu-Zn, dann auch für ungesättigte Alkohole geeignet;
auch Fettsäuren einsetzbar, wenn Reaktor aus Edelstahl + säurebeständige Katalysatoren (z.B. Kupferchromit); spezielle Verfahren f. Fettsäuren: H_2 + Suspension des Kat. in Fettalkohol + Fettsäuren getrennt in Reaktor eingespeist → fast sofort Veresterung zu Wachsestern, dann im gleichen Reaktor in langsamerer 2.Stufe Hydrierung (300 bar, 260-300°C); Kat.: Kupferchromit;

FESTBETTVERFAHREN IN GASPHASE:

besonders geeignet für Methylester (leichter flüchtig); Festbettreaktor (eventuell mehrere in Serie); extrem großer Überschuß an H_2 (ca. 600 mol / mol Ester); Kat.: z.B. Gemische aus Cu- und Zn-Oxiden; 200-250 bar, 230-250°C; nach Reaktion Gemisch abgekühlt, getrennt in Gasphase und flüssige Phase, H_2 recyclet, Fettalkohol destilliert;

FESTBETTVERFAHREN IN RIESELPHASE:

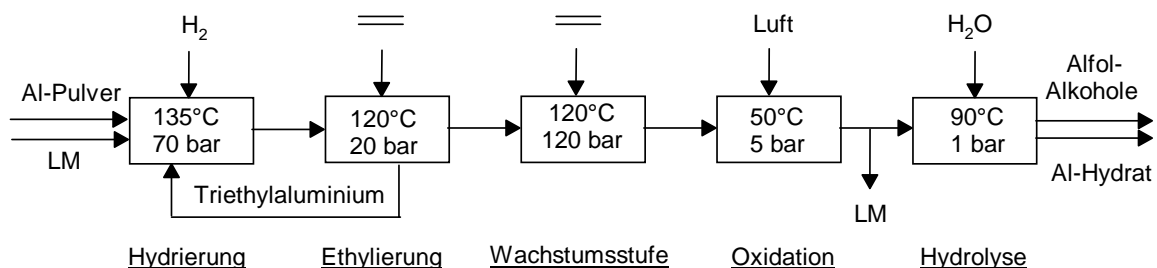
für Wachsester und Fettsäuren; geringerer H_2 -Überschuß ausreichend; Katalysatorbett: Silicagel-Träger mit 20-40% Kupferchromit (mechanisch sehr stabil, aber anfällig gegen Katalysatorgifte); 200-300 bar, 250°C; Aufarbeitung analog zu Gasphasenhydrierung;

ALKOHOLHERSTELLUNG NACH ZIEGLER:

aus petrochemische Ausgangsprodukten mit Aluminiumorganen; hergestellt Alkohole im Aufbau den natürlichen Alkoholen sehr ähnlich (C₂-Einheiten) und daher guter Ersatz für natürliche Produkte;

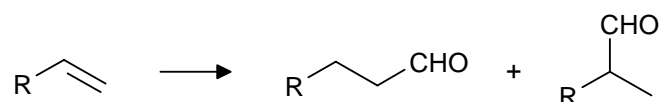
ALUFOL-Verfahren:

5-Stufen-Verfahren:



HYDROFORMYLIERUNGEN (OXOSYNTHESE):

Addition von CO und H_2 an olefinische Doppelbindungen;



Klassische Katalysatoren: Co-Carbonyl

(0,1-1% Katalysatorkonzentration; Verhältnis CO : H₂ 1:1 bis 1:2; 150-180°C, 200-300 bar; Linearität 40-50%; Produkt: Aldehyde);

Co-Carbonyl-Phosphinkomplex-Katalysatoren:

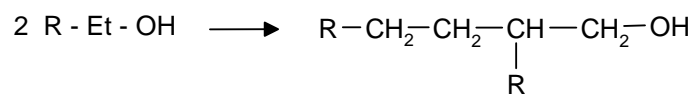
(ca. 0,5% Katalysatorkonzentration; Verhältnis CO : H₂ 1 : 2-2,5; 170-210°C, 50-100 bar; Linearität 80-85%; Produkt: Alkohol); Alkohole direkt erhalten und höhere Linearität, aber keine Olefine erhalten, da alle Doppelbindungen hydriert;

Rhodium-Carbonyl-Phosphinkomplex-Katalysatoren:

(0,01-0,1% Katalysatorkonzentration; Überschuß H₂; 100-120°C, 20-40 bar; Linearität ca. 90%; Produkt: Alkohol); sehr teurer Kat., großtechnisch nur für Butanol und 2-Ethylhexanol eingesetzt;

GUERBET-ALKOHOLE:

Dimerisierung von primären Alkoholen bei 180-300°C mit Na oder Cu Selbstkondensation → verzweigte Alkohole:



großtechn. nur für geringe Mengen genutzt; Alkohol mit Base (KOH) unter Rückfluß erhitzt + Hydrier-Dehydrier-Kat.; für Ausgangsprodukte C6-C10 Reaktion unter Druck geführt;

durch Verzweigung m.p. und Viskosität niedriger als bei geradkettigen Isomeren;

Verwendung:

Ersatz für flüssige ungesättigte Fettalkohole in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen (oxidationsstabiler); C16-C24-Guerbet-Alkohole als Weichmacher für Harze; als Lösungsmittel für Druckfarben, Schmierstoffe für Textilfasern, Zwischenprodukt für Herstellung verzweigter Carbonsäuren; C22-C36-Guerbet-Alkohole (aus Talgalkoholen erhalten) zur Herstellung von Wachsen und kosmetischen Stiften;

UNGESÄTTIGTE FETTALKOHOLE:

ökonomisch nur aus natürlichen Rohstoffen herzustellen; Schmelzpunkte geringer als bei entsprechenden ges. Alkoholen; beeinflusst von Konfiguration der Doppelbindung;

Herstellung:

für Jodzahl um 50 → Rindertalg (billig)

für Jodzahl 95-150 → Sojaöl, Sonnenblumenöl

für Jodzahl > 150 → Leinsamenöl

Suspensions- oder **Festbettverfahren** (bevorzugt, da mildere Bedingungen); bei mehrfach unges. Fettsäuren kann bei keinem Verfahren eine teilweise Konjugation unterbunden werden; i.a. bei 250-280°C, 200-250 bar;

Katalysatoren:

→ Zn-Oxid in Verbindung mit Aluminiumoxid, Chromoxid, Fe-oxid u.a. Promotoren

→ Kupferchromit mit reduzierter Aktivität (Cd-Verbindg. zugegeben)

→ Cd-Oxid auf Aluminiumträgern

Verwendung ungesättigter Fettalkohole:

Detergentien, kosmetische Salben, Weichmacher, Antischaummittel, Textil- und Lederverarbeitungshilfsmittel; Oleylalkohol Additiv zu Petroleum und Schmierölen; flüssige Wachsester (mit unges. Fettsäuren) in Kosmetik;