

# Rückgewinnung von Biomolekülen aus Prozessgaskondensaten der thermischen Holzveredelung zur Entwicklung neuer Holzprodukte

F. Überall

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

**4/2009**

## **Impressum:**

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:  
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie  
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:  
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien  
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Downloadmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter  
<http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

# Rückgewinnung von Biomolekülen aus Prozessgaskondensaten der thermischen Holzveredelung zur Entwicklung neuer Holzprodukte

Univ. Prof. Mag. Dr. Florian Überall, Mag. Angela Wondrak,  
Dr. Mag. Oliver Wrulich, Anto Nogalo, Dr. Mag. Marcel Jenny  
(Biozentrum, Abt. f. Medizinische Biochemie MBC,  
Medizinische Universität Innsbruck)

DI Markus Kleinhappl, DI Christian Roschitz, DI Stefan Martini,  
Michaela Titz, Ing. Tanja Gollinger  
(Austrian Bioenergy Centre GmbH, Graz)

Dr. Martin Kirchmair (Mykon GesmbH. Innsbruck)

Dr. Georg Bauer (Agatex Lambach)

Innsbruck, Juni 2008

**Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie**



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie



## Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT. Sie wurde im Jahr 2000 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT sollen durch Forschung und Technologieentwicklung innovative Technologiesprünge mit hohem Marktpotential initiiert und realisiert werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in FABRIK DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist es, die Projektergebnisse – seien es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen, was durch die Homepage [www.FABRIKderZukunft.at](http://www.FABRIKderZukunft.at) und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula  
Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien  
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie



## INHALT

1. KURZFASSUNG (1 Seite) .....	5
2. SUMMARY (1 page) .....	7
3. KURZFASSUNG (5 Seiten) .....	9
4. SUMMARY (5 pages) .....	14
5. EINLEITUNG .....	19
6. ZIELE DES PROJEKTES .....	20
7. INHALTE UND ERGEBNISSE DES PROJEKTES .....	21
7.1. Thermoholzprozess - Ausgangslage .....	21
7.1.1. Stand der Technik .....	21
7.1.2. Innovationsgehalt des Projektes .....	21
7.2. Verwendete Methoden und Daten .....	23
7.2.1. Vorbeprobungen - Laboranlage Glas .....	23
7.2.2. Anlagenbau - Edelstahlanlage .....	25
7.2.3. Betriebsanalytik .....	28
7.2.4. Holzchemie .....	32
7.2.5. Prozessbegleitende chemische Analyse .....	33
7.2.6. Mikrobiologische Prüfung .....	38
7.2.7. Zellbiologische Testung .....	40
7.2.8. Verwertungskonzept der aufgefundenen Produkte .....	45
8. DETAILANGABEN ZU DEN ZIELEN DER „FABRIK DER ZUKUNFT“ .....	47
8.1. Beitrag zum Gesamtziel der Programmlinie „Fabrik der Zukunft“ und zum impulsprogramm nachhaltig wirtschaften .....	47
8.2. Einbeziehung der Zielgruppen .....	49
8.3. Markt-, Umsetzungs- und Verbreitungspotenzial .....	49
9. SCHLUSSFOLGERUNGEN ZU DEN PROJEKTERGEBNISSEN .....	51
10. AUSBLICK/EMPEHLUNGEN .....	53
11. LITERATURVERZEICHNIS/ABBILDUNGSVERZEICHNIS/TABELLEN .....	55
11.1. Literaturverzeichnis .....	55
11.2. Abbildungsverzeichnis .....	55
11.3. Tabellenverzeichnis .....	57



## 1. KURZFASSUNG (1 Seite)

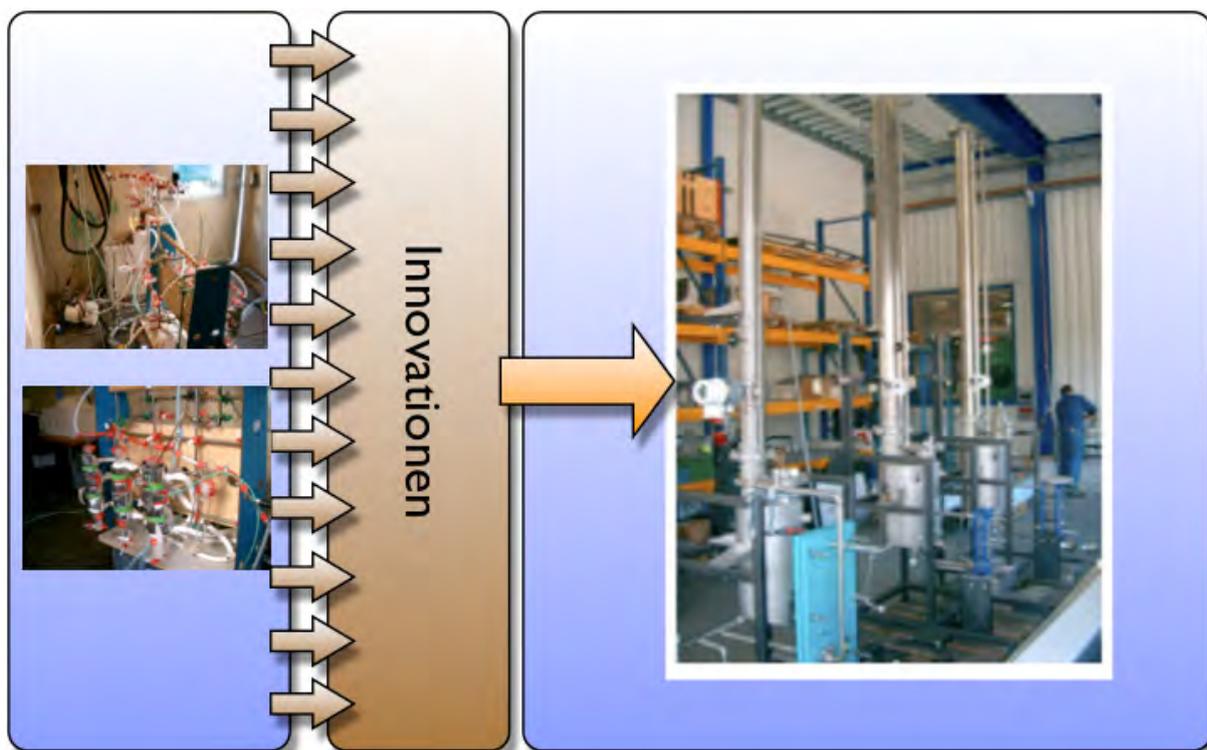
Die bei der Thermoholzproduktion - als thermische Holzveredelung - anfallenden Brüden<sup>1</sup> sind ein Produktionsnebenprodukt, welche zum überwiegenden Teil aus Wasserdampf bestehen und bei unsachgemäßer Verwertung eine Emission von geruchsintensiven organischen Produkten darstellt.

Aus chemischer Sicht verbergen sich jedoch in den Brüden hochinteressante organische Verbindungen, sog. Biomoleküle deren nachhaltige Nutzung Neuland darstellt.

Aufbauend auf der Patentschrift des Unternehmens zur Thermoholzerzeugung (*Oberösterreichischer Innovationspreis 2001*) war ein übergeordnetes Projektziel die Prozessbrüden zu kondensieren (zu verflüssigen), die Biomoleküle rückzugewinnen und Konzepte zur wirtschaftlichen Verwertung zu entwickeln.

Zu diesem Zwecke wurde eine Pilotanlage errichtet, die es ermöglicht in Teilfraktionen die Brüden kontrolliert und gestuft zu kondensieren, zu sammeln und die Kondensate chemisch zu analysieren. Darauf aufbauend wurde ein umfassendes Analysenprogramm chemischer Charakterisierung, Beurteilung der biochemischen sowie mikrobiologischen Eigenschaften der Kondensate ausgeführt.

Der Scale-up Prozess von Vorrichtungen im Labormaßstab aus Glas (Startphase des Projektes) zu einer Pilotanlage aus Edelstahl für den „on-line“ Rückkondensationsbetrieb stellte höchste Anforderungen an den Bau verfahrenstechnischer Versuchsanlagen, um die einzelnen Fraktionen der Brüden nach den gestellten Anforderungen zu gewinnen. (siehe Abbildung 1).



**Abbildung 1A: Scale up: Labormaßstab - Pilotanlage in Edelstahl**

Die gesammelten Fraktionen wurden nach eingehender Betriebsanalytik einer chemisch-analytischen Strukturaufklärung, sowie einer biochemischen Wirkanalyse an Tumorzellen sowie humanpathogenen und umweltpathogenen Pilzkulturen unterworfen. Aus einer Anzahl möglicher organisch-chemischer Trennverfahren und Analysenschritten wurden

<sup>1</sup> mit Wasserdampf gesättigte Luft, die beim Trocknen von Feststoffen entsteht

jene ausgewählt, die für die vorliegende Trennproblematik unter den Gesichtspunkten Trennschärfe, Ausbeute und Wirtschaftlichkeit sinnvoll erschienen.

Auf das Brüdenkondensat zugeschnittene biochemische Verfahren zielten auf die molekulare Aufklärung der Einzelkomponenten nach verschiedenen Anreicherungsverfahren ab. Erkenntnisse mikrobiologischer Untersuchungsmethoden lenkten den Fokus auf eine Bewertung bakterizider und antifungaler Eigenschaften.

Neben den Hauptkomponenten:

- *organische Säuren,*
- *nichtaromatischen Alkohole,*
- *Furane,*
- *Ester,*
- *nichtaromatische Aldehyde,*
- *nichtaromatische Ketone und*
- *unterschiedliche Phenylpropane*

konnten zahlreiche weitere Verbindungen identifiziert werden. Für alle 15 definierten Hauptverbindungsklassen wurden wirtschaftliche Nutzungen aufgezeigt und für einige ausgewählte Stoffe gezeigt. Diese reichte von *öiligen Produkten* zur *Nachbehandlung* der Thermoholzböden, über *Zuschlagstoffe von Bodenseifen, desinfizierend wirkenden Reinigungs- und Pflegemitteln* für Innenräume bis hin zur zukünftigen energetischen Nutzung durch die Verwertung von rückgewonnenen flüchtigen Kohlenstoffverbindungen (Karbonsäuren, Aldehyde und Alkoholen) in Brennstoffzellen.

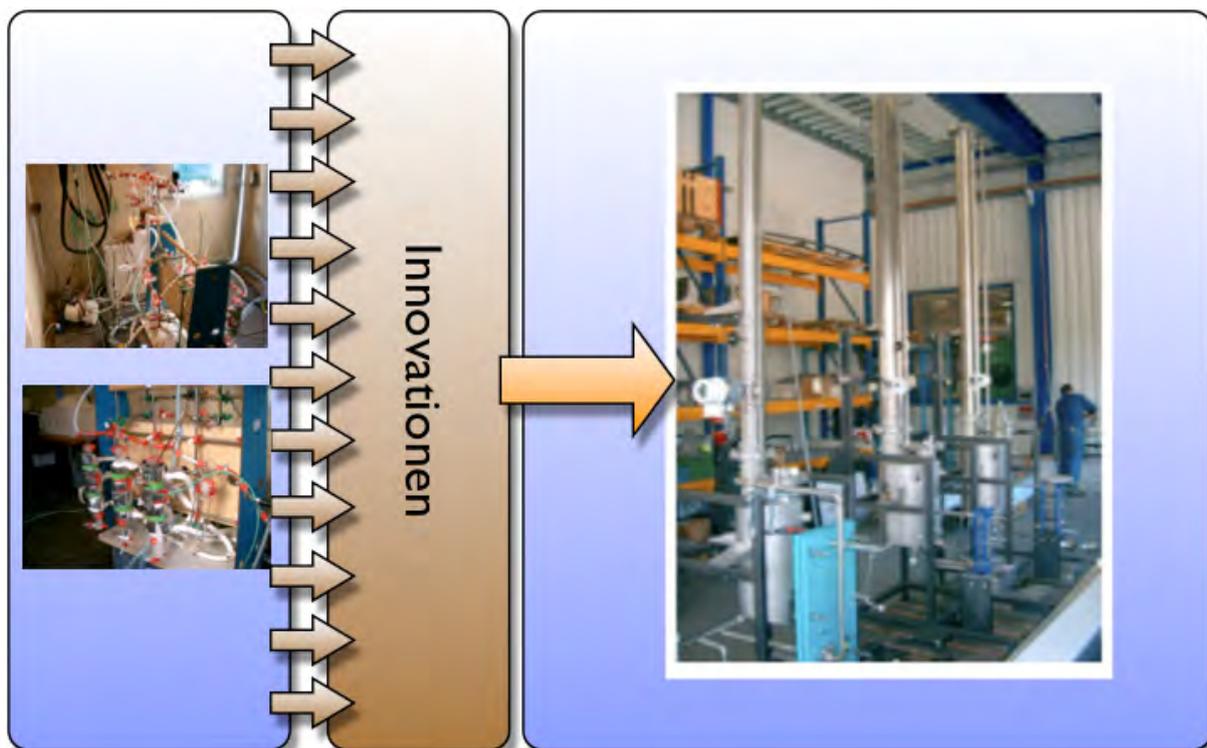
## 2. SUMMARY (1 page)

Process exhaust vapors produced during thermal refinement of wood represent, on the one hand, a waste product, and on the other hand, they also display hydrocarbon environmental pollutants. From a chemical as well as a biochemical point of view, however, they contain complex organic compounds - highly interesting biomolecules, the sustainable use of which represents an entirely unknown field of applications.

Beyond the company's patent regarding thermal wood refinement (Upper Austria Innovation prize 2001), a dominating project objective was to condense the emanating vapor, to recover biomolecules and make them available for effective utilisation.

For this purpose, a pilot plant was established that enabled to condense the gas phase in fractions and to chemically analyse them. The project included also analytical procedures for the assessment of the biochemical and microbiological properties.

The scale up process from a small lab scale facility (using glass utensils initial phase of the project) to a pilot facility with stainless steel apparatus for on-line condensate recovery represented enormous challenges regarding biotechnological facility construction and gasification technique (Figure 1).



**Figure 1A: Scale up: Lab scale facility - stainless steel pilot facility**

After a thorough investigation of analytical procedures, the fractions collected were subjected to analysis for elucidation of their chemical structure and biochemical testing on live human and fungi cell cultures. From several possible organic-chemical separation processes and analytical steps, those were chosen that appeared suitable for meeting our specific separation problems namely, separation sharpness (recovery), yield and cost-effectiveness. For molecular identification of the individual components in the extract, biochemical procedures tailored to the condensates were applied. Microbiological techniques were employed to assess the bacterial and antifungal properties of the components.

In addition to the main components namely, *organic acids, non-aromatic alcohols, furanes, esters, non-aromatic aldehydes, and non-aromatic ketones, different phenylpropanes*, numerous other compounds were identified. We were able to show that all of the 15 main classes of compounds, as defined by us, have economic potential and for some of these substances, prototypes were clearly established. The economic value ranges from oily components for conservation of thermally treated wood floors, over substances added to floor detergents and disinfection products for indoor use, to future energetic utilisation of the recovered organics (carbon acids and alcohols) within fuel cell technology.

### 3. KURZFASSUNG (5 Seiten)

Nachhaltige Nutzung nachwachsender Rohstoffe, wie z.B. einheimischer Biomasse ist ein ökologisches und ökonomisches Gebot der Stunde. Holz stellt einen der wichtigsten nachwachsenden Biomasse-Rohstoffe mit vielfältiger Nutzung dar und ist daher ein zentraler Faktor der energetischen und stofflichen Nutzung in allen „Produktionsstätten der Zukunft“.

Die Naturholzboden Ges.m.b.H MAFI in Schneesgattern Oberösterreich hat, gemeinsam mit dem *Kompetenzzentrum Holz*, der *Fachhochschule Kuchl*, den Unternehmern *Gaulhofer* (Übelbach), *Mühlböck* (Eberschwang) und *Schaffer* (Eppenstein), bereits im Jahre 2001 mit einer Anlage und einem Verfahren zur thermischen Modifikation von Schnittholz neue Wege in der Holzveredelung beschritten.

Technisch betrachtet ist der Thermoholzprozess ein Produktionsverfahren zur Veränderung der Quell- Form- und Farbeigenschaften von Holz und geht in Abhängigkeit der gewählten Temperatur mit einer starken Modifikation und Freisetzung der Holzinhaltstoffe einher. Die in diesen Brüden<sup>2</sup> mit dem Wasserdampf vermischten organischen Verbindungen - Biomoleküle - stellen eine interessante Rohstoffquelle dar. Ihre Abtrennung und Anreicherung war eine prozesstechnische Herausforderung. Die nachhaltige Verwertung dieser Rohstoffe ist das Ziel des vorliegenden Projektes.

Zur Realisierung dieses ehrgeizigen Zieles war die Errichtung einer Pilotanlage aus Edelstahl notwendig. Der Scale up Prozess von einer Kleinanlage im Labormaßstab aus Glas zu einer Edelstahlanlage im Containermaßstab für den „on-line“ Rückkondensationsbetrieb stellte Anforderungen an den verfahrenstechnischen Versuchsanlagenbau. Zur Realisierung des Projektzieles einer chemischen und biomolekularen Bewertung der Prozessgaskomponenten wurden in einem Seitenstrom der thermischen Holzveredelung Prozessbrüden kondensiert, fraktioniert, gereinigt und für die Analyse aufbereitet.

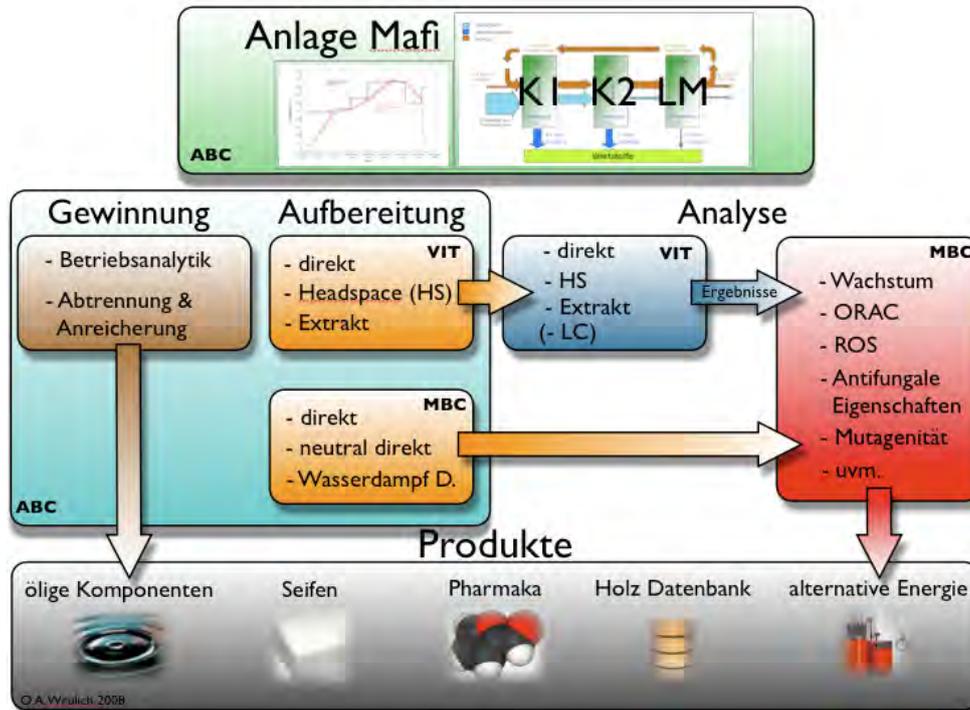
Anschließend wurden die gewonnenen Fraktionen einer chemisch-analytischen Strukturaufklärung (chemische Betriebsanalytik, Headspace-GC, LC) unterworfen. Ergänzend dazu sowie einer biochemischen Wirkanalyse an humanen Leberkulturen (Tumorzellgewebe) und human- wie umweltpathogenen Pilzkulturen unterworfen. Aus einer Anzahl möglicher organisch-chemischer Trennverfahren und Analysenschritten wurden jene ausgewählt, die für die vorliegende Trennproblematik unter den Gesichtspunkten Trennschärfe, Ausbeute und Wirtschaftlichkeit sinnvoll erschienen. Auf die Kondensate zugeschnittene biochemische Verfahren zielten auf die molekulare Aufklärung der Einzelkomponenten im Extrakt ab. Mikrobiologische Untersuchungen (ÖNORM-Hemmtests, Konidienabtötungstest) lenkten den Schwerpunkt auf eine Bewertung der bakteriziden und antifungalen Eigenschaften (siehe Abbildung 1).

Neben den Hauptkomponenten: *organische Säuren*, *nichtaromatischen Alkohole*, *Furane*, *Ester*, *nichtaromatische Aldehyde*, *nichtaromatische Ketone* und verschiedenen Phenylpropanen konnten zahlreiche weitere Verbindungsklassen identifiziert werden. Für alle 15 von uns definierten Hauptverbindungsklassen wurden wirtschaftliche Nutzungen aufgezeigt und einige Verwertungskonzepte aufgezeigt. Diese reichten von,

- (i) öligen Komponenten zur Nachbehandlung der Thermoholzböden über
- (ii) Zuschlagstoffen von Bodenseifen,
- (iii) desinfizierend wirkenden Wirkstoffzusätzen für Innenräume bis hin zur
- (iv) energetischen Nutzung der gewonnenen Kohlenwasserstoffverbindungen (Karbonsäuren und Alkoholen) durch Brennstoffzellen (optional).

---

<sup>2</sup> mit Wasserdampf gesättigte Luft, die beim Trocknen von Feststoffen entsteht



**Abbildung 1B: Flussdiagramm der Rückgewinnung, Fraktionierung, Analyse und Nutzung. Der ORAC-Test erfasst die antioxidative Kapazität der Kondensate, die Wachstumstests mögliche toxische oder xenobiotische Effekte.**

MAFI erzeugt im Jahr etwa 400.000 m<sup>2</sup> Holzbodendielen. Zur Nachbehandlung der Thermoholzelemente werden jährlich etwa 8.000 Liter verschiedener Pflanzenöle verwendet. Diese Veredelung erfolgt im Auftrag des Kunden. Die Kosten für diese Öle belaufen sich auf ca. EUR 80.000 bis EUR 100.000 pro Jahr.

## Verwertung

Die Rückgewinnung der Ölkomponenten aus den beprobten Holzsorten (Eiche und Lärche) stellte somit ein wichtiges Verwertungsziel dar, nach dem Motto: *der Kunde bekommt jenes Öl für seinen Holzboden zurück, welches holzspezifisch bei der Behandlung in die Wasserdampfphase übergetreten war*. Die Machbarkeit dieses Projektziels konnte nachgewiesen werden. Mit unserem Verfahren ist es möglich Öle aus der thermischen Holz Trocknung rückzugewinnen und für die Behandlung der Holzelemente bereitzustellen. Bei entsprechender Verdünnung könnten Pflegeöle mit den gewonnenen Ölfractionen versetzt werden. Die rückkondensierbare Menge könnte teilweise den aktuellen Bedarf decken.

Neben der direkten Verwendung besteht auch die Möglichkeit durch die Herstellung von seifenartigen Pflegeprodukten eine Nutzung zu ermöglichen. Der Verseifungsvorgang erfordert produktionstechnische Erfahrung. In einfachen Vorexperimenten ist es gelungen die Ölfractionen der Rückkondensation zu Seife umzusetzen. Die Neutralsalze der Kalbonsäuren können als pH-Regulatoren eingesetzt werden.

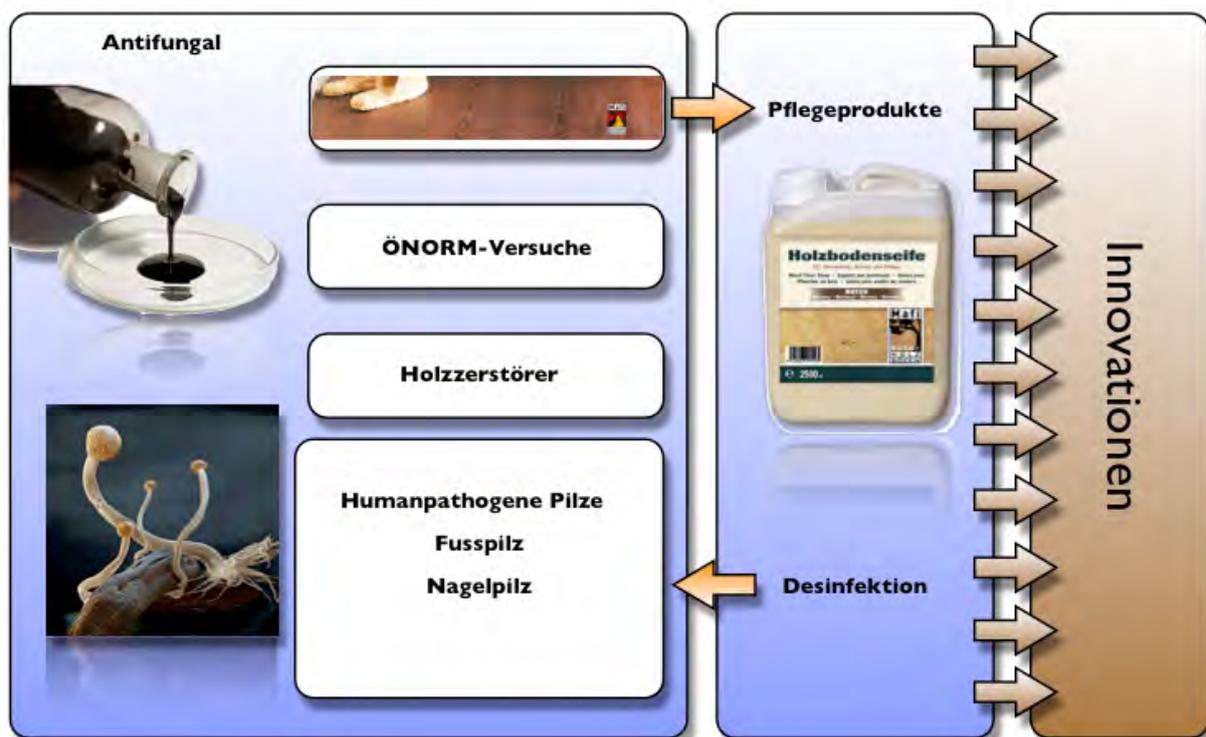
In einem weiteren Schritt (ii) wurden die Flüssigextrakte der Urprobe in organischen Lösemitteln aufgenommen und hinsichtlich der fungiziden und bakteriziden Eigenschaften geprüft. Dies geschah unter Einhaltung von geltenden ÖNORMEN durch den Projektpartner *MYKON GesmbH*.

Diese Untersuchung erfolgte aufgrund unserer Verwertungs-idee Zuschlagstoffe mit den gewünschten Eigenschaften der bestehenden MAFI-Holzpflugeseeife zuzusetzen und so ein Produkt zu schaffen, welches bei bestehender Qualität die Hygieneeigenschaften hinsichtlich einer antifungalen Eigenschaft verbessert. In Kleinchargen ist das Projektziel

bereits erreicht worden. Im Folgeprojekt soll mit dem Seifenhersteller *Agatex* (Lambach, OÖ) die Weiterentwicklung der Bodenseife vorangetrieben werden.

Damit wird das Vorhaben dem Ziel gerecht unterschiedliche Ansätze zur Erzeugung von „*Biological wood protection products*“ zu untersuchen.

MAFI hält derzeit europaweit im Feld „Holzpflege“ einen Jahresumsatz von ca. EUR 600.000. Die Jahresmenge der „antifungalen“ Zuschlagkomponente die wir mit der bestehenden Anlage erwirtschaften können liegt bei 500 L Urprobenextrakt. Die Steigerung der Ausbeute ist im Gange. Aus 500 L Urprobenextrakt können wir derzeit, in Abhängigkeit vom Lösemittel und der Verwendungsform, etwa ein Drittel des Jahresbedarfs der MAFI Bodenseife mit rückkondensierten „antifungalen“ Zusätzen ergänzen (siehe Abbildung 2).



**Abbildung 2: Rückkondensate als Zuschlagsstoffe für Holzpflegeprodukte.**

Unsere Arbeitshypothese, in den Holzprozessgaskondensaten antimikrobiell wirksame Biomoleküle zu finden, begründete sich auf der Annahme, dass Pflanzen zur Standortsicherung gegen Schädlingsbefall solche Stoffe synthetisieren und zur Abwehr verwenden. Darüber hinaus sind z.B. bei Bäumen Substanzen in der Rinde, im Kernholz und Schnittholz vorrätig, die in der pharmazeutischen Industrie und Medizin hochgeschätzt sind.

So finden sich etwa Betulinsäure (*Betula pendula*, Birke), Camptothecin (*Camptotheca*) oder Taxane (*Taxus brevifolia*, Südpazifische Eibe) in weltweit vorkommenden Hölzern. Alle genannten Inhaltsstoffe sind als Tumorthapeutika bekannt und in Verwendung. Auch in der frühen Naturstoffverwendung wurde z.B. Salicylsäure aus der Weidenrinde (*Salix*) genutzt.

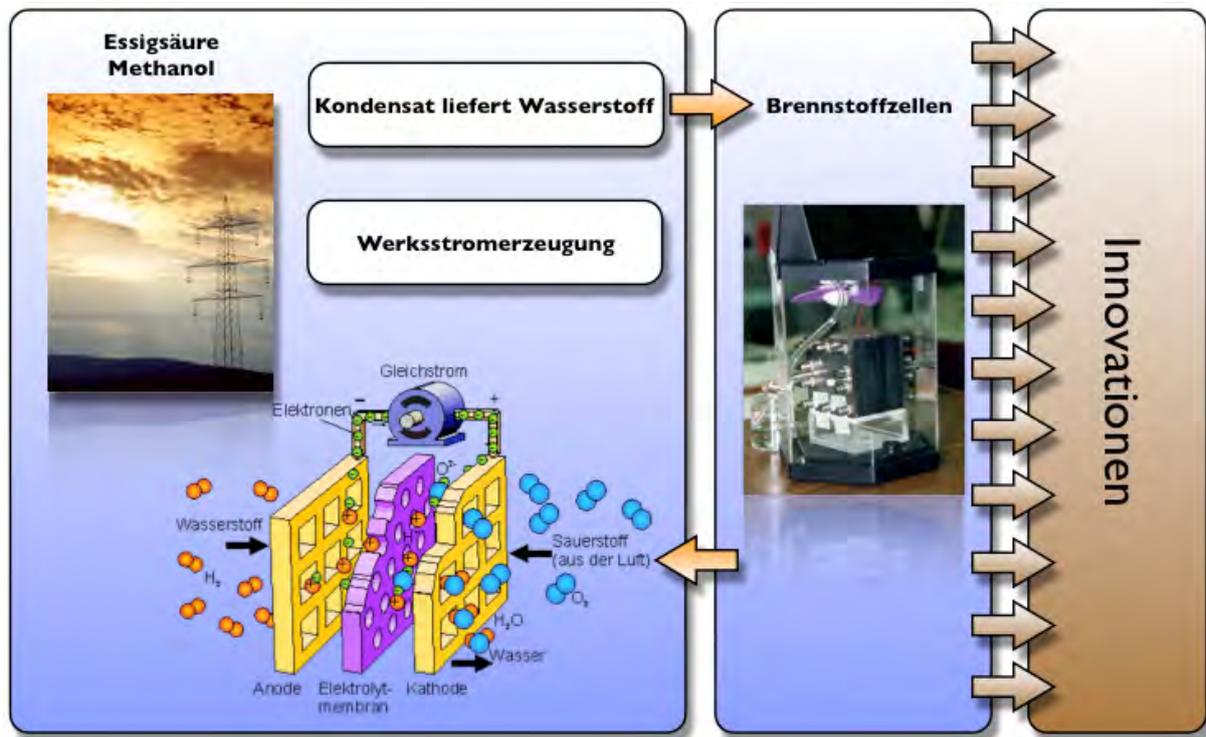
Die noch laufenden mikrobiologischen Wirkungsuntersuchungen an humanpathogenen Pilzen lassen weitere Verwertungsmöglichkeiten innerhalb der pharmazeutischen Industrie und Medizin (Dermatologie, Zahnheilkunde etc.) realistisch erscheinen.

Die anteilig am meisten vertretene Stoffklasse der Rückkondensate sind holzsortenabhängig die organischen Karbonsäuren (z.B. Essigsäure) und Alkohole (z.B. Methanol).

In unserem Verwertungsplan stellen diese Rohstoffe auf Grund der Menge eine bedeutsame Wertstoffquelle dar. Die mit unserer Anlage rückkondensierbare Jahresmenge liegt bei ca. 2 Tonnen Essigsäure (jährlich).

Eine in Etablierung befindliche Verwertung der Essigsäure als pH-regulierendes Zuschlagmittel bei der Seifenproduktion (*Agatex, Lambach*) sowie nach Überführung der Essigsäure in das Acetat die Nutzung als pH-wirksamer Zuschlagsstoff in Reinigungsmitteln (*Kanol-, bzw. Donauchemie Linz*). Die Verwendung zeichnet sich durch den hautfreundlichen pH-Wert, sowie die leichte biologische Abbaubarkeit aus.

Eine weitere zukunftssträchtige Nutzung liegt in der energetischen Verwertung durch Reformierung und Nutzung in Hochtemperaturbrennstoffzellen (siehe Abbildung 3).



**Abbildung 3: Nutzung der Kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen durch Reformierung und Brennstoffzellen.**

Durch Verdampfung der angereicherten Kondensate kann nach flüssiger Speicherung durch Dampfreformierung Wasserstoff und Kohlenmonoxid für den Betrieb einer Hochtemperaturbrennstoffzelle erzeugt werden. In Abbildung 3 ist dies symbolisch mit einer Wasserstoff verarbeitenden Brennstoffzelle gezeigt.

Für die geplante Anwendung werden Hochtemperaturbrennstoffzellen bevorzugt. Diese Prozesskombination ermöglicht die Speicherkopplung vom Produktionsprozess der Thermoholzproduktion und den effizienten Verbundbetrieb von Reformierung und Hochtemperaturbrennstoffzelle. Das Austrian Bioenergy Centre besitzt auf dem Technologiegebiet umfangreiches Knowhow, durch abgeschlossene und laufende Forschungsprojekte (**Kplus**).

In einem Folgeprojekt im Fördercluster „Energie 2020“ wird diese Strategie zur Beantragung gebracht und damit am Standort der MAFI in Schneegattern eine Variante zur energetischen Nutzung von Produktionsnebenstoffen untersucht, was weit über die ursprünglich geplante stoffliche Nutzung hinaus geht. Die Nutzung von Kohlenstoffquellen aus der Rückkondensation von thermischen Holz Trocknungs-Prozessen ist eine Novität. Deren Machbarkeit nach jetzigem Stand der Forschungsarbeiten auf unterschiedlichsten Wegen möglich.

## Schlussfolgerung

Das Projekt stellte insgesamt hohe wissenschaftliche Ansprüche an die Trennverfahren, an die analytischen Aufreinigungsprozesse sowie - und dies war in dieser Konstellation völlig neu - an die organisch-chemische, zellbiologische und biochemische Analyse. Aus einer Anzahl möglicher organisch-chemischer Trennverfahren und Analysenschritte wurden jene ausgewählt, die für die vorliegende Trennproblematik unter den Gesichtspunkten Trennschärfe, Ausbeute und Wirtschaftlichkeit sinnvoll erschienen. Die bei ausgewählten thermischen Stufen (100°C bis 200°C) gewonnenen Prozessgaskondensate diverser Hölzer wurden fraktioniert und chemisch mittels Headspace-GC, GC-MS, LC und HPLC analysiert.

Prozessgaskondensatmoleküle sind wie „*Buchstaben der Sprache des Holzes*“ - wir sind angetreten diese Schrift zu entschlüsseln und sie für den Menschen nutzbar zu machen. Dazu wurden modernste analytische sowie biochemische Analyseverfahren eingesetzt. Die dabei gewonnenen Ergebnisse verbesserten nicht nur die Einschätzung der möglichen wieder verwertbaren Rohstoffe („*Holzwissen*“), sondern lieferten auch erste Ideen für weitere Vermarktungsstrategie von Feinchemischen und Medizinalprodukten aus der Holzprozessgas-Rückkondensation.

Das Projekt war zukunftsorientiert, nachhaltig und besaß ein hohes Wertschöpfungspotenzial. Neben der Brüdenwäsche (Emissionsvermeidung) stand bei unserem Konzept die Verwertung von Sekundärstoffen des kostbaren nachwachsenden Rohstoffes Holz im Vordergrund.

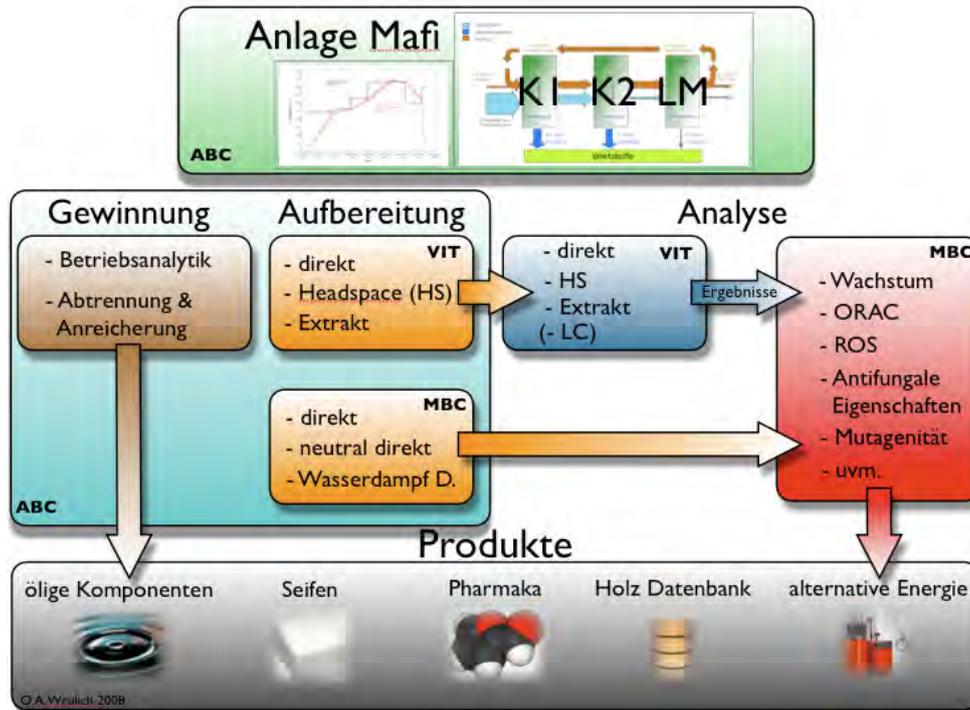
#### 4. SUMMARY (5 pages)

Sustainable utilization of native (local, regional) biomass is an ecological and economic objective of the day. Wood represents one of the most important renewable raw material biomass with manifold uses. As early as 2001, with its thermal modification process of sawnwood and construction of a facility in which this was carried out, the company *Naturholzboden Ltd MAFI in Schneegattern in Upper Austria jointly with Competence Center Wood, University of Applied Science Kuchl, the entrepreneurs Gaulhofer (Übelbach), Mühlböck (Eberschwang) and Schaffer (Eppenstein)*, had opened new ways in wood refining.

From a technical point of view, thermal drying of wood is a production procedure for altering the swelling, tensile and colour properties of wood, and, depending on the temperature chosen, this process strongly affects modification as well as emission of wood components. The organic substances – biomolecules - present in the process gas represent an enormous source of raw materials. Their extraction was a technically challenging process. Sustainable utilisation of this raw material is the goal of the present project.

To realise this ambitious goal, it was necessary to construct a pilot facility. The scale up process from the laboratory scale to an on-line facility on a container scale presented challenges in terms of chemical engineering and biotechnological facility construction. For achieving the project aim of chemical and biomolecular analysis of the process gas components, some of the process gases from the side stream gas produced during thermal wood refinement was recondensed, fractionated and prepared for analysis. The fractions derived were subjected to chemical analysis for elucidation of structure (chemical plant analysis, Head-Space-GC, LC) and biochemical analysis for determining their effects on live cultures (human, fungus). Among the several possible organic chemical separation and analytic techniques available, those were chosen that appeared meaningful from the point of view of separation sharpness, yield and economic value. Biochemical procedures tailored to the condensate were applied for molecular elucidation of the individual components of the extract. Microbiological techniques (ÖNORM inhibition tests, conidea killing test) were aimed at assessing their bactericidal and antifungal properties (see [figure 1](#)).

In addition to the main components namely, *organic acids, non-aromatic alcohols, furanes, esters, non-aromatic aldehydes, different phenylpropanes, and non-aromatic cetones*, numerous other compounds were identified. We were able to show that all of the 15 classes of compounds as defined by us have economic utility and for some of these substances, markets were established. This ranged over i) oily components for after-treatment of thermal wood floors, over ii) substances added to floor soap, iii) disinfectant solutions for indoor use to iv) to utilisation of the organic hydrocarbons (acids and alcohols) after reforming in a high temperature fuel cell (optional).



**Figure 1: Flow chart of recovery, fractionation, analyses and utilisation**

MAFI has an annual production of 400,000 m<sup>2</sup> wooden floorboards. For after-treatment of thermally dried wooden planks, about 8,000 litres of different plant oils are used. This refinement is carried out based on customer orders. The natural oils used in this process cost about EUR 80,000 - EUR 100,000 annually.

The recovery of oil components i) from the wood varieties (oak, larch) tested represented an important economic goal in accordance with the motto: *the customer gets back the oil for his wooden floor which extracted by the steam phase during the refinement procedure of the wood*. We were able to accomplish this project goal. With our procedure, it is possible to recover oils from thermal drying of wood and utilise them for coating wooden floorboards. The amount of recondensed material (after appropriate dilution) at the current working capacity of the pilot facility might cover a share of the annual consumption.

Beyond the direct application also the conversion into soap products is a possible utilisation. The production of detergent soaps needs special experience. In simple pre experiments it was possible to use the oily components for the production of soap. The neutralised acetic acid can be used as pH-regulators within the products. In a further step, ii) the liquid extracts from the original sample were taken up in organic solvent and tested for their fungicidal and bactericidal properties according to the applicable ÖNORM by the project partner MYKON Ltd. The economic aspect of the idea was to add substances with the desired properties to the existing MAFI wood-care soap and thus create products that maintains its present qualities while improving its hygienic antifungal and antibacterial characteristics. The project goal has already been achieved in small batch prototypes. Different types of utilisation have been shown, and a strategy of "Biologic Wood protection products" has been prepared. The annual turnover of MAFI in Europe-wide sales of wood-care products is worth EUR 600,000. The annual "antifungal" additive components that we have been able to recover with the existing facility are about 500 liters of original sample extract. Methods to increase the yield are being worked out and established.

Depending on the solvents used and the type of application, about one third of the annual consumption of *antifungal* additives to MAFI floor soap production (Figure 2) might be substituted.

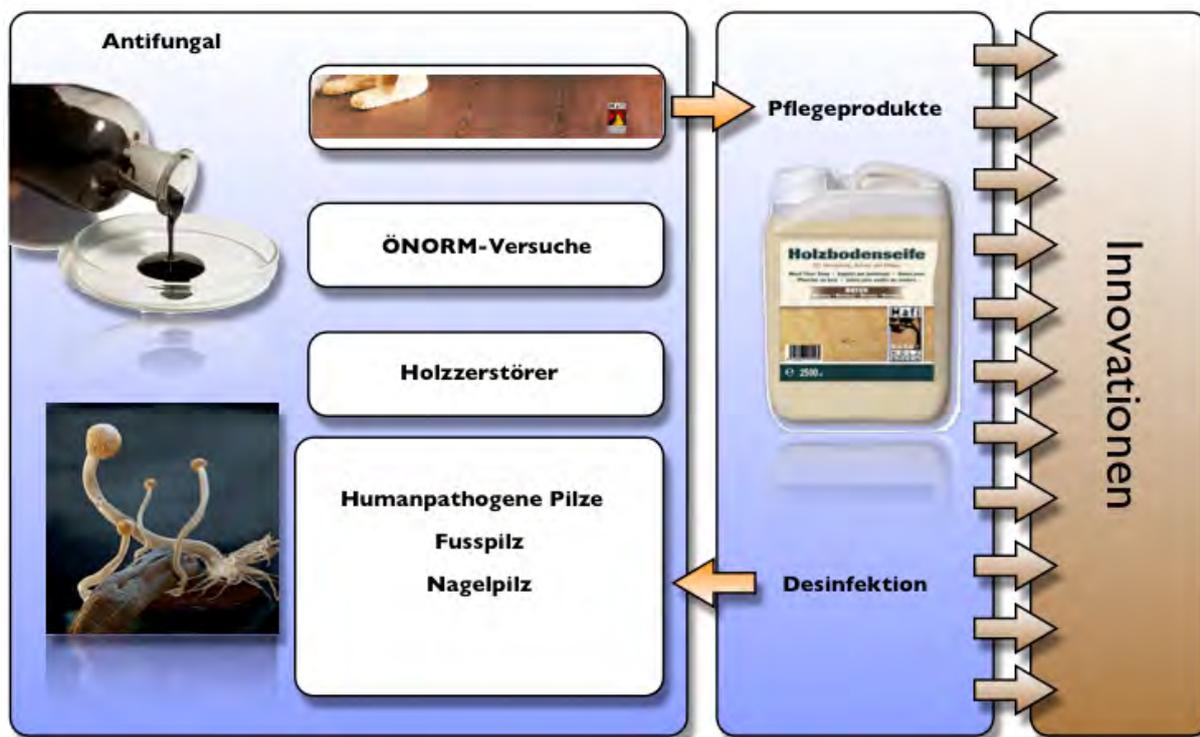


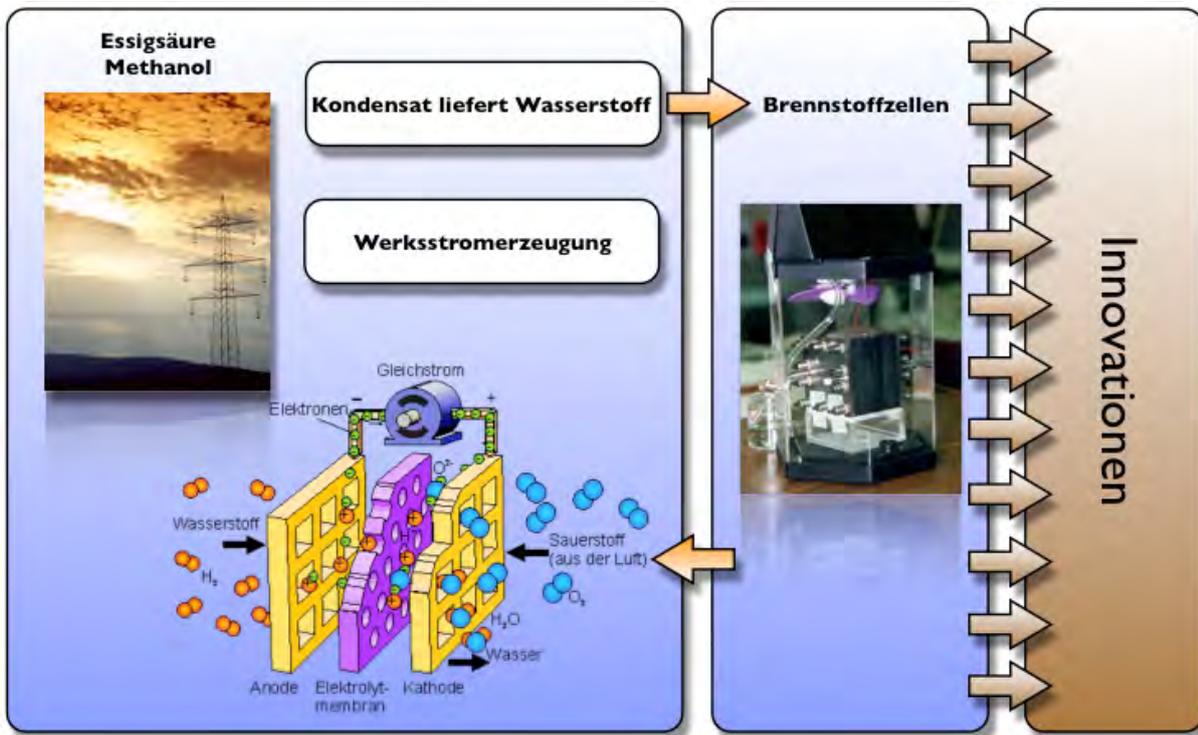
Figure 2: Recondensates as additives for wood-care and protection-products.

Our working hypothesis of the availability of antimicrobial biomolecules was based on the fact that plants synthesises substances against pest infection for site protection and uses them for self-defence. In addition, at trees substances in the bark, heart wood and sawn timber are present that are highly valued in the pharmaceutical industry and medicine.

Thus, for instance, betulin acid (*Betula pendula, birch*), camptothecin (*Camptotheca*) or taxanes (*Taxus brevifolia, South Pacific yew tree*) are present in woods available worldwide. In early history the bark of salix was used for the extraction of salicylic acid. All the components mentioned are known as agents in tumour therapies and are in clinical use. The currently running microbiological tests on human pathogenic fungi present further realistic possibilities for the use of these substances in the pharmaceutical industry and medicine.

Depending on the woods used, the most present class of substances of the recovered condensates are organic carbon acids (e.g. acetic acid) and alcohols (e.g. methanol). In our economic plan these raw materials represent an important source of valuable material in view of their quantities. The annual amount of recondensable material in our facility is about 2 tons (annually). The use of acetic acid currently being established, is intended for soap manufacturing (*Agatex, Lambach*) as a pH-regulator-additive (acetic acid into acetate, *Kanol-, Donauchemie Linz*).

Another utilisation is the production of electricity via reformation and concersion of the reformat gases within ahigh temperature fuel cell.(Figure 3).



**Figure 3: Utilisation of carbonic compounds via reforming and fuel cells.**

The evaporated acids and alcohols can be reformed into fuel gas after long term storage as a liquid fuel. This product gas can be used in a high temperature fuel cell. In Figure 3 this is shown systematically with a hydrogen operated fuel cell. For the planned application High temperature fuel cells are expected, the Austrian Bioenergy Centre is representing experience in this. The storage as liquid fuel and the de coupling of the batch thermo wood process and the continuously running fuel cell is representing a good process combination. Finished and running projects in this working area representing the actual status of **Kplus** projects.

In a follow-up project with the Funding Cluster “*Energy 2020*”, we want to investigate this strategy for the energetic utilisation of these by products at the plant **MAFI in Schneegattern** which exceeds the original planned material utilisation. The use of carbon matter from recondensation of gases produced during thermal wood drying processes is a novel approach. Feasibility is given from the point of view of the currently available state of the art technology.

Altogether, the project placed high scientific demands on separation processes, analytical purification processes and - what was entirely new in this context - organic-chemical, cell biological and biochemical analyses.

From a number of possible organic-chemical separation techniques available, we chose the most suitable ones to deal with the given separation problem with regard to separation sharpness, yield and economic value. The process gas condensates from different wood sorts at the chosen thermal levels (100°C to 200°C) were fractionated and chemically analysed by means of Head-Space-GC, GC-MS, LC and HPLC.

Process gas condensate molecules are the *letters of the language of wood* – we are trying to decode these scripture and to make them available for human use. For this purpose, the most modern analytical procedures were employed. Results obtained thereby improved not only the assessment of possible reusable raw materials (wood knowledge) but also supplied the initial ideas for further marketing strategies for preparative chemicals and medical products from wood process gas recondensation.

The project was future-oriented, sustainable and possessed a potential for high economic value. Besides the vapour condensation (avoiding emissions), utilisation of secondary substances derived from wood, itself a precious renewable raw material, was at the foreground of our concept.

## 5. EINLEITUNG

Die Nutzung nachwachsender Rohstoffe wird einerseits politisch vorrangig behandelt, andererseits wirft z.B. die Widmung von landwirtschaftlichen Nutzflächen zur Biospritgewinnung die Frage der echten Nachhaltigkeit auf. Innerhalb der Holzindustrie sind ähnlich gelagerte Schwerpunkte, aber auch Kritikpunkte erkennbar.

Die bei der thermischen Holzveredelung anfallenden Prozessgase stellen einerseits ein Abfallprodukt des Veredelungsprozesses dar, andererseits sind die austretenden Emissionen umweltbedenklich. Chemisch sowie biochemisch betrachtet verbergen sich jedoch in den Kondensaten der Prozessgasführung hochinteressante organische Substanzen – sog. Biomoleküle. Deren Analyse, nachhaltige Gewinnung und wirtschaftliche Verwertung waren die Ziele des vorliegenden Projektes.

Die Rückgewinnung von Biomolekülen aus Prozessgaskondensaten der thermischen Holzveredelung stellt biotechnologisch und analytisch Neuland dar und die Schließung des Prozesskreislaufes „*thermische Holz Trocknung*“ und Aufarbeitung der „*rückkondensierbaren*“ Komponenten und deren wirtschaftliche Nutzung ist weltweit eine Novität. Durch das interdisziplinäre Team und die ineinandergreifende Work-flow-orientierte Projektarbeit war höchstmögliche Flexibilität bei kalkulierbarem Zeitaufwand gewährleistet.

## 6. ZIELE DES PROJEKTES

Grundlegendes Ziel des vorliegenden Projektes war die Umsetzung eines Anlagenkonzeptes zur Rückkondensation von Brüden und deren chemische sowie biochemische Analyse als Ausgangspunkt neuer Nutzungsmärkte im Feld Holzpflege und Holzkonservierung. Die Vorgabe diese Anlage so zu konzipieren, dass während des laufenden thermischen Holz Trocknungsprozesses aus dem Seitenstrom Prozessgas entnommen werden kann, stellte hohe Anforderungen an den verfahrenstechnischen Anlagenbau, die Regel- und Messtechnik.

Durch einen **Zwei-Stufenplan** (Anlagenbau, Analytik) waren alle Akteure miteinander vernetzt. Dies bildete die Voraussetzung zur Erreichung der definierten Milestones. So war die **Errichtung der Edelstahlanlage** an die Erreichung technischer Eckdaten an der Laboranlage gebunden, der Fortschritt der **biochemischen Analytik** an die Ergebnisse des chemischen Analytikers VTI. In mikrobiologischen Applikationstests auffällige Kondensate wurden in biochemischen Tests nach verfolgt und an menschlichen Zellkulturen hinsichtlich ihrer Toxizität untersucht.

Bereits in der Planungsphase wurden Schnittstellen definiert und Komponenten entwickelt die ein rasches Scale up der Anlage in der Zukunft ermöglichen sollten. Für die nach geschalteten Messreihen wurden ineinandergreifende Analysenkonzepte erarbeitet und umgesetzt.

Folgende Projektziele wurden angestrebt und (teilweise) erreicht:

- **Errichtung einer Rückkondensationsanlage aus Edelstahl** für die mehrstufige Rückgewinnung von Prozessgas aus dem Seitenstrom der thermischen Holz Trocknung (abgeschlossen; *ABC, MBC, MAFI*);
- **Inbetriebnahme und Funktionsprüfung** der Anlage (abgeschlossen, *Scale up*);
- **Prozessabhängige Beprobung**, Erfassung der Prozesswerte sowie Aufbau einer robusten Betriebsanalytik der Urproben (abgeschlossen; *ABC*);
- **Standardisierung der Probengewinnung** und Aufbau einer robusten chemischen **Stoff-Analytik** (*Labor Wagner Graz, VTI-Hamburg*);
  
- Etablierung einer Holz-Chemoinformatikdatenbank (*MBC*, diese ist derzeit in Arbeit)
- **Aufbau mikrobiologischer und biochemischer Applikationstests** zur Beurteilung der biologischen Eigenschaften der Kondensate (teilweise abgeschlossen, teilweise in Arbeit; *MBC, MYKOM*);
- **Entwicklung einer Verwertungstrategie für die aufgefundenen Stofffraktionen und Etablierung neuer Produkte für das Unternehmen** (in Arbeit)

## **7. INHALTE UND ERGEBNISSE DES PROJEKTES**

### **7.1. Thermoholzprozess - Ausgangslage**

#### **7.1.1. Stand der Technik**

Das Thermoverfahren der MAFI Naturholzboden Ges.m.b.H ist ein patentiertes Verfahren mit 3 Prozessschritten. Dabei wird das zu behandelnde Holz stufenweise von 80°C bis 200°C erhitzt. Die Wärme wird dabei über ein Heizregister zugeführt. Ventilatoren im Inneren der Kammer sorgen für die notwendige gleichmäßige Umwälzung der Atmosphäre in der Kammer und für den Wärmetransport vom Heizregister in die Kammer. Das Verfahren arbeitet ohne externe Zufuhr von Wasserdampf. Der Druck wird über die Klappe des Absauggebläses stabilisiert; die Atmosphäre wird durch die Holzeigenschaften bestimmt (Wassergehalt). Während der Abkühlphase wird Wasser in die Kammer eingespritzt.

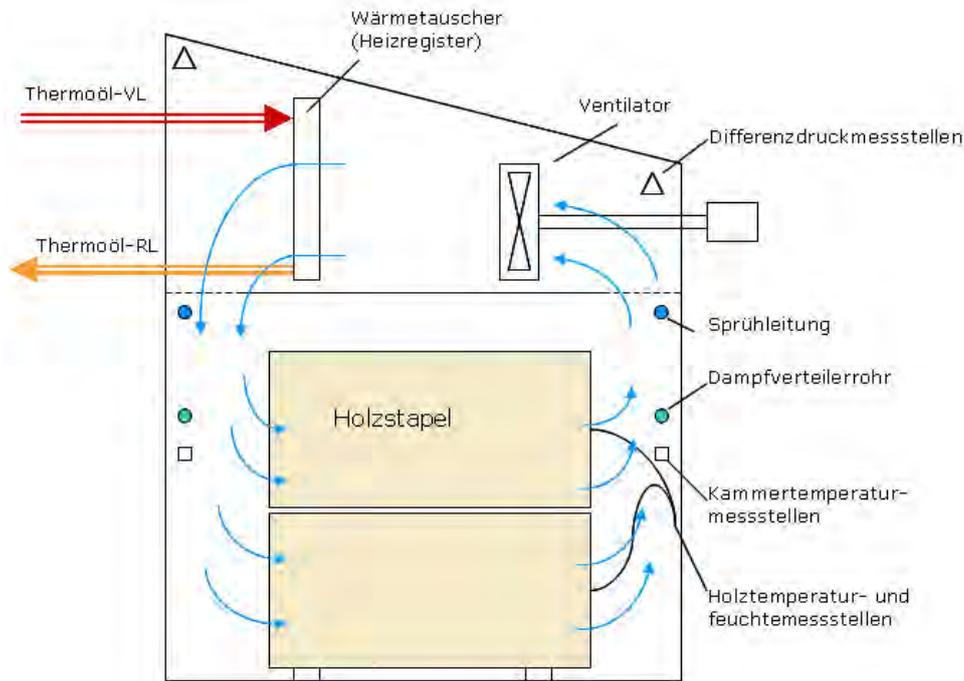
Während der Phase 1 wird die Temperatur innerhalb weniger Stunden kontinuierlich auf 100°C erhöht. Anschließend wird die Temperatur auf 120°C bis 140°C gesteigert (Hochtemperaturtrocknung), wodurch der Feuchtigkeitsgehalt im Holz reduziert wird.

In der Phase 2 wird die Temperatur auf 160°C bis 200°C für 4 bis 8 Stunden erhöht (intensive Wärmebehandlung). Die Phase 3 dient zum Abkühlen zur Befeuchtung und Stabilisierung des Holzes. Sobald die Temperatur auf 90°C bis 80°C sinkt, wird der Holzfeuchtigkeitsgehalt auf mehr als 4% durch Befeuchten während mehrerer Stunden erhöht.

Als Produkte dieser Behandlung entstehen einerseits das Thermoholz, andererseits Prozeßbrüden, welche zum überwiegenden Teil aus Wasserdampf bestehen.

#### **7.1.2. Innovationsgehalt des Projektes**

Das vorliegende Projekt hatte nicht die Verbesserung des bestehenden Thermoholzprozesses zum Inhalt sondern die Kondensation und Nutzung der anfallenden Prozessbrüden. Diese Projektidee war, in Kombination mit der Trockenkammertechnik, im vorgestellten Umfang völlig neu. Ausgestattet mit einem hohen Innovationsgehalt, lieferte das Projekt neue Erkenntnisse zur Sekundärnutzung von Brüden der thermischen Holzbehandlung. Durch Anwendung einer gestuften Brüdenwasch- und Kondensationsanlage konnten auch Rückschlüsse auf die Freisetzungsreaktionen der Holzinhaltstoffe und deren Abtrennung erfasst werden.



**Abbildung 4: Darstellung Thermobehandlungskammer (Dampfverteilerrohre derzeit nicht in Betrieb).**

Die Prozessbrüden bestehen hauptsächlich aus Wasserdampf, aber auch zu geringen Anteilen aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff. Weiters entstehen durch die Einwirkung von Wasserdampf Essigsäure, Furfuralverbindungen (z.B. Methylfurfural), organische Säuren (z.B. Propionsäure) und Alkohole (z.B. Methanol). Alle diese Komponenten finden sich als rückkondensierbarer Anteil im Prozessgas.

Für die Phase 1 wurde in einem vorangegangenen Projekt (Bericht „*Abgasmessungen beim Thermoholz-Prozess*“ in Zusammenarbeit mit *Austrian Bioenergy Centre Graz*, 2006) ermittelt, dass das Prozessgas zwischen 80 und 95 Vol.% aus Wasserdampf besteht. Essigsäure erreicht im Laufe der Phasen Konzentrationen von ca. 200 mg/Nm<sup>3</sup><sub>fe</sub>, Furfural Konzentrationen bis zu ca. 100 mg/Nm<sup>3</sup><sub>fe</sub>. 5-Methylfurfural und Propionsäure sind in etwa bis 10 mg/Nm<sup>3</sup><sub>fe</sub> vorhanden.

Der Gehalt nicht-kondensierbarer Gase im feuchten Gas beträgt im Falle von CO<sub>2</sub> bis zu 11 Vol.%<sub>fe</sub> und bei CO bis zu 2 Vol.%<sub>fe</sub>. In Folge von Luftansaugung (Thermoholzprozess, Probengasaufbereitung) wurden für O<sub>2</sub> Werte bis zu 2 Vol.%<sub>fe</sub> und für N<sub>2</sub> Werte bis zu 16 Vol.%<sub>fe</sub> gemessen.

Die im Zuge der Probenahme gewonnenen Proben bestehen aus rund 99% Wasser. Der TOC-Gehalt (*total organic carbon*, gesamter organisch gebundener Kohlenstoff, Summenparameter) der Proben (in NaOH-Lösung) erhöht sich im Laufe der Phasen bis auf ca. 50 g/l.

Bezüglich der giftigen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol (= BTXE, Substanzen, die einzeln analysiert aber summarisch dokumentiert werden) konnte in verschiedenen Beprobungen nachgewiesen werden, dass diese Substanzen aufgrund der Prozessführung nicht in maßgeblichem Ausmaß vorkommen. Ihre toxische Wirkung ist durch Leberschäden und chronische Nervenschäden charakterisiert. Benzol ist darüber hinaus auch krebserregend. Bei PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) lagen die Proben in der Isopropanolmatrix jeweils unter der Nachweisgrenze. Dies war eine wichtige Basis um die festgestellten Wirkungsmuster anderen nützlichen Substanzen zuschreiben zu können (15 Substanzklassen).

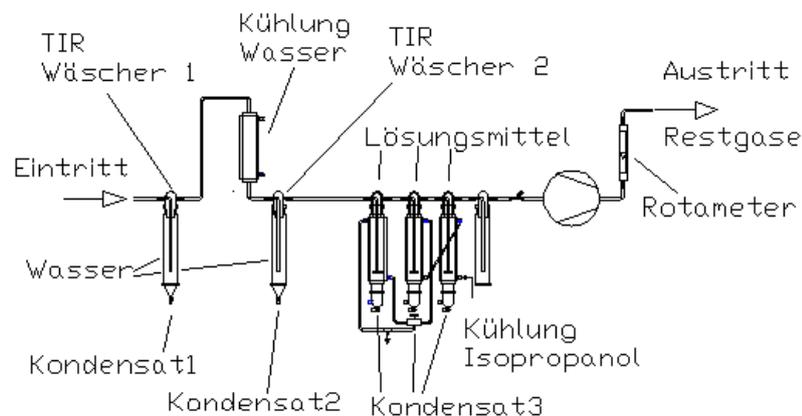
Die flüchtigen Stoffe der Substanzklassen waren wichtige Parameter für die richtige Dimensionierung der Pilotanlage.

## 7.2. Verwendete Methoden und Daten

### 7.2.1. Vorbeprobungen - Laboranlage Glas

Bezugnehmend auf die Vorgabe eine 3-teilige Pilotanlage zur Brüdenkondensation und Wäsche in Edelstahl zu errichten, wurde die Glasanlage ebenfalls 3-stufig konzipiert und wie zur üblichen Probenahme aus Prozeßgasen verwendet (Schema Abbildung 5).

Diese 3-stufige Vorrichtung wurde gewählt, um für den Vollausbau alle technischen Parameter verändern und damit für die Pilotanlage erarbeiten zu können.



**Abbildung 5: Beprobung Kondensatentnahme (Glasanlage - Labormaßstab).**

Das Prozessgas trat beim thermischen Holz Trocknungsbetrieb mit einer Übergabetemperatur von +200°C in die Glasanlage ein. Dann durchlief das Prozessgas eine mit Wasser (vor-)gefüllte Waschflasche (keine aktive Kühlung; Umgebungsluftkühlung), wobei ein Teil des Prozessgases kondensierte und als Kondensat 1 anfiel (**1. Stufe**). In der **2. Stufe** durchlief das Prozessgas eine Wasserkühlfalle. Als Produkt fiel in der Waschflasche das Kondensat 2 an. In der **3. Stufe** erfolgte eine weitere Kühlung, diesmal jedoch mit Isopropanol als Kühlmittel, wodurch eine Abkühlung des Gases auf Temperaturen von -10°C/-15° C erfolgen konnte (Kondensat 3).

Eine, den Waschflaschen nachgeschaltete Membranpumpe, saugte die Rest/Inertgase ab. Das *Rotameter* diente zur Einstellung eines definierten Volumenstroms.

Die standardisierte Brüdenentnahme erfolgte auf eine „konstante“ Kondensationsmenge von Wasser im Kondensat 1 bis 2. Die Restgasmenge war ein Nebenergebnis für die korrekte Auslegung der Anlage. Die angefallenen Kondensate 1 bis 3 wurden anschließend auf ihre chemische Zusammensetzung analysiert. Aus den Ergebnissen wurden Schlüsse bezüglich der Produktverteilung gezogen.

Im Zuge der Kondensatentnahme wurden wässrige und lösungsmittelhaltige Chargen erzeugt. Die Analyse der Inhaltsstoffe erfolgte aus den **Urproben** nach dem Aufbereitungsschritt der analytischen Extraktion der Proben durch indirekte Bestimmung der spezifizierten Stoffe im Extrakt.

Durch den Vergleich der Urproben und davon erzeugten Derivate als Extrakte oder Sekundärwasserdampfdestillate konnten unterschiedliche Substanzen identifiziert werden.

Die analytische Untersuchung durch GC-Techniken (Headspace GC, etc.) erfolgte von VTI-Hamburg, die Datenaufbereitung durch das ABC gemeinsam mit dem MBC. Die Daten werden weiter systematisch in einer Datenbank verarbeitet, um einen Überblick über die Menge an untersuchten Proben und den erhaltenen Ergebnissen zu erhalten.

Für die biochemischen Untersuchungen mussten die gewonnenen Proben aufbereitet werden, da Rohproben nicht verarbeitet werden konnten (ungeeigneter pH-Wert etc.). Der Aufbereitungsschritt für die biochemischen Untersuchungen basierte auf einer 1-stufigen Trennung in Form von Extraktion, Wasserdampfdestillation und Membranfiltration.

Die aufbereiteten Proben wurden an das Biozentrum (MBC) zur biochemischen und mikrobiologischen Analyse übergeben. Für einzelne Untersuchungen wurden auch neutralisierte Urproben verwendet.

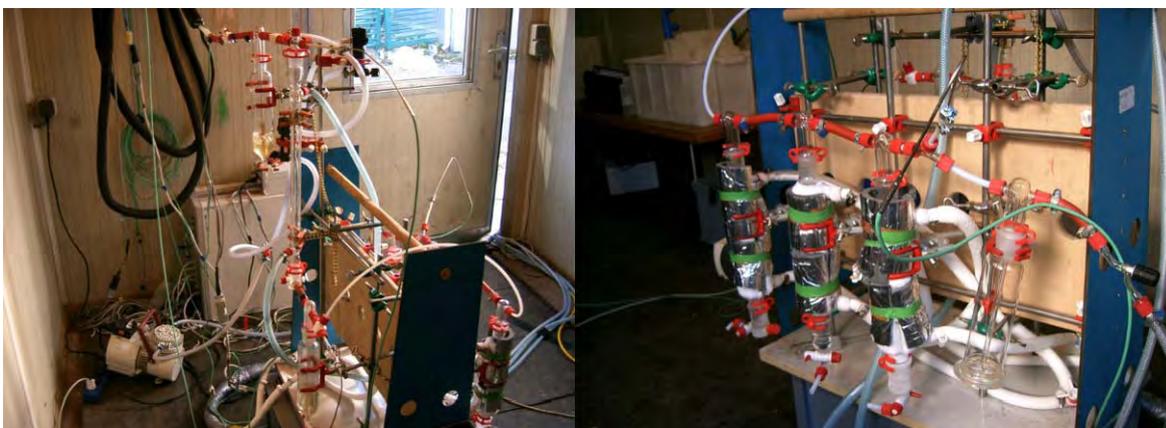
Für die Probenahme wurde eine beheizte Leitung in einen Container verlegt (siehe Abbildung 6). Die Leitung wurde durch den Anschluss der Sicherheitsleitung in die Trockenkammer geführt. Abbildung 7 zeigt den Aufbau der labormässigen Beprobung.

Bis Juni 2007 wurden 4 Beprobungen mit zwei Holzsorten durchgeführt.

Die gesammelten Daten (Mengenstromanalyse, siehe Abbildung 8) ermöglichten die Planung und Errichtung der Pilotanlage in Edelstahl.

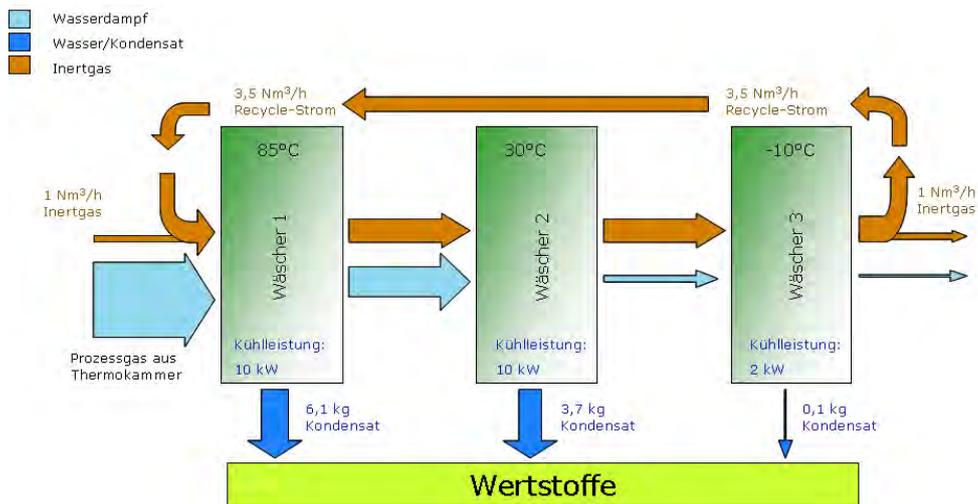


**Abbildung 6: Leitungsführung Container – Zuleitung zur Beprobung (Labscale). Oben links: Entnahmestelle Thermokammer; rechts: Anschlussstelle Container; errichtet durch die Fa. Putz.**



**Abbildung 7: Messaufbau Beprobung Labscale - Links Kondensatfallen bis 30°C; rechts Kühlfallen bis -10°C.**

Die Abtrennung der einzelnen Fraktionen wurde in den drei Stufen der Anlage konzipiert, was in Abbildung 8 dargestellt ist.

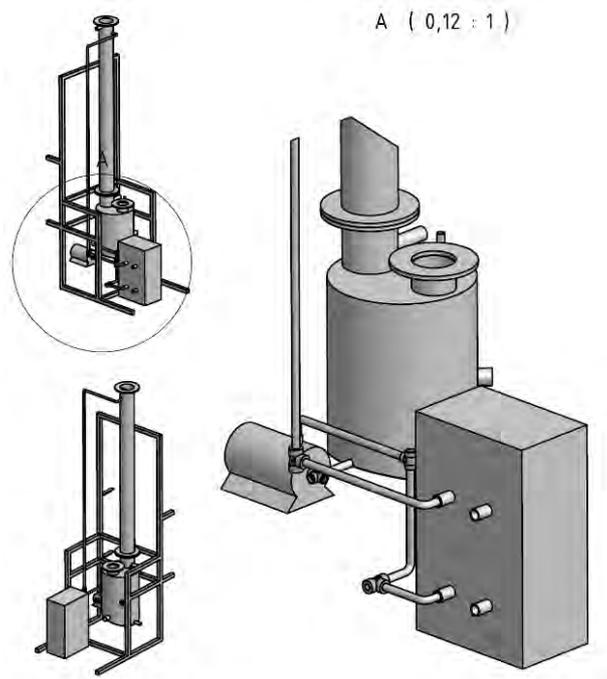


**Abbildung 8: Abtrennung in einer dreistufigen Brüdenkondensations- und Waschanlage.**

Der Anfall an Kondensat wird durch die Kühlung der einzelnen Stufen geregelt.

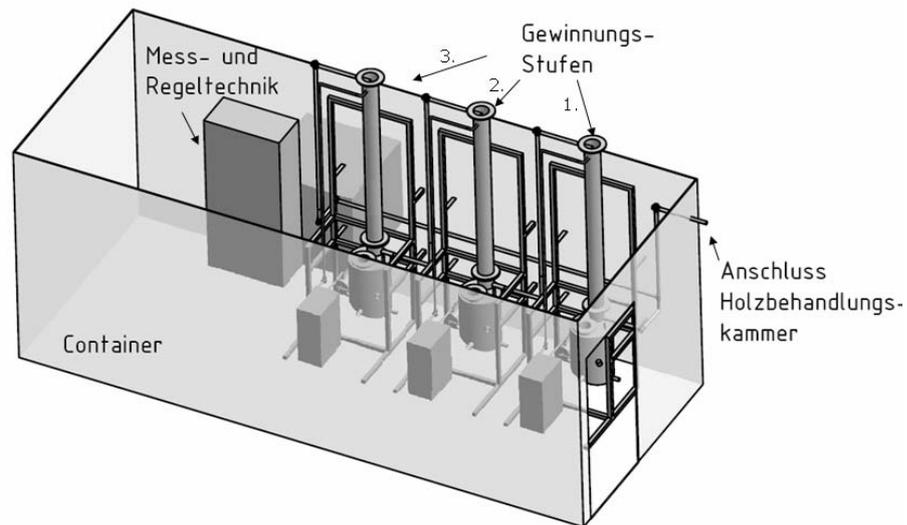
### 7.2.2. Anlagenbau - Edelstahlanlage

Alle aus dem Rückkondensationsprozess gewonnenen technischen Daten wurden eingehend analysiert und dem modularen Aufbau der Pilotanlage zu Grunde gelegt (siehe Abbildung 9-10).



**Abbildung 9: Modul der Pilotanlage (3D-Darstellung).**

Die fertige Anlage aus Edelstahl wurde ebenfalls in einem Container an der Rückseite der Thermokammer errichtet. Alle Zuleitungen wurden fix angebracht (Abbildung 10+11).



**Abbildung 10: Schematische Darstellung der Rückkondensationsanlage ES-KRA-MAFI.**

Das behördliche Genehmigungsverfahren ist bei der BH Braunau von der MAFI Naturholzboden Ges.m.b.H eingeleitet worden und läuft mit der kontinuierlichen Weiterentwicklung der Betriebsführung einer Versuchsanlage in enger Zusammenarbeit mit den Behörden.

Im Zuge des Folgeprojektes (FFG-816594, Technologie- und Komponentenentwicklung), wurde die Anlage am Standort in Schneegattern betriebsfertig gemacht, technisch überprüft und in einem realen Probelauf validiert.

Die gewählte Ausstattung mit Steuer- und Sicherheitseinrichtungen hat die Funktion bewiesen und es konnte ein störungsfreier Beprobungslauf durchgeführt werden. Die Bedingungen wurden analog zu den Beprobungen in der Laboranlage gewählt und Die Kondensate der Analytik zugeführt. Abbildung 11 a und b zeigen den Endausbauzustand der Anlage.



**Abbildung 11a: Endausbau der Rückkondensationsanlage ES-KRA-MAFI in Edelstahl: rechts Stufe 1, Mitte Stufe 2 und links Stufe 3, sowie Steuerschrank.**



**Abbildung 11b: Detail der ES-KRA-MAFI in Edelstahl: Links Stufe 2 instrumentierter Wäschertank mit Einrichtungen, rechts Stufe 3, sowie Steuerschrank.**

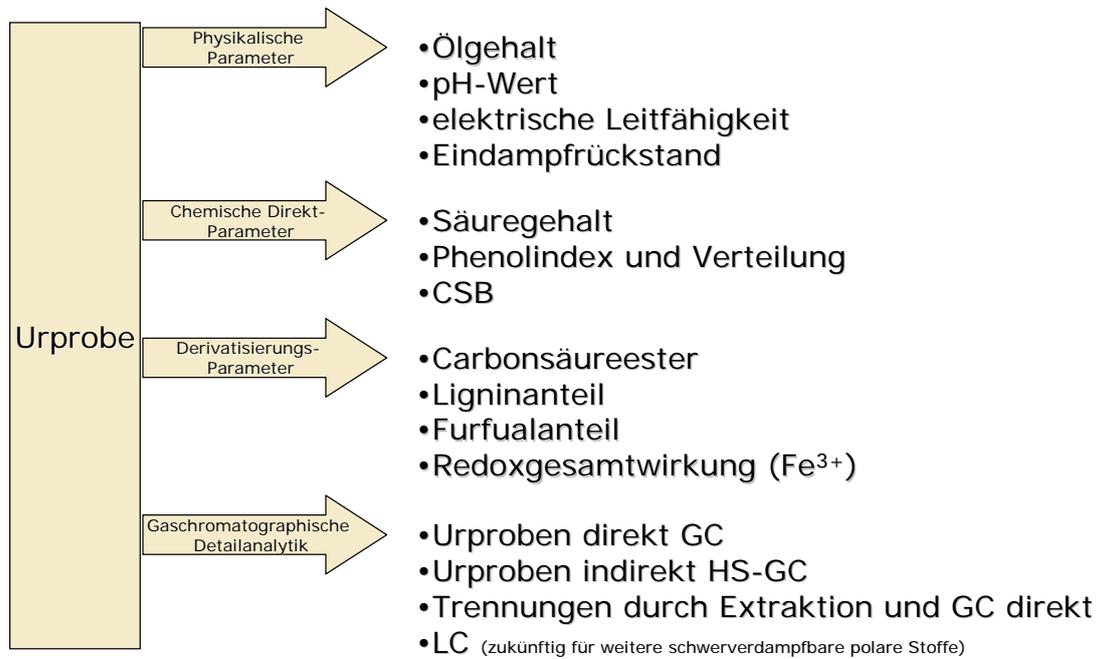
Die gewählte Stufung der Anlageneinheiten und die Wahl der Betriebstemperatur hat gezeigt, dass damit eine selektive Abtrennung möglich ist (siehe Abschnitt Betriebsanalytik und prozessbegleitende Analyse) und weiters die kondensierbaren Ölbestandteile so getrennt werden können, dass es zu keinen dauerhaften Ablagerungen in den Anlagenstufen kommt.

### **7.2.3. Betriebsanalytik**

Die Betriebsanalytik bei ABC zielte auf eine Basisanalytik (Phenolindex, Säuregrad, Leitfähigkeit etc.) ab. Die Parameter sollen dazu dienen die pauschalen Eigenschaften der gewonnenen Kondensate und deren Entwicklung während des ablaufenden Batchprozesses zu beurteilen, unterschiedliche Einsatzstoffe und Betriebsweisen zu vergleichen, sowie vorbereitende Informationen für die Verarbeitung und Verwertung zu bekommen.

Weiters liefern diese Parameter Eckdaten und charakteristische Eigenschaften, für die Probencharakterisierung unmittelbar bei der Verwendung von VTI in Hamburg und MBC in Innsbruck. Beide Analysepartner hatten Vorgaben definiert. Für die analytische Quantifizierung wurden unterschiedliche Formen der Urproben, bzw. daraus erarbeitete Derivate verwendet, wobei sich in den ersten Tests herausgestellt hat, dass diese sehr selektiv für unterschiedliche der 15 festgestellten Hauptsubstanzklassen sind.

Für die Übergabe der Proben an MBC waren Stoffeigenschaften wie Leitfähigkeit, pH-Wert und Konsistenz zur Applikation wichtig.



**Abbildung 12: Analysenbaum der Betriebsanalytik.**

Systematisch wird die Betriebsanalytik in die gezeigten 4 Gruppen unterschieden (Abbildung 12). Damit kann erreicht werden, dass Proben, welche aus dem Betrieb der Kondensationsanlage kommen, unmittelbar in ihren Eigenschaften untersucht werden können und zeitliche Veränderungen der Parameter unmittelbar verfolgbar sind. Weiters sind diese Methoden auch eine wichtige Grundlage, um die gewählten Aufbereitungs- und Trennverfahren für die erzeugten Kondensate selbst bewerten und optimieren zu können.

Die Gruppe 1 sind physikalisch bestimmbare Parameter, welche hauptsächlich für den Betrieb der Anlage selbst entscheidend sind, wie die Verteilung, Abscheidung, Anreicherung und auch Verschleppung in den einzelnen Abtrennstufen. Der Ölgehalt ist unmittelbar auch für die durch die Anlage erzeugbaren Ölphasenanteile beschreibend.

Der pH-Wert wird durch die anfallenden Karbonsäuren, hauptsächlich Essigsäure, bestimmt. Hier ist die Kontrolle der Ausbreitung der Säuren in den Abtrennstufen von Bedeutung. Die Versuchsanlage hat eine ausreichende Abtrennung in den ersten beiden Stufen nachgewiesen, in der dritten Stufe ist nur eine geringe Zunahme der Säurekonzentration festzustellen.

Durch die elektrische Leitfähigkeit wird indirekt auch der Gehalt an Essigsäure verfolgt. Es wird versucht in die Anlage eine diesbezügliche Betriebsmessung nachzurüsten. Der Eindampfrückstand beschreibt die gelösten Stoffe, welche sich in den Flüssigkeiten anreichern und ist für den Betrieb der Apparate ein wichtiger Parameter, um bleibende Ablagerungen zu vermeiden.

Die Gruppe 2 der chemischen Direktparameter zeigt einige Summenparameter, welche in den Hauptgruppen identifizierte Stoffe bzw. summarische Gruppen messbar macht. Für die Bestimmung der Karbonsäuren werden der Gesamtsäuregehalt durch Titration und Ionenauschromatographie bestimmt.



**Abbildung 13: Trennmethode durch Säulen: Aktivkohle und Ionenaustauscher.**

Der Phenolindex erfasst einige Stoffgruppen in summarischer Wirkung, wie Phenol, Kresole, mehrfach substituierte Phenole und auch einige Phenylpropane. Die Responsefaktoren einiger ausgewählter Stoffe wurden bestimmt. Ein Quervergleich zur detaillierten Bestimmung durch gaschromatographische Bestimmungen ist möglich.

Der CSB oder chemischer Sauerstoffbedarf ist nur ein summarischer Parameter, welcher die Summe der „sauerstoffverzehrenden“ Stoffe aller Hauptklassen umfasst. Dieser Parameter kann z.B. für eine Matrix in Lösemittel nicht angewandt werden und ist vor allem bei geringen Beladungen der wässrigen Flüssigkeiten ein brauchbarer Parameter, neben der Bewertung der Abwassereigenschaften.

Die Gruppe 3 umfasst in der Bestimmung aufwändigere Parameter, welche über weitere summarische Wirkungen Aufschluss geben. Diese sind detaillierter auf einzelne Stoffgruppen, wie mit Alkoholen veresterte Karbonsäurenanteile, Anteile von Lignin und diverse Aldehyde abgestimmt.

Durch die Stoffzusammensetzung ist auch ein antioxidativer Effekt der Kondensatflüssigkeiten feststellbar, welche als Redoxkapazität bezogen auf dreiwertiges  $\text{Fe}^{3+}$  durch einen dynamischen Abbauteil ermittelt wird. Verschiedene hochmolekulare Substanzen können sehr leicht oxidiert werden und liefern ihren Beitrag zu dem Summenparameter.

Die Gruppe 4 umfasst die aufwändigsten Untersuchungstechniken der Proben. Dazu sind Laborbearbeitungsroutinen von mehreren Tagen erforderlich, um die Urproben in eine Form zu überführen, welche direkt auf die Gaschromatographie angewandt werden können. Die Analyse selbst mit Qualifizierung und Quantifizierung nimmt mehrere Maschinen- und Personaltage in Anspruch. Daher ist diese Technik nicht unmittelbar für die Betriebsanalytik geeignet, sondern liefert nur Vergleichsergebnisse und Präzisionsmeßwerte. Aufgrund des Zeitverhaltens, des Aufwandes und der Kosten wurde diese Technologie ausgelagert.

Buche Vulcano 200°C 21.05.2008-22.05.2008

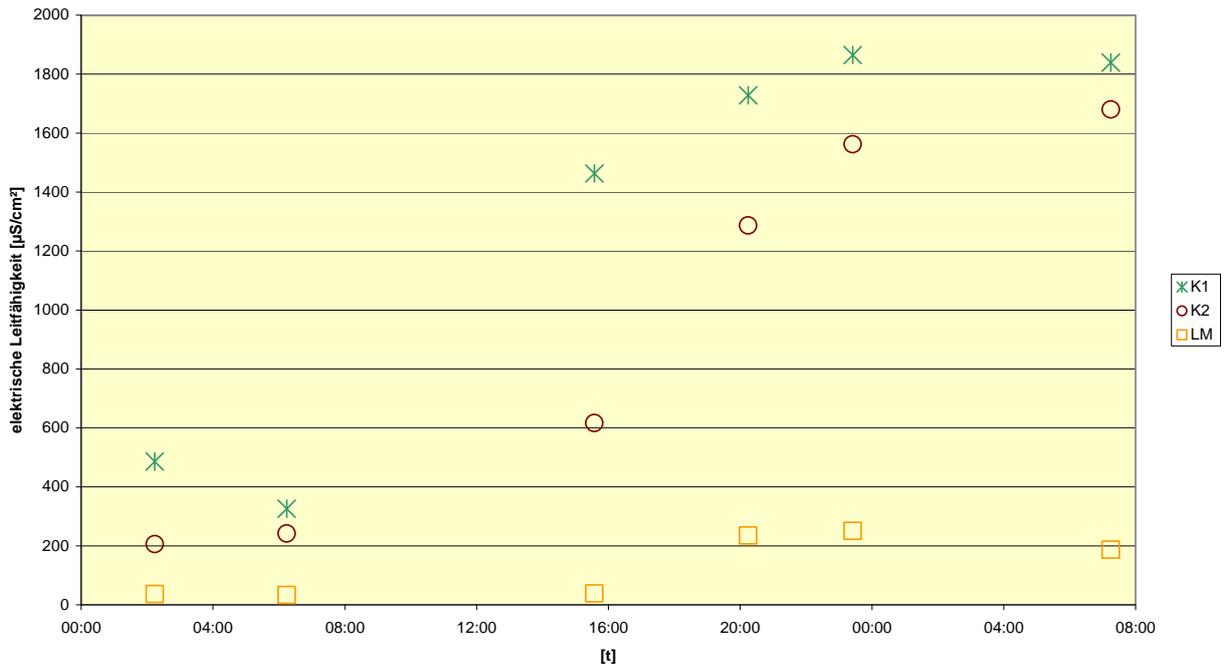


Abbildung 14: Verlaufskurven Säuregehalt, Versuch 21.05.2008

Buche Vulcano 200°C 21.05.2008 - 22.05.2008

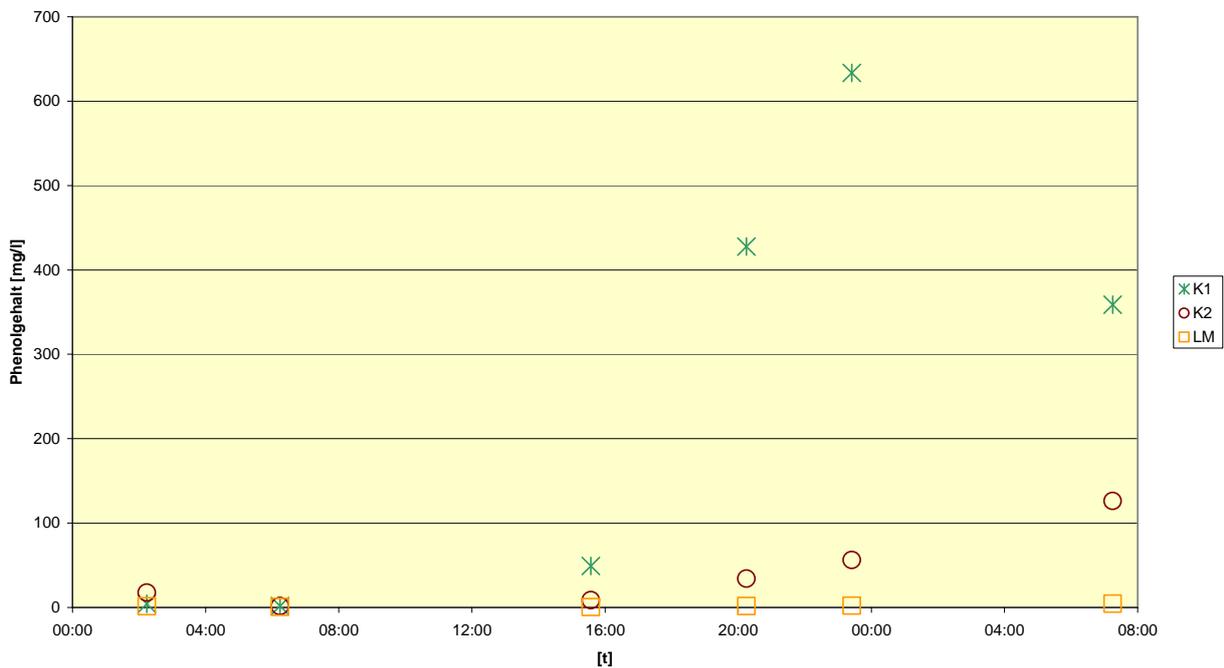


Abbildung 15: Verlaufskurven Phenolindex; Versuch 21.05.2008

Im Mai 2005 waren noch keine umfangreichen Vergleichsdaten vorhanden. Es war jedoch bereits möglich die zeitliche Entwicklung des Vorkommens der Inhaltsstoffe, die Verteilung und Anreicherung in den Anlagenstufen und auch die selektive Trennung durch unterschiedliche Labormethoden abzuschätzen.

#### 7.2.4. Holzchemie

Heimisches Holz besteht bis zu 98% aus den Biopolymeren Cellulose, Hemicellulosen (Polyosen) und Lignin. Cellulose und Hemicellulosen sind Zucker und strukturbildende Elemente der Zellwand des Holzes. Etwa 40-50% der Trockenmasse bestehen aus diesen komplexen Zuckern. Cellulose besteht ausschließlich aus mit über 1→4 glykosidische Bindungen verknüpften β-D-Glucopyranosen mit einem hohen Polymerisationsgrad. Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisieren die Mikrofibrillen der Cellulosemoleküle. Die Cellulose liegt in der Zellwand teils kristallin teils amorph vor. Bei thermischer Behandlung bis etwa 120°C bleibt Cellulose stabil. Anschließend nimmt der Polymerisationsgrad schnell ab. Weiters kommt es zur Eliminierung von Wasser und zur Bildung freier Radikale, Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroperoxidgruppen sowie zur Entstehung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Cellulosen zersetzen sich bei thermischen Prozessen zwischen 240-350°C.

20-35% des Holzes bestehen aus Hemicellulosen, die überwiegend aus D-Glucosen, D-Mannosen, D-Galaktosen, D-Xylosen, L-Arabinosen aufgebaut sind. Die verzweigten Polymerketten beinhalten ebenso einen geringeren Prozentsatz L-Rhamnosin, O-Methyl-D-Glucuronsäuren und D-Galacturonsäuren. Die Einzelkomponenten sind überwiegend mit (1→4)- oder (1→6)-Bindungen verknüpft. Die verzweigten Hemicelluloseketten, die das wesentliche Bindeglied zwischen Cellulose (Wasserstoffbrückenausbildung) und Lignin (Ausbildung kovalenter Bindungen) darstellen, erreichen einen Polymerisationsgrad von 150 – 200. Je nach Aufbau und Feuchte entsteht bei der thermischen Holzbehandlung aus den Acetylgruppen der Hemicellulosen Essigsäure. Die Säure fungiert in weiterer Folge als Katalysator der Hydrolyse der Hemicellulosen in ihre löslichen Zucker. Weiters depolymerisiert sie Cellulosemikrofibrillen in den amorphen Bereichen. Hemicellulosen zersetzen sich ab etwa 200-260°C. Nach thermischer Behandlung enthält das Holz um ein Beträchtliches weniger Hemicellulosen, was das Quell-Schwindverhalten und die Dauerhaftigkeit positiv beeinflusst.

Das dritte Zellwandpolymer ist Lignin, das ein aus Phenylpropaneinheiten aufgebautes Netzwerk bildet. Die Grundbausteine sind überwiegend über Ether- und C-C Bindungen verknüpft. Die Bindungen zu den Hemicellulosen haben kovalenten Charakter (Ester-Ether-, phenyl-glykosidische Bindungen). In Nadelholz beträgt der Ligningehalt 25-30%, in Laubhölzern 20-25%. Zwar ist Lignin die thermisch stabilste Komponente, doch werden, während thermischer Behandlung, Bindungen zwischen den Phenylpropaneinheiten gespalten. Je länger die Autoxidationszeit ist, desto mehr Kondensationsreaktionen laufen ab. Erste chemische Reaktionen werden bereits unter 200°C beobachtet. Es werden insbesondere β-Aryl-Ether-Bindungen gespalten. Bei höheren Temperaturen nimmt der Methoxylgruppengehalt ab, und nicht kondensierte Einheiten reagieren zu Verbindungen des Diphenylmethantyps. Im Temperaturbereich zwischen 120°C und 220°C sind diese Kondensationen die häufigsten Reaktionstypen.

Extraktstoffe machen 2-10% des Holzes aus und sind die wohl diverseste Gruppe der Holzbestandteile im Sinne der chemischen Klassifizierung. Zu ihnen zählen unter anderem Terpene, Fette, Wachse und phenolische Verbindungen. Extraktstoffe sind nichtstrukturelle Bestandteile des Holzes. Bei thermischer Behandlung von Holz verdampfen sie meist, können aber durchaus mit anderen entstehenden Substanzen reagieren.

Zahlreiche dieser angeführten Stoffklassen konnten in den 15 festgestellten Gruppen wieder gefunden werden, und sowohl in ihrem Vorkommen (d.h. bei welcher Temperaturstufe), aber auch ihrer Anreicherung, d.h. in welcher Anlagenstufe identifiziert werden.

## 7.2.5. Prozessbegleitende chemische Analyse

Da es galt, eine umfassende Identifizierung, und Quantifizierung der Inhaltsstoffe der Kondensate aufzubauen, wurde große Aufmerksamkeit auf die chemische Feinanalytik gelegt. Diese ergänzt als Gruppe 4 der Betriebsanalytik sehr wesentlich die Prozessanalyse. Strukturaufklärung, und quantitative Auswertung der Proben wurde jedoch gleichwertig gewichtet. In einer ersten Analysenrunde wurden im Labor Wagner in Graz die Urproben, sowie die gewonnenen Lösungsmittelfaktionen mittels Gaschromatographie analysiert. Nach anfänglichen Erfolgen bei der Analytik wurden die Arbeiten vom Labor Wagner im Sommer 2008 aus Kapazitätsgründen nicht mehr weiter geführt. In der Folge wurde das auf die Holzanalytik spezialisierte *Johann von Thünen Institut*, Prof. Meier, Universität Hamburg eingebunden. Ein verbessertes Analysenkonzept bestehend aus der verstärkten Bestimmung polarer Substanzen, durch Headspaceinjektion, Direktinjektion und Trennung durch verschiedene Extraktionsmittel wurde gemeinsam mit ABC umgesetzt.

Durch die Kombination der angeführten Analysenverfahren konnte sowohl über den Umfang der enthaltenen Stoffe, ihrer analytischen Fassbarkeit durch verschiedene Methoden, deren Verteilung bei unterschiedlichen Temperaturstufen im Prozess und auch Ihre Verteilung und Abtrennung in den einzelnen Anlagenstufen wesentliche Erkenntnisse erzielt werden.

Die prozessbegleitende Analytik lieferte alle nötigen Analysendaten, Fingerprints sowie eine Stoffsammlung flüchtiger organischer Verbindungen (VOCs). Diese Daten waren zur Kalkulation der Massenbilanzen nötig. Durch die Berechnung der Flächenareale unter den Kurven der Graphen konnten die Konzentrationen angegeben werden.

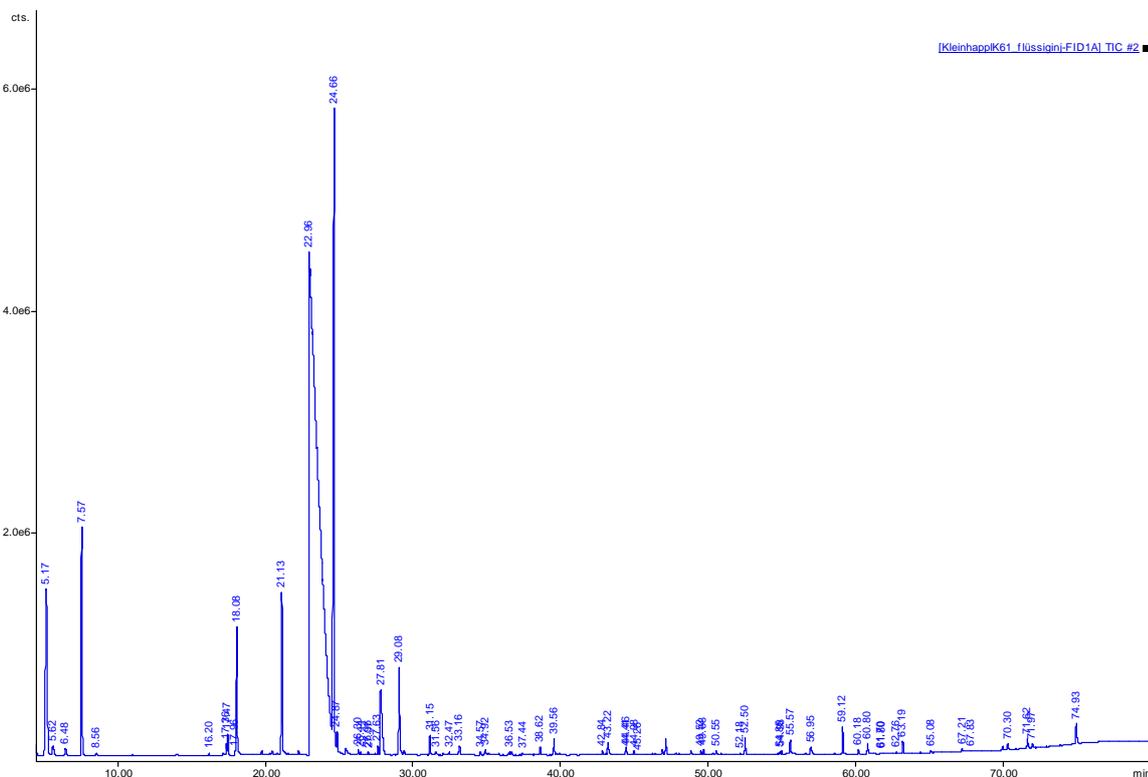


Abbildung 16: Exemplarisches Headspace-GC Spektrum.

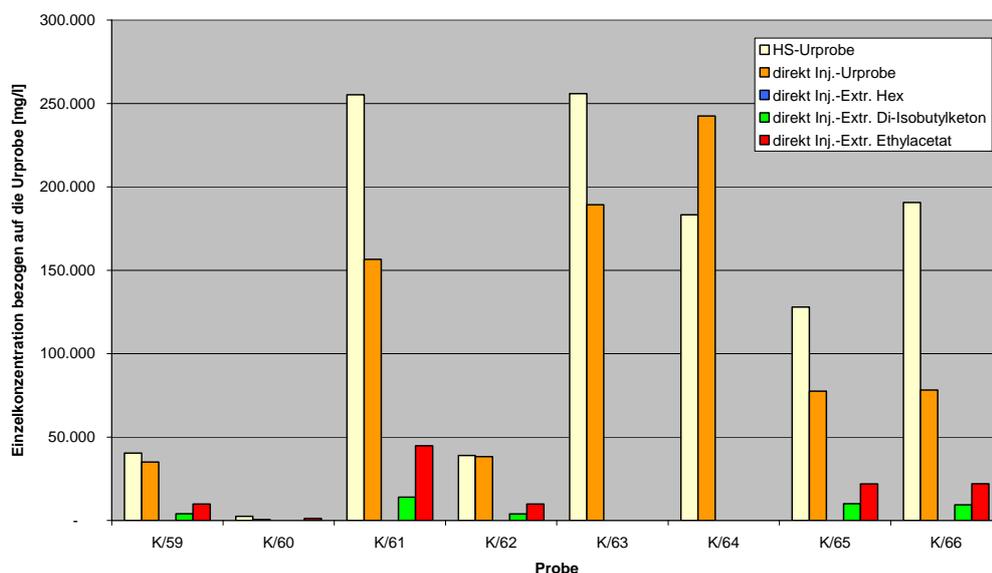
Durch diese Untersuchungen wurden die 15 Hauptkomponenten identifiziert. Die verwendete NIST-Software ermöglichte die chemische Definition der Verbindungsklassen.

Abgeleitet von diesen Analysenergebnissen wurden die aufgefundenen Verbindungen in **15 Hauptverbindungsklassen** eingeteilt (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Hauptverbindungsklassen.

1. **Karbonsäuren**
2. **nicht aromatische Alkohole**
3. **nicht aromatische Ketone**
4. **nicht aromatische Aldehyde**
5. **Furane**
6. **Pyrane**
7. **Benzole/Aromaten, subst.**
8. **Zucker**
9. **aromat. Aldehyde**
10. **aromat. Ketone**
11. **Lignin Derivat**
12. **Guaiacole**
13. **Syringole**
14. **Ester**
15. **Sonstige**

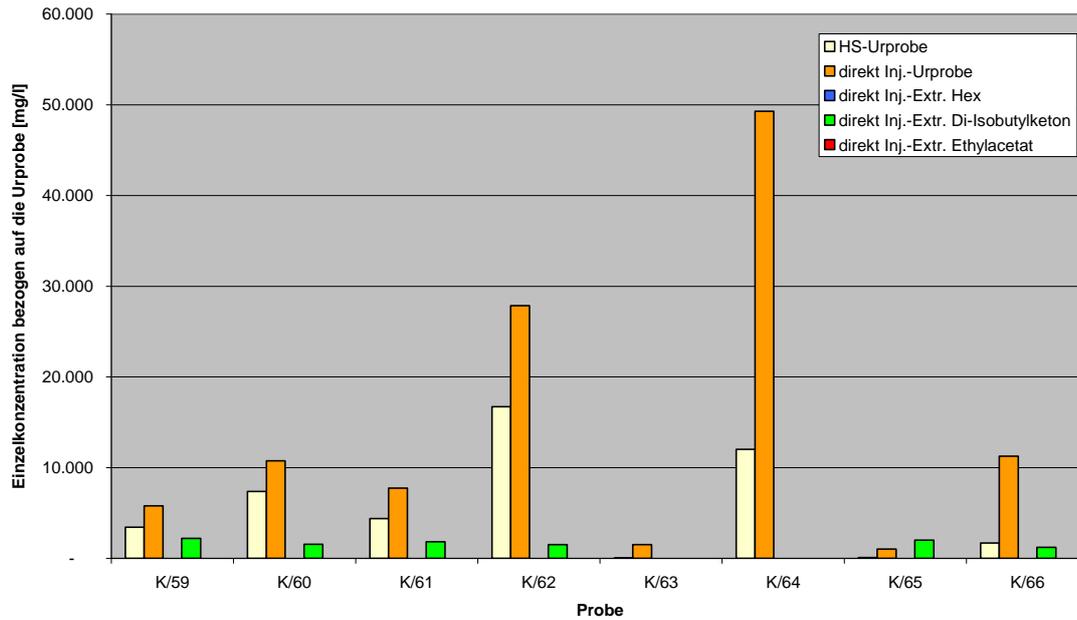
Produktverteilungen: Behandlung Buche Vulcano 21.05.2008  
Auszug für K1, K2, Parameter 1.0 SÄUREN



**Abbildung 17:** Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für Produktklasse 1.

Die **Karbonsäuren** sind dominiert von Essigsäure, treten nur bei Harthölzer und Hochtemperaturbehandlung auf und werden bevorzugt in der Hochtemperaturstufe K1 (erste Kondensations- und Waschstufe) abgetrennt. Im Laufe der Zeit tritt auch eine Verlagerung in die weiteren Stufen auf. Die Headspaceanalyse lieferte die höchsten Werte. Die Direktinjektion und die Titration waren die besten Methoden.

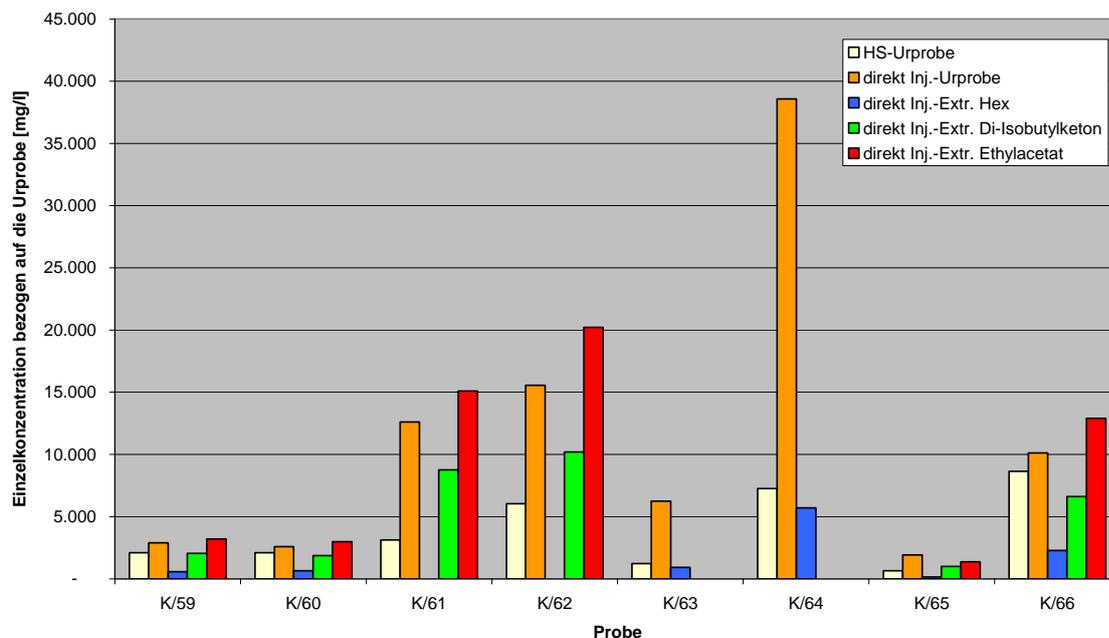
**Produktverteilungen:** Behandlung Buche Vulcano 21.05.2008  
 Auszug für K1, K2, Parameter 2.0 nichtaromatische ALKOHOLE



**Abbildung 18: Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für Produktklasse 2.**

Die **nichtaromatischen Alkohole** werden dominiert durch Methanol, diese treten bevorzugt in der zweiten Stufe auf, das Vorkommen ist ebenso bei höheren Behandlungstemperaturen. In der dritten Stufe (Lösemittel) kann die Alkoholfraktion entsprechend angereichert werden (nicht dargestellt). Die Bestimmung ist mit der Direktinjektion sehr gut möglich.

**Produktverteilungen:** Behandlung Buche Vulcano 21.05.2008  
 Auszug für K1, K2, Parameter 5.0 FURANE

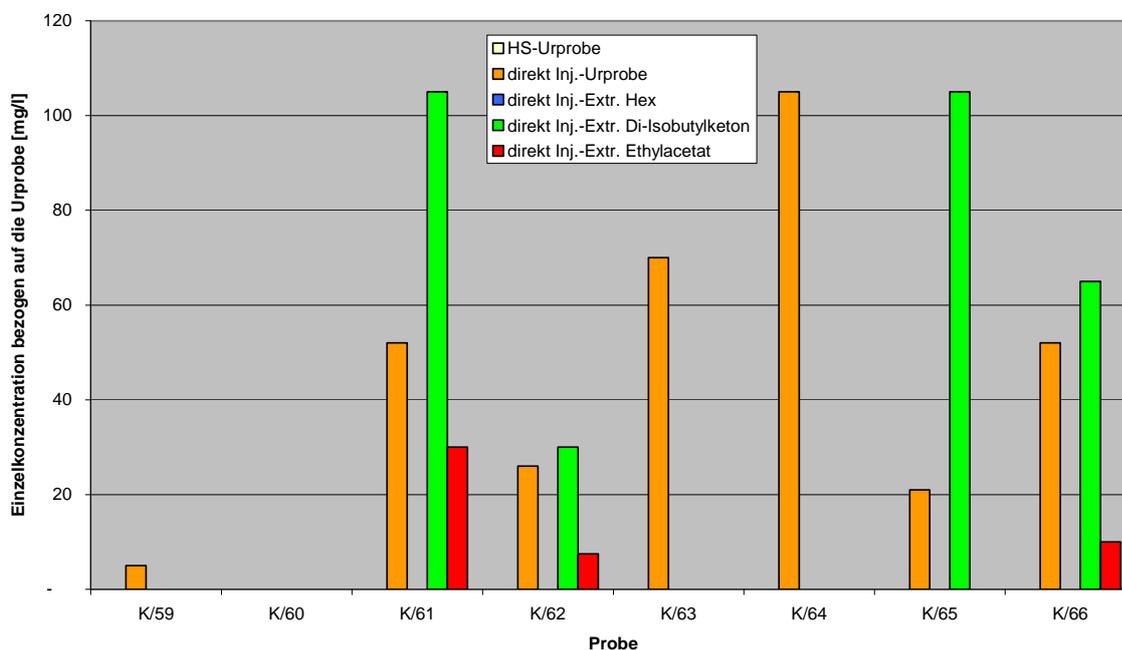


**Abbildung 19: Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für Produktklasse 5.**

Die **Furane** sind dominiert durch Furfural und Methylfurfural, welche eher leichtflüchtig, aber mäßig polar sind, daher treten diese in der zweiten Stufe verstärkt auf. Die

Bestimmung ist mit der Direktinjektion und durch die Extraktion mit Ethylacetat möglich. Das Auftreten ist mit Erreichen der Hochtemperaturphase weitgehend abgeschlossen.

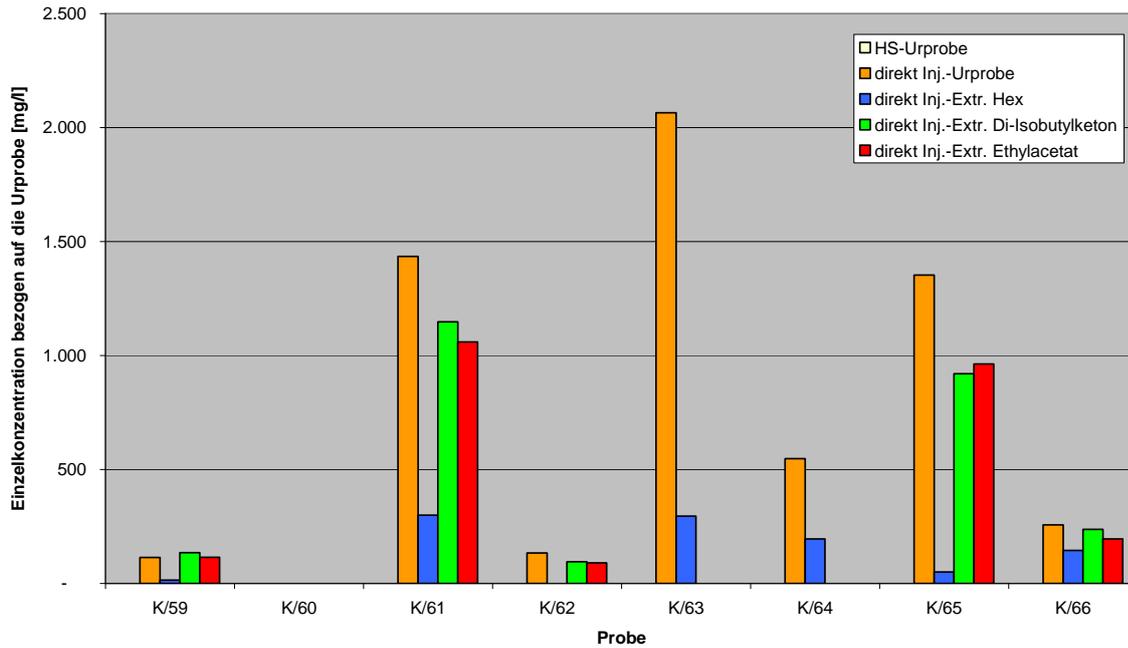
**Produktverteilungen:** Behandlung Buche Vulcano 21.05.2008  
Auszug für K1, K2, Parameter 11.0 Ligninderivate (Phenole)



**Abbildung 20: Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für Produktklasse 11.**

Phenolische Bestandteile stammen aus **Ligninzerfallsprodukten**, und sind durch Kresole und geringe Anteile von Phenol bestimmt. Ihr Auftreten ist an hohe Prozesstemperaturen gekoppelt. Durch die hohe Wasserlöslichkeit treten diese bevorzugt in der ersten Stufe auf. Die Bestimmung ist bei der Direktinjektion und bei der selektiven Extraktion mit einem Keton möglich. Bei der Bestimmung der Phenolindexes wurden wesentlich höhere Werte erzielt, was jedoch auf die umfangreichen Wechselwirkungen und Mitbestimmungen anderer Stoffe (bis zu Syringolen) zurückzuführen war.

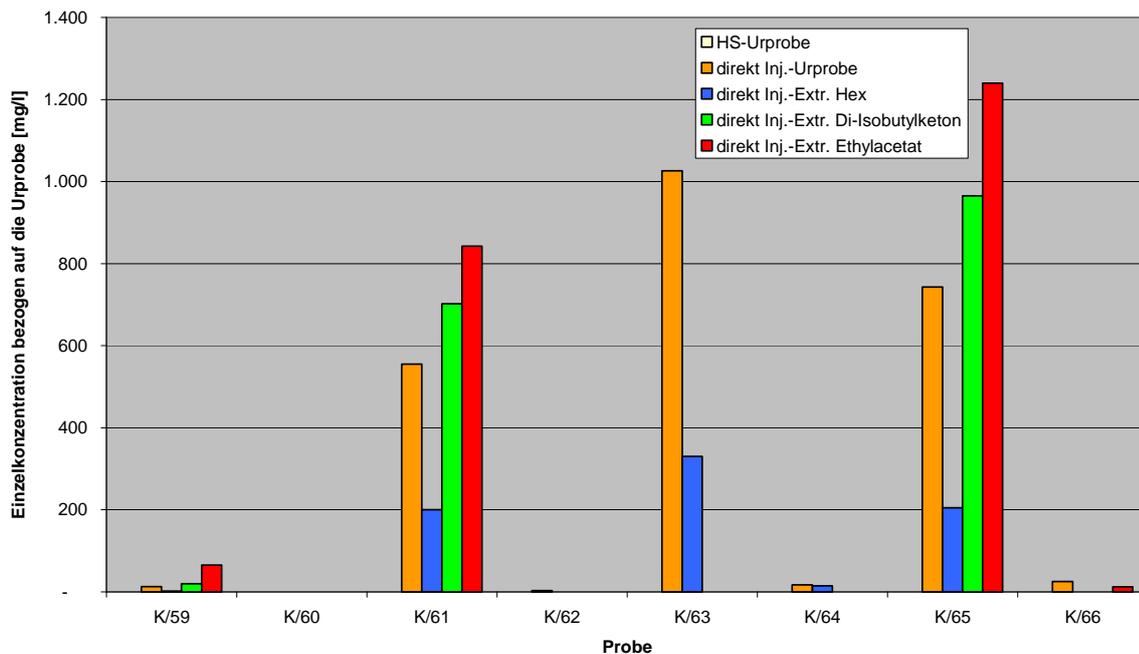
**Produktverteilungen:** Behandlung Buche Vulcano 21.05.2008  
Auszug für K1, K2, Parameter 12.0 Guaiacole (Vanilingruppe)



**Abbildung 21: Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für Produktklasse 12.**

Die Stoffgruppe der **Guaiacole** stellt als Phenylpropane direkte Zerfallsprodukte der Ligninstruktur dar. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit und der polaren Eigenschaften treten diese bevorzugt in der ersten Stufe und bei höheren Temperaturen des Holzbehandlungsprozesses auf. Hauptsächlich kommt Guaiacol und substituierte Guaiacole vor. Vanilin ist in geringem Maße vertreten.

**Produktverteilungen:** Behandlung Buche Vulcano 21.05.2008  
Auszug für K1, K2, Parameter 13.0 Syringole (Eugenolgruppe)



**Abbildung 22: Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für**

## Produktklasse 13.

Die Stoffgruppe der **Syringole** stellt als Phenylpropane direkte Zerfallsprodukte der Ligninstruktur dar. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit und der polaren Eigenschaften treten diese bevorzugt in der ersten Stufe und bei höheren Temperaturen des Holzbehandlungsprozesses auf. Hauptsächlich kommt Eugenol vor.

Die ursprünglich favorisierte Extraktion mit Hexan konnte im Vergleich zu PAH und BTXE-Analysen als eher ungeeignet identifiziert werden.

### 7.2.6. Mikrobiologische Prüfung

Holzpflegeprodukte unterliegen einer strengen Kennzeichnungspflicht, da die auf den Holzboden aufgetragenen Stoffe durch Kleinkinder oder Haustiere, durch Berührung oder Verzehr (Abschlecken), inokuliert werden können.

Alle für eine Verbesserung der Holzpflege- und Oberflächenbehandlungszusätze geeigneten Prozessgaskomponenten wurden deshalb hinsichtlich ihrer biologischen Eigenschaften - insbesondere Toxizität - detailliert untersucht.

Um eine rasche Produktumsetzung zu erreichen, wurden ausgewählte Kondensate direkt, sowie Extrakte und gelöste Ölprodukte bestehenden Holzpflegeprodukten der MAFI zugesetzt und untersucht. Hier wurden insbesondere bakterizide und fungizide Eigenschaften der Holzseifen mikrobiologisch-biochemisch abgefragt und bewertet.

Toxine von Schimmelpilzen stellen weltweit ein großes Gefährdungspotential für Mensch, Tier und Landwirtschaft dar. Als *Schimmelpilze* fasst man in der Mikrobiologie eine systematisch heterogene Gruppe von filamentösen Pilzen (*Fungi*) zusammen, die in der Mehrzahl zu den taxonomischen Gruppen der *Ascomyceten* und *Zygomyceten* gehören. Die große Mehrzahl der Schimmelpilze führt ein eher unauffälliges Dasein als Saprotroph. Einige Schimmelpilzarten haben jedoch aufgrund ihrer Lebensweise in bestimmten ökologischen Nischen für den Menschen besondere Bedeutung als Human-Parasiten (z.B. *Aspergillus fumigatus*), Erzeuger von Pilzgiften in verdorbenen Lebensmitteln (z.B. Aflatoxine und Patulin), aber auch als Nahrungsmittel-Veredler (z.B. als charakteristische Zutat der Schimmelkäse), biologische Quelle für Antibiotika (z.B. Penicillin) und Cholesterin-senkende Drogen (z.B. Lovastatin).

*Fusarien* sind eine Gattung der Schimmelpilze. Sie wachsen meist in pflanzlichem Gewebe, beispielsweise in Lebensmitteln oder Getreide. Viele Arten sind parasitär, wobei sie ihren Wirt töten. Die Erkrankung wird als *Fusariose* bezeichnet. Oft betrifft sie den Wurzel- oder Stängelbereich der Pflanze. Die Bindung der Fusarien an ihre Wirtspflanze ist oft sehr eng, weshalb manchmal der wissenschaftliche Name der Wirtspflanze in den Artnamen eingeflossen ist. Fusarien produzieren zum Teil gefährliche Mykotoxine (z.B. Fumonisine), sodass Kontaminationen im %-Bereich (Futtergetreide) bereits für einige Tiere tödlich sind. Die Übertragung der Sporen erfolgt durch Wirtstiere.

Die an Holzgebäudeteilen vorkommenden Pilze gehören der umfangreichen Gruppe der *Basidiomycetes* an. Viele Arten leben in der Natur als Zersetzer toter Materie. In Hölzern sind die *holzverfärbenden* und die *holzerstörenden* Pilze die bedeutendsten Arten. Die holzerstörenden Pilze zersetzen mit Enzymen das Holz und können aufgrund der mikroskopisch kleinen Hyphen lange unerkannt bleiben. Die holzverfärbenden Pilze, zu denen auch die Schimmelpilze gehören, besiedeln nur die Holzoberfläche und verfärben diese lediglich. Eine Zersetzung des Holzes erfolgt nicht.

In Zusammenarbeit mit Prof. Hubert Hass (Biozentrum, Abt. Molekularbiologie) wurde ein Schnelltest zur Beurteilung des Konidienwachstums von *Aspergillen* etabliert. Mit dieser Nachweismethode konnten Wasserdampfdestillate mit starken Hemmeigenschaften identifiziert werden (Abbildung 23).

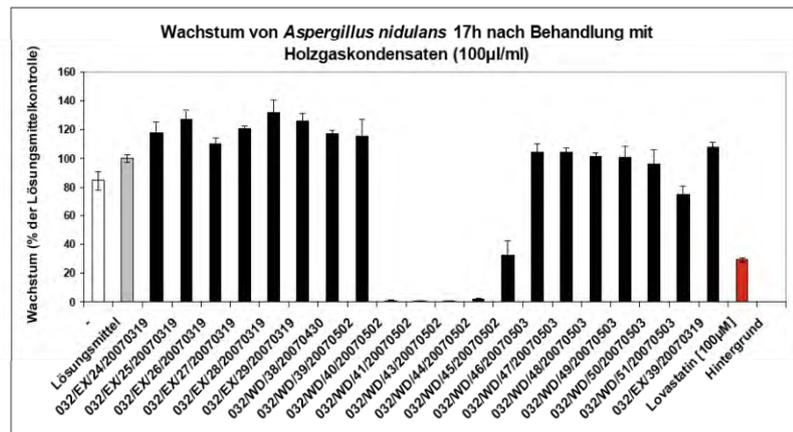


Abbildung 7: Auswertung Konidienwachstum. Ausgewählte Extrakte wurden in einem Konidienwachstumstest (ATP-Test) überprüft. Als Referenz wurde das Antibiotikum und Statin Lovastatin (roter Balken) verwendet.

### Abbildung 23: Konidientest - Hochdurchsatzverfahren.

Referenzsubstanz *Lovastatin* (100µM).

Dazu wurden 100µl ausgewählter Wasserdampfdestillaten der Extrakte WD 41-45 wurden frisch geernteten Kondien für 17 Stunden zugesetzt. Die Wachstumsrate wurde über die Bildung von intrazellulärem ATP bestimmt. Es wurden nur jene Extrakte verwendet die keinerlei zytostatische oder zytotoxische Eigenschaften an menschlichen Leberkulturen zeigten. Kleines Bild: Konidienbäumchen mit Sporen.

Mit dem Innsbrucker Unternehmen MYKON (Dr. Martin Kirchmair) wurde ein ÖNORM-Hochdurchsatzverfahren zur Beurteilung der Abtötungsrate von Holzschädlingen etabliert.

Zur Beurteilung der antifungalen Eigenschaften unpolare Öle wurde ein spezieller Plattentest entwickelt (siehe Abbildung 24). Im 1. Schritt wurden kleine Netzchen mit der unpolaren Fraktionen aus der Rückkondensation getränkt.

Im 2. Schritt wurden die Probenträger mit Pilzsporen inokuliert anschließend wurden die Netzchen in Petrischalen (3. Schritt) überführt und anschließend bebrütet (4. Schritt).

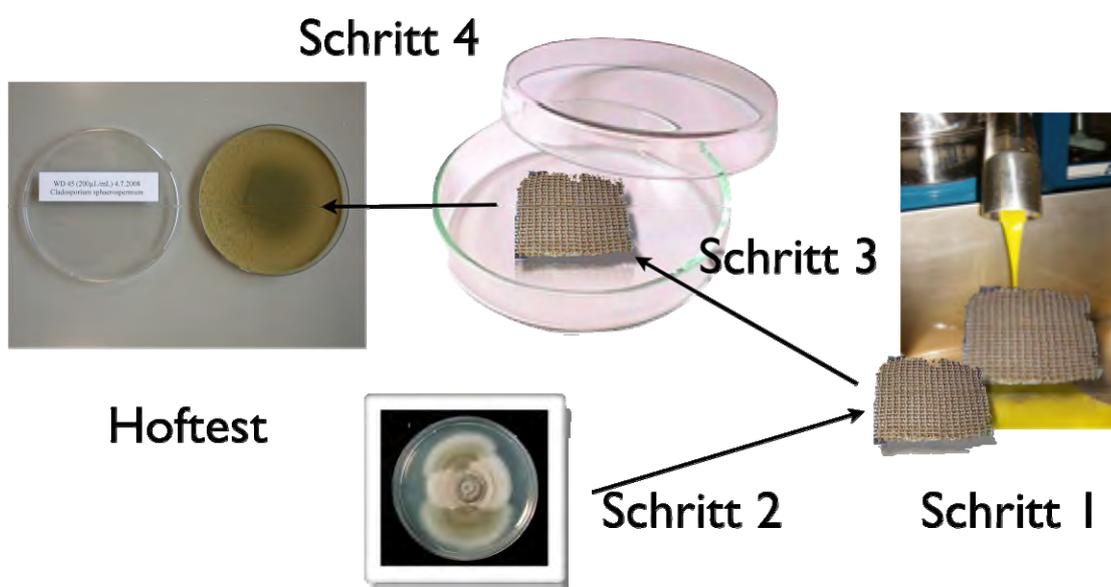


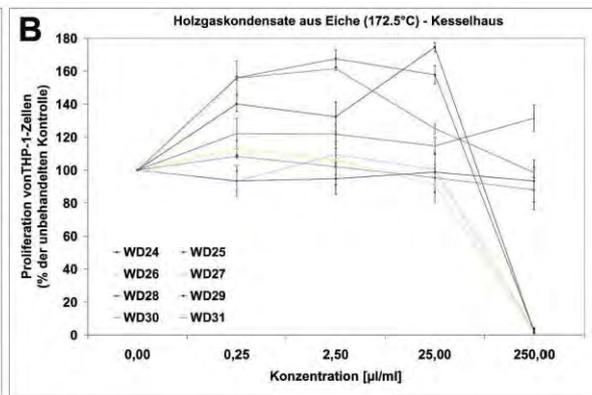
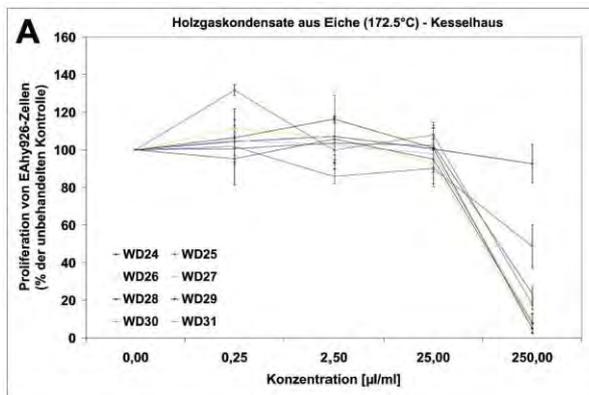
Abbildung 24: Mikrobiologischer Plattentest. Dazu wurden je 1 ml Kondensate, Extrakte in Ethylacetat bzw. gelöste Öle mit verschiedenen Pilzstämmen beimpft. Das Wuchsverhalten wurde anhand der Hofbildung protokolliert und mit einer Digitalkamera erfasst.

### 7.2.7. Zellbiologische Testung

Parallel zu den Applikationstests im Feld *Mikrobiologie* erfolgten Untersuchungen der Beeinflussung von Wachstumseigenschaften durch wasserlösliche Extrakte an menschlichen Zellkulturen (Abbildung 25 zeigt einen Vergleich normal wachsende Zelllinien und Tumorzelllinien).

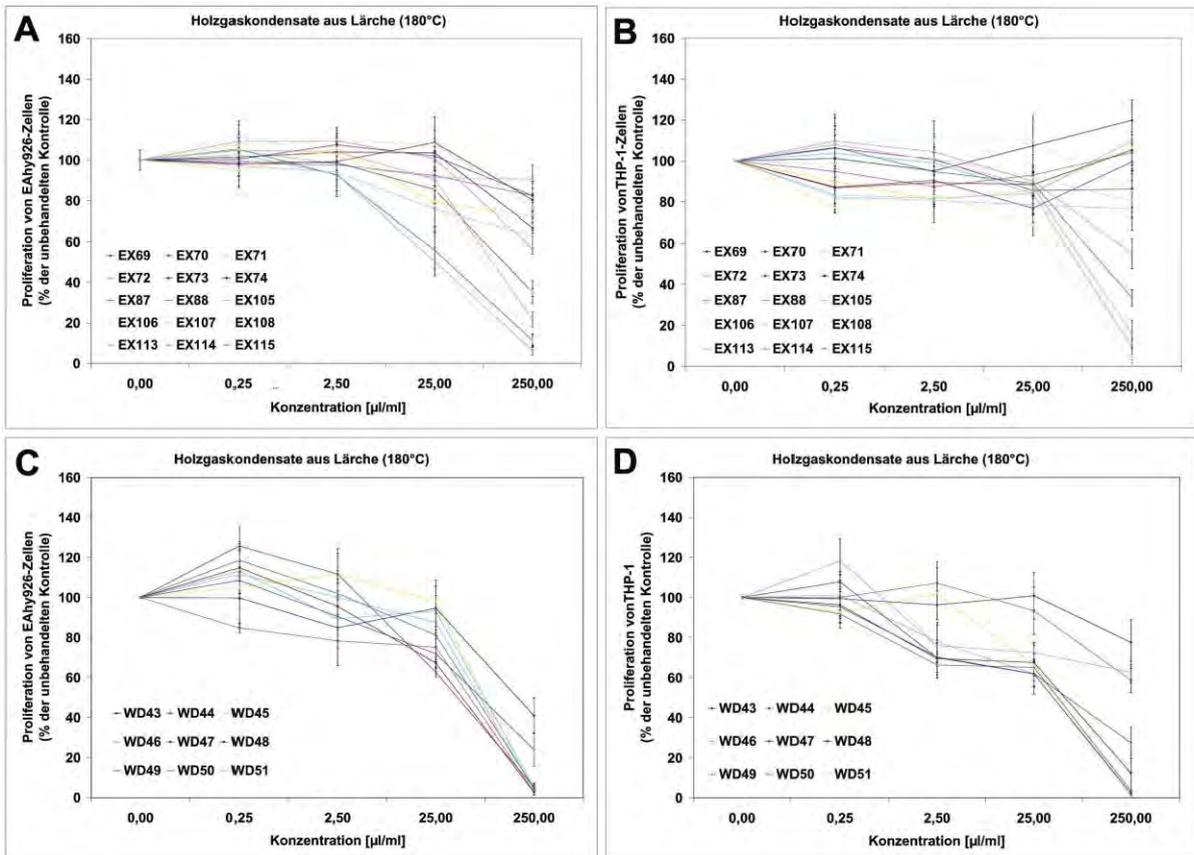
**Testung von Holzgaskondensaten aus Eiche bei 172.5 °C - Kesselhaus**

Bezeichnung	CODE	Holzart	Temp (°C)	Wachstumshemmende Konzentration (IC50 [µl/ml])		% Wachstumshemmung bei einer Konzentration von (100µl/ml)
				EAhy926	THP-1	<i>Aspergillus nidulans</i>
032/WD/24/20070329	WD24	Eiche	172,5	>1000	>1000	117,6
032/WD/25/20070329	WD25	Eiche	172,5	>1000	>1000	125,5
032/WD/26/20070329	WD26	Eiche	172,5°	97,15	190,0	120,82
032/WD/27/20070329	WD27	Eiche	172,5°	210,44	213,4	126,4
032/WD/28/20070329	WD28	Eiche	172,5°	134,98	184,8	122,6
032/WD/29/20070330	WD29	Eiche	172,5°	215,22	100,8	116,5
032/WD/30/20070331	WD30	Eiche	172,5°	168,38	>1000	100,9
032/WD/31/20070401	WD31	Eiche	172,5°	863,2	>1000	103,9



**Tabelle 2:** Testung von Extrakten (EX) und Wasserdampfdestillaten (WD).

Proben von Holzgaskondensaten aus Eiche bei einer Temperatur von 172.5°C (erste Beprobungen im Kesselhaus) wurden auf das Wachstum von humanen endothelialen EAhy926- und myelomonocytäre THP-1-Zellen (IC50 in µl/ml) sowie *Aspergillus nidulans* (Wachstumshemmung bei 100 µl/ml in % zur unbehandelten Kontrolle) getestet.



**Abbildung 25: Wachstums-(Proliferations)test mit humanen Zellkulturen.** Endotheliale EAh926-Zellen (A und C) und myelomonocytäre THP-1-Zellen (B und D) wurden für 72h mit Extrakten (EX; A und B) oder Wasserdampfdestillaten (WD; C und D) von Holzgaskondensaten aus Lärche (bei 180 °C), behandelt. Die Bestimmung des Wachstums bzw. der Proliferation der Zellen erfolgte mittels CTB-(Cell titer blue)-Assay (Promega) durch Bestimmung der metabolischen Kapazität der Zellen. Die Ergebnisse sind das Resultat von drei unabhängigen Experimenten mit jeweils zwei Parallelen ( $\pm$  SD).

Zur Beurteilung putativer antioxidativer Wirkungen der wasserlöslichen Extrakte wurden Messverfahren etabliert, die sowohl eine solche Kapazität im Reagenzglas als auch in intakten Zellen anzeigen. Mit dem sogenannten ORAC-Test und dem etablierten ROS-Assay (siehe [Abbildung 26 - 27](#)) wurden 88 wasserlösliche Extrakte untersucht.

Die Bezeichnung "ORAC"-Test steht für "*oxygen radical absorbance capacity*" Test. Das Verfahren ist international anerkannt und wird in der Pharmazeutischen- und Lebensmittelindustrie zur Qualitätskontrolle eingesetzt. Für unsere Fragestellungen war eine Abänderung des Verfahrens zur Testung auch unpolarer Stoffe nötig.

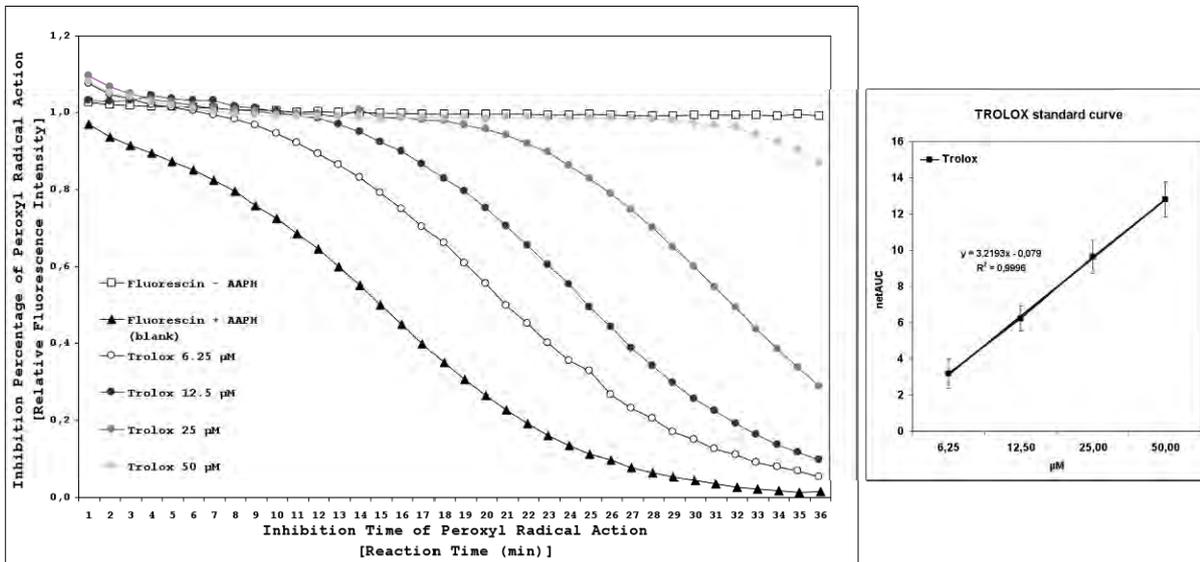


Abbildung 26: ORAC-Standardkurven. Wasserlösliches Vitamin E (Trolox) dient als Eichsubstanz.

Aliquots der Extrakte wurden eine Stunde lang bei 37°C geschüttelt und anschließend abzentrifugiert. Der Überstand wurde abgehoben und bis zur Analyse bei -20°C aufbewahrt. Der ORAC-Test beruht auf dem Prinzip, dass eine fluoreszierende Substanz (Fluorescein) von Peroxylradikalen einer definierten Menge AAPH (2, 2'-Azobis(2-amidinopropane) Dihydrochloride) innerhalb einer bestimmten Zeit (~30min) zerstört wird. Das lässt sich durch eine Abnahme der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Zeit messen. Der absolute ORAC-Wert ergibt sich aus der Berechnung der Fläche unter den Kurven des Leerwertes und der Probe. Als Bezugsgröße dient die Trolox-Kalibrierung. 88 Wasserdampfdestillate wurden im ORAC untersucht.

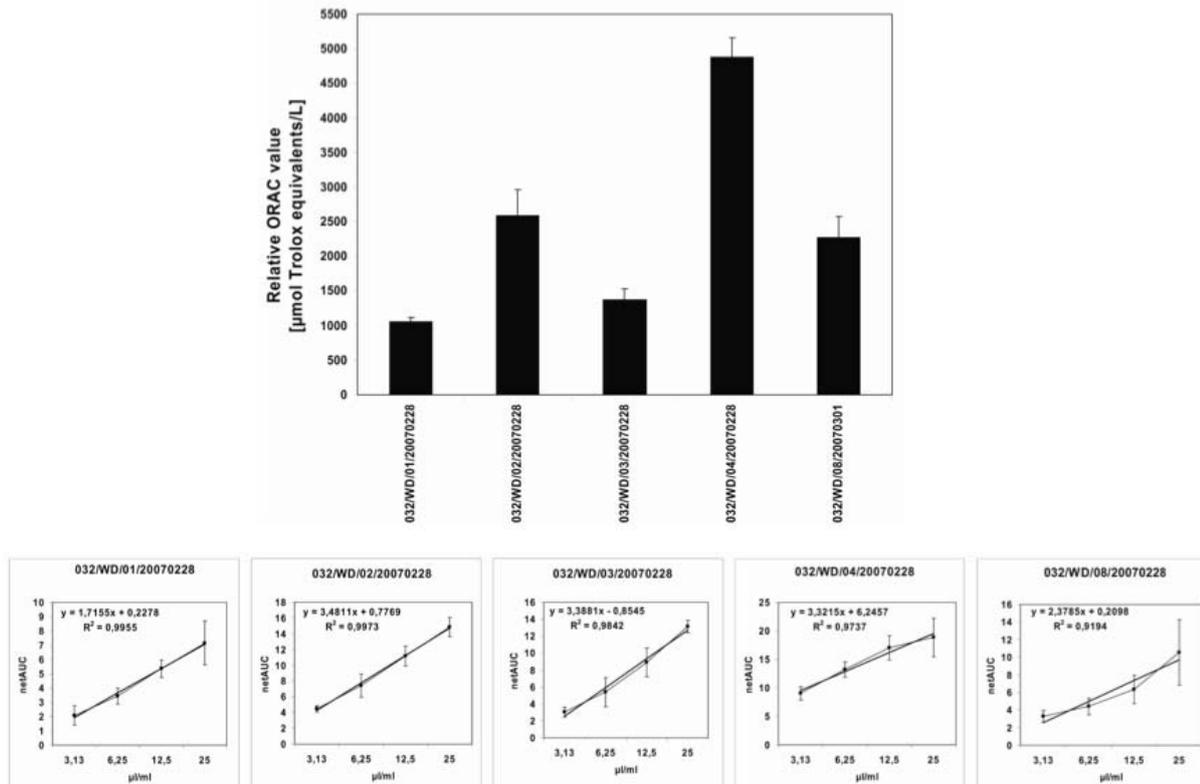
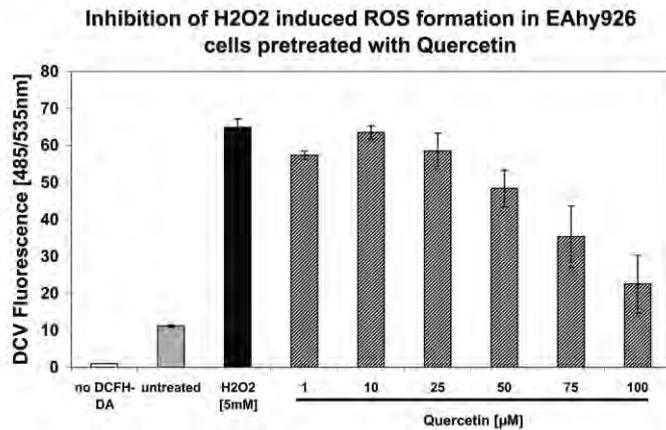


Abbildung 27: ORAC-Test. Dazu wurden Wasserdampfextrakte aus der Rückkondensation (WD 1, 2, 3, 4, 8) in einem Hochdurchsatzverfahren auf ihre mögliche antioxidative Kapazität überprüft. Die Kalibrierung erfolgte mit Trolox (wasserlösliches Vitamin E-Analog). Die Ergebnisse sind als Troloxäquivalente/L angegeben.



**Abbildung 28: ROS-Assay mit Endothelzellen aus der Nabelschnur (Referenzsubstanz Quercetin).**

Um auch eine Abfrage der Radikalentgiftung in lebenden Zellen durchführen zu können wurde der sogenannte ROS-Test etabliert. Die Bildung intrazellulärer reaktiver Sauerstoff Spezies (ROS) kann durch Fluoreszenzindikatoren nachgewiesen und quantifiziert werden.

Der farblose Fluoreszenzindikator 2',7'- Dichlorofluoreszein-Diacetat (DCFH-DA) ist für diesen Zweck gut geeignet. Die intrazellulär gebildeten ROS (zB H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oxidieren DCFH-DA zu ihrem fluoreszierenden Metaboliten 2',7'-Dichlorofluoreszein (DCF) (Cathcart et al. 1983; Bass et al., 1983; Rothe et al., 1988; Royall und Ischiropoulos, 1993; Carter et al., 1994; Dugan et al., 1995; Crow 1997). DCFH-DA stellt die membranpermeable, nicht-fluoreszierende Form des Farbstoffes dar. Nach Passage der Zellmembran kommt es zu einer intrazellulären Esterabspaltung, die den reduzierten Farbstoff DCFH daran hindert, die Zelle wieder zu verlassen. Die intrazellulären ROS oxidieren DCFH zu dem fluoreszierenden Endprodukt DCF (Royall und Ischiropoulos, 1993; Duranteau et al., 1998). Mittels eines Mikrotitrationsplatten-Fluorimeter kann die Fluoreszenzintensität des Indikators gemessen werden. Die Fluoreszenzintensität korreliert dabei direkt mit der intrazellulären ROS-Konzentration (Royall und Ischiropoulos, 1993; Sawada et al., 1996; Possel et al., 1997; Chandel und Schumacker, 2000). Mit diesem Test wurden 88 Wasserdampfextrakte analysiert. Die im ORAC-Test positiv getesteten Wasserdampfdestillaten zeigten auch eine antioxidative Wirkung in vivo.

Aus toxikologischer Sicht wurde zu Beginn der zellbiologischen Untersuchungen die Vorgabe getroffen, dass vorerst ausschließlich Wasserdampfextrakte mit einem physiologischen pH-Wert an diesen Tests teilnehmen.

Mit der Schwerpunktsetzung zelltoxische wie ungiftige Extrakte zu identifizieren wurden Wachstumskurven verschiedener Zellkulturen aufgenommen. Zur Verfügung standen Nabelschnurzellen, Darmepithelzellen (Caco-2) sowie Immunzellen (THP-1). Letztere setzen nach positiver Ansteuerung eines Kontrollgens der Entzündungssignalweiterleitung den „Biomarker“ alkalische Phosphatase (SEAP) ins Medium. Nabelschnurzellen wurden mittels Kollagenasebehandlung aus menschlichen Nabelschnüren gewonnen und in Kultur genommen.

Das THP-1 Zellmodell stellt ein etabliertes Entzündungsmodell (*Promega*) dar. Ein weiteres Zellmodell aus einem Adenokarzinom des Colon eines 2-jähriger Patienten (Cacao-2) ermöglicht die Abfrage der intestinalen Barrierefunktion des Darmepithels.

Zur Testung der *zellulären Viabilität* wurden die beiden humanen Zelllinien EAhy926 und THP-1 in 96-Lochplatten kultiviert. Die Messung der Überlebensrate/Viabilität (IC<sub>50</sub>-Wert) erfolgte nach der *CellTiter-Blue™ Cell Viability* Methode von Promega. Zur rascheren Abarbeitung der großen Probenzahl wurde ein Labor-Pipettierroboter für diese Arbeit adaptiert und programmiert. Mittels dieser automatischen Pipettierhilfe war eine rasche

und weitgehend fehlerfreie Testung der Extrakte möglich geworden. Aufgrund des hohen Probendurchsatzes war diese Einrichtung unumgänglich.

Testung von Holzgaskondensaten aus Eiche bei 172.5 °C						
				Wachstumshemmende Konzentration (IC50 [µl/ml])		% Wachstumshemmung bei einer Konzentration von (100µl/ml)
Bezeichnung	CODE	Holzart	Temp (°C)	EAhy926	THP-1	<i>Aspergillus nidulans</i>
032/EX/39/20070328	EX39	Eiche	172.5	>1000	>1000	107,5
032/EX/40/20070328	EX40	Eiche	172,5	>1000	>1000	114,5
032/EX/41/20070328	EX41	Eiche	172,5	>1000	>1000	127,4
032/EX/42/20070328	EX42	Eiche	172,5	>1000	>1000	125,7
032/EX/43/20070328	EX43	Eiche	172,5	>1000	>1000	112,7
032/EX/44/20070328	EX44	Eiche	172,5	>1000	>1000	131,8
032/EX/45/20070328	EX45	Eiche	172,5	>1000	>1000	116,8
032/EX/46/20070328	EX46	Eiche	172,5	>1000	>1000	118,5
032/EX/54/20070329	EX54	Eiche	172,5	>1000	>1000	120,3
032/EX/55/20070329	EX55	Eiche	172,5	>1000	>1000	93,6
032/EX/56/20070329	EX56	Eiche	172,5	>1000	>1000	101,7
032/EX/57/20070329	EX57	Eiche	172,5	>1000	>1000	97,2
032/EX/58/20070329	EX58	Eiche	172,5	>1000	>1000	94,6
032/EX/59/20070329	EX59	Eiche	172,5	>1000	>1000	93,9
032/EX/60/20070329	EX60	Eiche	172,5	>1000	>1000	101,4
032/WD/07/20070301	WD07	Eiche	172,5	10,7	378,8	106,7
032/WD/08/20070301	WD08	Eiche	172,5	18,1	>1000	98,4
032/WD/20/20070314	WD20	Eiche	172,5*	17,64	282,7	7,6
032/WD/22/20070328	WD22	Eiche	172,5*	>1000	>1000	128,3
032/WD/23/20070328	WD23	Eiche	172,5*	>1000	>1000	142,4

Abbildung 29: Zellwachstumsverhalten ausgewählter Zelllinien.

Die Bestimmung der wachstumshemmenden Konzentrationen (IC50-Werte) ausgewählter Wasserdampfextrakte wird in der Abbildung 29 gezeigt. Parallel dazu ist die wachstumshemmende Konzentration an *Aspergillus nidulans* Kulturen aufgetragen. Es sind die Lösungsmittlextrakte 39-60 und die Wasserdampfextrakte 7, 8, 20, 22, 23 dargestellt.

Aufgrund der unpolaren Eigenschaften wurden die **ölig**en Kondensate ohne vorherige Kenntnisse etwaiger wachstumsfördernder oder wachstumshemmender Eigenschaft an menschlichen Zellkulturen direkt einer mikrobiologischen Untersuchung unterzogen.

Da unpolare (*apolare*) Moleküle kein permanentes elektrisches Dipolmoment haben, lösen sie sich bevorzugt in organischen Lösungsmitteln. Neben Hexan wurde Ethanol, Isopropylalkohol und Ethylacetat, Isobutylacetat als Lösungsmittel verwendet. Neben der Testung auf antifungale Eigenschaften wurden die Öle mit organischen Lösungsmitteln (1%ige Lösung) versetzt und zu Voranstrichversuchen auf thermobehandeltem Holz verwendet.

Von den in geringen Mengen rückkondensierbaren Verbindungen sind besonders die **Guaiacole** interessant. Lange Zeit hat man über die Zusammensetzung des Balsamierungsteers der Pharaone gerätselt. In einer Analyse eines unbenutzten Balsamierungsteers aus der 18. Dynastie (um 1500 v. Chr.) konnte nun nachgewiesen werden, dass er aus Zedernholz hergestellt worden war. Bisher galt unter den Ägyptologen die Lehrmeinung, dass derartige Teere aus Wacholderholz destilliert worden seien.

Nun konnte das Team um Ulrich Weser vom Physiologisch-Chemischen Institut in Tübingen und Johann Koller vom Doerner-Institut in München mit dem Guaiacol einen bemerkenswert wirksamen Konservierungsstoff im Balsamierungsteer identifizieren.

Die Biochemiker untersuchten darüber hinaus die Substanzen Guaiacol, p-Cymol,

Limonen und alpha-Pinen auf ihre konservierende Wirkung. Diese Stoffe sind für die hervorragende Konservierungsfunktion verantwortlich.

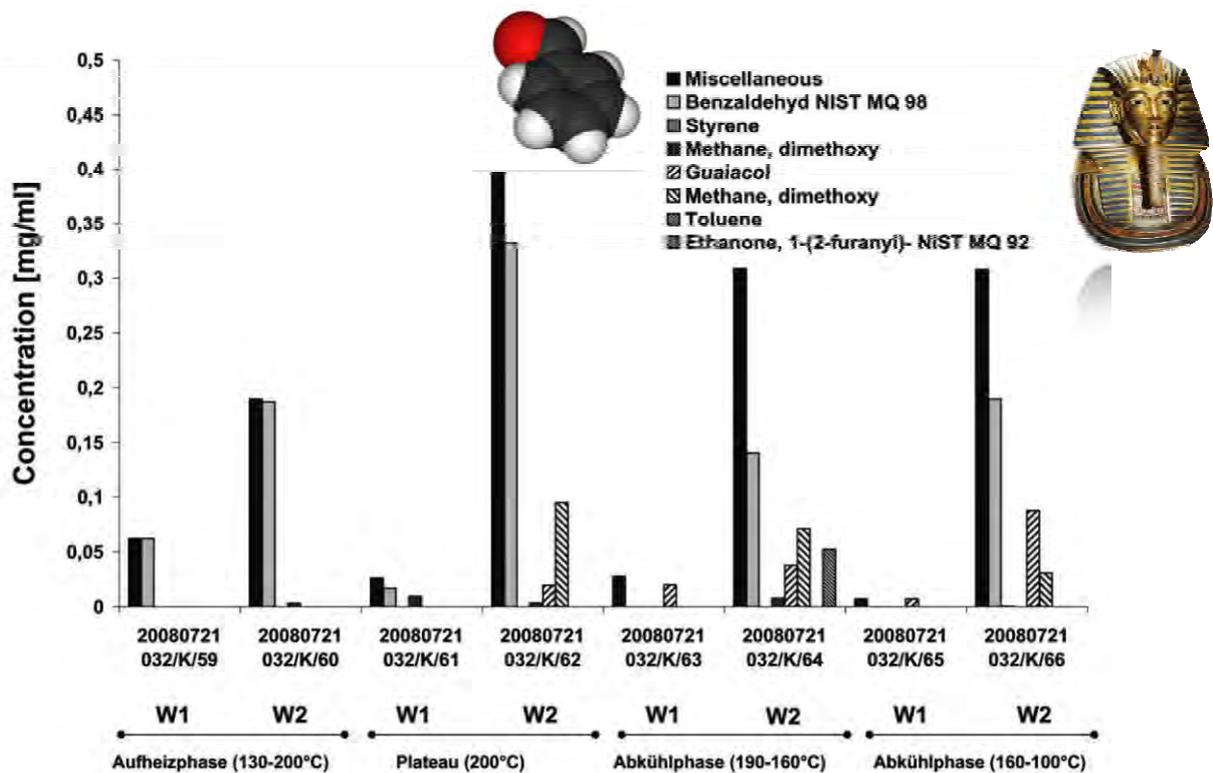


Abbildung 30: Styren- und Guaiacolverteilung in verschiedenen Temperaturphasen. Derzeit wird geprüft ob rückkondensierbares Guaiacol sich als Zuschlagstoff für die Bodenseifenproduktion eignet.

### 7.2.8. Verwertungskonzept der aufgefundenen Produkte

Die folgenden Abbildungen zeigen die Abtrennung **primärer Produkte** aus den Kondensationsprodukten und ihre mögliche Verwertung.

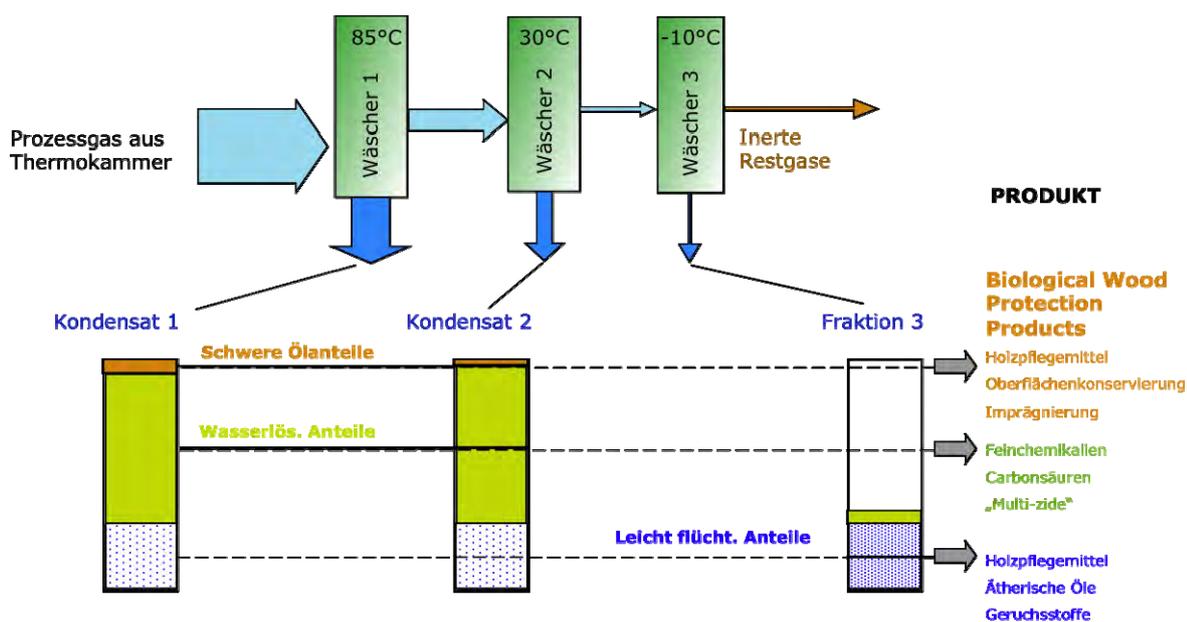


Abbildung 31: Flussdiagramm der Produkttrennung.

Die schwer löslichen Bestandteile, sowie ölige Phasen sind zur direkten Beschichtung und Imprägnierung geeignet, oder auch in der Verarbeitung zu Seifen.

Alle weiteren gelösten Stoffe bedürfen einer geeigneten Abtrennung und Anreicherung.

Diese Strategie wird im laufenden Projekt verfolgt. Durch die weitgreifenden Analysen und den kontinuierlichen Kenntnissgewinn wurden weitere Strategien zur Verwertung als **Primäres Produkt** und auch **sekundäre Produkte**, welche erst nach einer Weiterverarbeitung nutzbar sind, aufgestellt.

Dazu sind die in Frage kommenden Verfahren als Skizze dargestellt. Die Aufarbeitungsschritte werden derzeit im aktuellen Fortsetzungsprojekt „*Biological wood protection products*“ optimiert.

**Rohprodukt:** Kondensat K1/K2

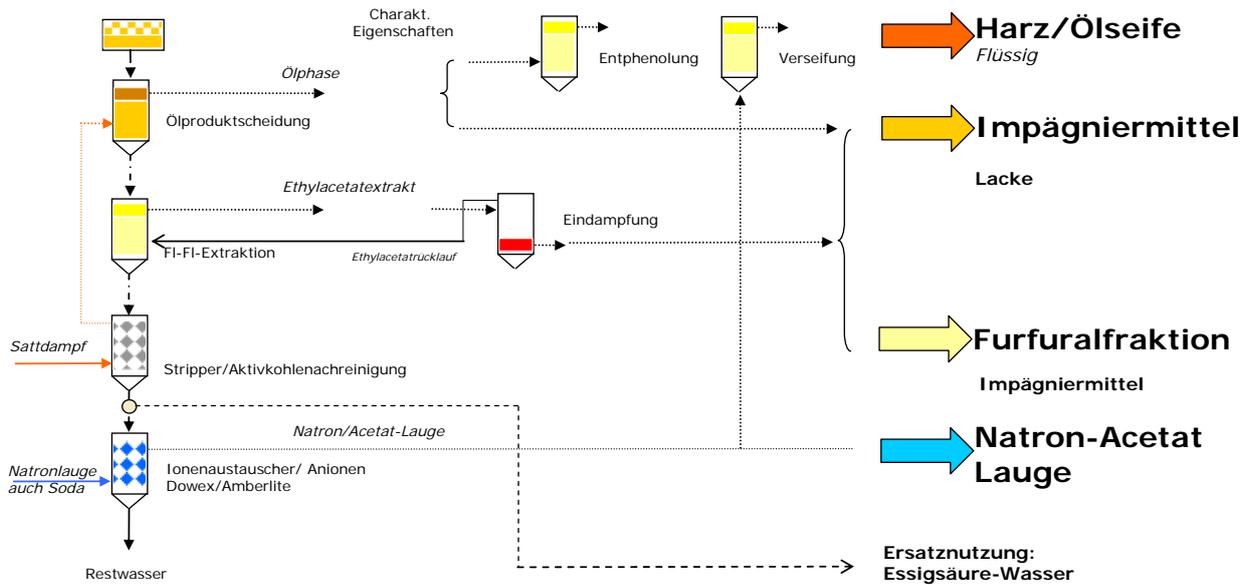


Abbildung 32: Flussdiagramm der Produktverarbeitung.

## 8. DETAILANGABEN ZU DEN ZIELEN DER „FABRIK DER ZUKUNFT“

### 8.1. Beitrag zum Gesamtziel der Programmlinie „Fabrik der Zukunft“ und zum impulsprogramm nachhaltig wirtschaften

Die innovative Nutzung nachwachsender Rohstoffe und Biomasse stellt einen ökologischen wie ökonomischen Beitrag zum nachhaltigen Umgang mit erneuerbaren Rohstoffen dar. Das vorliegende Projekt beschäftigt sich mit der stofflichen Nutzung der erneuerbaren Biomasse Holz, konkret mit der Nutzung von rückkondensierbaren Nutzstoffen von Hochtemperaturtrocknungsbrüden. Somit wird das im Projekt vorgestellte Verfahren zu einem Bindeglied zwischen einem etablierten thermischen Holz Trocknungsverfahren und dem „Abfallprodukten“ Trocknungsbrüden welche bis dato wiederum nur thermisch „beseitigt“ wurden. Dabei kann durch teilweise Nutzung der Kondensationswärme Energie rückgewonnen werden und weiters der Bedarf an Holzzufuhr entfallen, um die thermische Nachverbrennung aufrechtzuerhalten. Damit leistet das Projekt einen Beitrag zur ökologisch sinnvollen Ressourcennutzung in einem Sekundärkreislauf.

#### *Prinzip der Dienstleistung-, Service- und Nutzungsorientierung*

Die thermische Hochtemperatur-Holz Trocknung orientiert sich an dokumentierten Kundenwünschen, die für die breite Nutzung von Holz, hier als hochwertiger Werk-, und Baustoff für den Innenbereich („Holzboden als begehbare Kunstwerk“), eine entsprechende Betriebsstruktur zur langfristigen Versorgungssicherung fordert.

Die Schließung eines offenen Stoffkreislaufes (Kohlenwasserstoff-Emission bei der thermischen Holz Trocknung), hin zu einer Rückkondensation der Brüden und Nutzung der rückgewinnbaren Komponenten entspricht dem LEITPRINZIP DES FABRIK DER ZUKUNFT Programms der Nutzungsorientierung.

#### *Prinzip der Nutzung erneuerbarer Rohstoffe*

Das Verfahren nutzt die erneuerbare Ressource Holz zur Entwicklung völlig neuer Handelsware des Holzunternehmens (z.B. Zuschlagstoffe aus der Brüdenrückkondensation für Holzpflegeöle und Bodenseife mit bakteriziden und antimykotischen Eigenschaften). Darüber hinaus liefern Komponenten der Kondensate Rohstoffe für verschiedene Medizinalprodukte und Produkte der pharmazeutischen Industrie. Durch eine mögliche energetische Nutzung von Kohlenwasserstofffraktionen in Hochtemperaturbrennstoffzellen kann eine geringe Eigenstromerzeugung möglich gemacht werden. Die wesentliche Besonderheit ist die Nutzung eines zwischenspeicherbaren „Produktionsabfalles“ Essigsäure und dessen Reformierung. Damit ergeben sich umweltrelevante *Sekundärnutzungen*. Auch die Erzeugung erneuerbarer, leitungsgebundener Energie (Strom/Wärme) ist am Standort möglich.

Durch die Nutzung der Kondensationswärme und den Entfall der Stützfeuerungs für die Nachverbrennung kann Energie in zweifachem Wege eingespart werden.

#### *Prinzip der Recyclingfähigkeit.*

Die thermische Hochtemperatur-Holz Trocknung ist nicht *per se* umweltfreundlich. Das patentierte Verfahren führt zwar zu völlig neuen wertvollen Holzprodukten, ist jedoch auf den Betrieb einer Kesselanlage angewiesen. Die in den Brüden enthaltenen Stoffe waren bisher nutzlos und nur durch die Nachverbrennung in der Feuerungsanlage zu beseitigen. Das von uns vorgestellte Projekt bedient sich dieser ungenutzten Rohstoffquelle.

Durch die Nutzung der Kondensationswärme und den Entfall der Stützfeuerung für die Nachverbrennung kann Energie in zweifachem Wege eingespart werden. Da die Rückkondensation der Prozessbrüden der thermischen Holzveredelung eine Sekundärverwertung mit hoher Effizienz darstellt ist auch das Prinzip der Rezyklierungsfähigkeit der Rohstoffe (z.B. ölige Komponenten eigene Produktnutzung bei MAFI, für die Schmiermittelindustrie, Furfuralchemie, industrielle Reinigungsmittel etc.) gegeben.

#### *Prinzip der Einpassung, Flexibilität, Adaptionfähigkeit und Lernfähigkeit*

Die Entwicklung der neuen Handelsprodukte erfolgt durch die Einbindung der an der Produktlinie beteiligten Akteure, liefert jedoch durch die Möglichkeit des *Scale-up* der vorgestellten Anlage auch die Nutzung an weiteren Standorten. Somit kann die Entwicklung von neuen Handelsprodukten, bzw. technischen Dienstleistungen auch in Lizenz und unter neuen Rückkondensationsbedingungen (z.B. Prozesstrocknungsanlagen, Niedertemperaturtrocknung, industrielle Holzfeuerung, Vakuumtrocknung etc.) etabliert werden. Die Besonderheit ist schon im Projekt selbst die Einbindung in bestehende Prozesse mit ganz anderer Produktionszielrichtung, sowie die zusätzlichen Erkenntnisse über den Ablauf des Thermoholzprozesses selbst, und z.B. dessen sicherheitstechnischer Bedingungen dort.

#### *Prinzip der Fehlertoleranz und Risikovorsorge*

Unsere etablierte Technologie besitzt ein niedriges Risikopotential. Die Anlage ist für einen säure- und gasdichten „on-line“ Betrieb ausgelegt und hat verschiedene Sicherheitseinrichtungen. Durch die kaskadenartige Aufarbeitung der Kondensate kommt es zu keiner Belastung von Wasser und Luft. Verwertbare Komponenten können sicher zwischengelagert werden, bzw. werden einer direkten Verwertung zugeführt. Störfälle sind zwar bei technischen Anlagen die mit Drücken arbeiten immer möglich, durch behördlich vorgeschriebene Explosions- und Brandschutzanlagenteile wird jedoch das Gefahrenpotential unsere Rückkondensationsanlage gering gehalten. Es treten somit keine Szenarien in Kraft die zukünftige Generationen schädigen oder beeinträchtigen. Die laufenden Arbeiten an der Anlage im Rahmen des Projektes haben zu einer wesentlichen Verbesserung des Kenntnisstandes über sicherheitsrelevante Faktoren der Thermoholzanlage geführt. Durch die direkte Kopplung der Trockenkammer mit der Rückkondensationsanlage ist die technische und sicherheitstechnische Verfügbarkeit der thermischen Holz Trocknung am Standort gestiegen.

#### *Prinzip der Sicherung von Arbeit, Einkommen und Lebensqualität*

Durch eine Erhaltung und Schaffung hochwertiger Arbeitsplätze einerseits, sowie der Erhaltung einer lebenswerten Umwelt andererseits kann für nachfolgende Generationen eine hohe Lebensqualität erreicht werden. Es wird gezeigt, wie in den bestehenden Produktionsprozess integriert auch eine Herstellung neuartiger Wertprodukte möglich wird, was die Produktivität des Verarbeitungsbetriebes MAFI und deren Vorreiterrolle in Innovationsprozessen auf einem neuen Weg stärken kann. Die Durchführung des gesamten Produktions- und Verarbeitungsprozesses zielt potenziell auf die Wertschöpfung durch klein- und mittelständische Unternehmen von der Anlagenfertigung, zur Verarbeitung der Rohrprodukte bis hin zur Anwendung in verschiedenen Gewerben ab.

Besonders die Verwendung nachhaltig erzeugter Produkte kann alten und neuen Gewerben der klein- und mittelständischen Industrie ein weiteres stoffliches Stützbein im Sinne der nachhaltigen Produktion von Wertgütern mit dem Wissen alter und neuer Gewerbebezüge geben.

Die Palette reicht von Desinfektionsmittel, Seifen bis hin zu Produkten der Holz- und Textilverarbeitung. Die Vorgabe „nachhaltig“ Wirtschaften sehen wir vollinhaltlich erfüllt.

## **8.2. Einbeziehung der Zielgruppen**

Das vorliegende Projekt besaß einen hohen Grundlagenforschungscharakter. Da jedoch in seiner Schwerpunktsetzung die mitwirkenden Akteure mit einem hohen wirtschaftlichen Umsetzungspotential ausgestattet waren, standen Verkaufsstrategien stets im Mittelpunkt der Projektarbeit. Sehr unterschiedliche Disziplinen waren in das Projekt unmittelbar eingebunden, von holztechnischer Produktion & Verarbeitung, verfahrenstechnischem und maschinenbaulichem Anlagenbau, Chemoprozesstechnik und Laborfachexperten, bis zur Applikationsprüfung und Wirkstoffidentifikation auf biotechnologischem und zellbiologischem Gebiet.

Das Unternehmen profitierte aufgrund des hohen Innovationsgehalts des Projektes (*Planung und Errichtung einer Rückkondensationsanlage in Edelstahl*), *Zuwachs an Holzwissen*, der Optimierung des bestehenden thermischen Holzveredelungsverfahrens (*thermische Kopplung Trocknung - Restgas*), Verbesserung des Kenntnisstandes der Prozessparameter und Anlagensicherheit, des Aufbaues neuer Nutzungsbereiche der Kondensate im Feld „*Holzpflge*“, sowie der Technologieführerschaft im Bereich „*Thermoholzerzeugung mit Sekundärnutzung*“.

Die wissenschaftlichen Akteure profitierten sowohl von den erarbeiteten technischen Lösungsansätzen zur Umsetzung der Anlage (*Scale-up*), den analytischen Aufgabenstellungen, sowie der Generierung von Wissen über die molekulare Beschaffenheit (Stoff- und *Strukturaufklärung*) und Wirksamkeit (*Risk/Benefit Assessment*) der Holzkondensatinhaltstoffe an menschlichen Zell- und Pilzkulturen.

## **8.3. Markt-, Umsetzungs- und Verbreitungspotenzial**

Der Umsatz an Thermoholzprodukten ist weltweit in stetigem Wachsen begriffen. MAFI macht einen Jahresumsatz von etwa 24 Millionen EURO im Feld „*Thermoholz*“.

Das vorgestellte Verfahren nutzt die erneuerbare Ressource Holz zur Entwicklung völlig neuer Handelsprodukte des Holzunternehmens (Zuschlagstoffe für Holzöle und Bodenseife mit *bakteriziden* und *antifungalen* Eigenschaften).

Darüber hinaus stellen Komponenten der Kondensate (Eugenol, Syringole, Guaiakole etc.) wertvolle Rohstoffe für verschiedene Medizinalprodukte und Produkte der pharmazeutischen Industrie dar.

Durch die firmeninterne Nutzung von energiereichen Produktfraktionen aus dem Seitenstrom der Thermoholzbehandlung (Essigsäure, Methanol etc.) zur Stromerzeugung mittels Hochtemperaturbrennstoffzelle ergeben sich umweltrelevante *Sekundärnutzungen* (siehe Literatur).

Diese Sekundärnutzungen umfassen die angeführten Vorteile der Zwischenspeicherung und Anwendung. Als Technologie sind jedoch nicht auf MAFI beschränkt.

Der größte Innovationszuwachs, mit ungeahnten wirtschaftlichen Nutzungsfeldern, liegt in der Technologieführerschaft im Bereich „*Thermoholzerzeugung mit Sekundärnutzung*“.

Daraus ergeben sich völlig neue Verbreitungs- bzw. Umsetzungspotentiale da das vorgestellte Verfahren auch auf andere thermische Biomassenutzungen anwendbar ist. So könnten Biomasseverbrennungsanlagen in geeigneter Größe mit geschlossenen Trocknungsanlagen, welche zukünftig eine solche Wertstoffabtrennung beinhalten könnten. Der nachhaltige Nutzungscharakter ergibt sich aus der Wertstoffgewinnung vor

dem Verbrennen, der gleichzeitigen Emissionsvermeidung sowie des besseren energetischen Nutzungsgrades bei der Verbrennung.

Besonders bei der Nutzung waldfrischer Holzfraktionen bzw. bei der Verwendung erntefrischer Kurzumtriebshölzer könnte diese Technologie mehrfachen Nutzen bringen. ABC hat in einem Projekt die Integration von geschlossenen Dampftrocknungsanlagen in Großanlagen zur Vergasung von Biomasse vorgeschlagen und energetisch untersucht.

Weitere Marktpotenziale liefern die öligen Komponenten der Rückkondensation. Gemeinsam mit rückkondensierter Essigsäure liefern sie die Grundlage für die Seifenproduktion mit pH-stabilisierenden Zuschlagstoffen, welche sich durch besonders leichte biologische Abbaubarkeit (Acetat) auszeichnen.

Die in großen Mengen direkt bei der Rückkondensation anfallende Furfurale können als Rohstoffe für verschiedene Syntheseprozesse der chemischen Industrie angesehen werden.

## 9. SCHLUSSFOLGERUNGEN ZU DEN PROJEKTERGEBNISSEN

Die Nutzung von Prozessbrüden der thermischen Holzveredelung im betrieblichen Maßstab schien im Jahre 2005 sehr realitätsfern und technisch zu aufwendig.

Seit am 16. Februar 2005 das *Kyoto-Protokoll* zum Ziele des Klimaschutzes national verankert wurde, ist die Forderung nach weitgreifenden Maßnahmen über die energetische Nutzung von Biomasse hinaus interessant geworden. Denn nicht nur in der energetischen, auch in der rohstofflichen Substitution sind biogene Rohstoffe geeignet die ausufernde Freisetzung fossil gespeicherten Kohlenstoffes einzudämmen. Damit verbunden sind jedoch auch Maßnahmen zur Vermeidung der Emission bzw. Sekundärnutzung gasförmiger Schadstoffe erforderlich.

Im Projekt „*Rückgewinnung von Biomolekülen aus Prozessgaskondensaten der thermischen Holzveredelung zur Entwicklung neuer Holzprodukte*“ wurden die verfahrenstechnischen und analytischen Voraussetzungen für eine betriebliche Nutzung von Prozessbrüdenkondensaten geschaffen.

Die marktwirtschaftlichen Umsetzungsstrategien erforderten die enge Zusammenarbeit der handelnden Akteure. Das *K-plus* Kompetenzzentrum *Austrian Bioenergie Centre* (ABC) als Träger spezifischen Wissens der Behandlung schwieriger Prozessgase und deren Reinigung und das MBC als biochemischer Forschungspartner profitierten wechselseitig von den vorgelegten Ergebnissen der jeweiligen Institution. Sie bildeten die Schnittstelle der Prozessentwicklung, Produkttrennung und chemischen Analytik bzw. waren nach der Analytik wieder in den Prozess der Produktverwertung eingebunden.

Im Rahmen der Betriebsanalytik bei ABC wurden die chemischen Eckdaten z.B. Säuregehalt, Phenolindex, Leitfähigkeit, pH-Wert etc. für die chemische Beurteilung der Rückkondensate gewonnen. Diese Daten wurden bei der Probenzubereitung für den Projektpartner MBC berücksichtigt. Weiters ist das ABC Kompetenzträger bei der Verarbeitung der Rohfraktionen in Zwischenprodukte.

Die aus dem Projekt hervor gegangenen wissenschaftlichen Erkenntnisse über die chemische Zusammensetzung der Prozessbrüden der Thermobehandlung von Hölzern stellen eine wichtige Grundlage für die weitere Zusammenarbeit zwischen ABC und MBC dar. So sind einerseits diese Messergebnisse Ausgangspunkt für eine chemoinformatische Datenbankerstellung am Biozentrum in Innsbruck und andererseits führen sie zu einem weitergehenden Know-how-Aufbau des „*Holzwissens*“ bei ABC und MAFI.

Einschränkend anzumerken ist die derzeitige Größe der gebauten Versuchsanlage. Als Pilotanlage konzipiert erfüllt sie alle technischen Vorgaben für den Forschungsbetrieb, bedarf jedoch für den wirtschaftlichen Betrieb eines Scale-ups um den Faktor 5-6.

Um Verschleppung bzw. Rückhaltungen (sog. Memoryeffekte) von Stoffgruppen aus vorangegangenen Thermobehandlungen unterschiedlicher Hölzer in der gleichen Thermokammer zu vermeiden, empfehlen wir eine Strategieänderung bei der Behandlung. Diese zielt auf eine kontinuierliche Thermobehandlung und Rückkondensation einer definierten Holzsorte pro Kammer im Produktionsablauf ohne den kundenabhängigen Wechsel der Holzart in dieser Kammer. Dieser wissenschaftliche Wunsch muss jedoch erst auf Vereinbarkeit mit dem Produktionsprozess geprüft werden. Um die technischen sowie biochemischen Parameter andere Holzsorten jedoch im Vorfeld der wirtschaftlichen Nutzung in neuen Kammern zu gewährleisten, ist in Kooperation mit ABC, die Errichtung einer Kleinstanlage am Standort der ABC in Graz geplant.

Diese Anlage soll mit geringen Einsatzmengen eine exakte und sehr rasche Mengenstromanalyse von unterschiedlichen Holzarten bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglichen. Weiters soll eine Vorverarbeitungseinheit in dem vorgeschlagenen Stil (→ Verwertungskonzept) für eine Kapazität von rund 3-5 l/h im Technikumsmaßstab aufgebaut werden.

Zur energetischen Nutzung der energietragenden, kohlenstoffhaltigen Inhaltsstoffe mittels Reformierung und betrieb einer Hochtemperaturbrennstoffzelle soll ein weiterführendes Projekt im eventuell geeigneten Fördercluster "*Energie 2020*" eingebracht werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass durch das entwickelte Verfahren die erneuerbare Ressource *Holz nachhaltig* genutzt wird. So liefert die Rückkondensation der Prozessbrüden nicht nur organische Wertstoffe für Zubehör zu Holzprodukten (z.B. spezielle Bodenseife, Holzöle), steigert die Energieeffizienz des bestehenden Prozesses (Kondensationswärmenutzung, Vermeidung Brüdenverbrennung), sondern kann auch die innovative Nutzungsprozesse (Reformierung und Brennstoffzelle) zusätzlich Elektrizität und Wärme bereitstellen.

Diese prozesstechnischen Varianten erweitern zur Anwendung die Zielgruppen und damit die Chancen innerhalb und außerhalb des Unternehmens. Sowohl die Verarbeitung der Rohprodukte, aber auch die innovative Verwertung der Produkte Essigsäure und Methanol durch Reformierung und Betrieb einer Brennstoffzelle bedarf weiterer Entwicklungsarbeiten. ABC besitzt bereits einschlägiges Know-how auf dem Gebiet des Brennstoffzellenbetriebes und ihrer speziellen Anforderungen, was eine weitere Kooperation der Projektpartner nahelegt.

Damit sind neue Geschäftsfelder bei MAFI alleine oder mit gewerblichen Lizenzpartnern in der Zukunft möglich. Neben der hohen Umweltrelevanz hat das Projekt ein markantes Innovationszeichen für die österreichische Holzindustrie und ist damit in einem wenig beachteten Prozessbereich zu einer wirklichen „Fabrik der Zukunft“ geworden.

## 10. AUSBLICK/EMPEHLUNGEN

In der Thermoholzerzeugung werden derzeit keine Anstrengungen unternommen die entweichenden Prozessbrüden einer zweiten Nutzung zuzuführen. Im Regelfall werden die Prozessbrüden verbrannt, erfordern dazu zusätzlichen Brennstoff in einer Feuerungsanlage und belasten zusätzlich die Umwelt.

Die Rückführung der Prozessbrüden in die Feuerungsanlage, welche über die Kesselanlage die Prozesswärme für die Thermoholzkammer bereitstellt, verlagert kurzfristig die Anforderung, löst aber nicht die Emissionsproblematik. Das vorgestellte Projekt kann die Emissionen nicht zur Gänze vermeiden, liefert aber einen neuen technischen Ansatz zur Wertstoffgewinnung aus den Brüden und reduziert so den Energiebedarf und die Emission beträchtlich. Die in der Trockenkammer während der Thermobehandlung kontinuierlich erfassten Prozessdaten verbessern die Steuerbarkeit des Trocknungsprozesses enorm.

Auf der Basis der vorliegenden Untersuchungen wurden nun Holzpflegeproduktprototypen hergestellt und die technischen Voraussetzungen für eine Nutzung in größerem Maßstab geschaffen.

Aus prozesstechnischer Sicht (Mengenstromanalysen) hat sich gezeigt, dass für einen langfristigen wirtschaftlichen Betrieb die Größe der Rückkondensationsanlage von einer Forschungsanlage hin zu einer Produktionsanlage vergrößert werden muss. Die gewählte Strategie von der „den Prozess nicht störenden Seitenstromanlage“ muss zu einer gewerblichen Produktionsanlage zur Aufnahme der gesamten Brüden ausgebaut werden.

Diese Anlagengröße muss etwa die **5-8 fache** Kapazität der errichteten Anlage für eine „on-line“-Kopplung an den laufenden Thermoholzerzeugungsprozess aufweisen, um wirtschaftlich interessante Mengen der rückführbaren Wertstoffe zu erzeugen.

Abgeleitet von der Mengenstromanalyse der rückkondensierbaren Hauptkomponenten gehen wir bei der 5-6 fachen Kapazität von bedeutenden Mengen der Wertstoffe aller 15 Hauptkomponenten aus. Die Jahresproduktion von Essigsäure würde auf etwa 25.000 kg anwachsen, jene von Methanol auf etwa 5.000 kg. Da diese Wertstoffe aus „Abgas“ entstehen, ist dies ein bedeutender ökologischer Beitrag im Umgang mit der erneuerbaren Biomasse Holz. Die Nutzung von Methanol oder Essigsäure zum Betrieb von Brennstoffzellen ist angedacht, aber nicht zentrales Verwertungsziel des vorliegenden Projektes, sondern ein technisch innovatives Nebenziel. Eine Nutzung der Öle und Fette in Kombination mit den rückkondensierbaren organischen Säuren sind jedoch wichtige Rohstoffe für die Seifenproduktion.

Die technischen Risiken beim Ausbau des Projektes als Demonstrationsprojekt sind gering, die Chancen für die wirtschaftliche Innovation enorm. Da der gewerbliche Betrieb einer Anlage die Erteilung einer Betriebsbewilligung der BH Braunau erfordert, ist diese im Zuge der Errichtung als Demonstrationsprojekt bereits im Vorfeld anzustreben. Zur Vorbereitung wird derzeit das behördliche Genehmigungsverfahren der Versuchsanlage betrieben, was auch Grundlage für die Pilotanlage ist. Im Zuge eines Demonstrationsprojektes sollen möglichst alle vorgeschlagenen Nutzungsvarianten eingebunden sein. Technisch noch in Entwicklung sind die Herstellung von Holzpflege- und Holzkonservierungsprodukten. Vorerst wurden nur Prototypen und eine Testserie umgesetzt. Ein Demonstrationsprojekt würde auch hier die Weichen für eine effiziente Vermarktung fördern. Größere Rohkondensatmengen und verarbeitete Zwischenprodukte sind die Voraussetzung für eine zukünftig wirtschaftliche Nutzung.

Der sich ergebende Forschungsbedarf bezieht sich auf den Ausbau der Betriebsanalytik, die Abklärung der Stoffeigenschaften und die rasche Umsetzung der Prototypen in eine eigenständige Produktlinie. Weiters sind die beiden technischen Vorrichtungen zur Abtrennung von Trocknungsbrüden anderer Holzsorten im Labormaßstab, sowie die Verarbeitung der Rohprodukte erforderliche Meilensteine. Die Verwertung der Essigsäure/Methanolprodukte durch Reformierung und Brennstoffzellentechnologie ist prädestiniert für einen neuen Fördercluster (z.B. *Energie 2020*) mit erfahrenen Partnern aus diesem Forschungs- und Entwicklungsbereich. Austrian Bioenergy Centre bringt dazu wesentliche Grundlagen und Partner mit. Innerhalb des Projektes ergäbe sich jedoch hier im Detail Forschungsbedarf hinsichtlich der Schnittstellen bei der Übergabe der Wertstoffe in den Reformer (technischer Bauteil Wasserstofferzeugung) sowie chemische Überwachung der Wertstoffe im Zwischenlager.

Empfehlungen für den weiterführenden Forschungsbedarf:

- Die technisch ausgeführte und als gut geeignet zu beurteilende Versuchsanlage soll zu möglich vielen Testbetrieben im Zusammenhang mit dem laufenden Produktionsprozess verwendet werden,
- Die **Betriebsanalytik** hat sich als eine Schlüsseltechnologie zur Charakterisierung und Verarbeitung der gewonnenen Wertstoffe gezeigt und zeigt weiteren Forschungsbedarf bei der Fraktionierung der Wertstoffe und bei deren raschen Umwandlung zu Handelsprodukten;
- Ebenso sollte der Prozess der **Identifikation** und **Strukturaufklärung** (Headspace-GC, GC, Trennungen, Liquidchromatographie etc.), insbesondere bei neuen Hölzern fortgeführt werden;
- Der **Scale-up Prozess** von der Pilotanlage zur gewerblich betriebenen Anlage benötigt ebenfalls weiteren Forschungsbedarf (Betriebsanalytik, Mengenstromanalysen, verfahrenstechnische Auslegung);
- Ausbau der **Chemoinformatik** - Holzinhaltsstoffdatenbank zur konsequenten und systematischen Verarbeitung und Analyse der gewonnenen Analysen- und Prozessdaten;
- Forschungsbedarf besteht auch hinsichtlich der alternativen Wertstoffnutzung von Methanol und Essigsäure durch die **Brennstoffzellen-Reformer-Kombination** (technischer Bauteil Wasserstofferzeugung), die Aufbereitung und Reinigung der Flüssigkeiten sowie die chemische Überwachung (Lichtschutz, Stabilität, pH-Wert) der Wertstoffe im Zwischenlager;
- Qualitätssicherung und Prozessüberwachung der Rückkondensation;

## 11. LITERATURVERZEICHNIS/ABBLILDUNGSVERZEICHNIS/TABELLEN

### 11.1. Literaturverzeichnis

*Brennstoffzellensysteme – Energietechnik der Zukunft ?; Forschungsforum im Internet, [www.nachhaltigwirtschaften.at](http://www.nachhaltigwirtschaften.at), bmvit, Forschungsforum 2/2008, Schriftenreihe „Berichte aus Energie- und Umweltforschung“)*

### 11.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1A: Scale up: Labormaßstab - Pilotanlage in Edelstahl .....	5
Figure 1A: Scale up: Lab scale facility - stainless steel pilot facility .....	7
Abbildung 1B: Flussdiagramm der Rückgewinnung, Fraktionierung, Analyse und Nutzung. Der ORAC-Test erfasst die antioxidative Kapazität der Kondensate, die Wachstumstests mögliche toxische oder xenobiotische Effekte. ....	10
Abbildung 2: Rückkondensate als Zuschlagsstoffe für Holzpflegeprodukte.....	11
Abbildung 3: Nutzung der Kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen durch Reformierung und Brennstoffzellen. ....	12
Figure 1: Flow chart of recovery, fractionation, analyses and utilisation .....	15
Figure 2: Recondensates as additives for wood-care and protection-products.....	16
Figure 3: Utilisation of carbonic compounds via reforming and fuel cells.....	17
Abbildung 4: Darstellung Thermobehandlungskammer (Dampfverteilerrohre derzeit nicht in Betrieb). ....	22
Abbildung 5: Beprobung Kondensatentnahme (Glasanlage - Labormaßstab).....	23
Abbildung 6: Leitungsführung Container – Zuleitung zur Beprobung (Labscale). Oben links: Entnahmestelle Thermokammer; rechts: Anschlussstelle Container; errichtet durch die Fa. Putz.....	24
Abbildung 7: Messaufbau Beprobung Labscale - Links Kondensatfallen bis 30°C; rechts Kühlfallen bis -10°C. ....	24
Abbildung 8: Abtrennung in einer dreistufigen Brüden-kondensations- und Waschanlage. Der Anfall an Kondensat wird durch die Kühlung der einzelnen Stufen geregelt.....	25
Abbildung 9: Modul der Pilotanlage (3D-Darstellung). ....	25
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Rückkondensationsanlage ES-KRA-MAFI. ....	26
Abbildung 11a: Endausbau der Rückkondensationsanlage ES-KRA-MAFI in Edelstahl: rechts Stufe 1, Mitte Stufe 2 und links Stufe 3, sowie Steuerschrank. ....	27

Abbildung 11b: Detail der ES-KRA-MAFI in Edelstahl: Links Stufe 2 instrumentierter Wäschertank mit Einrichtungen, rechts Stufe 3, sowie Steuerschrank. ....	28
Abbildung 12: Analysenbaum der Betriebsanalytik. ....	29
Abbildung 13: Trennmethoden durch Säulen: Aktivkohle und Ionenaustauscher. ....	30
Abbildung 14: Verlaufskurven Säuregehalt, Versuch 21.05.2008. ....	31
Abbildung 15: Verlaufskurven Phenolindex; Versuch 21.05.2008. ....	31
Abbildung 16: Exemplarisches Headspace-GC Spektrum. ....	33
Abbildung 17: Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für Produktklasse 1. ....	34
Abbildung 18: Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für Produktklasse 2. ....	35
Abbildung 19: Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für Produktklasse 5. ....	35
Abbildung 20: Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für Produktklasse 11. ....	36
Abbildung 21: Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für Produktklasse 12. ....	37
Abbildung 22: Vergleich der Analysemethoden und unterschiedlichen Proben für Produktklasse 13. ....	37
Abbildung 23: Konidientest - Hochdurchsatzverfahren. ....	39
Abbildung 24: Mikrobiologischer Plattentest. ....	39
Abbildung 25: Wachstums-(Proliferations)test mit humanen Zellkulturen. ....	41
Abbildung 26: ORAC-Standardkurven. ....	42
Abbildung 27: ORAC-Test. ....	42
Abbildung 28: ROS-Assay mit Endothelzellen aus der Nabelschnur (Referenzsubstanz Quercetin). ....	43
Abbildung 29: Zellwachstumsverhalten ausgewählter Zelllinien. ....	44
Abbildung 30: Styren- und Guaiacolverteilung in verschiedenen Temperaturphasen. Derzeit wird geprüft ob rückkondensierbares Guaiacol sich als Zuschlagstoff für die Bodenseifenproduktion eignet. ....	45
Abbildung 31: Flussdiagramm der Produkttrennung. ....	45
Abbildung 32: Flussdiagramm der Produktverarbeitung. ....	46

### **11.3. Tabellenverzeichnis**

<b>Tabelle 1:</b> Hauptverbindungsklassen.....	34
<b>Tabelle 2:</b> Testung von Extrakten (EX) und Wasserdampfdestillaten (WD).....	40