



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 156 055

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

Int. Cl.³

(11)	156 055	(45)	28.07.82	3(51)	C 12 C 1/26
(21)	WP C 12 C / 220 409	(22)	14.04.80		

(71) siehe (73)

(72) Weiß, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.; Langner, Jürgen, Dipl.-Chem.; Gentzsch, Gert, Dipl.-Chem.; Lindemann, Sylvia; Krösche, Sabine, Dipl.-Chem.; Hintzsch, Reinhard, Dipl.-Ing.; Böhlmann, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Bauch, Joachim, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) VEB Petrochemisches Kombinat Schwedt, DD; Wissenschaftliches Allunionsforschungsinstitut für die Biosynthese von Eiweißstoffen Moskau, SU

(74) Ingrid Willbrandt, VEB PCK Schwedt, Direktionsbereich Forschung und Entwicklung, Abt. Schutzrechte und Lizenzen, 1330 Schwedt

(54) Verfahren zur extraktiven Reinigung von Trockenbiomasse

(57) Ziel der Erfindung ist die Senkung des Restkohlenwasserstoff- und Restextraktionsmittelgehaltes in der Trockenbiomasse bei Vereinfachung der Technologie und gleichzeitiger Senkung des Energie- und Rohstoffverbrauches in der Extraktion und den unmittelbar nachfolgenden Stufen, Restlösungsmittel-austreibung und Lösungsmittelregenerierung. Dazu wird Trockenbiomasse durch eine Behandlung mit wäßriger Biomassesuspension oder Wasser auf einen Wassergehalt von 25 bis 50 Ma.-% gebracht. Nach einer Kontaktzeit von > 30 s wird die behandelte Biomasse im Drehscheibenextraktor mit der 0,5- bis 2,5fachen Menge eines Kohlenwasserstoffes der Siedelage 323 bis 378 K bei Temperaturen von 308 bis 353 K extrahiert. Durch die erfindungsgemäße Lösung ist es möglich, die Biomasse nach ihrer Reinigung ohne weitere Zwischenbehandlung auf einen Restkohlenwasserstoffgehalt 0,1 Ma.-% zu trocknen.

Verfahren zur extraktiven Reinigung von Trockenbiomasse

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur extraktiven Reinigung von Trockenbiomasse, die auf Kohlenwasserstoffbasis erzeugt wurde. Die Erfindung dient insbesondere der besseren Entfernung von Restkohlenwasserstoffen, die in auf kohlenwasserstoffhaltigen Substraten gezüchteten Trockenbiomassen enthalten sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Züchtung von Biomassen auf kohlenwasserstoffhaltigen Substraten erhält man nach der Trocknung Biomassen, die wegen der verbleibenden Restkohlenwasserstoffe einer extraktiven Reinigung unterzogen werden müssen, bevor sie in der Landwirtschaft als Futtermittel eingesetzt werden können.

Zur Entfernung der Restkohlenwasserstoffe sind verschiedene Verfahren bekannt, die sich in der Art der Vorbereitung der Biomasse für die Extraktion und der verwendeten Extraktionsmittel unterscheiden. Gemäß DD WP 110 052 wird die in Walzentrocknern

getrocknete Biomasse einer mindestens 3-stufigen Extraktion in temperierbaren Rührgefäßen unterzogen. In der ersten Stufe wird die Biomasse mit der 1,5 - 2-fachen Menge Benzin vermischt, innerhalb von 5 - 15 min werden 25 - 60 Ma.-% Wasser hinzugegeben und anschließend 10 min bei einer Temperatur von 293 - 343 K und einer Rührgeschwindigkeit von mindestens 500 U/min extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Filtration abgetrennt und die Extraktion mit wasserfreiem Extraktionsmittel bei den angegebenen Bedingungen wiederholt. Das Verfahren hat die Nachteile, daß neben einem hohen gerätetechnischen Aufwand ein großer Lösungsmittelbedarf besteht und ein kontinuierlicher Betrieb nicht möglich ist. Zur Erreichung einer den veterinärmedizinischen Anforderungen entsprechenden Qualität der Trockenbiomasse werden nach den Erfindungen gemäß DD-AP 64 018, DD-WP 124 057 und DD-WP 108 114 Extraktionen mit Extraktionsmittelgemischen durchgeführt. Das Extraktionsmittelgemisch besteht überwiegend aus einem polaren Lösungsmittel, wie Aceton oder niederen Alkoholen, und einem apolaren Lösungsmittel, wie n-Hexan oder Benzin.

Nachteilig bei all diesen Verfahren wirkt sich eine bei der Trocknung, insbesondere Sprühtrocknung auftretende Gefügeänderung der Biomasse aus. Sie erschwert die Extraktion, so daß die erforderliche Qualität der Biomasse nur durch eine erhöhte Extraktionsdauer zu erreichen ist.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil tritt bei der kontinuierlichen Gegenstromextraktion auf.

Wegen der geringen Dichteunterschiede zwischen Trockenbiomasse und Extraktionsmittel sinkt ein Teil der Trockenbiomasse im Extraktor nicht ab und wird unextrahiert mit der Miszella aus dem Extraktor ausgetragen.

Nach DD-WP 151 961 (UdSSR-Urheberschein Nr. 581 700) ist ein Verfahren bekannt, mit dem die Biomasse vor der Extraktion einer Vorbehandlung unterzogen wird, indem man die in einem Sprüh- oder Walzen-trockner hergestellte Trockenbiomasse mit einem Restfeutegehalt von 4-12 Ma.-% im Verhältnis 1:1 bis 1:2 mit einem Gemisch aus 10 - 60 Ma.-% Wasser, 90 - 40 Ma.-% Alkohol und 0 - 20 Ma.-% apolarem Lösungsmittel behandelt.

Die so vorbehandelte Biomasse wird einer Gegenstrom-extraktion mit der 1 - 9-fachen Menge eines Gemisches der gleichen Zusammensetzung ausgesetzt, wobei der Wassergehalt ein Minimum ausmacht und nahe der Zusammensetzung der nichtwäßrigen Phase des Hetero-aceotrops liegt.

Gemäß DD-WP 151 006 wird die Biomasse nach einer Vorbehandlung mit wäßriger Biomassesuspension, die 20 Ma.-% eines apolaren Lösungsmittels enthalten kann, und Einstellung eines Wassergehaltes von $\leq$ 30 Ma.-% in einem Rührkolonnenextraktor mit einem Extraktionsmittelgemisch, bestehend aus einem polaren und einem apolaren Lösungsmittel, extrahiert.

Nachteilig bei der Extraktion mit diesen Extraktionsmittelgemischen ist, daß die bevorzugt verwendeten wasserhaltigen Lösungsmittelgemische in unmittelbarer Nähe der Binodalkurve liegen, und dadurch schon bei geringen Temperatur- oder Konzentrationsänderungen eine Phasentrennung eintreten kann.

Dabei können beträchtliche Mengen an schwerer Phase mit einem hohen Gehalt an Wasser und polarem Lösungsmittel

auftreten.

Die schwere Phase muß wegen ihrer für Kohlenwasserstoffe geringen Extraktionswirkung aus dem Extraktor ausgekreist und durch frisches Lösungsmittelgemisch ersetzt werden. Dadurch kommt es neben der Instabilität des Betriebsregimes zu einer erhöhten Belastung der nachgeschalteten Lösungsmittelregenerierung. Nachteilig ist weiterhin, daß die gleichzeitige Kontaktierung der Biomasse mit Wasser und Alkohol in den angegebenen Konzentrationen zu einer starken Retention des Benzins in der Biomasse führt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Senkung des Restkohlenwasserstoff- und Restextraktionsmittelgehaltes in der Trockenbiomasse bei Vereinfachung der Technologie und gleichzeitiger Senkung des Energie- und Rohstoffverbrauches in der Extraktion und den unmittelbar nachfolgenden Stufen Restlösungsmittelaustreibung und Lösungsmittelregenerierung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur extraktiven Reinigung von Trockenbiomasse zu entwickeln, das in einem kontinuierlichen Extraktionsregime mit einem einfachen Extraktionsmittel arbeitet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Trockenbiomasse mit einem Wassergehalt von 5 - 15 Ma.-% durch Besprühen mit wäßriger Biomassesuspension oder Wasser auf einen Wassergehalt von 25 - 50 Ma.-%

bezogen auf die wasserfreie Biomasse gebracht wird. Dabei ist festgestellt worden, daß eine starke Abhängigkeit des Extraktionseffektes vom Befeuchtungsgrad besteht und eine gleichmäßige Befeuchtung der Biomasse gewährleistet werden muß. Die Befeuchtung der Trockenbiomasse mit wäßriger Biomassesuspension, die einen Wassergehalt von ca. 75 Ma.-% hat, oder mit Wasser erfolgt zweckmäßig durch eine Druckdüsenzerstäubung in der zum Extraktor führenden Dosierschnecke. Dadurch wird erreicht, daß das mit der Biomassesuspension zugeführte Wasser von der Trockenbiomasse adsorptiv gebunden wird und eine Quellung der Trockenbiomasse bewirkt. Eine damit verbundene Veränderung des Gefüges erleichtert die Extraktion der Kohlenwasserstoffe wesentlich.

Nach einer Kontaktzeit von > 30 s wird die vorbehandelte Biomasse in einen Drehscheibenextraktor eingebracht und mit der 0,5 - 2,5-fachen Menge eines Kohlenwasserstoffes des Siedebereiches 323 - 378 K bei Temperaturen von 308 - 353 K extrahiert.

Die Biomasse aus der Suspension wird mittels Dekantor abgetrennt und die mit Extraktionsmittel behaftete Biomasse wird direkt ohne Zwischenbehandlung in einen Trockner geleitet, indem das Lösungsmittel vollständig und das Wasser bis auf einen Gehalt von 5 - 10 Ma.-% ausgetrieben wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren treten neben der verbesserten Qualität der gereinigten Futterhefe weitere wesentliche Vorteile auf:

Durch die Behandlung der Biomasse mit Biomassesuspension oder Wasser wird die Dichte der zu extrahierenden Biomasse erhöht. Die Dichte des erfindungsgemäß verwendeten Extraktionsmittels liegt niedriger als die der

nach dem Stand der Technik verwendeten Lösungsmittelgemische. Auf Grund dieser beiden Merkmale wird der Anteil der mit der Miszella ausgetragenen, ungereinigten Biomasse erheblich gesenkt.

Durch Variation des Wassergehaltes in der Biomasse zwischen 25- und 50 Ma.-% bezogen auf wasserfreie Trockenbiomasse kann die Absinkgeschwindigkeit der Biomasse im Extraktor gesteuert werden.

Ein weiterer Vorteil gegenüber dem Stand der Technik besteht in der Einsparung eines Verfahrensschrittes.

Während gemäß dem Stand der Technik die Extraktion mit einem Kohlenwasserstoff- Alkohol-Gemisch durchgeführt wird, und die Biomasse vor der Trocknung nochmals mit Wasser und Alkohol behandelt werden muß, kann die erfindungsgemäß gereinigte lösungsmittelfeuchte Biomasse ohne weitere Zwischenbehandlung der Trocknung zugeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigte Biomasse enthält nach der Restlösungsmittelaustreibung weniger als 0,1 Ma.-% Restlösungsmittel.

Der Restlösungsmittelgehalt wurde nach einer neuentwickelten Methode bestimmt, die die quantitative Erfassung des Kohlenwasserstoffgehaltes garantiert.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Gewährleistung eines stabilen Betriebsregimes, da eine Phasentrennung, die zur Instabilität führt, durch die Art des verwendeten Extraktionsmittels verhindert wird.

Die Technologie und die Betriebsführung der Extraktion sind wesentlich vereinfacht. Die gesamte gerätetechnische Ausrüstung, die gemäß dem Stand der Technik zum Herstellen der unterschiedlich zusammengesetzten Flüssigphasen und zum Trennen der auftretenden 2-Phasen-

gemische vor deren Weiterverwendung erforderlich ist, wird nicht benötigt.

Die für die Ökonomie des Extraktionsverfahrens erforderliche Lösungsmittelregenerierung wird erheblich reduziert, da keine polare Komponente vorhanden ist, die zur Phasentrennung führt.

Der Energiebedarf für die Extraktion, Lösungsmittel-austreibung und die Lösungsmittelregenerierung wird reduziert, weil die energieintensive Erwärmung und Destillation der polaren Komponente entfällt.

Die Qualität der Biomasse wird erhöht, da durch die Wirkungsweise des verwendeten Extraktionsmittels die wertvollen biogenen Inhaltsstoffe in der Biomasse verbleiben.

Die Erfindung soll nachstehend an 3 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Eine trockene, pulverförmige Biomasse mit einem Gehalt von 10 Ma.-% Wasser und 9,33 Ma.-% Kohlenwasserstoffe wird unter ständigem Umwälzen mit einer feuchten Biomassesuspension, die vor der Trocknungsstufe abgezweigt wird und deren Wassergehalt ca. 75 Ma.-% beträgt, mittels Druckdüsenzerstäubung besprüht. Der Tropfendurchmesser der fein zerstäubten Biomassesuspension ist kleiner oder gleich 150 µm. Nach dieser Vorbehandlung enthält die behandelte Biomasse 40 Ma.-% Wasser bezogen auf die Biomassetrockensubstanz.

Nach einer Kontaktzeit von mindestens 60 s wird der vorbehandelte Feststoff in einer Menge von 90 kg/h kontinuierlich in die Extraktionskolonne eingegeben.

Die Extraktion erfolgt im Gegenstrom mit Benzin des Siedebereiches 333 - 358 K in einer Menge von 135 kg/h bei einer Temperatur von 308 K.

Die Analyse der gereinigten und getrockneten Futterhefe ergab in Ma.-%

Gesamtgehalt	
an Kohlenwasserstoffen	0,20

Gehalt an	
aromatischen	
Kohlenwasserstoffen	0,03

Gehalt an	
Restbenzin	0,01

Durch die Vorbehandlung vor der Extraktion wird ein Teil des in der noch nicht getrockneten feuchten Biomassesuspension ungebundenen Wassers adsorptiv am Feststoff gebunden, wodurch eine Quellung und Zunahme der Dichte der Feststoffteilchen erreicht wird.

Durch die Art und Weise der Vorbehandlung des Feststoffes ist eine Extraktion mit Benzin ohne Zusatz polarer Komponenten zum Lösungsmittel möglich.

Es wird eine qualitätsgerechte Biomasse mit einem Gehalt an Restkohlenwasserstoffen unter 0,5 Ma.-% erzeugt.

Beispiel 2

300 g pulverförmige Trockenfutterhefe mit einem Wassergehalt von 11 Ma.-% bezogen auf Biomassetrockensubstanz werden wie in Beispiel 1 mit einer Biomassesuspension, deren Wassergehalt 78 Ma.-% beträgt, besprüht.

Nach dieser Vorbehandlung enthält der Feststoff ca. 45 Ma.-% Wasser bezogen auf Biomassetrockensubstanz. Nach einer Kontaktzeit von 60 s wird die vorbehandelte Futterhefe in einem Rührgefäß mit 650 ml n-Hexan 600 s bei einer Temperatur von 328 K extrahiert. Nach dem Abtrennen der Futterhefe aus der Suspension durch Filtration, wird die Extraktion unter den angegebenen Bedingungen 3 mal wiederholt.

Die Analyse der gereinigten und im Trockenschrank getrockneten Futterhefe ergab in Ma.-%

	vor der Extraktion	nach der Extraktion
Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoffen	7,6	0,28
Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen	1,85	0,05
Gehalt an n-Hexan	-	0,01

Beispiel 3

Trockenfutterhefe entsprechend Beispiel 2 wird mit einer Biomassesuspension, deren Wassergehalt 75 Ma.-% beträgt, mittels Druckdüsenzerstäubung besprüht. Nach dieser Vorbehandlung beträgt der Wassergehalt der Futterhefe ca. 50 Ma.-% bezogen auf wasserfreie Trockenfutterhefe. Die vorbehandelte Futterhefe wird durch eine Dosierschnecke kontinuierlich in einer Menge von 100 kg in eine Extraktorkolonie eingebracht. Die Kontaktzeit, die gleich der Verweilzeit der behandelten Futterhefe in der Dosierschnecke ist, beträgt 30 s. Die Extraktion erfolgt

im Gegenstrom mit Benzin des Siedebereiches 333 - 378 K in einer Menge von 50 kg bei einer Temperatur von 315 K. Die Analyse der gereinigten und getrockneten Futterhefe ergab in Ma.-%

	vor der Extraktion	nach der Extraktion
Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoffen	7,6	0,50
Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen	1,85	0,17
Gehalt an Benzin	-	0,05

Beispiel 4

300 g pulverförmige Trockenfutterhefe mit einem Wassergehalt von 9,8 Ma.-% und einem Kohlenwasserstoffgehalt von 4,77 Ma.-% bezogen auf wasserfreie Trockenfutterhefe werden unter intensivem Rühren mit 90 ml Wasser besprüht. Nach einer Kontaktzeit von 300 s wird die vorbehandelte Futterhefe, (die einen Wassergehalt von ca. 50 Ma.-% bezogen auf wasserfreie Trockenfutterhefe aufweist,) mit 880 ml n-Heptan bei 353 K extrahiert. Die Futterhefe wird durch Filtrieren abgetrennt und unter den angegebenen Bedingungen erneut extrahiert.

Nach der dritten Extraktion wird die gereinigte Futterhefe im Trockenschrank getrocknet.

Die Analyse der gereinigten Futterhefe ergab in Ma.-%

	vor der Extraktion	nach der Extraktion
Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoffen	4,77	0,46
Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen	1,72	0,11
Gehalt an n-Heptan	-	0,08

Die Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes erfolgt nach einer neu entwickelten Methode, die gegenüber den bisher bekannten Methoden den Vorteil hat, daß eine vollständige qualitative und quantitative Erfassung der Kohlenwasserstoffe gewährleistet ist.

Die nachfolgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung der Extraktionsergebnisse bekannter Verfahren mit denen der erfindungsgemäßen Lösung:

Gesamtkohlenwasserstoffgehalt in Ma.-%				
Probe	vor der Extraktion	Extraktion ohne Vorbehandlung	erfindungsgemäßes Verfahren	Verfahren nach UdSSR Urheberschein 581700, DD WP 151.961
1	5,70	2,37	0,12	0,15
2	7,40	1,71	0,22	0,19
3	9,66	1,25	0,19	0,16

Erfindungsanspruch

Verfahren zur extraktiven Reinigung von Trockenbiomasse, die auf kohlenwasserstoffhaltigen Substraten gezüchtet wurde, durch Vorbehandlung mit einer wäßrigen Biomassesuspension oder Wasser und Gegenstromextraktion, gekennzeichnet dadurch, daß die Trockenbiomasse durch Besprühen mit einer wäßrigen Biomassesuspension oder Wasser auf einen Wassergehalt von 25 - 50 Ma.-%, vorzugsweise 35 - 45 Ma.-%, bezogen auf Trockenbiomasse, gebracht und nach einer Kontaktzeit von mindestens 30 s mit der 0,5 - 2,5-fachen Menge eines Kohlenwasserstoffes des Siedebereiches 323 - 378 K bei Temperaturen von 308 - 353 K extrahiert wird.