



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

212 746

Int.Cl.³

3(51)

C 12 N

1/26

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 12 N/ 2450 653

(22) 19.11.82

(44) 22.08.84

(71) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT;DD;
(72) SPIELMANN, WALTER,DIPL.-ING.;MEINHOLD, GUENTER,DIPL.-ING.;LANGNER, JUERGEN,DIPL.-CHEM.;
WEISS, KARL-HEINZ,DIPL.-ING.;DD;
BOHLMANN, DIETER,DR. DIPL.-CHEM.;LIMMER, HEINZ,DIPL.-CHEM.;WITTKOPF, MANFRED,DIPL.-ING.;
BAUCH, JOACHIM,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
GENTZSCH, HERBERT,DR. DIPL.-ING.;HINTZSCH, REINHARDT,DIPL.-ING.;
ECKNIG, WILHELM,DR. DIPL.-CHEM.;POLSTER, HANS-JOACHIM,DIPL.-CHEM.;DD;

(54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON GETROCKNETER BIOMASSE

(57) Das Ziel der Erfindung ist ein Reinigungsverfahren zur Gewinnung von Qualitätsbiomasse für die Tierernährung, welches ökonomisch günstig und produktschonend arbeitet. Die getrocknete Biomasse wird ohne oder mit Befeuchtung einer Extraktion mit Kohlendioxid unter überkritischen Bedingungen unterzogen, wobei die Werte für Temperatur und Druck maximal 393,15 K und 40,53 MPa betragen.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Reinigung von getrockneter Biomasse

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von getrockneter Biomasse, die auf kohlenwasserstoffhaltigen Substrate gezüchtet wurde. Die Erfindung dient insbesondere der Abtrennung von unerwünschten Begleitstoffen, wie Kohlenwasserstoffe und biogene Zellinhaltsstoffe.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß eine auf kohlenwasserstoffhaltigen Substraten gezüchtete Biomasse nach dem Abtrennen des flüssiger Kulturmediums und nach der Trocknung einer extraktiven Reinigung unterzogen werden muß, um die in der Biomasse verbliebenen unerwünschten Kohlenwasserstoffe und biogenen Zellinhaltsstoffe zu entfernen.

Zur Reinigung der Biomasse sind verschiedene Verfahren bekannt, die sich insbesondere in der Art der Vorbehandlung der getrockneten Biomasse vor dem Extraktionsprozeß und in den verwendeten Extraktionsmitteln unterscheiden.

Der Extraktionsprozeß erfolgt dabei in jedem Fall nach dem Prinzip der Feststoffextraktion mit einem flüssigen Extraktionsmittel und bei Normaldruck.

Gemäß DD-WP 110052 wird die getrocknete Biomasse in einem mehrstufigen, diskontinuierlichen Prozeß mit Benzin gereinigt, wobei nach jeder Stufe das Extraktionsmittel abgetrennt wird.

Zum Erreichen einer den veterinärmedizinischen Anforderungen entsprechenden Qualitätsbiomasse werden nach DD-AP64018, DD-WP 124057 und DD-WP 108114 in kontinuierlich geführten Extraktionsprozessen Extraktionsmittelgemische verwendet, die sich aus polaren und apolaren Komponenten zusammensetzen, beispielsweise Alkohol und Benzin.

Die als kontinuierliche Gegenstromextraktion geführten Prozesse haben den Nachteil, daß wegen der geringen Dichteunterschiede zwischen Trockenbiomasse und Extraktionsmittel ein Teil der Biomasse im Extraktor nicht absinkt und unextrahiert mit der Mizzella aus dem Extraktor ausgezogen wird. Die Reinigung dieses Teiles der Trockenbiomasse ist nur mit hohem apparatetechnischen Aufwand und den damit verbundenen hohen Betriebskosten möglich.

Zur Erhöhung des Extraktionsgrades und Verbesserung des Sedimentationsverhaltens der Trockenbiomasse im Extraktionsmittel sind Verfahren zur Vorbehandlung der Trockenbiomasse bekannt.

Gemäß DD-WP 214672, DD-WP 151006 und DD-WP 156055 erfolgt die Vorbehandlung mit Wasser-Alkohol-apolares Lösungsmittel-Gemisch, mit wäßriger Biomassesuspension, die polare Komponenten enthalten kann oder nur mit Wasser.

Die bevorzugt verwendeten wasserhaltigen Extraktionsmittelgemische liegen in unmittelbarer Nähe der Binodalkurve, so daß bereits bei geringen Temperatur- und Konzentrationsänderungen eine Phasentrennung eintreten kann. Die sich bildenden zum Teil beträchtlichen Mengen an schwerer Phase müssen aus dem Extraktor ausgezogen und durch frisches Extraktionsmittelgemisch ersetzt werden, was zu einer Instabilität des Betriebsregimes und einer erhöhten Belastung der nachgeschalteten Extraktionsmittelregenerierung führt.

Die Rückgewinnung von Extraktionsmittel, insbesondere Extraktionsmittelgemischen erfordert eine aufwendige Technologie, die neben der Fest-Flüssig-Trennung eine Reihe destillativer und Phasentrennprozesse einschließt.

Bei der Verwendung von Wasser-Alkohol-Benzin-Gemischen als Extraktionsmittel tritt eine starke Retention des Benzins in der Biomasse auf. Die Austreibung des Benzins erfolgt nach DD-WP 142489 nach der Extraktionsmittelabtrennung durch Befeuchten mit einem Wasser-Alkohol-Gemisch und eine zweistufige Trocknung.

Nachteilig im Gesamtprozeß der Biomassereinigung sind der hohe apparatetechnische Aufwand und die hohen Betriebskosten, die auf Grund großer Extraktionsmittelverbräuche und energieintensiver Teilprozesse entstehen.

Nachteilig ist auch, daß bei der extraktiven Reinigung mit Lösungsmittelgemischen aus den Trockenbiomassen neben unerwünschten Bestandteilen, wie Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren und Glyceride, wertvolle biogene Zellinhaltsstoffe, beispielsweise Phosphatide abgetrennt werden, was zu einer Qualitätsminderung der Biomasse führt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein Reinigungsverfahren zur Gewinnung von Qualitätsbiomasse für die Tierernährung, welches ökonomisch günstig und produktschonend arbeitet und es gestattet, die Nachteile bekannter Reinigungsverfahren auszuschalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neue technische Lösung zur effektiven und produktschonenden Entfernung von Kohlenwasserstoffen und biogenen Zellinhaltsstoffen aus getrockneter Biomasse zu entwickeln.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Kohlenwasserstoffe und biogenen Zellinhaltsstoffe aus der getrockneten Biomasse durch Extraktion mit Kohlendioxid, welches sich im überkritischen Zustand befindet, entfernt werden.

Schwerflüchtige Kohlenwasserstoffkomponenten sowie biogene Zellinhaltsstoffe, wie Fettsäuren und Glyceride werden durch diese Maßnahme unter Bildung einer beladenen Extraktphase selektiv gelöst.

Im Gegensatz zur Reinigung mit flüssigen Extraktionsmitteln auf Kohlenwasserstoffbasis verbleiben die im Stoffwechselprozeß der Biomasse gebildeten und im Futtermittel erwünschten Phosphatide sowie weitere Stoffwechselprodukte in der Biomasse, d. h. prozeßbedingte Verluste werden weitgehend vermieden.

Die Gleichgewichtskonzentration der extraktiven Komponenten in der beladenen Extraktphase ist im überkritischen Bereich um mehrere Zehnerpotenzen größer als im unterkritischen Bereich. Dieser Effekt beruht darauf, daß durch die hohe Dichte des überkritischen Extraktionsmittels und die dadurch bedingte verstärkte Wechselwirkung zwischen den Komponenten der Stofftransport verbessert wird, so daß sich die Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponenten um ein Vielfaches erhöht.

Im Ergebnis der hohen Beladbarkeit des überkritischen Kohlendioxides mit Kohlenwasserstoffen und biogenen Zellinhaltsstoffen kann die Extraktionsmittelkreislaufmenge gering gehalten werden. Gegenüber bekannten

Reinigungsverfahren mit Hilfe flüssiger Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische erfolgt eine Senkung des spezifischen Energieaufwandes.

Zur Verbesserung des Reinigungseffektes kann die getrocknete Biomasse vor der Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid, mit Wasser oder Biomassesuspension auf einen Feuchtigkeitsgehalt von maximal 90 Masse-% Wasser, bezogen auf wasserfreie Biomasse, befeuchtet werden. Anschließend wird die Biomasse in einem Extraktionsapparat mit dem Extraktionsmittel Kohlendioxid bei überkritischen Temperaturen bis maximal 393,15K und überkritischem Druck bis maximal 40,53 MPa gereinigt.

Der Extraktionsprozeß kann in Abhängigkeit von den jeweiligen Verfahrensbedingungen kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt werden.

Zwischen dem überkritischen Kohlendioxid und der Biomasse ist ein intensiver Kontakt zu gewährleisten. Während des Extraktionsprozesses belädt sich das Kohlendioxid mit Kohlenwasser- und Zellinhaltsstoffen und trägt diese aus dem Extraktionsapparat aus.

Die Kontaktdauer und das Mengenverhältnis Kohlendioxid/Biomasse werden in Abhängigkeit von den übrigen Parametern so gewählt, daß der geforderte Reinheitsgrad der Biomasse erreicht wird.

Die so gereinigte Biomasse gelangt zu den entsprechenden Weiterverarbeitungsstufen, wie Nachtrocknung und Verpressen. Die extrahierten Bestandteile werden aus der beladenen CO₂-Phase durch Druckabsenkung und/oder Temperaturerhöhung abgetrennt. Das Kohlendioxid wird in den Extraktionsprozeß zurückgeführt.

Ausführungsbeispiel:

Die Erfindung soll nachstehend an drei Ausführungsbeispielen erläutert werden:

Beispiel 1

Eine auf der Basis von Kohlenwasserstoffen des Dieselkraftstoff-Siedebereiches gezüchtete, getrocknete pulverförmige Biomasse mit einem Gehalt von 7,5 Masse-% Wasser und 56,7 Masse-% Rohprotein wird ohne Vorbehandlung mit überkritischem Kohlendioxid behandelt.

Der Prozeß verläuft diskontinuierlich in einer Extraktionssäule ohne Rührbauten, in der die Biomasse unbewegt angeordnet ist. Das Kohlendioxid durchströmt in einer Menge von 13,3 NL CO₂/100g Biomasse · h die Biomasse über eine Zeitdauer von 2,5h. Die Extraktionstemperatur beträgt 373,15K, der Druck 33,44 MPa. Der Extrakt wird aus dem beladenen Kohlendioxid durch Absenkung des Druckes auf einen unterkritischen Wert abgetrennt. Die Analyse der Biomasse ergab in Masse-% bezogen auf wasserfreie Biomasse:

	Vor der Extraktion	Nach der Extraktion
Wassergehalt ¹	7,5	7,2
Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoffen	7,4	0,34
Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen	2,8	0,11
Rohproteingehalt	56,7	63,1
Phosphatidgehalt	7,35	8,35

Beispiel 2

Trockene pulverförmige Biomasse gemäß Beispiel 1 wird mit Biomassesuspension, deren Wassergehalt 75 Masse-% beträgt, vorbehandelt. Nach der Vorbehandlung beträgt der Wassergehalt der Trockenbiomasse 26,8 Masse-%.

Die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid erfolgt analog Beispiel 1.

Die Analyse der Biomasse ergab in Masse-% bezogen auf wasserfreie Biomasse:

	Vor der Extraktion	Nach der Extraktion
Wassergehalt ¹	26,8	24,4
Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoffen	7,4	0,22
Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen	2,8	0,07
Rohproteingehalt	56,7	64,1
Phosphatidgehalt	7,35	8,23

(1, Der Wert bezieht sich auf die Originalsubstanz)

Beispiel 3

Der im Ausführungsbeispiel 2 beschriebene Prozeß wird mit der in gleicher Form vorbehandelten Trockenbiomasse bei einer Extraktionstemperatur von 353,15K und einem Druck von 33,44 MPa in der gleichen Extraktionssäule wiederholt.

Die Analyse der Biomasse ergab in Masse-% bezogen auf wasserfreie Biomasse:

	Vor der Extraktion	Nach der Extraktion
Wassergehalt	26,8	26,6
Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoffen	7,4	0,20
Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen	2,8	0,04
Rohproteingehalt	56,7	62,7
Phosphatidgehalt	7,35	8,46

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Reinigung von getrockneter Biomasse, die auf kohlenwasserstoffhaltigen Substraten gezüchtet wurde, gekennzeichnet dadurch, daß die getrocknete Biomasse ohne Befeuchtung oder mit Befeuchtung auf einen Wassergehalt bis maximal 90 Masse-%, bezogen auf wasserfreie Biomasse, einer Extraktion mit Kohlendioxid unter überkritischen Bedingungen unterzogen wird, wobei die Werte für Temperatur und Druck maximal 393,15K und 40,53 MPa betragen.