



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **698 172 B1**

(51) Int. Cl.: **C07D 311/40** (2006.01)
C07D 311/32 (2006.01)
B01D 11/00 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 00165/06

(22) Anmeldedatum: 01.02.2006

(24) Patent erteilt: 15.06.2009

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.06.2009

(73) Inhaber:
OOO SP "Arkaim", Molodjozhnaya St. 14, Posjolok Vanino
682860 Habarovsky Krai (RU)

(72) Erfinder:
Anatoly Arkadjevich Uminsky,
Moskovskaya Oblast, Leninski Rayon (RU)
Kristina Anatoljevna Uminsky,
Moskovskaya Oblast, Leninski Rayon (RU)

(74) Vertreter:
Isler & Pedrazzini AG, Postfach 1772
8027 Zürich (CH)

(54) **Verfahren zur komplexen Verarbeitung von Abfällen bei der Bereitstellung und Verarbeitung von Lärchenholz.**

(57) Die Erfindung betrifft das Gebiet der komplexen Verarbeitung von Abfällen von Lärchenholz unter Isolierung des nativen Bioflavonoids Dihydroquercetin sowie nativer leichter Holzöle und schwerer Holzharze, die in der Medizin sowie in der Parfümeriewaren- und pharmazeutischen Industrie verwendet werden können.

Das Wesen des Verfahrens besteht in der Verarbeitung von Abfällen bei der Bereitstellung und Verarbeitung von Lärchenholz unter Isolierung von nativem Dihydroquercetin, das mindestens 98–99 Mass.-% Hauptsubstanz neben anderen Bioflavonoiden, nativen Ölen und Teeren, pulverförmigem Arabinogalactan und aktivem Kohlenhydrat-Lignin-Biopolymer enthält, durch Abbau des Ausgangsmaterials und Extraktion der löslichen Stoffe aus diesem Material mit Ethanol unter nachfolgender Auftrennung in eine flüssige und feste Phase und Isolierung der nativen Holzöle und -teere und des Bioflavonoids Dihydroquercetin aus der Flüssigphase und des Oligosaccharids Arabinogalactin und des Kohlenhydrat-Lignin-Biopolymers des Holzes aus der festen Phase.

Die Erfindung gewährleistet ein effektives grosstechnisches Verfahren zur komplexen Verarbeitung von Abfällen bei der Bereitstellung und Verarbeitung von Lärchenholz unter Erzielung einer hohen Ausbeute und eines hohen Reinheitsgrades an wertvollen Endprodukten, die unmittelbar in der Medizin sowie

als Rohstoff für die Parfümeriewaren- und pharmazeutische Industrie verwendet werden können.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet der komplexen Verarbeitung von Lärchenholzabfällen unter Freisetzung nativer Bioflavonoide, von Holzharzen, Ölen, Oligosacchariden und von unlöslichen Holzbiopolymeren.

[0002] Holz ist ein natives natürliches Biopolymer, das aus wasserunlöslichen Kohlenhydraten (Cellulose und Hemicellulose) sowie Lignin besteht, lösliche Pentazane und Hexazane, Stärke, Pektine, Salze und andere Komponenten sowie extraktive Stoffe wie Terpene, Harzsäuren, aromatische Verbindungen, pflanzliche Polyphenole, Sterine, Lignane, Tannide, Lipide, Fettsäuren sowie stickstoffhaltige Verbindungen enthält.

[0003] Bei der komplexen Verarbeitung von Lärchenholz erhält man:

[0004] Holzteere und -öle, die bei der Herstellung von Terpentin, Kolophonium und organischen Säuren verwendet werden;
– Biopflavonoide: Dihydroquercetin, Dihydrocampherol und Naringenin, die als Antioxidantien bei der Organosynthese, in der Technik, in der Landwirtschaft, bei der Herstellung von Nahrungsmittelzusätzen, als Rohstoffe in der Veterinärmedizin sowie in der pharmazeutischen Industrie verwendet werden;

– Organische Verbindungen wie Oligosaccharide (Arabinogalactan), die als Bindemittel bei der Herstellung von Tabletten, Farben, Emulgatoren, biologischen Wirkstoffen sowie als Kleber verwendet werden;

– Technische Produkte, und zwar natives unlösliches Holzbiopolymer, das Lignin und Cellulose enthält und als Rohstoff für die Herstellung von Mikrocellulose, technischer Cellulose, als Komponente von Futtermitteln für Rinder, als Sorbens sowie als Kohlematerialien verwendet werden können (Chol'kin Ju. I. *Technologija gidroliznykh proizvodstv. M. Lesnaja promyšlennost'*, 1989).

[0005] Die gegenwärtigen Verfahren zur Isolierung von Bioflavonoiden aus Lärchenholz setzen unter Erzielung einer hohen Ausbeute und eines hohen Reinheitsgrades bereits auf der Extraktionsstufe den Einsatz hoher Temperaturen (ca. 100°C) voraus (RU-PS 2 114 631, A61 K35/78, 1998), und die zum Einsatz gelangende vereinfachte Technologie zur Isolierung von Dihydroquercetin bei Erzielung eines hohen Reinheitsgrades sieht nicht die Verwendung der gesamten Holzbiomasse (mindestens 20 Mass.-%) bei der Realisierung des technologischen Verfahrens unter Verwertung von Abfällen, Rückführung der Reagenzien und Automatisierung des Prozesses vor (RU-PS 2 180 566, A61 K31/351, 2001), voraus, was bestimmte Schwierigkeiten technischer und wirtschaftlicher Art bei der grosstechnischen Verarbeitung von Lärchenholz verursacht.

[0006] Bekannt ist ein Verfahren zur komplexen Verarbeitung von Lärchenholz unter Freisetzung des gesamten Komplexes der oben aufgeführten Endprodukte, darunter auch von Bioflavonoiden (RU Nr. 2 135 510, Kl. C 07 D 311/40, 1998), das die Extraktion natürlicher löslicher Stoffe aus zerkleinertem Holz mit nichtmischbaren Lösungsmitteln, die n-Hexan und wässrige Ethanolösung bei 30–40°C unter nachfolgender Auftrennung der Extraktionsmasse in eine flüssige Phase und einen festen Schlamm umfasst, wobei man die Flüssigphase der Absorption zuführt, die bei 5–20°C mit nichtmischbaren Lösungsmitteln durchgeführt wird, die eine gesättigte wässrige Lösung eines wasserlöslichen Salzes, Diethylether und n-Hexan umfassen. Dabei isoliert man aus der erhaltenen n-Hexan-Lösung als Endprodukt natürliche Harzstoffe durch die Vakuumdestillation von n-Hexan. Aus der alkoholisch-ätherischen Lösung isoliert man durch Lyophilisierung Bioflavonoide unter ihrer nachfolgenden Nachreinigung durch präparative Chromatographie unter Erzielung der Bioflavonoide Dihydroquercetin und Dihydrocampherol als Endprodukte. Aus dem erhaltenen Extrakt der gesättigten Lösung des wasserlöslichen Salzes trennt man durch fraktionierte Kristallisation das wasserlösliche Salz ab, während man die restliche Polysaccharidlösung nach Abtrennung des wasserlöslichen Salzes bei 80–100°C trocknet. Die isolierten Polysaccharide werden dann gemeinsam mit dem festen Schlamm mit Fluorwasserstoff in flüssiger Kohlensäure behandelt. Die erhaltenen Hydrolyseprodukte werden dann durch Inversion in Monosaccharide überführt, wonach sie isoliert werden, während man die festen Hydrolyseprodukte, die fluoriertes Lignin enthalten, der Carbonisierung zuführt, wodurch man die Holzform des Kohlenstoffs erhält.

[0007] Das oben beschriebene Verfahren zur Verarbeitung von Lärchenholz lässt zwar einen hohen Koeffizient der Ausnutzung des Rohstoffs (bis zu 85,2%) erzielen, ist jedoch wegen der langen Verfahrensdauer und insbesondere wegen der Prozesse der Extraktion und Isolierung der nativen Bioflavonoide, der komplizierten Verfahrenstechnik, die einer grossen Menge an organischen Lösungsmitteln bedarf sowie wegen des Anfalls grosser Abfallmengen nicht wirksam genug.

[0008] Hinsichtlich des technischen Wesens und des erzielbaren Ergebnisses kommt dem erfindungsgemässen Verfahren ein Verfahren zur Verarbeitung von Lärchenholz unter Isolierung eines Komplexes von Endprodukten, darunter auch von nativen Bioflavonoiden am nächsten (RU Nr. 2 165 416, C07D 311/40, 2001). Das Verfahren ist zweistufig, wobei die einzelnen Komponenten der Extraktionsmasse in Form einer Wirbelschicht vorliegen, wobei man auf der ersten Stufe als Lösungsmittel eine Emulsion eines apolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffs in Wasser verwendet und die erhaltene Extraktionsmasse nach der ersten Stufe in eine feste Phase und einen wässrigen Kohlenwasserstoffextrakt auftrennt, der seinerseits in eine Kohlenwasserstofflösung natürlicher Harze und eine wässrige Lösung von Oligosacchariden aufgetrennt wird unter nachfolgender Isolierung der natürlichen Harze und Oligosaccharide (Arabinogalactan), und man die erhaltene Festphase nach Waschen mit Wasser einer zweiten Extraktionsstufe zuführt, wobei man als Lösungsmittel die Emulsion eines niedersiedenden Ethers und von wässrigem Ethanol in Wasser verwendet, die auf der zweiten Stufe erhaltene Extraktionsmasse in einen wässrig-alkoholisch-ätherischen Extrakt und in eine Festphase in Form eines nativen kohlenstoffhaltigen Holzpolymers auftrennt und die Absorption des wässrigen alkoholisch-ätherischen Extraktes mit einem

niedersiedenden Ether durchführt, wonach man aus der erhaltenen alkoholisch-ätherischen bzw. der wässrigen Phase die nativen Bioflavonoide Dihydroquercetin, Dihydrocampherol und Naringinin sowie Arabinogalactan isoliert, wobei sämtliche Stufen des Verfahrens zur Verarbeitung von Holz unter Inertgas durchgeführt werden. Die Umkristallisation der Bioflavonoide erfolgt aus Wasser.

[0009] Die Nachteile dieses Verfahrens sind folgende:

[0010] Unmöglichkeit der Isolierung natürlicher Harzöle und -harze, wie sie in der Medizin sowie in der pharmazeutischen und in der Parfümerie-Industrie verwendet werden, ohne zusätzliche arbeits- und energieaufwändige Nachreinigung;

[0011] unzureichende Wirksamkeit des Verfahrens infolge der Verwendung erheblicher Mengen an Reagenzien, insbesondere an organischen Lösungsmitteln und Wasser sowie die komplizierte Technologie ihrer Regeneration und der hohe Energieaufwand, welche die Verarbeitungsprodukte verteuern.

[0012] Das technische Ergebnis der vorliegenden Erfindung ist nun ein wirksames grosstechnisch verwendbares Verfahren zur komplexen Verarbeitung von Abfällen bei der Bereitstellung und Verarbeitung von Lärchenholz unter Erzielung einer hohen Ausbeute und eines hohen Reinheitsgrades, weshalb die erfindungsgemäss erzielbaren Endprodukte, und zwar die nativen Holzharze und -öle sowie das Bioflavonoid Dihydroquercetin in der Medizin, in der pharmazeutischen sowie in der Parfümeriewaren-Industrie verwendet werden können. Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht auch die Verkürzung der technologischen Prozesse, die Verringerung des Reagenzienaufwandes, die Vereinfachung der Technologie ihrer Regeneration, und die Verringerung der Menge an technologischen Abfällen.

[0013] Das technische Ergebnis wird dadurch erzielt, dass man beim Verfahren der komplexen Verarbeitung von Lärchenholz, das unter Inertgas und unter Verwendung eines Systems zur Regeneration sämtlicher organischer Lösungsmittel und von Wasser (Rückführung) durchgeführt wird und das die Zerkleinerung des Ausgangsmaterials, die Extraktion der natürlichen Stoffe aus dem abgebauten Holz mit einem organischen Lösungsmittel unter Rühren und bei erhöhter Temperatur, wobei die Komponenten der Extraktionsmasse als Wirbelschicht vorliegen, die Auftrennung der Extraktionsmasse in einen flüssigen Extrakt und eine feste Phase und die Isolierung der Endprodukte aus dem flüssigen Extrakt und der festen Phase umfasst, erfindungsgemäss, das zerkleinerte Ausgangsmaterial bei einer Feuchtigkeit von höchstens 20% mit Ethylalkohol bei einem Fest:Flüssig-Verhältnis von 1:2,5 bis 1:3 und einer Temperatur von höchstens 38°C unter anschliessendem fünffachem (in Intervallen von 1 Minute) Flüssigkeitsdruckimpuls behandelt, durch den die natürliche Struktur des festen Ausgangsmaterials unter Aufschluss der Harze, Öle und Bioflavonoide enthaltenen fibrillären Hohlräume zerstört werden, und der durch Impulseinspritzen von entgastem Ethanol unter einem Druck von $P \approx 10 \text{ atm}$ im Laufe von $t \approx 0,1\text{--}1 \text{ sek}$ mit Hilfe eines Impulsgenerators (die Vorrichtung, die zur Durchführung des Flüssigkeitsdruckimpulses verwendet wird, wird z.B. in den RU-PS Nr. 2 149 751, 2 167 990 und 2 184 027 beschrieben) erreicht wird, wonach man die löslichen Naturstoffe extrahiert, indem man 3–5 Minuten lang die Extraktionsmasse durch einen S-Emulgator (z.B. die Rotorpulsvorrichtung RPA, TU5-131-001-43 794 424-99) pumpt, die aus dem abgebauten Ausgangsmaterial und Ethanol, der auf der ersten Verfahrensstufe einschliesslich der Stufe des Flüssigkeitsdruckimpulses zugeführt wird, und aus dem zusätzlich zugeführten Ethanol zur Gewährleistung eines Fest:Flüssig-Verhältnisses von 1:6,5 bis 7,0 besteht, wobei der Wassergehalt im Ethanol unter Berücksichtigung des aus dem zu bearbeitenden Ausgangsmaterial frei werdenden Wassers höchstens 20 Mass.-% betragen darf. Die Auftrennung der Extraktionsmasse in einen flüssigen Extrakt löslicher natürlicher Verbindungen und in eine Festphase erfolgt durch Abpumpen der Flüssigkeit über eine Vakuumansaugöffnung unter nachfolgender nachträglicher Abtrennung der verbliebenen Flüssigphase über eine weitere Vakuumansaugöffnung, der mit einem Vakuumimpulsgenerator (s. RU-PS Nr. 2 056 602 und 2 163 827) ausgestattet ist, bei einem Restdruck von 0,1–20 mm Hg während 0,8–1 sek, wobei beide Vakuumansaugöffnungen mit Metalloxidfiltern ausgestattet sind, und man den Vorgang des Vakuumimpulsabzugs der Flüssigkeit mindestens dreimal in Abständen von jeweils 1 Minute wiederholt.

[0014] Die erhaltene Festphase wird dann der Stufe der Isolierung des Arabinogalactins sowie des Kohlenhydrat-Lignin-Biopolymers zugeführt, das unter anderem den Ausgangsstoff für die Herstellung von Aktivkohle abgibt.

[0015] Die abgetrennte Flüssigphase stellt ein sich in drei Schichten aufspaltendes System dar, wobei die obere Schicht leichte Holzöle mit einer Dichte $d < 1,0 \text{ g/cm}^3$ darstellt, die mittlere Schicht den alkoholisch-wässrigen Extrakt der Bioflavonoide 1 und die untere Schicht, die in Form eines Koagulats vorliegt, die leicht abtrennbaren schweren Holzteere mit einer Dichte $d > 1,1 \text{ g/cm}^3$ darstellt. Die mittlere Schicht enthält ausserdem noch den infolge der Entmischung nicht abgetrennten Anteil an leichten Ölen und schweren Teeren.

[0016] Die angeführten Schichten werden voneinander nach einem beliebigen bekannten Verfahren unter Erzielung der Endprodukte abgetrennt, und zwar der leichten Holzöle und der schweren Holzteere, die frei sind von Verunreinigungen, welche ihre Verwendung in der Medizin und als Ausgangsmaterial in der Parfümwaren- und pharmazeutischen Industrie verhindern würden.

[0017] Eine zusätzliche Menge an Leichtölen und Schwerteeren extrahiert man aus der Mittelschicht, d.h. des alkoholisch-wässrigen Extrakts der Bioflavonoide durch Vakuumdestillation des Alkohols bis zu einem Restalkoholgehalt von 3,0–5,0 Mass.-%, durch Emulgieren des Blasenrückstandes in 3–5 Volumina entionisiertes Wasser unter nachfolgender Entmischung der gebildeten Emulsion in eine Schicht aus leichten Holzölen, eine Zwischenschicht 2 aus einer Suspension von Bioflavonoiden in ihrer gesättigten wässrig-alkoholischen Lösung und eine aus dem Koagulat der schweren Holzteere bestehenden unteren Schicht. Die Schichtenauftrennung erfolgt auf übliche Weise, wobei man die Leichtöle und die

Schwerteere mit den bereits isolierten Produkten vereinigt und die wässrige Suspension an Bioflavonoiden, die 6 bis 8% natürliche Verunreinigungen enthält, die Dihydrocampherol, Naringenin und unter anderem auch restliche leichte Holzöle und schwere Holzteere umfassen, der Isolierung eines einzigen Bioflavonoids, und zwar des Dihydroquercetins, zuführt. Zu diesem Zweck behandelt man den wässrig-alkoholischen Extrakt (Suspension) der Bioflavonoide 2 mit dem gleichen Volumen an n-Hexan (C_6H_{14}) 1,5–3 Minuten lang in einem S-Emulgator, wonach man die Hexanfraktion, welche die darin löslichen Komponenten der restlichen leichten Holzöle und Schwerteere enthält, vom wässrig-alkoholischen Extrakt der Bioflavonoide 2 mit bekannten Methoden (Abscheidung, Zentrifugieren, Eindicken sowie in Trennkolonnen) abtrennt.

[0018] Die aus der Hexanfraktion isolierten Leichtöle und Schwerteere stellen ein Mehrkomponentengemisch organischer Fettsäuren in der Grundmasse dar und werden zu technischen Zwecken verwendet (Herstellung von Terpentin, Kolophonium, organischen Säuren usw.).

[0019] Den von der Hexanfraktion abgetrennten wässrig-alkoholischen Extrakt der Bioflavonoide 3 behandelt man mit einem niedersiedenden Ether bei einer Siedetemperatur von höchstens 60°C wie z.B. mit Diethylether oder Methyl-tert.-butylether zur Reextraktion von Bioflavonoiden aus dem wässrig-alkoholischen Medium unter Erzielung einer ätherischen Lösung von Bioflavonoiden, die von der Hauptmenge an Verunreinigungen befreit ist und bereits 94 bis 95 Mass.-% Bioflavonoide neben weiteren natürlichen löslichen Stoffen enthält, und zwar Dihydrocampherol und Naringenin.

[0020] Die restliche wässrig-alkoholische Phase 3 befreit man von den restlichen löslichen Verunreinigungen nach einem beliebigen bekannten Verfahren und leitet sie wieder in den Kreislauf zurück.

[0021] Die Etherlösung der Bioflavonoide wird jedoch durch einen Keramik- oder Fluorkunststoff-Filter mit einem Porendurchmesser von höchstens 0,2 µm filtriert, wonach der Ether durch Vakuumdestillation abdestilliert wird, wodurch man zu einer gesättigten Lösung der Bioflavonoide gelangt (ermittelt anhand der Trübung der Lösungen), wonach man einen dreifachen Überschuss an entionisiertem Wasser zusetzt und das Dihydroquercetin bei einer Temperatur von 0–(–10°C) kristallisiert, wodurch man sein Kristallhydrat mit einem Gehalt von 8 bis 15 Mass.-% Dihydrocampherol und Naringenin erhält. Anschliessend wird im Vakuum unter Inertatmosphäre (Inertgas) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

[0022] Aus dem getrockneten Kristallhydrat bereitet man dann eine bei einer Temperatur von höchstens 38°C gesättigte alkoholische Lösung (96 Mass.-% C_2H_5OH), kühlt auf 18–20°C ab und filtriert.

[0023] Zur Isolierung des reinen Dihydroquercetins schickt man die alkoholische Bioflavonoidlösung 4 durch eine Sorptionssäule, die mit Aktivkohle vom Typ BAU-A (internationaler Standard, Birkenholz-Aktivkohle, grobstückig) oder mit beliebiger Stückkohle, wie z.B. mit Koks-kohle 207 C (Grossbritannien), gefüllt ist, und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum unter Inertgasatmosphäre bei einer Temperatur von höchstens 38°C ab, wodurch man ein wässrig-alkoholisches Bioflavonoidkonzentrat erhält. Die weitere Reinigung des Dihydroquercetins von den übrigen Bioflavonoiden wird wie folgt durchgeführt:

[0024] Die filtrierte Lösung wird mit entionisiertem Wasser bis zu einem Restalkoholgehalt im Lösungsmittel von 9–10 Mass.-% verdünnt und bis zu einer Temperatur von 0–(–10°C) abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird dann von der Mutterlauge auf einem Keramik- oder Fluorkunststoff-Filter abgetrennt, mit entionisiertem Wasser gewaschen und unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das erhaltene, neben anderen Bioflavonoiden 96–98 Mass.-% Dihydroquercetin enthaltende Produkt wird aus einer wässrigen Lösung, die vorgängig auf einem Keramik- oder Fluorkunststoff-Filter mit einem Porendurchmesser von höchstens 0,2 µm abfiltriert wurde, bei einer Temperatur im Bereich von 0°C umkristallisiert, wonach man den Niederschlag unter Inertgas bei einer Temperatur von 25°C und einem Restdruck von 0,1 atm bis zur Gewichtskonstanz trocknet, wodurch man das Bioflavonoid Dihydroquercetin als Endprodukt bei einem Gehalt an Hauptsubstanz von mindestens 98–99 Mass.-% erhält.

[0025] Alle Lösungsmittel des gesamten Verfahrens werden nach Abtrennung sämtlicher Verunreinigungen, darunter auch der Restöle und -harze, wieder dem Kreislauf zugeführt.

[0026] Das nachfolgende Beispiel veranschaulicht die Erfindung, schränkt sie jedoch nicht ein.

Beispiel

[0027] 1000 g (Trockengewicht) Späne aus dem Wurzel- und Stumpfbereich (Höhe des oberen Stumpfbereichs 0,8 m bei einem Durchmesser der Schnittstelle von mindestens 0,5 m) der Sibirischen (Dahurischen) Lärche mit einem Bioflavonoidgehalt von 2,6 Mass.-% und einer Feuchtigkeit von 20% werden bis zu linearen Abmessungen von 10,0. 1,5. 0,2 mm mit einem Schüttgewicht von $d=0,3–0,35\text{ t/m}^3$ zerkleinert und einem Extraktionsblock mit einem Volumen von 0,1 m³, versehen mit einem Heizedampfmantel und einem Rührwerk, zugeführt, wonach 2500,0 g–96,0 Mass.-% C_2H_5OH aufgegeben werden, wobei sowohl die Aufgabe der Reagenzien als auch das gesamte nachfolgende Verfahren unter N_2 -Atmosphäre erfolgt.

[0028] Das Reaktionsgemisch (3700,0 g) wird 5 Minuten lang bei 38°C gerührt und entgast. Danach wird mit Hilfe eines Vakuumimpuls-generators mit einem Hydroimpuls durch Einspritzen von entgastem Ethanol (98 Mass.-%) unter einem Druck von 10 atm und einer Einspritzdauer von $\approx 0,8$ sek beaufschlagt. Das Einspritzen von Ethanol mit Vakuumimpuls wird 5 Mal in Abständen von jeweils 1 Minute wiederholt. Danach werden dem erhaltenen Reaktionsgemisch zusätzlich 4000 g – 96,0 Mass.-% Ethanol zugeführt, wonach man 3 Minuten lang unter Stick-Stoffatmosphäre durch den S-Emulgator TU5131-001-43 794 424-99 (Rotorpulsvorrichtung, RPV) pumpt, wodurch es zur Hauptextraktion der alkohollöslichen

natürlichen Verbindungen aus dem Holzausgangsstoff mit der alkoholisch-wässrigen Emulsion kommt, die sich im Reaktionsmedium durch das Hindurchpumpen durch den S-Emulgator gebildet hat. Nach 5 Minuten wird die flüssige Phase aus dem erhaltenen Extraktionsgemisch durch eine Vakuumansaugöffnung, die mit einem Metalloxidfilter (Al_2O_3 mit einem Porendurchmesser $d = 0,05 \mu\text{m}$.) ausgestattet ist, zum Block für die Auftrennung der Extrakte gepumpt, wobei die auf dem Holz verbliebene flüssige Phase (ca. 1/5 der Ausgangsmenge) durch eine weitere Vakuumansaugöffnung mit demselben Metalloxidfilter bereits unter Vakuumimpulsbedingungen bei einem Restdruck $P = 0,1 \text{ mm Hg}$ und bei einer Dauer bis zur Erreichung des Drucks (und der nachfolgenden Entspannung) von 0,9 sek gepumpt wird, wobei man 1 Minute lang unter Vakuum hält. Dieser Vorgang wird 3 Mal wiederholt. Der Druck bis zur Entspannung auf Atmosphärendruck im Reaktor nach dem Abpumpen der gesamten Flüssigkeit wird innerhalb 1 Minute durch Zufuhr von Stickstoff wieder hergestellt. Schliesslich werden 6735,9 g Flüssigphase abgetrennt. Die Alkoholverluste betragen 82,6 g.

[0029] Die abgetrennte Flüssigphase, die eine Emulsion aus Ölen, Teeren und des alkoholisch-wässrigen Extrakts der Bioflavonoide 1 darstellt, wird durch Auftrennung der Emulsionskomponenten in native leichte Holzöle, native schwere Holzteere und den alkoholisch-wässrigen Extrakt der Bioflavonoide 1 geschieden. Die genannten Öle und Teere werden in einer Menge von 18,4 g abgetrennt.

[0030] Aus dem alkoholisch-wässrigen Extrakt der Bioflavonoide 1, der Verunreinigungen von Dihydrocampherol und Naringenin, darunter auch nichtabgetrennte Leichtöle und Schwerteere enthält, wird der Alkohol in einer Menge von 6362,1 g bis zu einem Restgehalt der Flüssigphase in einer Menge von 250 ml (355,4 g) durch Vakuumdestillation abdestilliert, wodurch man ein Konzentrat an Bioflavonoiden erhält. Das erhaltene Konzentrat wird dann mit entionisiertem Wasser bis zu einem Volumen von 750 ml (855,4 g) verdünnt und, wie oben beschrieben, in einem S-Emulgator emulgiert, wonach man die gebildete Emulsion in einem Scheidetrichter abstehen lässt und anschliessend die nativen leichten Holzöle (obere Schicht) und die nativen schweren Holzteere (in Koagulatform) als dritte untere Schicht (insgesamt 56,2 g), die man dann mit den zuvor isolierten Ölen und Teeren, die keine Verunreinigungen enthalten, welche ihre Verwendung in der Medizin sowie in der Parfümeriewaren- und pharmazeutischen Industrie verhindern würden, vereinigt, sowie eine Zwischenschicht (799,2 g), die eine wässrig-alkoholische Suspension von Bioflavonoiden darstellt, die die restlichen noch nicht isolierten Leichtöle und Schwerharze enthalten, zusätzlich abtrennt.

[0031] Die wässrig-alkoholische Suspension der Bioflavonoide 2 wird erneut, jedoch bereits mit 300 g n-Hexan, bei 18°C emulgiert, wonach man die erhaltene Emulsion in einem Abscheider unter Erzielung von 319,1 g eines n-Hexan-Extrakts an Ölen und Teeren auftrennt, aus dem man unter Vakuum n-Hexan unter Erzielung von 19,1 g Endprodukt, d.h. eines Gemisches aus Öl und Teeren abdestilliert, die man dann für technische Zwecke verwendet.

[0032] Die restliche wässrig-alkoholische Suspension der Bioflavonoide 2 (780,1 g), die Verunreinigungen an Ölen und Teeren (4,3 g) enthalten, behandelt man bei einer Temperatur von 10°C mit 600 g Diethylether, trennt 629,1 g Etherextrakt ab und schickt diesen durch einen Keramikfilter (aus gesintertem Al_2O_3) mit einem Porendurchmesser von $0,2 \mu\text{m}$, wonach der aufgeküllte Extrakt einem Rotationsverdampfer (IR-10) zugeführt wird, in dem der Ether durch Vakuumdestillation bis zur Trübung abdestilliert wird, wonach das dreifache Volumen an entionisiertem Wasser zugeführt wird. Schliesslich wird der Ether noch vollständig nachträglich abdestilliert (598 g) (2 g Verlust), wodurch man einen gesättigten wässrigen Extrakt an Bioflavonoiden erhält. Dieser stellt ein sich in Schichten auftrennendes System dar, das aus einer oberen Schicht aus den restlichen Leichtölen, einer unteren Schicht aus dem Koagulat an Schwerteeren und einer Zwischenschicht aus einer wässrigen Bioflavonoidlösung besteht. Man trennt dann die Öle und Teere in einer Menge von 3,1 g ab und aus der auf 0°C abgekühlten wässrigen Lösung filtriert man ein Kristallhydrat aus Bioflavonoiden ab, die immer noch Mikroverunreinigungen an Ölen und Teeren enthalten. Der Niederschlag wird im Vakuum unter Stickstoff bis zu einer Gewichtskonstanz (26,7 g) getrocknet und dann in 2000 ml 96 Mass.-% Ethanol bei einer Temperatur von 38°C gelöst, dann durch einen Fluorkunststoff-Filter mit einem Porendurchmesser von $0,2 \mu\text{m}$ filtriert und durch eine mit Aktivkohle des Typs BAU-A gefüllte Kolonne geschickt. Dann wird die Lösung erneut filtriert. Aus der abfiltrierten Lösung werden unter Stickstoff 1800 ml Ethanol abdestilliert, wonach der Blasenrückstand mit entionisiertem Wasser bis zu einem Volumen von 1000 ml (der Restalkoholgehalt darf 9–10 Mass.-% nicht übersteigen) verdünnt und auf 0°C abgekühlt wird. Der ausgefallene Niederschlag wird dann abfiltriert, mit entionisiertem Wasser zur Entfernung der Mutterlauge gewaschen und im Vakuum unter Stickstoffatmosphäre bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das erhaltene Produkt (22,1 g) stellt Dihydroquercetin mit einem Gehalt an Hauptsubstanz von 98 Mass.-% (2 Mass.-% Dihydrocampherol und Naringenin) ohne Verunreinigungen durch Öle und Teere dar.

[0033] Anschliessend wird das erhaltene Dihydroquercetin aus der auf 0°C abgekühlten wässrigen Lösung, die vorgängig auf einem Fluorkunststoff-Filter (F-4) mit einem Porendurchmesser von $0,05 \mu\text{m}$ filtriert wurde, umkristallisiert. Der Niederschlag wird dann unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 35°C unter Stickstoff getrocknet, wodurch man Dihydroquercetin erhält, das entsprechend den Daten der HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) ca. 0,8 Mass.-% Dihydrocampherol enthält.

Patentansprüche

1. Verfahren zur komplexen Verarbeitung von Abfällen bei der Bereitstellung und Verarbeitung von Lärchenholz, das die Zerkleinerung des Ausgangsmaterials, die Extraktion natürlicher Stoffe aus abgebautem Holz mit einem organischen Lösungsmittel unter Stickstoff als Inertatmosphäre unter Rühren und bei erhöhter Temperatur, wobei die Komponenten

ten der Extraktionsmasse als Wirbelschicht vorliegen, die Auftrennung der Extraktionsmasse in einen flüssigen Extrakt und in eine feste Phase und die Isolierung der Endprodukte aus dem flüssigen Extrakt und der festen Phase umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass man das zerkleinerte Ausgangsmaterial mit einer Feuchtigkeit von höchstens 20 % mit Ethanol bei einem Fest:Flüssig-Verhältnis von 1:2,5 bis 1:3 und einer Temperatur von höchstens 38°C behandelt, unter nachfolgender fünffacher Beaufschlagung mit einem Flüssigkeitsdruckimpuls in Abständen von jeweils 1 Minute, der durch Impulseinspritzen von entgastem Ethanol unter einem Druck $P \approx 10 \text{ atm}$ während $t \approx 0,1\text{--}1 \text{ sek}$ erreicht wird und die natürliche Struktur des festen Ausgangsmaterials unter Aufschluss der fibrillären Hohlräume zerstört, welche Teere, Öle und Bioflavonoide enthalten, wonach man die löslichen natürlichen Stoffe extrahiert, indem man 3–5 Minuten lang die erhaltene Masse zusammen mit einer zusätzlich zugeführten Menge an Ethanol, welche ein Fest:Flüssig-Verhältnis von 1:6,5 bis 1:7 gewährleistet, bei einem Wassergehalt im Dispersionsmedium von höchstens 20 Mass.-% durch einen S-Emulgator pumpt, die Auftrennung der Extraktionsmasse in einen flüssigen Extrakt aus löslichen natürlichen Verbindungen und eine feste Phase mit Hilfe eines aufeinanderfolgenden Systems aus zwei Vakuumansaugöffnungen mit jeweils einem Metalloxidfilter mit einem Porendurchmesser von höchstens $0,2 \mu\text{m}$ durchführt, von denen Letzterer mit einem Vakuumimpulsgenerator ausgestattet ist, der einen Restdruck von $0,1\text{--}20 \text{ mm Hg}$ während $0,8\text{--}1 \text{ sek}$ erzeugt und diesen dann wieder senkt, wobei man die Abtrennung des flüssigen Extrakts an der zweiten Vakuumansaugöffnung mindestens dreimal in Abständen von jeweils 1 Minute wiederholt, anschliessend die Endprodukte aus der festen Phase, und zwar Arabinogalactan und Kohlenhydrat-Lignin-Biopolymer, und aus dem Flüssigextrakt, der ein sich in drei Schichten auftrennendes System darstellt, und zwar aus nativen leichten Holzölen und nativen schweren Holzteeren sowie aus dem alkoholisch-wässrige Extrakte aus Bioflavonoiden isoliert, aus denen man eine zusätzliche Menge der genannten Öle und Teere und das reine Bioflavonoid Dihydroquercetin abtrennt, wobei man die Öle und Teere durch Vakuumdestillation des Alkohols bis zu seinem Restgehalt von 3–5 Mass.-% Emulgierung des Blasenrückstandes in 3–5 Volumina entionisiertes Wasser isoliert, anschliessend die gebildete Emulsion in leichte Holzöle, in die Suspension der Bioflavonoide in ihrer gesättigten wässrig-alkoholischen Lösung und das Koagulat an schweren Holzteeren auftrennt unter ihrer nachfolgenden Auftrennung, die wässrige Suspension aus Bioflavonoiden, die 6 bis 8 % Dihydrocampherol und Naringenin, darunter auch die restlichen leichten Holzöle und Schwerteere der Isolierung der restlichen Öle und Harze sowie des reinen Dihydroquercetin als Bioflavonoid zuführt, indem man sie mit dem gleichen Volumen n-Hexan (C_6H_{14}) während 1,5–3 Minuten in einem S-Emulgator behandelt, nach der Auftrennung der erhaltenen Emulsion aus der n-Hexan-Fraktion in Schichten die restlichen leichten Holzöle und Schwerteere vom wässrig-alkoholischen Extrakt der Bioflavonoide abtrennt, wobei man Letzteren mit einem niedersiedenden Ether bei einer Siedetemperatur von höchstens 60°C behandelt, wodurch man einen etherischen Extrakt der Bioflavonoide erhält, unter nachfolgender Filtration durch einen Keramik- oder Fluorkunststoff-Filter mit einem Porendurchmesser von höchstens $0,2 \mu\text{m}$, teilweise Entfernung des Ethers durch Vakuumdestillation bis zur Trübung, Zufuhr eines dreifachen Überschusses an entionisiertem Wasser unter vollständiger Nachabdestillation des Ethers und nachfolgender Kristallisation bei einer Temperatur von $0\text{--}(-10)^\circ\text{C}$ in Form des Dihydroquercetin-Kristallhydrats mit einem Gehalt von 8 bis 15 Mass.-% an Dihydrocampherol und Naringenin unter nachfolgender Trocknung im Vakuum unter Inertatmosphäre bis zur Gewichtskonstanz, Bereitung seiner gesättigten Lösung bei einer Temperatur von höchstens 38°C in 96 Mass.-% (abs.) Ethanol, Abkühlung auf eine Temperatur von $18\text{--}20^\circ\text{C}$ und Filtration, wonach man die abfiltrierte alkoholische Bioflavonoidlösung durch eine Sorptionssäule schickt, die mit Aktivkohle vom Typ BAU-A oder einer beliebigen Stückkohle gefüllt ist, unter nachfolgender Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum unter Inertgasatmosphäre bei einer Temperatur von höchstens 38°C und unter Erzielung eines alkoholischen Konzentrats von Dihydroquercetin, das man abfiltriert und danach mit entionisiertem Wasser bis zu einem Restgehalt an Alkohol im Lösungsmittel von 9–10 Mass.-% verdünnt und bis zu einer Temperatur von $0\text{--}(-10)^\circ\text{C}$ abkühlt, wonach man den ausgefallenen Niederschlag von der Mutterlauge auf einem Keramik- oder Fluorkunststoff-Filter abtrennt, mit entionisiertem Wasser wäscht und unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz trocknet unter Erzielung von 96–98 Mass.-% Dihydroquercetin unter seiner nachfolgenden Umkristallisation aus einer wässrigen Lösung, die vorgängig auf einem Keramik- oder Fluorkunststoff-Filter mit einem Porendurchmesser von höchstens $0,2 \mu\text{m}$ abfiltriert wurde, bei einer Temperatur im Bereich von 0°C , Trocknung bis zur Gewichtskonstanz unter Inertgasatmosphäre bei einer Temperatur bis zu 38°C und unter Erzielung des Bioflavonoids Dihydroquercetin bei einem Gehalt an Hauptsubstanz von mindestens 98–99 Mass.-% als Endprodukt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als niedersiedenden Ether Diethyl- oder Methyl-tert.-butylether verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ethylalkohol absoluten Ethylalkohol verwendet.

