

Schlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt
(Gem. Anlage 2 zu Nr. 8.2 NKBF 98)

Stoffliche Verwertung von Pyrolyseflüssigkeiten aus Lignocellulosen
Teilvorhaben 2: Industrielle Umsetzung

Förderkennzeichen BEO 11/0339861/6

Chemviron Carbon GmbH
Uslarer Strasse 30
37194 Bodenfelde

Jörg-Michael Siebold

Bodenfelde
Stand April 2003

Gliederung

1	<u>Kurze Darstellung</u>	1
1.1	<u>AUFGABENSTELLUNG UND VORAUSSETZUNGEN UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHFÜHRT WURDE</u>	1
1.2	<u>PLANUNG UND ABLAUF</u>	2
1.3	<u>WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND:</u>	3
1.4	<u>ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN.</u>	4
2	<u>Eingehende Darstellung der Ergebnisse</u>	5
2.1	<u>AP1 HERSTELLUNG VON PYROLYSEÖLEN BEI CHEMVIRON UNTER DEFINIERTEN BEDINGUNGEN</u>	5
	<i>Produktion von Pyrolyseölen</i>	5
2.2	<u>AP2 ANALYSE UND CHARAKTERISIERUNG DER ÖLE MITTELS HPLC/GC</u>	8
2.3	<u>AP3 AUSLEGUNG VON PILOTANLAGEN</u>	14
2.3.1	<i>Destillationsanlage</i>	14
2.3.2	<i>Extraktionsanlage</i>	15
2.3.3	<i>Präparative AST Technologie</i>	15
2.4	<u>AP4 ÜBERKRITISCHE EXTRAKTION DER ÖLE BEI FA. MOTHEES UND DER BFH UND OPTIMIERUNG DER VERSUCHSPARAMETER</u>	15
2.5	<u>AP5 ENTWICKLUNG VON TRENNVERFAHREN</u>	19
2.5.1	<i>Destillation</i>	19
2.5.2	<i>Extraktion</i>	20
2.5.2.1	<i>Teeröl mittels offenem Dampf I</i>	20
2.5.2.2	<i>Teeröl mittels offenem Dampf II</i>	21
2.5.2.3	<i>Wasserextrakt / NaCl</i>	22
2.5.2.4	<i>Extraktion mit alternative mobilen Phasen</i>	24
2.5.2.5	<i>Einsatz von flüssigem Fett (Pflanzenöl) als Extraktionsmittel</i>	24
2.5.4	<i>Umkehrosiose</i>	27
2.5.5	<i>Kristallisation</i>	27
3	<u>Erfolgskontrollbericht (Nutzungs - und Verwertungsplan)</u>	28

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung und Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Chemviron Carbon GmbH betreibt in Bodenfelde (Niedersachsen) ein Holzverkohlungswerk, das seit über 100 Jahren u.a. Holzkohle produziert. Es kommen dabei ausschließlich Resthölzer aus Hartholz (vorwiegend Buchenholz) zum Einsatz, die als unbehandelte Hölzer der Holzindustrie anfallen. Jährlich werden aus ca. 120.000 t Holz, ca. 24.000 t Holzkohle und 40.000 t Kondensate hergestellt. Aus den Kondensaten wird zur Zeit Essigsäure in verschiedenen Qualitäten gewonnen. Weitere anfallende kondensierte Pyrolyseöle, die bisher thermisch verwertet werden, sollen durch **Anwendung produktionsintegrierter Umweltschutzmaßnahmen** unter Einsatz von modernen und innovativen Trennverfahren überkritische CO₂-Extraktion, Chromatographie sowie Extraktion und Destillation, durch die bisherige thermische Verwertung der anfallenden Pyrolyseflüssigkeiten zugunsten einer stofflichen Nutzung ersetzt werden. Die chemische Nutzung der Pyrolyseflüssigkeiten würde, im Vergleich zur einfachen Verbrennung, eine wesentliche **höhere Wertschöpfung der Öle** bedeuten und durch Vermeidung der heutigen thermischen Entsorgung des organisch belasteten Wassers zu einer Energieeinsparung von bis zu 50 % führen. Darüber hinaus liefert die stoffliche Nutzung der Nebenprodukte der Holzkohleproduktion auch einen Beitrag zur **Schonung fossiler Rohstoffe**, da diese nicht mehr aus fossilen Energieträgern gewonnen werden müssten.

Die Aufgabe der Firma Chemviron Carbon bestand in der Produktion verschiedener Pyrolyseölfractionen, anwendungsorientierter Produktentwicklung unter Verwendung moderner Trennverfahren (z.B. Membran und Chromatographietechnik) sowie begleitender Analytik mittels HPLC (UV, FLD Detektion) und GC (FID, WLD Detektion). Dabei wird die Firma Chemviron vom Kooperationspartner, der Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft (BFH) in Hamburg mit wissenschaftlich-technischer Begleitforschung unterstützt. Dazu wurden diverse Arbeitspakete (AP) zu Beginn des Vorhaben definiert und in weitere Teilaufgaben (TA) aufgegliedert, die im Folgenden dargestellt sind.

1.2 Planung und Ablauf

AP1 Herstellung von Pyrolyseölen bei Chemviron Carbon unter definierten Bedingungen

TA1 Pyrolyse von Industrierestholz (Buchenholz) unter den Standardbedingungen im Werk Bodenfelde

TA2 Vorauswahl der verschiedenen Fraktionen mittels GC Analytik und nasschemischen Verfahren

AP2 Analyse und Charakterisierung der Öle

TA3 Flüssigkeitschromatographie mit UV- Detektion der Komponenten

AP3 Auslegung von Pilotanlagen

TA4 Literatur- und Angebotsrecherche

TA 5 Laborversuche und Abstimmung mit BFH

TA 6 Projektierung und Bau- bzw. Bestellung der Anlagen

AP4 Überkritische Extraktion (SFE) der Öle bei Fa. Mothes und Optimierung der Versuchsparameter

TA7 Auswahl geeigneter Temperaturen, Druckeinheiten, Extraktionsmedien und Modifier, basierend auf den bereits durchgeführten Voruntersuchungen, zur Abtrennung von Zielkomponenten

AP5 Entwicklung von Trennverfahren

TA8 Extraktion, Destillation und Kristallisation verschiedener Flüssigfraktionen bei unterschiedlichen Prozessparametern

TA9 Umkehrosiose verschiedener Flüssigfraktionen bei unterschiedlichen Prozessparametern

TA 10 Chromatographie verschiedener Flüssigfraktionen bei unterschiedlichen Parametern

1.3 Wissenschaftlicher und technischer Stand:

Zu Beginn des Projektes wurde eine Literaturrecherche durchgeführt am FIZ Karlsruhe über STN mit den Stichworten "pyrolysis" and "bio" and "oil" and "chemicals" in den Datenbanken CAPLUS, COMPENDEX, ENERGIE, ENERGY, INID und INSPEC. Die relevanten Ergebnisse sind im folgenden dargestellt.

Production of chemicals from bio-oil

Radlein, D.; Piskorz, J.

Resource Transforms International Ltd., Unit 5, Waterloo, ON, N2V 1Z7, Can.

Biomass Gasif. Pyrolysis, [Conf.] (1997), 471-481. Editor(s): Kaltschmitt,

Martin; Bridgwater, A. V. Publisher: CPL Press, Newbury, UK.

Application of rapid thermal processing of biomass

Graham, Robert G.; Freel, Barry a.; Huffman, D. R.; Bergougnou, Maurice A.

Ensyn Technologies Inc., Gloucester, ON, K1G 3N3, Can.

Adv. Thermochem. Biomass Convers., [Ed. Rev. Pap. Int. Conf.], 3rd (1994),

Volume 2, 1275-88. Editor(s): Bridgwater, Anthony V. Publisher: Blackie,

Glasgow, UK.

The characterization of fast pyrolysis bio-oils

Huffman, D. R.; Vogiatzis, A. J.; Bridgwater, A. V.

Ensyn Technol. Inc., Gloucester, ON, K1G 3N3, Can.

Adv. Thermochem. Biomass Convers., [Ed. Rev. Pap. Int. Conf.], 3rd (1994),

Meeting Date 1992, Volume 2, 1095-102. Editor(s): Bridgwater, Anthony V.

Publisher: Blackie, Glasgow, UK.

Integrated chemicals and fuels recovery from pyrolysis liquids

generated by ablative pyrolysis

Meier, D.; Bridgwater, A. V.; Di Blasi, C.; Prins, W.

BFH-Institute for Wood Chemistry and Chemical Technology of Wood, Hamburg,

21027, Germany

Biomass Gasif. Pyrolysis, [Conf.] (1997), 516-527. Editor(s): Kaltschmitt,

Martin; Bridgwater, A. V. Publisher: CPL Press, Newbury, UK.

Fast pyrolysis of biomass for recovery of specialty chemicals

Scott, D. S.; Legge, R. L.; Piskorz, J.; Majerski, P.; Radlein, D.

Dept. of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, ON, Can.

Dev. Thermochem. Biomass Convers. (1997), Volume 1, 523-535. Editor(s):

Bridgwater, A. V.; Boocock, Dave G. B. Publisher: Blackie, London, UK.

Method of upgrading biomass pyrolysis liquids for use as fuels and as
a source of chemicals by reaction with alcohols

PA Radlein, Desmond St. A.G., Can.; Piskorz, Jan K.; Majerski, Piotr A.

PA Radlein, Desmond St. A.G., Can.; Piskorz, Jan K.; Majerski, Piotr A.

Eur. Pat. Appl., 9 pp.

The extraction and recovery of chemicals from biomass derived fast pyrolysis liquids
Dick, C. M.; Bridgwater, A. V.
Energy Research Group, University Aston Birmingham, Birmingham, UK
Biomass Energy, Environ., Agric. Ind., Proc. Eur. Biomass Conf., 8th (1995), Meeting Date 1994, Volume 3, 1757-64. Editor(s): Chartier, Philippe; Beenackers, A. A. C. M.; Grassi, G. Publisher: Elsevier, Oxford, UK.

Alle o.g. Arbeiten befassen sich mit der Nutzung von Ölen, die durch schnelle Pyrolyse (Flash-Pyrolyse) von Biomasse erzeugt werden. Die Literatur beschreibt fast ausschließlich prinzipielle Möglichkeiten der Chemierohstoffnutzung. Bislang wird aber kommerziell nur die Herstellung von Flüssigrauch aus RTP (Rapid Thermal Processing) Ölen betrieben.

Über die Gewinnung von Wertstoffen aus der langsamen Pyrolyse, wie sie in diesem Vorhaben angestrebt ist, konnten allerdings keine Literaturangaben ermittelt werden.

Im Laufe der Untersuchungen wurden regelmäßig Literaturrecherchen bei EASY WEB of SCIENCE durchgeführt.

Weitere Literatur und Fachhinweise wurden aus folgenden Schriften ermittelt.

M..KLAR: Technologie der Holzverkohlung. 2. Aufl.,
Springer, Berlin 1923.

H. M.BUNBURY, W. ELSNER: Die trockene Destillation
des Holzes. Springer, Berlin 1925.

G. BUGGE: Industrie der Holzdestillationsprodukte.
Technische Fortschrittsberichte, Bd. 25. Th. Steinkopff,
Dresden 1927.

WINNACKER-KÜCHLER, Bd. 3, S. 417-435.
N. I. NIKITIN: Chemie des Holzes. Akademie-Vlg.,
Berlin 1955, S. 416-453.

1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.

1. Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft,
Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes (Dr. D. Meier)
Leuschnerstrasse 91
21031 Hamburg
2. Sigmar Mothes Hochdrucktechnik
Rudower Chausee 5, Geb. 1.3
12489 Berlin

2 Eingehende Darstellung der Ergebnisse

2.1 AP1 Herstellung von Pyrolyseölen bei Chemviron unter definierten Bedingungen

Produktion von Pyrolyseölen

Eine **Großraumretorte** hat einen Inhalt von je **100 m³**; das entspricht einem Fassungsvermögen von ca. **23 - 25 t HTS**. Die zur Verkohlung benötigte Wärme wird durch Umwälzung heißer Spülgase zugeführt. Darin besteht wärmewirtschaftlich ein ausschlaggebender Vorteil gegenüber allen anderen Verfahren mit indirekter, d.h. von außen beheizten Retorten.

Entsprechend der Strömungsrichtung der umgewälzten Gase verläuft der Verkohlungsprozess in der Retorte von oben nach unten. Die entstehenden Destillationsprodukte werden von den Spülgasen aufgenommen und anschließend in Kühlern und Gaswäschern niedergeschlagen. Das neu entstehende Gas wird aus dem Kreislauf entfernt und in Gaserhitzern zur Erhitzung des Umwälzgases oder auch in der Holz Trocknung verwendet.

Wenn der ca. 13 - 15 Stunden dauernde Verkohlungsprozess in der Retorte beendet ist, wird Holzkohle in Kühlbunker abgelassen und während der Abkühlung in diesen Bunkern mit Luft gesättigt. Schließlich gelangt die Kohle über Förderbänder zur Sortier- und Bunkeranlage, in der eine nochmalige Luftabsättigung erfolgt.

Während des gesamten Verkohlungsprozesses entstehen Flüssigkeiten, die kontinuierlich abgeführt werden. Je nach Betriebszustand der Retorten enthalten diese Ströme mehr oder weniger komplexe chemische Verbindungen, die als Ausgangsstoffe des Forschungsprojektes dienen. Bei einer Holzfeuchte von 10-15% erhält man als Pyrolysedestillat von ca. 180 –200 kg Rohholzzessig pro 100 kg Holzkohle. Die Zusammensetzung dieses wässrigen Destillates besteht aus:

- ca. 12% Essigsäure und homologe Säuren
- ca. 3 % Holzgeist
- ca. 10% gelöster Holzteer
- ca. 75% Wasser

In der Tabelle sind diese Probebezeichnungen näher erläutert und deren Ursprünge bezeichnet.

Nr.	Name	Abk.	Ursprung
1	Tauchtopfteer	TTT	Gesamter Ablauf aus dem Tauchtopf einer Retorte
2	Rohteer	./.	Teerige Phase (Hochsieder) aus dem Verkohlungsprozess
3	Rohholzzessig	RHE	Wässrige Phase aus dem Verkohlungsprozess
4	Tropfenfänger (gesamt Mischphase)	./.	Abscheider vor den Gaserhitzern
4a	Wässrige Phase Tropfenfänger	./.	
4b	Teerige Phase Tropfenfänger	./.	
5	Roh-Holzgeist	HG	Destillationsprodukt aus Rohholzzessig
6	Prozesswasser vor Kolonne	./.	Wasser aus dem Extraktionsprozess (vor Esterkolonne)

7	Prozesswasser nach Kolonne	PW	Wasser aus dem Extraktionsprozess (nach Esterkolonne)
8	Extraktionsteer	Exteer	Teerphase aus dem Extraktionsprozess
9	Flüssigrauch (höherer Phenolanteil)	HC 1	Extraktionsprodukt aus Tauchtopfteer
10	Flüssigrauch (höherer Carbonylanteil)	HC 2	Extraktionsprodukt aus Extraktionswasser
10b	Flüssigrauch neutralisiert auf pH 7	-	Mischung aus no. 9 und No. 10 und auf pH 7 eingestellt
11	Stufe 2 Sirup	-	Wasser aus Extraktionsprozess eingedampft
12	Buchenholzteer	-	Teer aus der Teerdestillation

In der nachfolgenden Darstellung sind typische Produktausbeuten zu finden, die während des Pyrolyseprozesse erwartet werden.

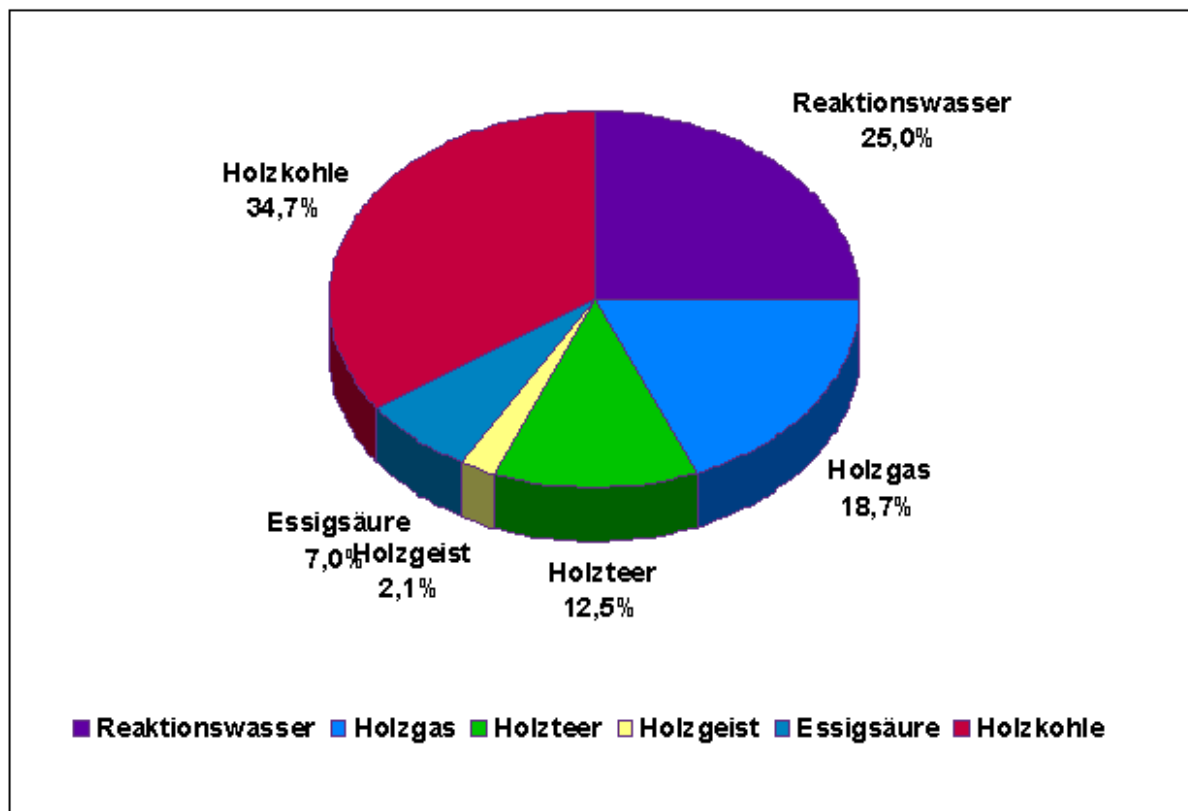


Abbildung 3: Typische Ausbeuten des Verkohlungsprozess

Im Rahmen der Projektarbeit wurde eine bestehende Retorte dahingehend technisch modifiziert, die eine variable Kondensation ermöglichte, mit dem Vorteil, den Einfluss dieser Technik auf die Zusammensetzung der Pyrolyseölfractionen untersuchen zu können. Folgende Abbildung spiegelt die typischen Analysenwerte wieder.

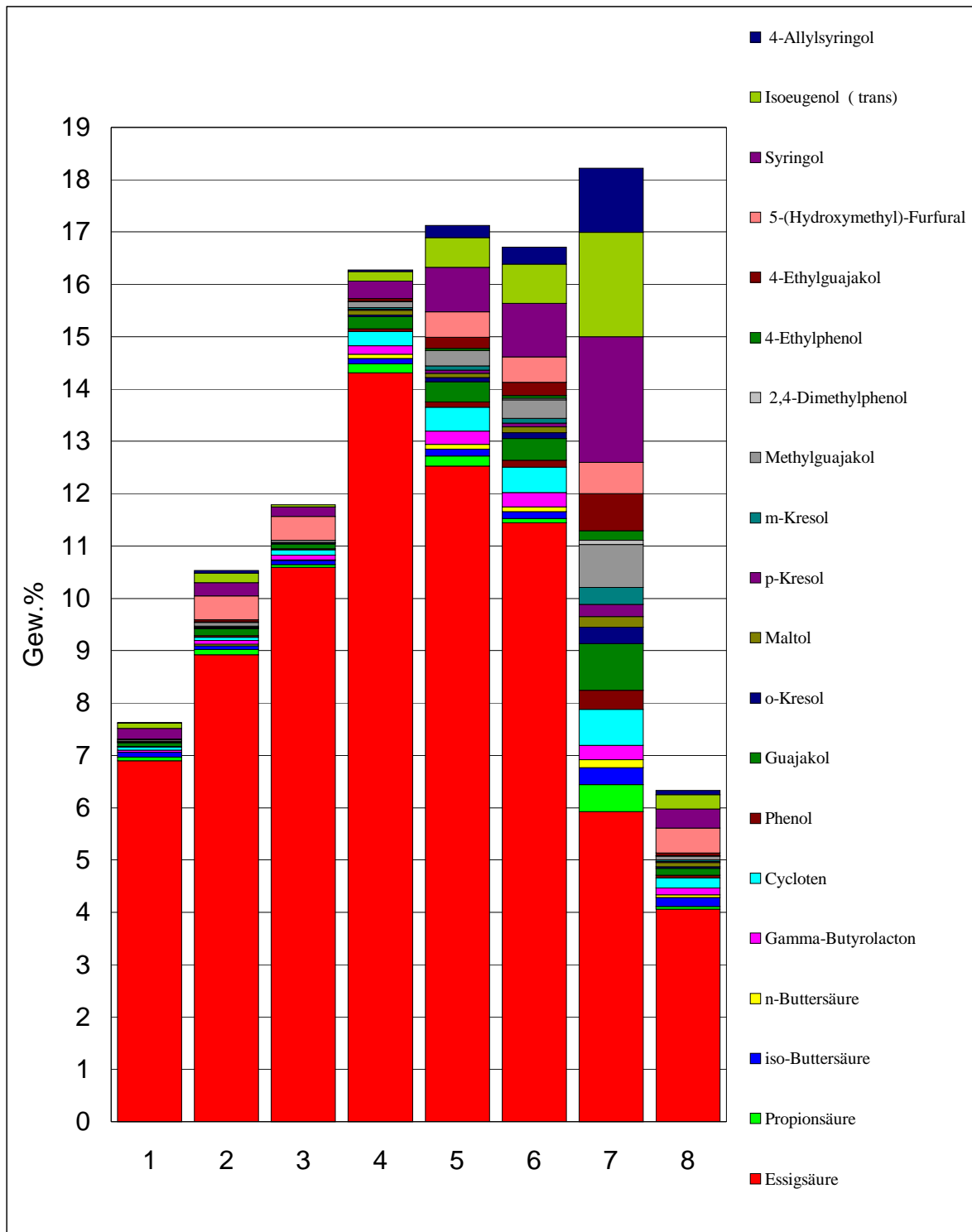


Abbildung 4: Pyrolyseverlauf mit Zusammensetzung an stofflichen Komponenten

2.2 AP2 Analyse und Charakterisierung der Öle mittels HPLC/GC

Zunächst wurden sämtlichen Pyrolyseöl-Fractionen der Fa. Chemviron Carbon, die bei der Holzkohleproduktion gewonnen werden, auf ihren Gehalt an Wertstoffen untersucht und in enger Zusammenarbeit der Kooperationspartner chemisch charakterisiert. Vorteil dieser Arbeit war die bestehende Erfahrung der instrumentellen Analytik bei der BFH (vorzugsweise GC/MS) sowie bei Chemviron Carbon (vorzugsweise GC/FID)

Tabelle 1: untersuchte Proben aus dem Produktionsprozess von Chemviron Carbon.

Nr.	Name	Abkürzung
1	Tauchtopfteer	TTT
2	Rohteer	keine
3	Rohholzessig	RHE
4	Tropfenfänger (gesamt Mischphase)	keine
4a	Wässrige Phase Tropfenfänger	keine
4b	Teerige Phase Tropfenfänger	keine
5	Roh-Holzgeist	HG
6	Prozesswasser vor Kolonne	keine
7	Prozesswasser nach Kolonne	PW
8	Extraktionsteer	Exteer
9	Flüssigrauch (höherer Phenolanteil)	HC 1
10	Flüssigrauch (höherer Carbonylanteil)	HC 2
10b	Flüssigrauch neutralisiert auf pH 7	keine
11	Stufe 2 Sirup (Prozesswasser stark eingeeengt)	keine
12	Buchenholzteer	keine

Sämtliche Proben wurden mittels GC/MS analysiert. Deren Trennung und deren Auswertung der Ergebnisse erfolgte nach einer Hausmethode BfH unter Zuhilfenahme eigener und kommerzieller Massenspektrenbibliotheken. Die Quantifizierung der Einzelkomponenten erfolgte wiederum durch GC/FID Analyse mit der internen Standard Methode. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Die Massenprozent beziehen sich auf Einwaage pro Probe.

Die in den Tabellen 2-17 im Anhang zeigen die Auswertungen der kombinierten GC/MS-GC/FID Untersuchungen, in denen die Einzelverbindungen, geordnet nach zunehmendem Mengenanteil, aufgelistet sind. Das Kürzel n.q. bedeutet, dass die Verbindung nicht quantifiziert werden konnte, dadurch daß dafür keine Korrekturfaktoren vorgelegen haben.

Tabelle 2 Ergebnisse der chemischen Charakterisierung

	Besonderheiten	Wassergehalt (%)	Carbonylgruppen (mol/kg)	pH	Säurezahl (mg KOH/g)
NR 1: Tauchtopfteer (TTT), 18.08.99	ohne	13,1	2,1	2,48	101,77
NR 2: Rohteer, 18.08.99	ohne	11,5	2,1	2,78	96,08
NR 3: Rohholzzessig (RHE), 18.08.99	inhomogen	71,1	1,1	2,04	121,40
NR 4: Tropfenfänger gesamte Mischphase, 18.08.99	ohne	30,1	2,1	2,40	121,70
NR 4a: wässrige Phase, 18.08.99	ohne	50,9	1,8	2,24	147,50
NR 4b: teerige Phase, 18.08.99	ohne	14,8	2,3	3,26	105,30
NR 5: Holzgeist (HG), 18.08.99	ohne	24,1	2,5	4,36	3,30
NR 6: Prozesswasser vor Kolonne, 18.08.99	ohne	86,6	0,7	2,91	24,30
NR 7: Prozesswasser nach Kolonne (PW), 18.08.99	ohne	98,1	0,3	2,52	3,30
NR 8: Extraktionsteer (Exteer), 18.08.99	ohne	0,7	4,7	1,72	65,28
NR 9: Flüssigrauch HC 1 (höherer Phenolanteil), 18.08.99	ohne	26,5	2,7	2,91	103,20
NR 10: Flüssigrauch HC 2 (höherer Carbonylanteil), 18.08.99	ohne	74,7	2,2	2,27	39,20
NR 10b: neutralisiert auf pH 7, 18.08.99	ohne	74,4	1,4	5,08	4,00
NR 11: Stufe 2 Sirup, 18.08.99	löst sich schlecht in Methanol	3,7	6,2	2,33	88,83

Die GC-Analysen zeigen, dass alle Proben sehr komplex zusammengesetzt sind, so dass gemeinsam vereinbart wurde, sich auf spezielle Fraktionen, bzw. Produktgruppen zu konzentrieren, denen auch ein Marktpotential angerechnet wird:

- Guajakole (Guajakol, 4-Methylguajakol, 4-Ethylguajakol, Vanillin, Isoeugenol)
- Syringole (Syringol, 4-Methylsyringol, 4-Ethylsyringol, Allylsyringol)
- Cycloten (2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on)
- 2,3-Butandion (Diacetyl)
- Maltol (3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on)
- Levoglukosan
- Hydroxyacetaldehyd

Ausgewählte Fraktionen:

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse über den Anteil einzelner Wertstoffe in den Fraktionen, wurde bei Chemviron Carbon der Prozess dahingehend geändert, dass sich nunmehr der Augenmerk auf 5 Pyrolyseöl-Fraktionen mit angereicherten Wertstoffen konzentriert. Es handelt sich dabei um:

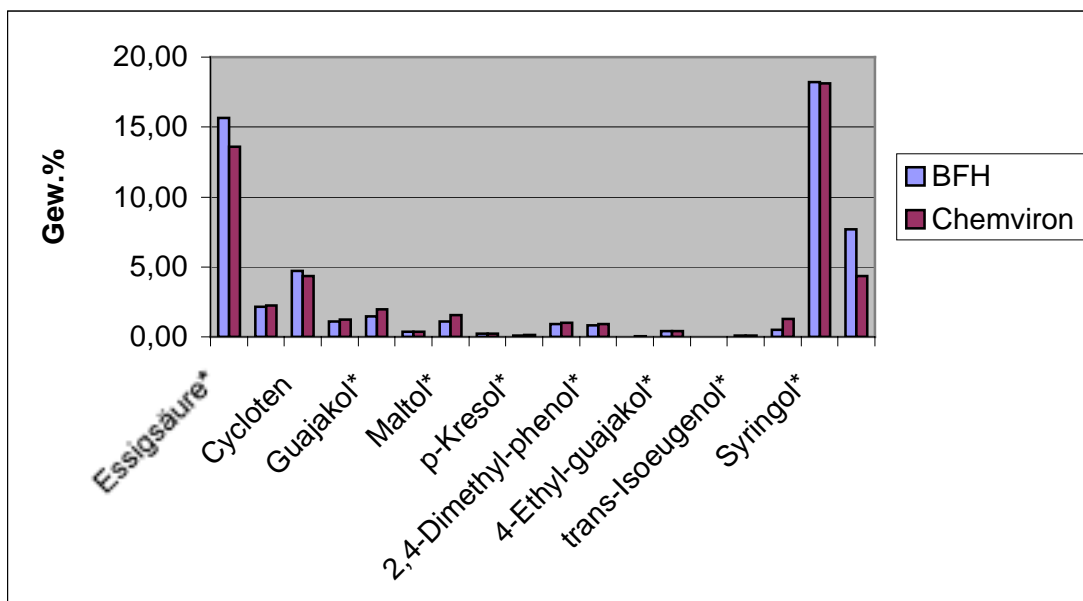
- Teeröl (Zielkomponente Guajakolen, Kreosole)
- TTT-Extrakt(Tauchtopfteer-Extrakt, Zielkomponenten Levoglukosan, und Aldehyde)
- TTT-Rest (Extraktionsrückstand)
- Extraktionsteer (direkt aus der Produktion, Zielkomponenten Cycloten)
- Roh-Holzgeist (Zielkomponente Diacetyl)

2.2.1 Vergleich chromatographischer Ergebnisse Chemviron Carbon/ BFH

Zum Vergleich der gaschromatographischen Ergebnisse, die sowohl bei Chemviron Carbon als auch bei BFH anfallen, stellt Chemviron einen Standard zur Verfügung mit dem fünf verschiedene Konzentrationen gemessen werden können. Die Konzentration der einzelnen Verbindungen in der Standardlösung zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3 Chemviron Carbon Standard mit Konzentrationen (Gew.%)

Komponente	Gew.%
Essigsäure	13,58
γ -Butyrolactone	2,22
Cycloten	4,33
Phenol	1,25
Guajakol	1,98
o-Kresol	0,38
Maltol	1,55
m-Kresol	0,24
p-Kresol	0,12
4-Methyl-guajakol	0,99
2,4-Dimethyl-phenol	0,93
4-Ethyl-phenol	0,02
4-Ethyl-guajakol	0,43
trans-Isoeugenol	0,10
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde	1,29
Syringol	18,12
4-Allyl-syringol	4,35



Grafik zu Tabelle 4:

Zur eindeutigen Zuordnung und Nomenklatur der Parameter ist zur Verdeutlichung der Kennzeichnung der Substanzen folgende Liste erstellt worden.

Chemvicon Carbon Peaktabelle	CAS-Nr.	alternativer Name 1	alternativer Name 2	alternativer Name 3
Propionaldehyd	123-38-6	Propanal	n.n.	n.n.
Glyoxal	107-22-2		n.n.	n.n.
Methylglyoxal	78-98-8	Brenztrauben- aldehyd	Pyruvaldehyd	n.n.
Diacetyl	431-03-8	Dimethylglyoxal	2,3-Butandion	n.n.
Glykolaldehyd	23147-58-2	Hydroxy- acetaldehyd	1,4-Dioxan-2,5- diol	n.n.
Essigsäure	64-19-7	Ethansäure	n.n.	n.n.
Acetol	116-09-6	Hydroxyaceton	n.n.	n.n.
Diethylacet- aldehyd	97-96-1	2-Ethylbutyr- aldehyd	2-Ethylbutanal	n.n.
Acetoin	513-86-0	3-Hydroxy-2- butanon	Acetylmethyl- carbinol	n.n.
Propionsäure	79-09-4	n.n.	n.n.	n.n.
3-Ethyl-2- hydroxy-2- cyclopenten-1-on	21835-01-8	3-Ethyl-2- cyclopenten-2-ol- 1-on	n.n.	n.n.
iso-Buttersäure	79-31-2	2-Methylpropion- säure	n.n.	n.n.
Furfural	98-01-1	Furfurol	Furan-2- carboxaldehyd	n.n.
n-Buttersäure	107-92-6	n.n.	n.n.	n.n.
Furfurylalkohol	98-00-0	Furfuralkohol	2-Furylcarbinol	n.n.
2-Methyl-2- cyclopenten-1-on	1120-73-6	n.n.	n.n.	n.n.
2-Acetylfuran	1192-62-7	2-Furyl- methylketon	n.n.	n.n.
5-Methylfurfural	620-02-0	5-Methyl-2- furaldehyd	n.n.	n.n.
3-Methyl-2- cyclopenten-1-on	2758-18-1	n.n.	n.n.	n.n.
Gamma- Butyrolacton	96-48-0	Dihydroxy- 2(3H)furanon	4-Hydroxybutter- säure-gamma- lacton	n.n.
Cycloten	765-70-8	2-Hydroxy-1- methyl-1- cyclopenten-3-on	1-Methyl-1- cyclopenten-2-ol- 3-on	n.n.
Phenol	108-95-2	n.n.	n.n.	n.n.
Guajakol	90-05-1	Brenzkatechin- monomethyl-ether	2-Methoxy-phenol	n.n.
2-Acetylpyrrol	1072-83-9	Methyl-2- pyrrolketon	n.n.	n.n.
o-Kresol	95-48-7	2-Methylphenol	n.n.	n.n.

Maltol	118-71-8	3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron	3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on	n.n.
2,6-Xylenol	576-26-1	2,6-Dimethylphenol	n.n.	n.n.
p-Kresol	106-44-5	4-Methylphenol	n.n.	n.n.
m-Kresol	108-39-4	3-Methylphenol	n.n.	n.n.
4-Methylimidazol	822-36-6		n.n.	n.n.
Kreosol	93-51-6	2-Hydroxy-5-methylanisol	2-Methoxy-4-methylphenol	4-Methylguajakol
m-Anisaldehyd	591-31-1	3-Methoxy-benzaldehyd	n.n.	n.n.
2,5-Xylenol	95-87-4	2,5-Dimethylphenol	n.n.	n.n.
2,4-Xylenol	105-67-9	2,4-Dimethylphenol	n.n.	n.n.
2,3-Xylenol	526-75-0	2,3-Dimethylphenol	n.n.	n.n.
3,4-Xylenol	95-65-8	3,4-Dimethylphenol	n.n.	n.n.
4-Ethylphenol	123-07-9		n.n.	n.n.
3-Ethylphenol	620-17-7		n.n.	n.n.
o-Anisaldehyd	135-02-4	2-Methoxy-benzaldehyd	n.n.	n.n.
3,5-Xylenol	108-68-9	3,5-Dimethylphenol	n.n.	n.n.
4-Ethylguajakol	2785-89-9		n.n.	n.n.
p-Anisaldehyd	123-11-5	4-Methoxy-benzaldehyd	Aubepine	n.n.
3-Methoxy-catechol	934-00-9	3-Methoxy-brenzkatechin	Pyrogallol-1-methylether	n.n.
Eugenol	97-53-0	4-Allyl-2-methoxyphenol	n.n.	n.n.
5-(Hydroxymethyl)-Furfural	67-47-0	5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyd	n.n.	n.n.
Syringol	91-10-1	2,6-Dimethoxyphenol	Pyrogallol-1,3-dimethylether	n.n.
Catechol	120-80-9	Brenzkatechin	1,2-Dihydroxybenzol	Pyrocatechol
3-Methyl-catechol	488-17-5	3-Methylbrenzkatechin	2,3-Dihydroxytoluol	n.n.
Isoeugenol (cis)	97-54-1	2-Methoxy-4-propenylphenol	n.n.	n.n.
Isoeugenol-(trans)	97-54-1	2-Methoxy-4-propenylphenol	n.n.	n.n.

4-Methylsyringol	6638-05-7	4-Methyl-2,6-dimethoxyphenol	n.n.	n.n.
Vanillin	121-33-5	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	n.n.	n.n.
Methylvanillat	3943-74-6	Vanillinsäuremethylester	4-Hydroxy-3-methoxybenzoesäuremethylester	n.n.
Apocynin	498-02-2	Acetovanillon	4-Hydroxy-3-methoxyacetophenon	n.n.
Homovanillylalkohol	2380-78-1	2-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanol	n.n.	n.n.
4-Allylsyringol	6627-88-9	4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol	n.n.	n.n.
Levoglucosan	498-07-7	1,6-Anhydro-beta-D-Glucose	n.n.	n.n.
Syringaldehyd	134-96-3	3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd	n.n.	n.n.
9-Methylcarbazol	1484-12-4	N-Methylcarbazol(9)	n.n.	n.n.
Ameisensäure	64-18-6	Methansäure	n.n.	n.n.

2.3 AP3 Auslegung von Pilotanlagen

2.3.1 Destillationsanlage

Nach eingehenden Recherchen hat sich herausgestellt, daß die Firma QVF (Schott-Glas Mainz) das beste Konzept anbietet.

Die Destillationsanlage wurde so ausgewählt, daß folgende Destillations- und Rektifikationsvarianten möglich sind:

- Destillation / Rektifikation
- Vakuumdestillation
- Azetrop-Destillation

Die Anlage ist rechnergestützt, verfügt über einen geschlossenen Kühlkreislauf und wird mit Thermoöl betrieben.

Die Kolonne war zunächst als Füllkörperkolonne ausgelegt, wurde aber im Rahmen des Projektes mit geordneten Packungen versehen.

Als Verdampfer dient ein Rotations-Fallfilmverdampfer.

Die gesamten Anlage ist in „Ex-Schutz“ ausgelegt.

2.3.2 Extraktionsanlage

Die Flüssig-Flüssig Extraktionsanlage besteht aus 4 Behältern mit einem Volumen von je 15 Litern. Der Extraktionsprozess wird in einem mit Füllkörpern versehenen Glasrohr betrieben, wobei je nach Polarität der eingesetzten Medien die Fließrichtungen angepasst werden können. Die Anlage wird mit einem variabel einstellbarem Kolbenpulsator betrieben. Aufgrund der zur Verfügung stehenden Füllkörper vergrößert sich die Oberfläche der Medien, so dass die Extraktionseigenschaften in dieser Anlage ausgezeichnet sind. Auch hier ist der Betrieb rechnergestützt, und kann über PC überwacht und gesteuert werden.

Ein semi-kontinuierlicher Betrieb ist möglich und kann somit auch zur Herstellung kleiner Produktionschargen genutzt werden.

2.3.3 Präparative AST Technologie

Als ein weiteres Verfahren, eine stoffliche Trennung zu ermöglichen und Fraktionen zu isolieren, wurde mit Hilfe der AST Technologie versucht.

Dieses Verfahren wird bereits großtechnisch eingesetzt, um kontinuierlich Stoffströme zu separieren und als Reinsubstanzen darzustellen.

2.4 AP4 Überkritische Extraktion der Öle bei Fa. Mothes und der BFH und Optimierung der Versuchsparameter

Im Rahmen des Projektes wurde die Fa. Mothes beauftragt, Fraktionen von Chemviron Carbon mit einem überkritischen Kohlendioxid Extraktionsverfahren zu behandeln. Der Bericht hierzu ist diesem Bericht als Anlage beigefügt.

Bei der Untersuchung der Extraktionsproben wurden folgende Ergebnisse ermittelt:

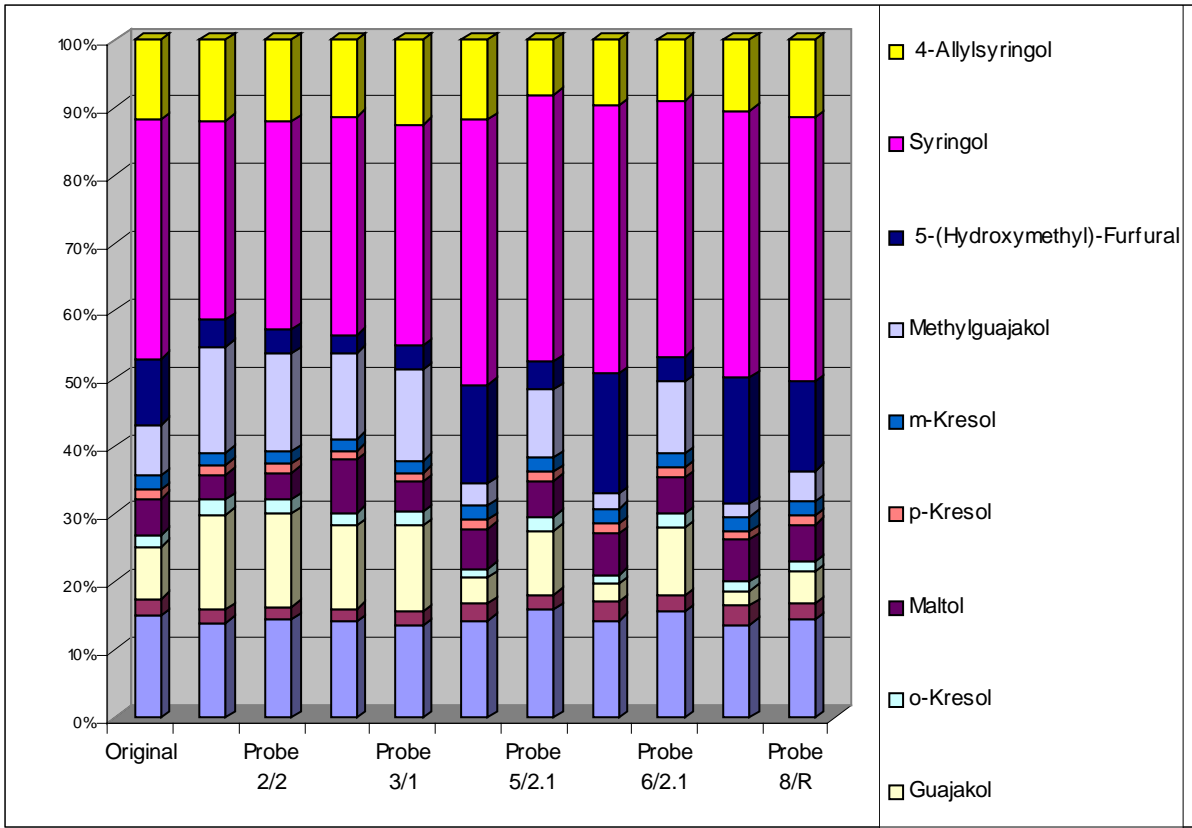


Tabelle 5: Absolutwerte der Fraktionen

In der beigefügten Tabelle sind typische Verteilungen in unterschiedlichen Fraktionen zusammengestellt.

Cycloten	Phenol	Gua-jakol	o-Kresol	Maltol	p-Kresol	m-Kresol	Methyl-guajakol	5-Hydroxy-methy-furfural	Syringol	4-Allyl-syringol
1,343	0,222	0,686	0,155	0,474	0,125	0,190	0,664	0,875	3,157	1,043
2,034	0,279	2,037	0,313	0,538	0,227	0,249	2,284	0,571	4,273	1,734
2,277	0,307	2,179	0,318	0,640	0,223	0,266	2,310	0,539	4,888	1,895
2,684	0,369	2,323	0,366	1,476	0,256	0,335	2,420	0,488	6,115	2,148
2,195	0,325	2,062	0,321	0,712	0,233	0,286	2,176	0,557	5,292	2,019
0,914	0,162	0,243	0,090	0,380	0,082	0,138	0,200	0,943	2,515	0,755
2,667	0,373	1,603	0,330	0,897	0,239	0,348	1,676	0,696	6,640	1,349
0,767	0,150	0,141	0,074	0,330	0,071	0,122	0,121	0,950	2,126	0,525
2,756	0,400	1,766	0,359	0,965	0,254	0,364	1,851	0,657	6,673	1,566
0,726	0,141	0,122	0,067	0,330	0,066	0,115	0,105	0,978	2,091	0,551
1,031	0,167	0,343	0,099	0,393	0,092	0,150	0,323	0,936	2,781	0,822

Tabelle 6: Fraktionierungsverteilung innerhalb der CO₂ Extraktionsproben

Aufgabe der Fa. Mothes war die überkritische CO₂ Extraktion von Pyrolyseflüssigkeiten, um maßgeblicher Wertstoffe zu isolieren und damit zu konzentrieren.

Nach Auswertung der Ergebnisse der GC – Analytik in Bodenfelde sowie der Ergebnisse von Dr. Meier, BfH Hamburg, waren weitere Versuche zu diesem Thema obsolet.

Die BfH hat hierzu im Verlauf des Projektes mit einer in Hamburg aufgebauten Anlage weitere Versuche unternommen, deren Ergebnisse im Bericht von Herrn Dr. Meier eingearbeitet wurden.

Auch eine Anpassung der Extraktionsbedingungen konnte keine sichtliche Verbesserung aufweisen, die eine weitere Verfolgung des Themas gerechtfertigt hätte. Darüber hinaus entstehen bei pH-Wert Änderungen der Matrix teerige Schlämme, die für dieses Verfahren nicht geeignet sind.

2.5 AP5 Entwicklung von Trennverfahren

2.5.1 Destillation

Unter Einsatz der Technikum Destillationsapparatur wurden mehrerer Teerfraktionen fraktioniert - destilliert. Dabei wurde die max. Temperatur der Anlage von 200 °C angefahren und ein Vakuum von 50 mbar erreicht. Jedoch hat sich bei dieser Vorgehensweise gezeigt, dass trotz schonender Destillation ein Problem bezüglich des Holzkohlenpechs auftrat, so dass es nicht möglich war, einen kontinuierlichen Betrieb dieser Anlage zu gewährleisten.

Stabile Verhältnisse konnten zwar zu Beginn der Destillationsversuche erzielt werden, dennoch wurde es nicht möglich hochsiedende Substanzen zu trennen.

Als „Bi-Destillationsvariante“ konnte unter Nutzung des Extraktionsteer als Ausgangsstoff in einer zweistufigen Destillation eine Teerölfraction gewonnen werden, die wesentliche Zielkomponenten in hoher Konzentration enthalten hat.

Die Ausbeuten sind in folgender Tabelle dargestellt.

Bezeichnung	Medium (Gew%)	Min (Gew%)	Max (Gew%)
Cycloten	5,605	3,220	7,650
Guajakol	19,805	17,440	23,760
4-Methylguajakol	10,070	7,940	12,730
Phenol	9,990	8,460	13,040
o-Kresol	2,775	2,300	3,440
p-Kresol	2,570	1,940	3,030
m-Kresol	3,685	2,730	4,610
Sum. Kresole	8,980	7,040	10,460
Sum. Compounds	54,320	50,830	60,450

Es stellte sich heraus, dass eine Fraktionierung mittels Flüssig-Flüssigextraktion im Vorfeld erforderlich ist, um eine gute Destillation und Rektifikation zu ermöglichen.

Positiv wirkte sich der Einbau von geordneten Packungen aus, da so der Differenzdruck in der Anlage zu einer stabilen Fahrweise führte.

Weitere Destillationsversuche sollen im Anschluss nach Auswahl der geeigneten Extrakte erfolgen.

Dies sollte die Verifizierung gesicherter Parameter realisieren, die ein Übertrag zum großtechnischen Maßstab ermöglichen.

2.5.2 Extraktion

2.5.2.1 Teeröl mittels offenem Dampf I

250 ml des Zwischenproduktes Teeröl, der ersten Testproduktion in der Teersblase II mit offenem Dampf, werden mit gleichen Teilen Wasser und n-Hexan versetzt und gerührt. Die dadurch gewonnenen Extrakte werden getrennt auf dem Rotationsverdampfer eingengt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis keine Ausbeutemehr zu erzielen ist. Die so entstandenen Konzentrate werden mittels dem „Varian GC STAR 3400 CX“ mit eingebauter „CP-Sil 19 CB“ Säule und dem Programm „fluessigrauch cp-sil 19 cb.mth“ analysiert. Dabei zeigten sind folgende Ergebnisse:

Tabelle 7:Wasserphase:

Substanz	Probe 1 (gew%)	Probe 2 (gew%)	Probe3 (gew%)
Essigsäure	7,63	8,96	8,55
Propionsäure	n.n.	n.n.	n.n.
iso-Buttersäure	0,09	0,11	1,37
n-Buttersäure	n.n.	n.n.	n.n.
Gamma-Butyrolacton	1,63	1,68	1,37
Cycloten	11,11	11,87	12,36
Phenol	1,68	2,01	2,42
Guajakol	3,12	2,97	2,91
o-Kresol	0,37	0,38	0,37
Maltol	2,40	2,51	2,59
p-Kresol	0,29	0,33	0,36
m-Kresol	0,31	0,37	0,43
Methylguajakol	1,18	1,04	0,96
2,4-Dimethylphenol	0,13	0,12	0,07
4-Ethylphenol	0,04	0,05	0,04
4-Ethylguajakol	0,21	0,19	0,18
5-(Hydroxymethyl)-Furfural	0,44	0,50	0,42
Syringol	2,49	3,35	4,21
Isoeugenol	0,03	n.n.	n.n.
4-Allylsyringol	0,02	0,09	0,07

Die einzelnen Proben weisen folgende Ausbeuten auf:

1. 24,1 g
2. 15,6 g
3. 11,8 g

Tabelle 8: n-Hexanphase

Substanz	Probe 1 (gew%)	Probe 2 (gew%)	Probe 3 (gew%)
Essigsäure	0,06	0,06	0,07
Propionsäure	0,24	0,09	0,09
Iso-Buttersäure	0,06	0,39	0,45
n-Buttersäure	n.n.	n.n.	n.n.
Gamma-Butyrolacton	0,42	0,30	0,34
Cycloten	0,23	0,17	0,43
Phenol	1,72	1,81	2,54
Guajakol	11,65	12,92	16,39
o-Kresol	1,40	1,95	2,21
Maltol	n.n.	n.n.	n.n.
p-Kresol	1,87	2,50	2,33
m-Kresol	0,76	0,93	0,94
Methylguajakol	5,96	8,18	8,50
2,4-Dimethylphenol	0,63	1,06	0,95
4-Ethylphenol	1,40	1,46	0,98
4-Ethylguajakol	2,86	4,54	3,74
5-(Hydroxymethyl)-Furfural	0,74	0,64	0,52
Syringol	0,83	1,13	1,18
Isoeugenol	0,04	n.n.	n.n.
4-Allylsyringol	0,31	0,33	0,36

Die einzelnen Proben weisen folgende Ausbeuten auf:

1. 17,9 g
2. 14,9 g
3. 13,7 g

2.5.2.2 Teeröl mittels offenem Dampf II

Es werden 250 ml Teerölvorprodukt der Teerblase II mit 250 ml Gemeindewasser versetzt. Dieses Gemisch wird auf einer Magnetrührplatte gerührt und anschließend über einen Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird auf dem Rotationsverdampfer eingengt und das rückgewonnene Wasser wird, zur weiteren Extraktion wieder auf das Teerölvorprodukt gegeben. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, solange bis die Ausbeute unrentabel wird.

Tabelle 9: Inhaltsstoffe

Substanz	Probe 1 (gew%)	Probe 2 (gew%)	Probe 3 (gew%)	Probe 4 (gew%)
Essigsäure	8,59	10,23	9,43	9,47
Propionsäure	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Iso-Buttersäure	0,09	0,08	0,12	0,13
n-Buttersäure	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Gamma-Butyrolacton	1,55	1,72	1,37	1,30
Cycloten	10,52	11,96	10,02	13,49
Phenol	1,68	1,89	2,12	2,46
Guajakol	3,12	2,93	2,63	2,53
o-Kresol	0,39	0,38	0,34	0,33
Maltol	2,18	2,35	2,43	2,73
p-Kresol	0,31	0,33	0,34	0,37
m-Kresol	0,32	0,36	0,41	0,44
Methylguajakol	1,25	1,15	1,02	1,01
2,4-Dimethylphenol	0,12	0,10	0,09	0,09
4-Ethylphenol	0,03	0,04	0,03	0,06
4-Ethylguajakol	0,26	0,24	0,19	0,21
5-(Hydroxymethyl)-Furfural	0,44	0,46	0,42	0,39
Syringol	2,29	2,93	3,61	4,64
Isoeugenol	0,03	0,04	0,04	0,03
4-Allylsyringol	n.n.	n.n.	0,09	0,14

Es sind folgende Mengen der einzelnen Fraktionen entstanden:

1. 23,2 g
2. 15,5 g
3. 10,3 g
4. 7,5 g
5. 5,8 g

2.5.2.3 Wasserextrakt / NaCl

Zuerst wird mittels des Extrakteur im Technikum ein Wasserextrakt des Tauchtopfteers erstellt. Dabei werden Wasser und Teer im Verhältnis 1 + 1 vermischt. Der so gewonnene wässrige Extrakt wird mit Kochsalz versetzt. Es werden 50 g NaCl zu 950 g Extrakt zugegeben. Die dabei ausfallende organische Phase wird abgetrennt und mittels GC analysiert. Dieser Vorgang wird vier mal durchgeführt, so dass am Ende 200 g NaCl zu 950 g Extrakt zugeben worden sind. Die letzte organische Phase scheidet sich oben ab.

Die dabei entstandenen organischen Phasen weisen folgende Gewichte auf:

1. 14,4 g (+ 50 g NaCl)
 2. 16,6 g (+ 50 g NaCl)
 3. 16,5 g (+ 52 g NaCl)
 4. 12,6 g (+ 50 g NaCl)
-

gesamt: 60,1 g (+ 202 g NaCl)

Dies entspricht folgenden Ausbeuten:

1. 1,52 Gew. %
 2. 1,75 Gew. %
 3. 1,74 Gew. %
 4. 1,33 Gew. %
-

gesamt: 6,34 Gew. %

In den einzelnen Fraktionen befinden sich folgende Inhaltsstoffe in den angegebenen Konzentrationen:

Tabelle 10: Inhaltsstoffe

Substanz	Probe 1 (gew%)	Probe 2 (gew%)	Probe 3 (gew%)	Probe 4 (gew%)
Essigsäure	1,98	2,29	3,38	3,71
Propionsäure	0,18	0,07	0,08	0,29
Iso-Buttersäure	0,01	0,01	0,07	0,11
n-Buttersäure	0,03	n.n.	0,03	0,04
Gamma-Butyrolacton	0,16	0,17	0,33	0,36
Cycloten	1,21	1,43	1,40	1,54
Phenol	0,29	0,31	0,32	0,29
Guajakol	0,95	1,00	0,97	0,95
o-Kresol	0,20	0,22	0,22	0,23
Maltol	0,76	0,78	0,57	0,63
p-Kresol	0,15	0,17	0,16	0,12
m-Kresol	0,22	0,21	0,19	0,16
Methylguajakol	0,93	0,91	0,86	0,78
2,4-Dimethylphenol	0,19	0,12	0,14	0,11
4-Ethylphenol	n.n.	n.n.	0,03	0,02
4-Ethylguajakol	0,49	0,41	0,33	0,22
5-(Hydroxymethyl)-Furfural	0,83	0,77	0,85	0,92
Syringol	4,05	4,38	4,62	4,57
Isoeugenol	0,53	0,36	0,17	0,15
4-Allylsyringol	1,52	1,14	0,10	0,12

2.5.2.4. Extraktion mit alternative mobilen Phasen

Nach missglückten vorherigen Versuchen, die Wertstoffe mit „normalen“ Lösungsmitteln (wie z.B.: n-Hexan; iso-Hexan; usw.) zu extrahieren, um die Pechproblematik zu umgehen, werden diverse Teere mit Pflanzenöl und Wasser in verschiedener Reihenfolge und unterschiedlichsten Mischungsverhältnissen mit einander vermengt.

Extraktion von Exteer mit Wasser:

Kleinere Versuchsreihen die wasserlöslichen Komponenten des Exteers von den anderen zu separieren zeigen, daß hierfür ein Extrakteur benötigt wird. Aus diesem Grunde wurde erst einmal ein kleiner „Extrakteur“ im Labor aufgebaut. Hierzu setzte man einen zwei Liter Rundkolben auf eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne und darauf einen Übersteig. Dieses System wurde nun komplett mit Wasser gefüllt. Und der Exteer durch die Thermometeröffnung des Übersteigs langsam in das Wasser zudosiert. Dadurch sank der Teer durch die Raschigringe nach unten und hat das Wasser, welches mit den wasserlöslichen Komponenten des Exteers versehen war, über den Übersteig nach oben hinaus gedrückt. Die für diesen Versuch eingesetzte Menge belief sich auf gesamt 2,7 Liter Wasser und 3 Liter Exteer. Anschließend ist das Wasser durch eine Destillation auf dem Rotationsverdampfer von den anderen Substanzen wieder getrennt worden. Die Analysen haben eine fast vollständige Trennung der im Wasser löslichen von den im Wasser unlöslichen Komponenten ergeben.

Da in diesem Aufbau das Mischungsverhältnis ständig schwankt und nicht exakt bestimmt werden kann, wurde dieser Versuch im Extrakteur des Technikums wiederholt. Damit sich das Ergebnis im Labor wiederholen ließ, ist das Mischungsverhältnis folgendermaßen verändert worden. Es wurde mit einem Verhältnis von 1 Teil Wasser 1 Teil Teer angefangen und endete bei einem Verhältnis von 4 Teilen Wasser 1 Teil Teer. Erst bei diesem Mischungsverhältnis konnte das Ergebnis aus dem Labor annähernd wiederholt werden.

Durch das Problem, das sowohl das Abtrennen einer so großen Wassermenge, als auch das Weiterverarbeiten des so entstandenen Rückstands (z.B. zum Teeröl), aufwirft, wurde dieser Weg erst einmal nicht weiter verfolgt, sondern nach einem alternativen Verfahren gesucht.

2.5.2.5 Einsatz von flüssigem Fett (Pflanzenöl) als Extraktionsmittel

Hypothese:

Viele, der im DLR Projekt beschriebenen Wertstoffe sind Aromen und werden in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. In den Lebensmitteln ist das Fett der Geschmacksträger, dadurch müssen die Aromen fettlöslich sein.

Konzept:

Es wird nach einem Fett gesucht, welches sich zur besseren Verarbeitung bei Raumtemperatur pumpen lässt, mithin flüssig ist. Da es in der Natur nur zwei Fette gibt, die dieses gewährleisten (Pflanzenfett und Fischtran), wird nicht gehärtetes Pflanzenfett eingesetzt, denn Fischtran ist zum einen zu teuer und besitzt zum anderen ein sehr großes Eigenaroma. Um im Anschluss daran, die im Fett in Lösung gegangenen Wertstoffe wieder heraus lösen zu können, werden diese mit einem Alkohol extrahiert, und so dem Pflanzenöl entzogen. Da Methanol sowohl bei der Verkohlung entsteht als auch deutlich günstiger ist als Ethanol, wird dieser Alkohol eingesetzt.

Im Anschluss daran wird dann das Methanol destillativ wieder entfernt. Durch einen kleinen Ansatz wird diese grobe Konzeption bis zu diesem Punkt durchgeführt und durch eine Analyse verifiziert. Die durch die anschließende Analyse gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass dieser Weg bis hierhin positiv verlaufen ist. Es befanden sich sehr viele der gesuchten Stoffe in der so gewonnenen Probe. Da bekannt ist, dass einige davon wasserlöslich sind und Andere nicht, wird das Konzept um eine Wasserextraktion erweitert. Nach Abtrennen des Wassers können nun die Wertstoffe separiert werden. Sowohl die wasserlöslichen, als auch die wasserunlöslichen.

Erarbeitung der genauen Produktionsbedingungen:

Zur Erarbeitung der genauen Prozessbedingungen werden diverse Teere in diversen Mischungsverhältnissen mit Öl extrahiert. Dabei zeigt sich, dass dieses sowohl mit dem Tauchtopfteerrest als auch mit dem Exteer und dem gewonnenen Rückstand funktioniert. Nach zuerst kleinen Ansätzen, in denen noch Mischbehälter als mögliche Anlagenvariante möglich erschienen, hat sich im weiteren Verlauf, bei dem das grobe Mischungsverhältnis ermittelt wurde, gezeigt, dass für alle drei Extraktionen Extrakteure benötigt werden, da sich sonst die Bilanzen und somit die Ausbeuten zu stark verschlechtern.

Tauchtopfteerrest

Es wird im Extrakteur zuerst der Tauchtopfteerrest (TTR) eingesetzt, da dort das Verhältnis der Syringole zu den Teerölkomponenten besser geeignet ist und das Hauptaugenmerk auf den Syringolen liegt. Zudem lässt sich dieser Teer, da er „dreckiger“ ist als der Exteer schlechter verarbeiten und Schwächen des Extrakteurs deutlicher erkennen lässt, um ihn für diese Anforderungen besser zu optimieren.

Bei diesem Versuch wurde mit folgenden Einstellungen und Verhältnissen gearbeitet:

- Der Pulsator des Extrakteurs wird auf 40% Leistung bei vollem Hubweg eingestellt.
- So werden 14 Liter TTR aus dem Sedimentbehälter der Flüssigrauchanlage mit 58 L handelsüblichem Speiseöl extrahiert. Dabei bleiben ca. 4 Liter teerige Phase zurück, die nicht im Öl in Lösung gehen.
- Von der so gewonnenen öligen Phase werden 59,5 Liter mit 152,5 Liter Methanol extrahiert. Es bleiben 1,5 Liter Öl zurück, die nicht eingesetzt werden, da sie mit Teer verunreinigt sind.
- Das Methanol wird in der Destillation des Technikums unter einem leichten Vakuum abdestilliert.
- Hierbei werden 6 Liter Sumpfprodukt gewonnen.
- Das Öl wird, da es noch nicht sauber aussieht nochmalig mit Methanol extrahiert.
- Dabei werden 57 Liter Öl und 145 Liter Methanol eingesetzt.
- Nach abdestillieren des Methanols bleiben ca. 2 Liter im Sumpf zurück.
- Da die Chromatogramme beider Lösungen keine signifikanten Unterschiede zeigen, werden diese zur weiteren Verarbeitung vereinigt.
- Diese 8 Liter werden nun mit 107 Liter Gemeindewasser extrahiert. Wobei ca. 7 Liter nicht wasserlöslich sind.
- Das Wasser wird, unter Vakuum, wiederum abdestilliert. Dabei bleibt ca. 1 Liter Produkt im Sumpf zurück.

- Dieses wird untersucht und zum Beispiel ein Syringol Anteil von 15 Gew. % festgestellt.

Der nach der Wasserextraktion zurückgebliebene Teil wird in der Destillation des Technikums fraktioniert ausdestilliert. Zuerst wird dabei, bei 70 hPa, das restliche Wasser ausdestilliert und so lange nachgefüllt, bis die Blase voll ist.

Danach wird der Rest ausdestilliert und bei folgenden Bedingungen die Fraktionen getrennt.

Tabelle 11: Versuchsparameter Extraktion

Nr.:	Uhrzeit	P in hPa	T Kopf in °C	Rücklaufverhältnis	T Sumpf in °C	Umwälz. L/h	T Heizöl in °C	ΔP in hPa
1	9:45	10	59,0	2/10	148,0	215	190	1,0
2	11:20	10	46,7	2/10	148,5	215	190	1,5
3	12:45	10	30,3	2/10	148,2	215	190	1,2
4	15:00	10	62,4	2/10	155,2	220	200	2,2
5	8:41	10	75,6	2/10	152,0	190	200	1,7
6	12:50	10	80,2	2/10	154,2	195	200	1,1
7	16:34	10	90,3	2/10	159,1	205	210	1,5
8	13:46	10	100,1	2/10	165,5	215	215	1,6
9	16:54	10	110,0	2/10	170,9	210	225	2,8
10	10:05	10	120,0	2/10	179,5	182	225	3,4

Nach dem Abkühlen, wird der Sumpf in einem 4 Liter Dreihalskolben abgelassen und soll im Labor, mit der dort zur Verfügung stehenden Apparatur weiter ausdestilliert werden, da der Siedepunkt des Isoeugenols und des Allyl-Syringols noch nicht erreicht werden konnte.

Extraktionsteer:

Als Nächstes wird die gleiche Versuchsanordnung mit Ex-Teer durchgeführt, da dort die Ausbeuten hier anders verteilt sind und sich der Teer besser verarbeiten lässt. Zudem hat sich gezeigt, dass somit das Pechproblem, welches bei der Teerölproduktion entsteht, zu umgehen ist. Dadurch werden weitere Produkte aus dem Sumpf, bzw. dem Kopfprodukt zugänglich.

2.5.3 Präparative Flüssigchromatographie (AST Technologie)

Grundlage des Verfahrens sind in Reihe geschaltete stationäre Phasen, die mit Hilfe von Pumpen kontinuierlich durchströmt werden. Dabei scheiden sich je nach Polarität, bzw. nach dem Ionenaustauschprinzip unterschiedliche Fraktionen ab.

Dazu wurde in Bodenfelde eine Technikumanlage für Vorversuche aufgebaut.
Hauptbestandteile dieser Anlage sind:

1. 2 Pumpen
2. 1 Glasrohr
3. 2 Vorlagen
4. unterschiedliche stationäre Phasen (Silica Gel, modifiziert, C 18)

Durch kontinuierlichen Fluss im Gegenstromverfahren sollte zunächst ohne Gradienten versucht werden eine Konzentration zu erzielen.

Hierbei zeigte sich, dass ein Verschleppungseffekt keine saubere Trennung ermöglichte.

Auch der Einsatz von unterschiedlichen Lösungsmitteln brachte keine besseren Erfolge.

Im zweiten Schritt versuchte man, eine Trennung mit Gradienten zu ermöglichen.

Hierzu wurde die mobile Phase mehrmals modifiziert, ohne ein optimales Ergebnis zu erzielen.

Grundlage der Versuche waren u.a. die Erkenntnisse von Dr. Meier aus dem Arbeitspaket Festphasenextraktion. (siehe auch Abschlussbericht Dr. Dietrich Meier, BfH Hamburg, Januar 2003)

Als Fazit dieser Versuche ist festzustellen, dass sich dieses Verfahren nicht eignet um die Fraktionen direkt zu behandeln. Daher erscheint zwingend erforderlich eine Vortrennung der Teilströme zu realisieren, um möglichst konzentrierte Phasen zur weiteren Trennung zu nutzen.

2.5.4 Umkehrosmose

Zu diesem Thema wurden keine Versuche durchgeführt, da bereits im fortgeschriebenen Arbeitsplan zugunsten von anderen Verfahren verzichtet wurde.

2.5.5 Kristallisation

Das Thema Kristallisation konnte entgegen der Planung nicht aufgegriffen werden, da bis zum Abschluss des Projektes keine ausreichende Menge an vorgetrennter Matrix zur Verfügung stand.

3 Erfolgskontrollbericht (Nutzungs - und Verwertungsplan)

Das Ziel des Vorhabens war der produktionsintegrierte Umweltschutz, der die zusätzliche Wertschöpfung der entstehenden Pyrolyseflüssigkeiten aus dem Holzkohleverkohlungsprozess von Chemviron Carbon GmbH vorsah.

Die Grundlagenforschung incl. der begleitenden Analytik brachte brauchbare Ergebnisse. Diese Ergebnisse sind als Basiswissen in die Auswahl der geeigneten Fraktionen eingeflossen.

Die Analyse und Charakterisierung der Pyrolysefraktionen führte zu den Erkenntnissen, welche Flüssigkeiten für weitere Versuche ausgewählt werden konnten.

Die Zusammenarbeit mit der Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft in Hamburg und der Firma Mothes war sehr gut. Allerdings verlief aufgrund von Personalengpässen bei den Kooperationspartnern die Startphase schleppend. Diese Zeitverzögerung konnte allerdings während der Projektlaufzeit im wesentlichen kompensiert werden.

Die zunächst favorisierte Trennmethode der überkritischen CO₂, brachte leider nicht die gewünschte Selektivität, die zur Reindarstellung der Zielkomponenten erforderlich ist.

Die Auslegung der Pilotanlagen (Destillation und Extraktion Pilot Plant) erwies sich als gelungen. Die Trennleistung erfüllte die Anforderungen. Allerdings ist aufgrund der komplexen Stoffmatrix eine geeignete Vortrennung erforderlich um dann in einem zweiten bzw. dritten Trennungsschritt die gewünschte Reinheit darzustellen.

Eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung bezüglich der Einzelkomponenten konnte nicht angestellt werden, da die Versuche zur Zeit noch andauern. Dabei werden dem vorangestellten Extrahieren mit anschließender Destillation / Rektifikation die zur Zeit besten Erfolgsaussichten eingeräumt.

Die erzielten Ergebnisse aus dem Teilprojekt „Industrielle Umsetzung“ lassen bereits zum jetzigen Zeitpunkt eine bessere Nutzung der Pyrolyseflüssigkeiten zu. Es werden bis zum Ende 2003 ca. 300 t des Teilstroms Extraktionsteer nicht mehr der thermischen Nutzung zugeführt, sondern mit einer Ausbeute von ca. 50% als Rohstoff für die Pharmaindustrie weiterverarbeitet.

Die Partner des Verbundprojektes werden auf einer internationalen Konferenz im Juni 2004 die Ergebnisse vorstellen können.

Die Projektleitung wurde mehrmals umdelegiert, da personelle Veränderungen innerhalb von Chemviron Carbon GmbH dies erforderlich machte.

Die wissenschaftlichen und technischen Ergebnisse sind in den Produktionsprozess einzugliedern und dienen somit einer höheren Wertschöpfung der Produkte.

Es ist beabsichtigt, die Ergebnisse als Betriebsgeheimnisse zu definieren und sie somit innerhalb Deutschlands zu verwerten.

Es ist bisher nicht vorgesehen weitere patentrechtliche Schritte zu unternehmen.

Weitere wirtschaftliche Erfolgsaussichten sind für weitere Teilströme erkennbar und werden im Verlauf der Jahre 2003 / 2004 verfolgt.

Es befinden sich weitere innerbetriebliche Projekte in der Pilotphase, bei denen mit industriellen Partnern zusammengearbeitet wird.

Die Reindarstellung der Einzelkomponenten konnte innerhalb des Projektzeitraums nicht realisiert werden. Hierzu sind weitere Studien erforderlich, deren zeitlicher Verlauf außerhalb des Projektzeitraums liegen.

Es wurde aber im Rahmen des Projektes erreicht, dass verwertbare Zwischenprodukte mit höherer Konzentration hergestellt werden können.

Es ist geplant, zusammen mit der Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft, in Hamburg (Herrn Dr. D. Meier) im Sommer 2003 eine Präsentation der Teilergebnisse zu realisieren.

Darüber hinaus fand im Herbst 2002 eine Präsentationsveranstaltung in Zusammenarbeit mit der DGfH, Deutsche Gesellschaft für Holzforschung (München) zu diesem Thema in Göttingen statt. (Siehe Anlage)

Der Kostenrahmen wurde eingehalten. Innerhalb des Zeitrahmens kam es aus organisatorischen Gründen zu geringfügigen Änderungen und zeitlichen Verschiebungen.

Anlagen: Ausführungsbericht Hochdrucktechnik Sigmar Mothes
 Informationsblatt Präsentation in Göttingen

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Abschlussbericht	
3a. Titel des Berichts Stoffliche Verwertung von Pyrolyseflüssigkeiten aus Lignocellulosen Teilvorhaben 2: Industrielle Umsetzung		
3b. Titel der Publikation		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Siebold, Jörg-Michael		5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.07.2002
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))		6. Veröffentlichungsdatum
		7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Chemviron Carbon GmbH Uslarer Strasse 30 37194 Bodenfelde		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		10. Förderkennzeichen ^{*)} 11/0339861/6
		11a. Seitenzahl Bericht 33
		11b. Seitenzahl Publikation
		12. Literaturangaben
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		14. Tabellen 68
		15. Abbildungen 31
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung Durch den Holzverkohlungsprozess (Pyrolyse) entstehen Flüssigkeiten, die zur Zeit nur in gewissem Umfang weiter verarbeitet werden. Größere Mengen werden thermisch genutzt, um Energie u.a. für den Destillationsprozess zu gewinnen Nachdem geeignete Fraktionen ausgewählt wurden, sollte in Pilot Anlagen versucht werden, die Zielkomponenten zu isolieren und rein darzustellen. Die begleitenden Analytik wurde mit GC/FID, HPLC /FLD und UV-VIS durchgeführt. Geeignete Analysemethoden wurden dabei von der Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft in Hamburg erarbeitet. Die sehr komplexen Stoffgemische zu trennen erwies sich als äußerst schwierig und die Selektivität der eingesetzten Trennverfahren brachte nicht die erwarteten Ergebnisse. Weitere Extraktions und Destillationsversuche sind erforderlich um weitere Resultate zu erzielen.		
19. Schlagwörter langsame Pyrolyse, Pyrolyseöle, Holzkohle, Holzverkohlung, GC/FID, HPLC, SPE		
20. Verlag		21. Preis

*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report Final Report	
3a. Report Title Utilization of pyrolysis liquids from lignocelluloses part I: scientific-technical support		
3b. Title of Publication		
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Dr. Meier, Dietrich		5. End of Project 31 July 2002
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))		6. Publication Date
		7. Form of Publication
8. Performing Organization(s) (Name, Address) Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Institute for Wood Chemistry and chemical Technology of Wood, Leuschnerstr. 91 D-21031 Hamburg		9. Originator's Report No. 213.4.9.77
		10. Reference No. 0339856/2
		11a. No. of Pages Report 75
		11b. No. of Pages Publication
13. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		12. No. of References
		14. No. of Tables 68
		15. No. of Figures 31
16. Supplementary Notes		
17. Presented at (Title, Place, Date)		
<p>18. Abstract</p> <p>Pyrolysis liquids derived from charcoal production at Chemviron in Bodenfelde are only partially utilised for the production of chemicals. Most of the liquids are burned. Therefore, the project aimed at increasing their chemical utilisation. At the beginning the present status was analysed and all fractions produced were subjected to a gas chromatographic analysis and quantified. Furthermore, mass spectroscopic analyses were added so that most of the components in the complex mixtures could be identified. Based on the results, five fractions with promising contents of chemicals were selected at Chemviron.</p> <p>The selected fractions were used to test various separation techniques. Firstly, solid phase extraction (SPE) was applied and the oils separated into components with guaiacyl- and syringyl-units. Moreover, levoglucosan could be separated almost individually. Secondly, supercritical extraction with carbon dioxide was investigated. The selectivity was not yet satisfactory. However, the yields were good in the range of 50-100 %.</p> <p>A separation of the complex oil mixtures by liquid chromatography with a coupled mass spectrometer (LC/MS) was only partially successful. As literature information is lacking, all methods had to be developed from scratch in order to separate polar and high molecular weight compounds. A promising technique is the direct infusion of the sample into the mass spectrometer in order to get an idea of the molecular weight. The separation into single compounds was only sometimes possible.</p>		
19. Keywords slow pyrolysis, pyrolysis liquids, charcoal, GC/MS, LC/MS, SPE		
20. Publisher		21. Price