

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Acetylierung dünner Furniere und Holzfasern mittels in situ erzeugtem Keten zur Verbesserung der Beständigkeit daraus hergestellter Holzwerkstoffe

Zuwendungsempfänger:

Teilvorhaben 1: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.

**Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM und
Fraunhofer-Institut für Holzforschung – Wilhelm-Klauditz-Institut WKI**

Teilvorhaben 2: DMB Apparatebau GmbH

Förderkennzeichen:

Teilvorhaben 1: 22000518

Teilvorhaben 2: 20014718

Laufzeit:

01.10.2019 bis 30.09.2024

Monat der Erstellung:

01/2025

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft**

**aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages**

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorenschaft.

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzbericht	1
1.	Aufgabenstellung	1
2.	Planung und Ablauf des Vorhabens	1
3.	Resümee der wesentlichen Ergebnisse	1
a)	Arbeitspakete und Meilensteine	1
b)	Zusammenfassung	2
II.	Ausführliche Darstellung der Ergebnisse	4
1.	Erzielte Ergebnisse	4
	Arbeitspaket 1: Aufbau einer Acetylierungsanlage im Kleinmaßstab	4
	Arbeitspaket 1.1: Verfahrenstechnisches Modell, Sicherheit	4
	Arbeitspaket 1.2: Bau der Reaktoren	6
	Arbeitspaket 1.3: Aufbau der Anlage und Sensorentwicklung	8
	Arbeitspaket 2: Acetylierung von Holzfasern und Furnieren im Kleinmaßstab	12
	Arbeitspaket 3: Hochskalierung der Acetylierungsanlage in den Labormaßstab	19
	Arbeitspaket 3.1: Planungsphase	19
	Arbeitspaket 3.2: Bau des Reaktors und Verbinden mit der 100-Liter-Kammer	20
	Arbeitspaket 3.3: Aufbau der Anlage	22
	Arbeitspaket 4: Acetylierung im Labormaßstab und Herstellung acetylierter MDF	23
	Arbeitspaket 4.3: Beschichtung und Bewitterung von MDF aus acetylierten Fasern	23
	Arbeitspaket 5: Acetylierung im Labormaßstab und Herstellung von acetyliertem Sperrholz	24
	Arbeitspaket 5.3. Beschichtung ausgewählter Sperrhölzer	30
2.	Verwertung	33
a)	Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen	33
b)	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende	33
c)	Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende	33
d)	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	33
3.	Erkenntnisse von Dritten	33
4.	Veröffentlichungen	33
ANHANG	34	
	Teilvorhaben 1: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. (Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM und Fraunhofer-Institut für Holzforschung – Wilhelm-Klauditz-Institut WKI)	34
1.	Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens	34
2.	Bearbeitete Arbeitspakete	34
3.	Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens	34
	Arbeitspaket 1: Aufbau einer Acetylierungsanlage im Kleinmaßstab	34
	Arbeitspaket 2: Acetylierung von Holzfasern und Furnieren im Kleinmaßstab	35
	Arbeitspaket 3: Hochskalierung der Acetylierungsanlage in den Labormaßstab	35
	Arbeitspaket 4: Acetylierung im Labormaßstab und Herstellung acetylierter MDF	35
	Arbeitspaket 5: Acetylierung im Labormaßstab und Herstellung von acetyliertem Sperrholz	35
	Arbeitspaket 6: Projektkoordination, Dokumentation, Berichte, Veröffentlichungen	36
	Teilvorhaben 2: DMB Apparatebau GmbH	37

1.	Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens	37
2.	Bearbeitete Arbeitspakete	37
3.	Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens	37
	Arbeitspaket 1: Aufbau einer Acetylierungsanlage im Kleinstmaßstab	37
	Arbeitspaket 3: Hochskalierung der Acetylierungsanlage in den Labormaßstab	37

I. Kurzbericht

1. Aufgabenstellung

Die Acetylierung von Holz mittels Keten ist akademisch nachgewiesen, technisch bislang jedoch nicht umgesetzt. Eine mögliche Ursache ist die hohe Reaktivität von Keten, weshalb es nicht in Flaschen transportiert werden kann (Dimerisierung); unser Ansatz ist daher das Keten in-situ zu erzeugen und unmittelbar für die Modifikation von Holz zu nutzen. Ferner ist die Eindringtiefe des Gases ins Holz gering, laut Rowell (2014) dringt es maximal 3 mm in das Holz ein; unser Ansatz ist daher Furniere bis zu 2 mm und Holzfasern bzw. -späne zu acetylieren.

Das Gesamtziel des Vorhabens bestand in der Entwicklung eines Verfahrens zur Acetylierung dünner Furniere und Holzfasern mittels Keten. Die gesamte Entwicklungskette wurde im beantragten Vorhaben erarbeitet: Beginnend bei der Entwicklung der Syntheseanlagen für Keten, über die Verfahrensentwicklung zur Modifikation von Holz mittels Keten, bis hin zur sensorgesteuerten Überwachung der Acetylierungskammern zur Erfüllung der erforderlichen Sicherheitskriterien. Das Arbeiten mit Keten erforderte aufgrund der Toxizität des Gases hohe Sicherheitsanforderungen. Daher stellte die Entwicklung sensorgesteuerter Detektoren zur Gewährleistung der erforderlichen Sicherheitskriterien einen zentralen Aspekt des Vorhabens dar.

Am Projektende sollte eine 100-L-Anlage für den Labormaßstab (bis zu 20 kg acetyliertes Holz pro Tag) bereit. Die acetylierten Furniere und Holzfasern sollten zu Sperrholz bzw. MDF weiterverarbeitet.

Systematisch wurden verschiedene Parameter variiert, um über den Acetylierungsgrad als Zielgröße die jeweilige Wirkung der Einflussparameter bestimmen zu können. Ein WPG von mindestens 20 % war avisiert, da dies als kritisch für eine Pilzresistenz eingestuft wurde und zudem das Quell- und Schwindverhalten erheblich reduzierte.

2. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Hauptaufgaben der Forschung und technischen Entwicklung des Projekts wurden in 6 Arbeitspakete gegliedert, bei denen vorab sowohl die kooperierenden Fraunhofer Institute als auch die industriellen Projektpartner detailliert mit ihrem jeweiligen Aufgabenbereich eingeplant wurden. Fünf Monate nach Beginn des Projekts brach die Coronavirus-Pandemie aus, die zu verschiedenen Einschränkungen und Lockdowns führte. Diese Zeit wirkte sich auch auf die Arbeiten im Projekt aus. Durch die Zusammenarbeit und der Flexibilität aller Beteiligten, konnten zwar vereinzelte Schwierigkeiten gut ausgeglichen werden, allerdings durch den daraus resultierenden Umbauprozessen, sowie personelle Ausfälle, musste die Arbeits- und Zeitplanung angepasst werden.

3. Resümee der wesentlichen Ergebnisse

a) Arbeitspakete und Meilensteine

Arbeitspakete (AP) (lt. Planung im Antrag)	Bearbeitungszeitraum (lt. Balkenplan im Antrag)	Bearbeitungsstand (aktuell)
AP 1 Aufbau einer Acetylierungsanlage im Kleinstmaßstab	10.2019 – 09.2020	<i>Abgeschlossen</i> <ul style="list-style-type: none">- Die Acetylierungsanlage im Kleinstmaßstab, inkl. der Steuerung für die Prozessüberwachung ist aufgebaut und für die Tests freigegeben- Ein Konzept für die optische Prozessüberwachung ist erstellt, Detektoren sind identifiziert, beschafft und getestet- Detektionszelle mit der Peripherie ist realisiert und für Keten + CO + CO₂ getestet- Automatisierte Ansteuerung und Datenauswertung entwickelt
AP 2 Acetylierung im Kleinstmaßstab	01.2020 – 12.2021	<i>Abgeschlossen</i> <ul style="list-style-type: none">- Korrelation zwischen unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung des Acetylierungsgrades- Ketenbehandlung gefriergetrockneter Furnierproben- Benetzungsverhalten- pH-Wertbestimmung verschiedener Holzarten
AP 3 Hochskalierung der Acetylierungsanlage in den Labormaßstab	07.2020 – 03.2022	<i>Abgeschlossen</i> <ul style="list-style-type: none">- Die Planungsphase ist abgeschlossen.- Die Prozesssimulation und Komponentenauslegung für 100 Liter-Kammer sind abgeschlossen- Alle Komponenten werden gefertigt/beschafft und in die Anlage eingebaut

Arbeitspakete (AP) (lt. Planung im Antrag)	Bearbeitungszeitraum (lt. Balkenplan im Antrag)	Bearbeitungsstand (aktuell)
		<ul style="list-style-type: none"> - Die Heiz- und Lüftungsfunktionen, sowie Prüfungen auf Dichtheit des Systems wurden durchgeführt - Die Tests zur Optimierung der Ketenproduktion des Reaktors wurden durchgeführt
AP 4 4.1 Acetylierung von Holzfasern im Labormaßstab	01.2021 – 09.2022	<i>Nicht abgeschlossen</i> <ul style="list-style-type: none"> - Bau von Haltevorrichtung zur Acetylierung von Fasern - Herstellung von Fasern und Spänen - Keine Acetylierung der Fasern und Späne - Keine Herstellung und Charakterisierung acetylierter Faser- und Spannplatten, sowie Demonstratoren
AP 5 4.2 Acetylierung von Furnieren im Labormaßstab	01.2021 – 09.2022	<i>Nicht abgeschlossen</i> <ul style="list-style-type: none"> - Bau von Haltevorrichtung zur Acetylierung von Furnieren - Furnierherstellung - Verschiedene Furnierarten wurden acetyliert und charakterisiert - Keine Herstellung von acetyliertem Sperrholz und Demonstratoren
AP 6 Projektkoordination	10.2019 - 09.2022	<ul style="list-style-type: none"> - Koordination und Organisation der Arbeiten im Projekt - Regelmäßige (2-3 Mal pro Jahr) Web-Projekttreffen mit allen Projektpartnern - Mehrere bilaterale Treffen zwischen Fraunhofer IMM und DMB Apparatebau GmbH in Würzburg

Meilensteine (M) (lt. Planung im Antrag)	Fälligkeit (lt. Balkenplan im Antrag)	Erreichungsstand (aktuell)
M 1 Funktionstüchtiger Reaktor und erstes Screening im Kleinstmaßstab	9 Monate nach Projektbeginn	<i>Erreicht</i> (14 Monate nach Projektbeginn)
M 2 Scale-Up des Verfahrens in den Labormaßstab, Herstellung von Holzwerkstoffen	27 Monate nach Projektbeginn	<i>Teilweise erreicht</i> Die Planung und der Bau der Anlage zur Herstellung von Keten im Labormaßstab sind abgeschlossen. Eine 100 Liter-Kammer für die Acetylierung von Holz mit Keten im Labormaßstab wurde aufgebaut und getestet. Die ersten Furnierproben wurden im Reaktor behandelt und charakterisiert. Die Holzwerkstoffe (Sperrholz und Demonstratoren) konnten nicht hergestellt werden.
M 3 Herstellung und Bewertung von Demonstratoren	35 Monate nach Projektbeginn	<i>Nicht erreicht</i>

b) Zusammenfassung

Im Rahmen des FiVeKet-Projekts wurden verschiedene Reaktoren aus Metall und Quarzglas entwickelt, hergestellt und getestet, um Keten aus Aceton in genau den erforderlichen Mengen herzustellen. Das Ketengas wurde unmittelbar für die Acetylierung von Holzfasern, Spänen und dünnen Furnieren weiterverwendet. Es wurde ein Konzept für die optische Prozessüberwachung erstellt und die Detektionszelle mit den Peripheriegeräten wurde für Keten + CO + CO₂ eingerichtet und getestet. Es wurde auch eine automatisierte Steuerung entwickelt.

Eine Acetylierung von Holz mit Keten im gewählten Versuchsaufbau ist grundsätzlich möglich. Bereits die erzielten geringen Acetylierungsgrade zeigen teilweise deutliche Eigenschaftsänderungen.

Anwendungstests im Kleinstmaßstab erfolgten mit den Holzarten Buche, Fichte und Kiefer in Form von Fasern, Spänen und Furnieren (1,1 mm und 1,5 mm). Der Acetylierungsgrad wurde mittels Gravimetrie (WPG), IR-Spektroskopie, Titration (Hydrolyse) und ASE (Antishrink efficiency) ermittelt. Die Messmethoden zeigen eine gute bis mäßige Korrelation miteinander. Der erzielte Acetylierungsgrad ist – mit Ausnahme des ersten Experiments – mit weniger als 3% WPG deutlich niedriger als erwartet. Dünnschnitte zeigten, dass der Acetylierungsgrad rasch, innerhalb des ersten Millimeters abnimmt. Die Eindringtiefe des Ketens und damit

die Durchdringung des Holzes ist gering. Das Gas diffundiert überwiegend in die Lumen, nicht jedoch in die Zellwand, wo die Modifikation erwünscht ist. Benetzungsexperimente zeigten den erwarteten Effekt einer Hydrophobierung in Folge der Acetylierung. Die Keten-behandelten Proben wiesen gegenüber der unbehandelten Referenz signifikant größere Kontaktwinkel auf.

Im Labormaßstab wurden Furniere mit Keten in der 100 L-Kammer modifiziert. In einer eigens entworfenen und gefertigten Haltevorrichtung wurden Furniere aus elf unterschiedlichen Holzarten gleichzeitig behandelt. Der Acetylierungsgrad lag unter 3% WPG. Pappel, Bergahorn und Erle wiesen die höchsten Werte auf. Die Prüfung der Qualität der Verklebung mit PF-Papier zeigte, dass die Acetylierung – bereits in diesem geringen Umfang – sich vorteilhaft auf die Zugscherfestigkeit auswirkt. Mit Ausnahme von Birke, Pappel und Erle erreichten die Verklebungen aller modifizierten Holzarten die normativ geforderte Festigkeit. Alle unbehandelten Proben außer Spitzahorn erfüllen die Anforderung nicht. Die Wasseraufnahme der behandelten Proben ist geringer; besonders ausgeprägt ist der Effekt bei Buche, Fichte und Erle.

Zuerst wird das Edukt Aceton in dem Verdampfer DE-01 bei 75 °C in die Gasphase überführt und anschließend in dem elektrisch beheizten Wärmeübertrager WT-00 auf 500 °C überhitzt. Aceton reagiert dann unkatalysiert im elektrisch beheizten Reaktor bei 680 °C zu den Hauptprodukten Keten und Methan, wobei das Reaktionsgemisch auch nicht umgesetztes Aceton und C₂-C₆-haltige Nebenprodukte in verschiedenen Konzentrationen enthält. Vorversuche in einem Quarzglasreaktor zeigen unter identischen Bedingungen einen maximalen Aceton-Umsatz von ungefähr 42 % bei einer Reaktorbelastung von 0,26 L/h·cm³ bzw. einer hydrodynamischen Verweilzeit von 13,85 s. Im nächsten Schritt wird das Keten möglichst vollständig aus der Reaktionsmischung abgetrennt und nicht umgesetztes Aceton zurückgewonnen. Das Keten-haltige Gasgemisch wird sodann mit einem Volumenstrom von 0,10 L/min und einer Temperatur von 40 °C der Begasungskammer zugeführt.

Für die Durchführung der Acetylierungsversuche wurden zwei verschiedene Pyrolysereaktor-konzepte entwickelt und die notwendigen Apparaturen konstruiert. Zur Abtrennung des Ketens und Rückgewinnung des nicht umgesetzten Acetons wird ein einstufiger Demister bei ca. 5 °C mit vorgeschaltetem mikrostrukturiertem Gaskühler eingesetzt, der ebenfalls im Rahmen des Arbeitspakets 1.1 konzipiert wurde. Hier können theoretisch 81,3 % des anfallenden Ketens abgetrennt und 93,8 % des nicht umgesetzten Acetons, das mit 5,0 Mol-% Keten beladen ist, zurückgewonnen werden. Der in die Kammer einfließende Volumenstrom enthält 39,8 Mol-% Keten, 48,8 Mol-% Methan und 11,4 Mol-% Aceton. Verunreinigungen in Konzentrationen von etwa < 1 Mol-% werden nicht modelliert. Bei einem Einspeisungsvolumenstrom von 0,776 mL/min Aceton ergibt sich ein Kammervolumenstrom von 0,10 L/min.

Acetonpyrolyse und Analyse der Produkte

Für die ersten Orientierungstests wurden zwei mikrostrukturierte Stahlplatten (14 Kanäle, 0,5 x 0,5 x 25 mm) mit verschiedenen Materialien beschichtet und dann zu einem Reaktor zusammengeschweißt. Auf diese Weise wurden Reaktoren mit α -Al₂O₃- und CeO₂-Beschichtungen erhalten. Ein weiterer Versuch wurde mit einem Rohr aus Quarzglas (4,2 x 100 mm) durchgeführt. Bei allen Versuchen wird Aceton in einem mikrostrukturierten Verdampfer in die Gasphase überführt und dann in den elektrisch beheizten Reaktor geleitet. Die Analyse der Produktgase erfolgte mittels eines gekoppelten Gaschromatograph-Massenspektrometers (GC-MS). Bei allen Beschichtungen, mit zunehmender Temperatur (620 °C, 640 °C, 660 °C, 680 °C) nimmt die Ketenkonzentration im Produktgas zu (von ca. 3 bis ca. 25 Vol.-%). Ebenso steigt die Konzentration des Nebenprodukts Benzol an (von ca. 0,2 bis ca. 12 Vol.-%). Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass mit einer höheren Flussrate (12 mL/min) zwar weniger Benzol entsteht, jedoch auch die Keten-Konzentration zurückgeht. Ein signifikanter Einfluss der Beschichtung auf die Keten-Konzentration kann nicht festgestellt werden. Mittels GC-MS konnten bei hohen Reaktionstemperaturen (660 °C und 680 °C) im geringen Ausmaß weitere Nebenprodukte wie 2-Butanon, 2,5-Hexandion und Toluol beobachtet werden. Für den Reaktor aus Quarzglas wurde festgestellt, dass die Ketenkonzentration mit sinkender Temperatur zunimmt (Abb. 1.2), während die Benzolkonzentration abnimmt. Bei einer höheren Durchflussrate steigt die Ketenkonzentration und es wird weniger Benzol gebildet. Die erzielten Ergebnisse wurden bei der Auslegung des Ketenreaktors berücksichtigt.

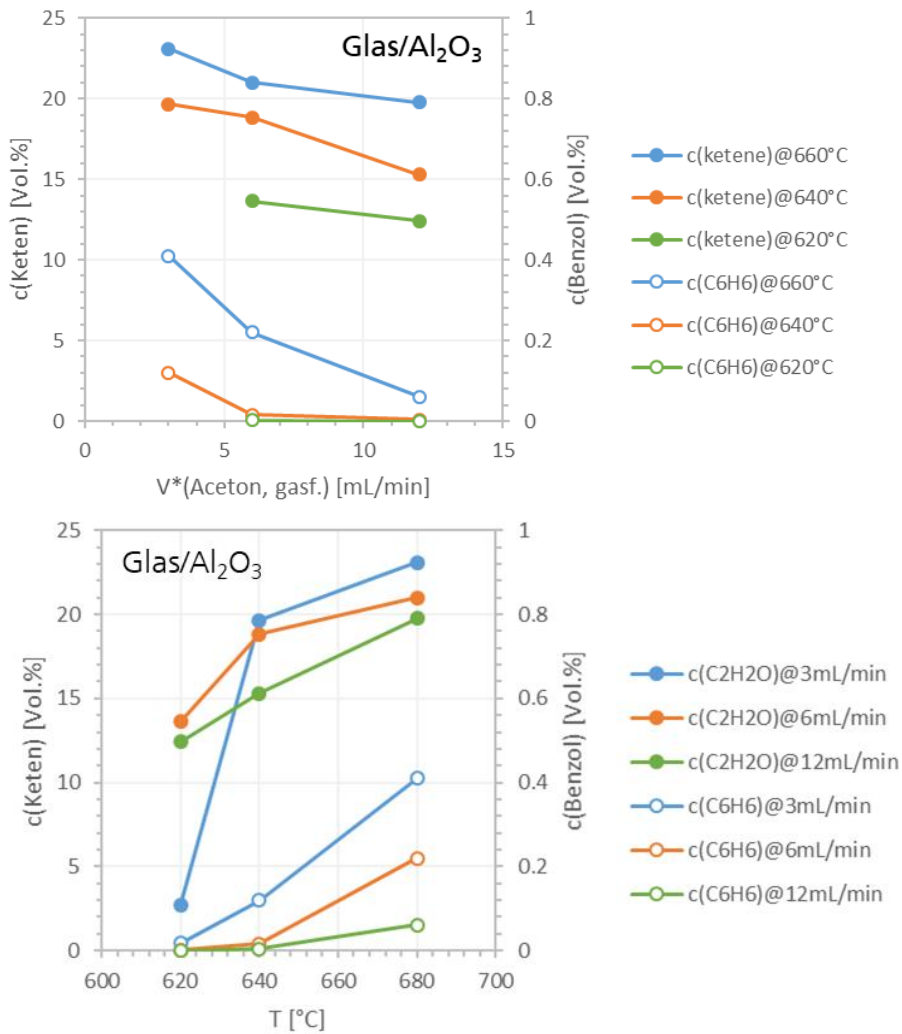
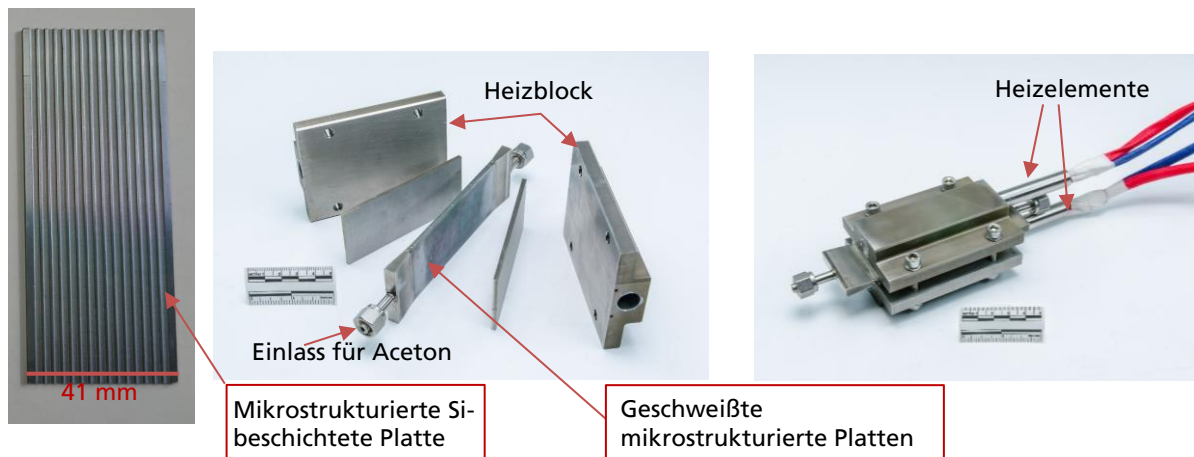


Abbildung 1.2. Ergebnisse der Acetonpyrolyse in Quarzglasreaktor.

Arbeitspaket 1.2: Bau der Reaktoren

Pyrolyse-Reaktor Konzept #1:

Die Auslegung des elektrisch beheizten mikrostrukturierten Aceton-Pyrolyse-Reaktors basiert auf der Einstellung einer Reaktorbelastung von $0,26 \text{ L/h}\cdot\text{cm}^3$ bzw. einer Verweilzeit von $13,85 \text{ s}$ in den Mikrokanälen, so dass die Bildung der C_2 - C_6 -haltigen Nebenprodukte minimiert wird. Die Berechnungen zeigten, dass diese Bedingungen bei einer Konstruktion des Reaktors aus 240 Mikrokanälen von $2,0 \text{ mm} \times 1,1 \text{ mm}$ und 100 mm Länge in 16 Lagen gut eingehalten werden können. Um die endotherme Reaktion bei 680°C durchführen zu können, müssen dem Reaktor $16,5 \text{ W}$ Wärme durch elektrische Heizpatronen zugeführt werden. Um eine Zersetzung des gebildeten Ketens auf der Oberfläche des Edelstahls, aus dem der Reaktor gefertigt wird, zu vermeiden, wird dieser mit einer Silizium-Schicht inertisiert. In Abb. 1.3 sind die Platten, der Aufbau des Reaktors und die Wärmetauscher gezeigt.





3D-gedruckte Wärmetauscher

- zum Erhitzen von Aceton (vor dem Reaktor)
- zur der Kondensierung von Aceton (nach dem Reaktor)

Abbildung 1.3. Kernkomponente der Acetylierungsanlage.

Pyrolyse-Reaktor Konzept #2:

Das Reaktor-Konzept #2 basiert auf einem elektrisch beheizten Quarzglas-Rohrreaktor, der unter den Bedingungen der Vorversuche durch dieselbe Reaktorbelastung bzw. Verweilzeit charakterisiert ist wie der mikrostrukturierte Reaktor des Konzepts #1. Die Auslegungsrechnungen zeigen, dass ein Quarzglasrohr von 140 mm Länge, einem Außendurchmesser von 25 mm und einer Wanddicke von 1,4 mm bei einer Reaktorbelastung von 0,26 L/h.cm³ bzw. einer Verweilzeit von 13,85 s betrieben werden kann, wenn 0,776 mL/min Aceton prozessiert werden. Werkstoffbedingt besitzt dieser Reaktortyp bereits eine inerte Oberfläche, wodurch sich eine mögliche Kohlenstoffbildung während der Aceton-Pyrolyse auch ohne weitere Beschichtungsschritte unterdrücken lässt. Der größere charakteristische Durchmesser von 22,2 mm im Vergleich zum hydraulischen Kanaldurchmesser des mikrostrukturierten Reaktors von 1,42 mm führt zu einer Abnahme der Wärmedurchgangszahl von 142 W/m²·K auf 12 W/m²·K. Dies lässt sich allerdings durch eine Erhöhung der Reaktor-Länge von 100 mm auf 140 mm und eine etwas höhere Überhitzung des Quarzglasrohres über die Reaktionstemperatur gut kompensieren. So kann auch im Reaktor-Konzept #2 die Reaktionswärme von 7,5 W problemlos auf die Reaktionsmischung im Quarzglasrohr übertragen werden, wenn das Feed auf 500 °C im Wärmeübertrager WT-00 vorgeheizt wird. In Abb. 1.4 ist der eingebaute Quarzglasrohr-Reaktor dargestellt.

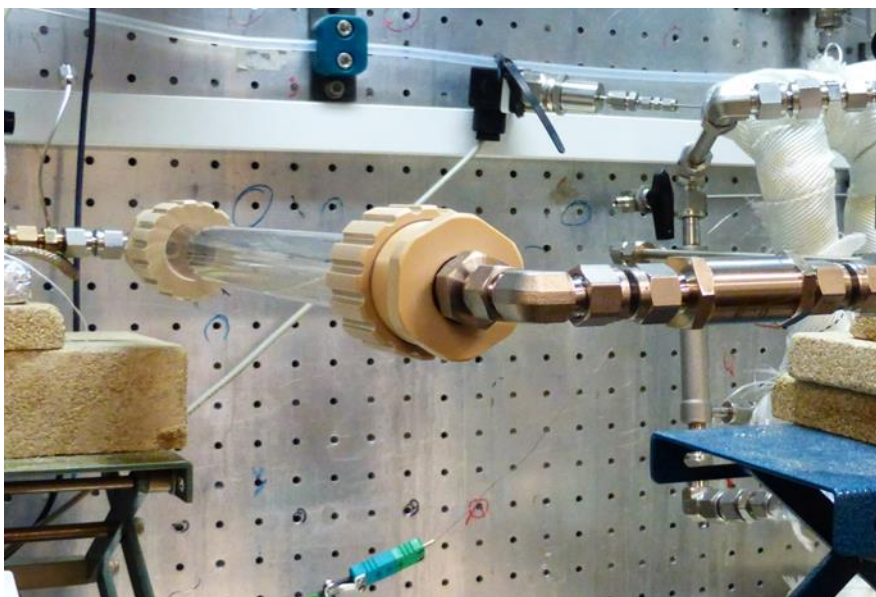


Abbildung 1.4. Quarzglasrohr-Reaktor.

Arbeitspaket 1.3: Aufbau der Anlage und Sensorentwicklung

Die gesamte Versuchsanlage, die für die Acetylierung im Kleinmaßstab im Rahmen des Projektes verwendet wurde, ist in Abb. 1.5 dargestellt.

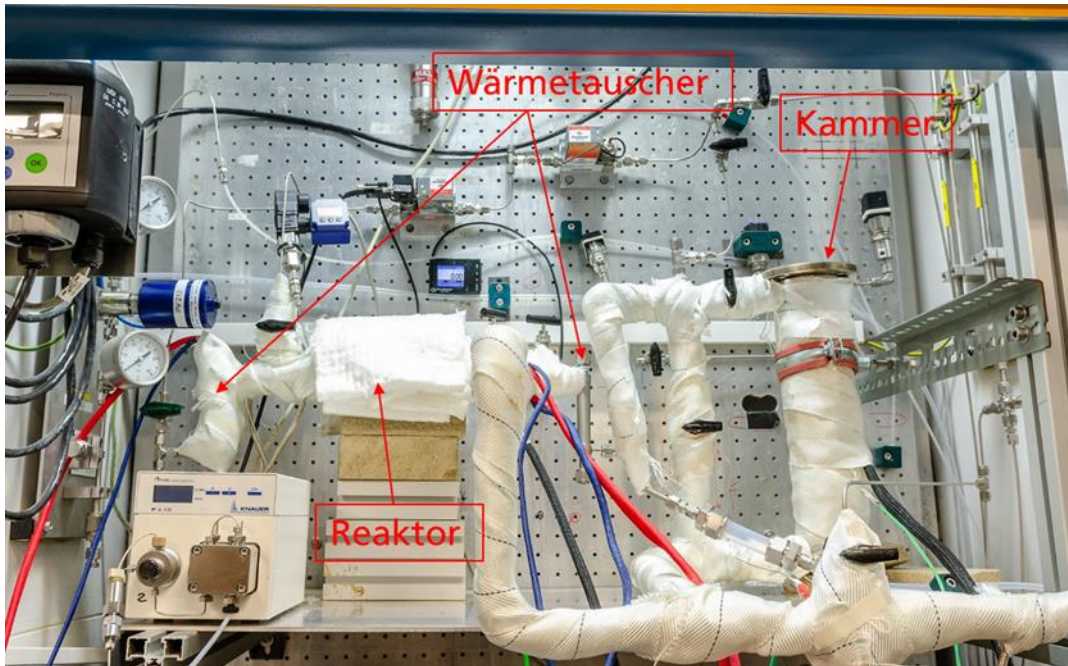


Abbildung 1.5. Aufgebaute Acetylierungsanlage im Kleinmaßstab.

Entwicklung der optischen Sensorik zur Prozessüberwachung

Im Rahmen des Projektes erfolgt die Entwicklung eines IR-gesteuerten Sensors, der eine Online-Überwachung der Keten-Konzentration am Ein- und Ausgang der Acetylierungskammer und am Ende des Entsorgungsmoduls ermöglicht. Es wurde eine kontaktlose Methode mit optischen Detektoren außerhalb der geschlossenen produktführenden Rohrleitung gewählt, die einen Austausch oder eventuelle Wartung der Detektorkomponenten ohne Öffnen der Produktionslinie ermöglicht.

Herkömmliche, kommerziell erhältliche Infrarotsensoren erreichen oft nicht die Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Reaktionszeit, die für die Qualitätsüberwachung erforderlich sind und von geltenden Sicherheitsvorschriften gefordert werden. Daher kommt im Projekt ein photovoltaischer Mehrkanalsensor auf Basis neuer photovoltaischer InAsSb-Detektoren von Hamamatsu Photonics zum Einsatz. Im Rahmen des Projektes wurde auch ein durchstimmbarer FPI (Fabry-Pérot Interferometer)-Detektor von der Firma InfraTec getestet. Aufgrund einer geringeren Empfindlichkeit und einer langen Reaktionszeit wurde die Verwendung dieses Typs von pyroelektrischen Detektoren jedoch nicht weiterverfolgt. Der photovoltaische Detektor besitzt eine zehnfach bessere Nachweisgrenze. Das Foto und der schematische Aufbau der Messzelle sind in Abb. 1.6. dargestellt.



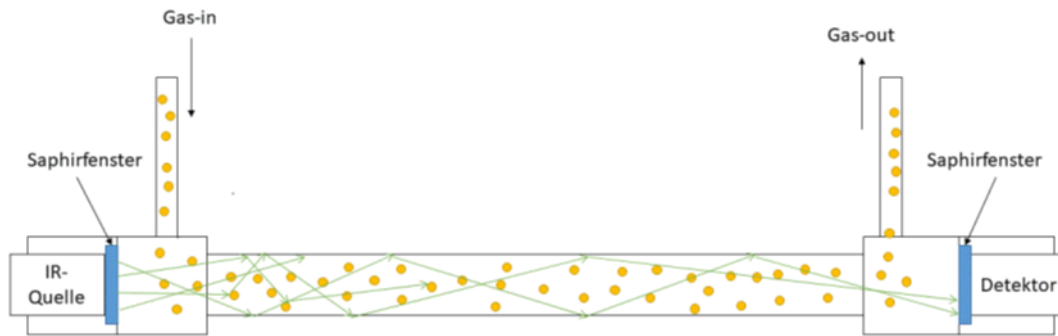


Abbildung 1.6. Das Foto und der schematische Aufbau der Messzelle.

Die Messzelle selbst ist ein Hohlwellenleiter mit einem Innendurchmesser von 9,7 mm und einer Länge von 366 mm (Volumen 26,5 ml). Die gesamte Messzelle ist von innen mit einer Goldschicht überzogen. Dabei wird der hohe Reflexionsgrad für IR Strahlung von Gold genutzt. Die beiden Enden der Messzelle sind jeweils mit Ein- bzw. Auslassleitungen versehen, diese stehen senkrecht zur Messzelle und sind mit dem verwendeten Swagelok-Verbindungs-System der Messapparatur kompatibel. Die IR-Quelle befindet sich an der Eingangsseite des Gases, der IR-Detektor auf der Ausgangsseite. Die IR-Quelle wie auch der IR-Detektor werden in den dafür 3D-gedruckten Steckplätzen außerhalb der Gasrohrleitung befestigt, Saphirfenster auf beiden Seiten trennen die IR-Quelle und den Detektor räumlich von der Messzelle. Die Saphirfenster fungieren dabei als räumliche Trenneinheit und als Filter, der ausschließlich den mittelinfraroten Spektralbereich $< 6 \mu\text{m}$ passieren lässt. Damit an den Fenstern und an den Steckplätzen keine Leckagen entstehen, werden diese Bereiche durch Kalrez-Dichtungsringe von der druckbeaufschlagten Messzelle mit der Gasmischung abgedichtet. Dadurch wird eine sichere Überwachung der Gasmischung ermöglicht. Auch während einer Wartung muss nicht in die Gasleitung eingegriffen werden, was beim Arbeiten mit sehr giftigen Gasen wie Keten oder CO von Vorteil ist.

In Rahmen des Projektes wurde ein Vierfachsensoren (Abb. 1.7) mit photovoltaischen InAsSb-Halbleiterdetektoren aufgebaut, welche für einen Spektralbereich von $2 \mu\text{m}$ bis zu $5,3 \mu\text{m}$ ausgelegt sind. Im Falle der hier verwendeten Aufbaukonfiguration werden von dem Detektor Signale im nano-Ampère-Bereich erzeugt, die mit einem hohen Faktor elektronisch verstärkt werden. Der in Abb. 1.6. gezeigte Sensor enthält vier photovoltaische InAsSb-Detektoren auf einer Leiterplatte, womit es möglich ist, bis zu vier unterschiedliche Gase gleichzeitig zu detektieren. Die einzelnen Detektoren sind durch einen Aufsatz räumlich voneinander getrennt. Dieser verfügt über vier gleich große Fenster. Auf diese Fenster werden zusätzliche Bandpassfilter angebracht, um die jeweilige Wellenlänge des zu detektierenden Gases herauszufiltern.



Abbildung 1.7. Photovoltaischer Vierfachsensoren.

Bei diesem Projekt können neben dem gewünschten Reaktionsprodukt Keten auch Nebenprodukte wie CO und CO_2 entstehen, sowie Reste des Ausgangsstoffes (Aceton) im Gasmischung erwartet werden. Aus wirtschaftlichen Gründen bei der Wahl der im MIR-photovoltaischen Detektoren wurde der Gesamtspektralbereich für die Detektion entsprechend der spektralen Empfindlichkeitsbereich des ausgewählten Typs der InAsSb-Detektoren ausgelegt.

Als Lichtquelle wird ein MEMS-Infrarotstrahler eingesetzt, der auf einem Widerstandselement in einer dielektrischen Membran basiert, welcher auf einer bearbeiteten Siliziumstruktur aufgetragen ist. Die Einleitung der IR-Strahlung in einen hohlen Wellenleiter der Detektionszelle ermöglicht, auch bei Überschreiten der angegebenen Länge, eine sichere Detektion. Der IR-Strahler wird ca. eine Stunde vor jeder Messreihe eingeschaltet, damit sich in der gesamten Messzelle eine konstante Temperatur einstellen kann. Des Weiteren

wird die Infrarotquelle in der Messzelle fixiert, sodass die Position des Emitters immer gleichbleibt und somit die Intensität auf einem konstanten Niveau gehalten wird.

Ein LabVIEW-Programm empfängt die gemessenen und von der Elektronik in Spannung umgewandelten Stromsignale des photovoltaischen Detektors. Als nächstes weist das Programm allen Signalen einen Zeitstempel zu und plottet den entstehenden Graphen in Echtzeit. Hierbei entstehen zwei Graphen. Zum einen wird das Rohsignal dargestellt, welches die aufgenommene Spannung direkt widerspiegelt. Zum anderen wird das Rohsignal jede Sekunde gemittelt und dargestellt. Mittels einer Funktion können alle Kanäle auf einen festen Wert angepasst werden. Dieser wird benötigt, damit die einzelnen Kanäle im gleichen Spannungsniveau bleiben. Des Weiteren wird die Temperatur über den Sensoren erfasst und an das Programm geschickt. Nachdem dies erfolgt ist, wird eine Text-Datei erstellt, welche die gesammelten Werte anzeigt. Die Auswertung der aufgezeichneten Daten erfolgte mit einem Python-Programm. Der Vierfachsensor mit photovoltaischen Detektoren wurde aufgebaut und in die Keten-Anlage integriert (Abb.1.8a).

Da bei der Kalibrierung des MIR-Sensors erfolgt über Gaschromatographie (μ -GC). Dabei werden die zu analysierende Gase über die gleiche Probenannahmestelle an der gleichen Position in der Gasleitung entnommen. Beide Messgeräte wurden bei der Messung mit einem koordinierten Zeitstempel versehen und die innerhalb der Probennahmezeit des μ -GC aufgenommene MIR-Messwerte entsprechend gemittelt. Diese Werte werden zur Kalibrierung des MIR-Sensors verwendet. Die entsprechende 2-Punkte Kalibrierung ist in Abb. 1.8b zu sehen.

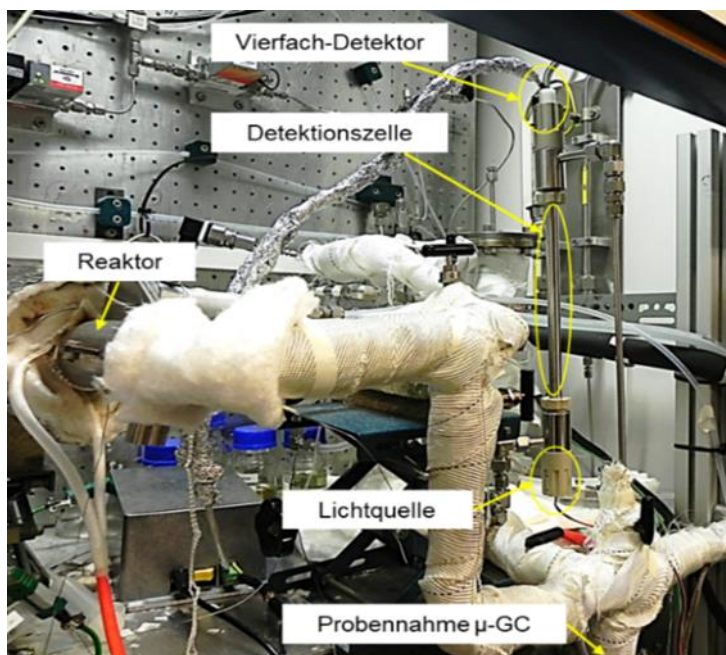


Abbildung 1.8. a) Anlage zur Keten-Herstellung mit integrierten Vierfachsensor.

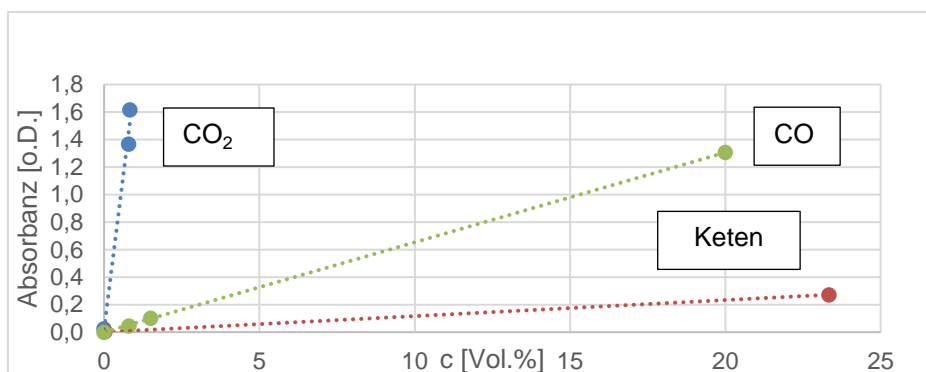


Abbildung 1.8. b) Kalibrierkurven für Keten, CO und CO₂

MIR-Signale, mit einem Keten-spezifischen Filter bestückt und Signale von MIR-Detektoren, wurden während der Acetylierungsreaktion aufgenommen. Ein typisches Beispiel für eine Acetonpyrolyse (einschließlich Spülung mit Stickstoff) zur Herstellung von Keten ist in Abb. 1.9 dargestellt.

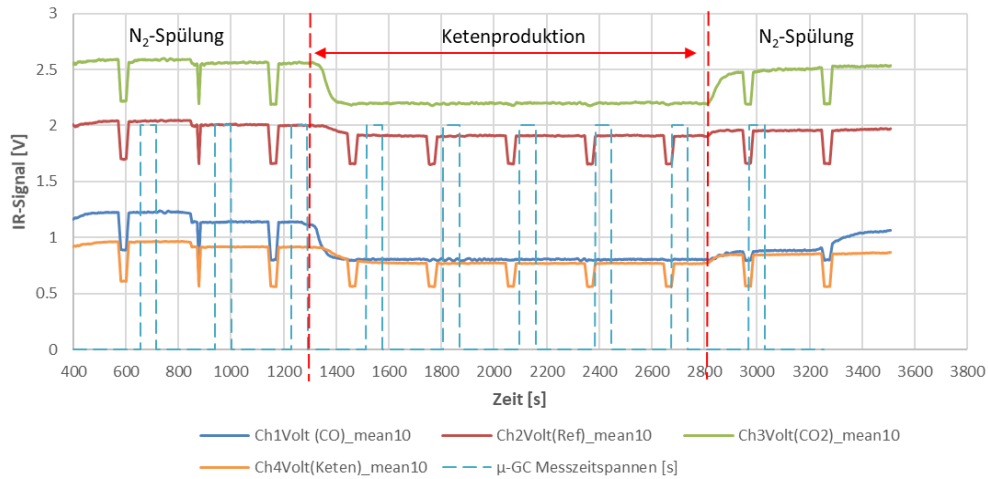


Abbildung 1.9. Ein Beispiel der MIR-Signalveränderung während der Acetonpyrolyse (einschließlich Spülung mit Stickstoff).

Bei einem Volumen der Detektionszelle von 26,5 mL und Durchflussgeschwindigkeit von 200 L/s im System liegt die Zeit für den Austausch des Gasvolumens innerhalb der Detektionszelle unterhalb von 1 s. Deshalb stellt die Signalveränderung in Abb. 1.9 die Entwicklung der Keten-Reaktion nach der Zugabe von Aceton in das System dar. Diese Entwicklung dauerte bei dem verwendeten Modus etwa 140 s und ist für die Auflösung der Entwicklung dieser Reaktion zu kurz, d.h. es ist nur die Konzentrationsmessungen bevor und nach der Reaktion möglich. Diese Einschränkung konnte durch den Einsatz von MIR-Überwachung behoben werden, die in der aktuellen Elektronikkonfiguration bis zu 10 Messpunkte pro Sekunde ermöglicht.

In den folgenden Tests werden die Kalibrierkurven für den MIR-Sensor anhand von Messungen aus weiteren Versuchen validiert und Feineinstellungen vorgenommen. Das Ergebnis ist in der Abbildung 1.10 dargestellt.

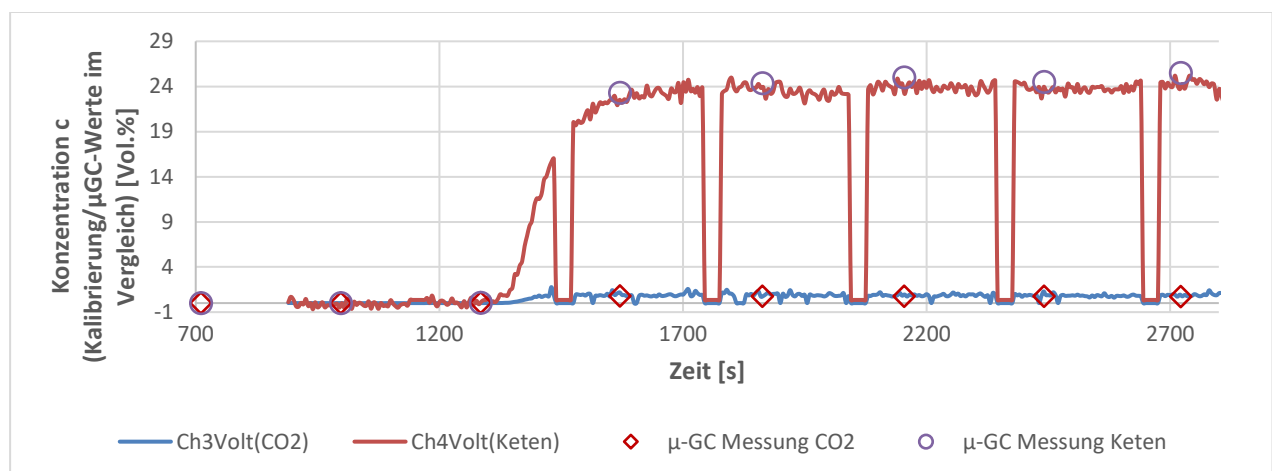


Abbildung 1.10. Mit dem MIR-Sensor aufgenommener Konzentrationsverlauf bei der Keten-Herstellung im Vergleich mit den Konzentrationswerten aus der parallellaufenden μ-GC-Messung (in Kontrastfarben Symbolen).

Die entsprechende Kalibriergeraden:

- Keten: $c = 0.0098 \cdot A$
- CO₂: $c = 1.8367 \cdot A$

wobei c: Konzentration in Vol.-% und A: Absorbanzwerte aus der Messung mit dem MIR-Sensor.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Sensor für die Keten-Detektion sowie zur permanenten Online-Überwachung mit einer Taktrate bis 10 Hz sehr gut geeignet ist. Mit den zusätzlichen Kanälen können ebenfalls CO und CO₂ detektiert werden, durch Austausch der optischen Bandpassfilter auch andere Gase.

Arbeitspaket 2: Acetylierung von Holzfasern und Furnieren im Kleinstmaßstab

Pyrolyse-Reaktor Konzept #1: Gemäß Auslegung wurde ein Versuch mit einem Plattenreaktor in der in Abb. 1.5 dargestellten Versuchsanlage mit einer Flussrate von 0,964 mL/min (entspricht 294 mL/min gasförmig) durchgeführt. Das erhaltende Produktgas wurde mittels μ -GC untersucht. Die Daten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen eine niedrige Ketenkonzentration im Produktgas, die auch bei höheren Temperaturen nicht wesentlich ansteigt. Die Keten-Ausbeute konnte in weiteren Versuchen nicht verbessert werden. Es kam zu einem Druckaufbau über den Reaktor, was auf eine Verstopfung hindeutete. Bei der Behandlung des Reaktors mit Luft bei 550-600 °C wurden zwar Kohlenstoffablagerungen abgebaut, da die Bildung von CO₂ beobachtet wurde, jedoch konnte der Reaktor nicht wieder in einem betriebsfähigen Zustand überführt werden. Die Öffnung des Reaktors zeigte neben starken Kohlenstoffablagerungen auch ein Aufplatzen der Si-Beschichtung.

Tabelle 2.1. Acetonpyrolyse im Plattenreaktor (294 mL/min Aceton, gasförmig)

T [°C]	c(Keten) [Vol.-%]	c(CH ₄) [Vol.-%]	c(C ₂ H ₄) [Vol.-%]	c(Benzol) [Vol.-%]
600	0,29	0,48	0,01	0,06
620	0,52	0,97	0,11	0,09
640	1,22	2,09	0,16	0,13
660	2,96	4,48	0,33	0,11

Pyrolyse-Reaktor Konzept #2: Entsprechend der Auslegung wurde auch ein Quarzrohrreaktor mit einer Länge von 140 mm, einem Außendurchmesser von 25 mm und einer Wandstärke von 1,4 mm hergestellt, in das System eingebaut (anstelle des Plattenreaktors) und die Versuche zur Acetonpyrolyse bei einer Reaktorbelastung von 0,26 L/h·cm³ bzw. einer Verweilzeit von 13,85 s (232 mL/min Aceton, gasförmig) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.2 zusammengefasst. Der Umsatz an Aceton steigt mit der Temperatur erwartungsgemäß an. Die Produktgaszusammensetzung ändert sich dabei nur leicht. Die Bildung von Ethen ist mit höherer Temperatur stärker ausgeprägt, jedoch sinkt gleichzeitig der Benzolgehalt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich der Reaktor über einen Zeitraum von 3 h stabil betreiben lässt (Abb. 2.1). Anschließend wurde parallel zur Acetonpyrolyse die Kühlung in Form eines Rohrkühlers (Wärmetauscher) zum Auskondensierens des nicht umgesetzten Acetons in Betrieb genommen. Nach mehrfacher Optimierung dieser Kühlung wurde ermittelt, dass nach der Acetonabtrennung ca. 14 Mol.-% Aceton in der Gasphase verbleiben, was näherungsweise mit dem theoretischen Wert von 11,5 Mol.-% übereinstimmt.

Tabelle 2.2. Produktgaszusammensetzung bei der Acetonpyrolyse im Quarzglasreaktor bei 232 mL/min Aceton, gasförmig. Die Menge an nicht umgesetztem Aceton wird nicht berücksichtigt.

T [°C]	Umsatz Aceton [%]	c(Keten) [Vol.-%]	c(CH ₄) [Vol.-%]	c(C ₂ H ₄) [Vol.-%]	c(Benzol) [Vol.-%]
620	3,7	40,8	54,9	2,99	0,69
640	12,8	40,2	54,3	4,09	0,36
660	27,0	36,9	54,6	5,63	0,22
680	42,4	36,0	53,4	6,91	0,14

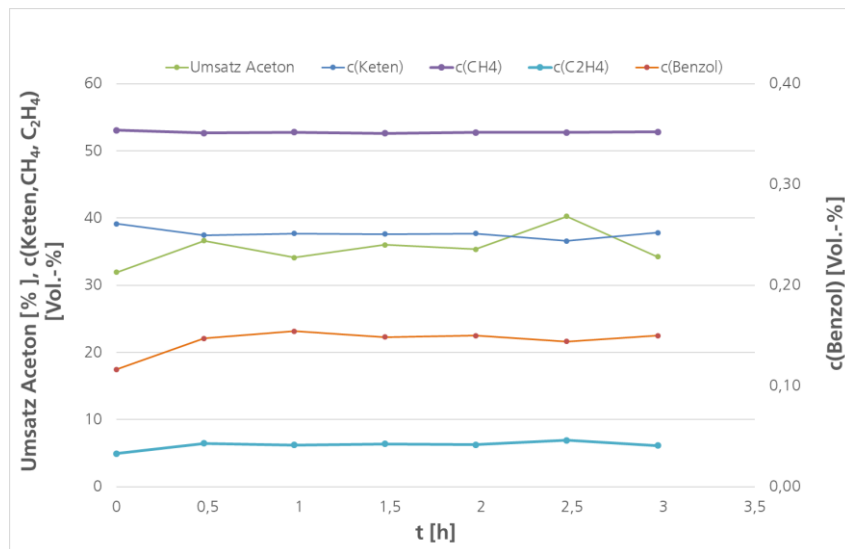


Abbildung 2.1. Zusammensetzung des Produktgases der Acetonpyrolyse im Quarzrohrreaktor bei 680 °C und 232 mL/min Aceton, gasförmig.

Auswahl von Holzproben und deren Acetylierung im Kleinmaßstab

Die ersten Anwendungstests des entwickelten Reaktors erfolgten mit den Holzarten Buche, Fichte und Kiefer in Form von Fasern, Späne und Furniere (1,1 mm und 1,5 mm).

Splintholz ist erwartungsgemäß besser imprägnierbar als Kernholz. Das Splintholz ist die aktive, äußere Zone des Baumes und dient dem Transport und der Speicherung von Nährstoffen und Wasser. Das Kernholz ist im Inneren des Baumes und dient der Stabilisierung; hier ist die Verbindung zwischen den Zellen unterbrochen und es ist kein kapillarer Austausch mehr möglich. Buche besitzt eine breite Splintholzzone und dürfte für die Modifikation mit Keten gut geeignet sein. Birke, Erle sowie Berg- und Spitzahorn könnten demnach ebenfalls gut geeignet sein; diese Holzarten sind in späteren Untersuchungen (AP 3 Hochskalierung der Acetylierungsanlage in den Labormaßstab) in die Untersuchung eingeflossen. Fichte ist ein Reifholzbaum mit farblich nicht zu unterscheidendem Splint- und Kernholz und das Holz gilt als schwer imprägnierbar (wegen Verschluss der Hoftüpfel und Verthüllung der Gefäße). Die Kiefer ist ein Kernholzbaum mit farblich deutlich unterschiedlichem Splint- und Kernholz, sie gilt als gut imprägnierbar, insbesondere die Radiatakiefer welche für die Herstellung von Accoya® genutzt wird.

Für die Acetylierung wurden die Holzproben gewogen und auf ein Gestell (Abb. 2.2) in die Acetylierungskammer gelegt.



Abbildung 2.2. Gestell mit Holzproben. Insgesamt wurden ca. 10 g Holzproben auf dem Gestell in Fächern in 5 Ebenen in der Acetylierungskammer platziert.

Die Ketenproduktion für die Acetylierung wurde im Quarzrohrreaktor durchgeführt. Es wurden μ -GC-Messungen des Gasstroms nach der Acetylierungskammer durchgeführt, um die Acetylierung anhand des zeitlichen Verlaufs der Ketenkonzentration zu verfolgen. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.3. dargestellt. Zu Beginn der Acetylierung gelangte kaum Keten aus der Kammer, was auf fast vollständigen Verbrauch des Ketens aufweist. Nach ca. 0,6 h Reaktionszeit steigt die Konzentration an Keten an, was ein Zeichen für eine abgeschlossene Acetylierung ist.

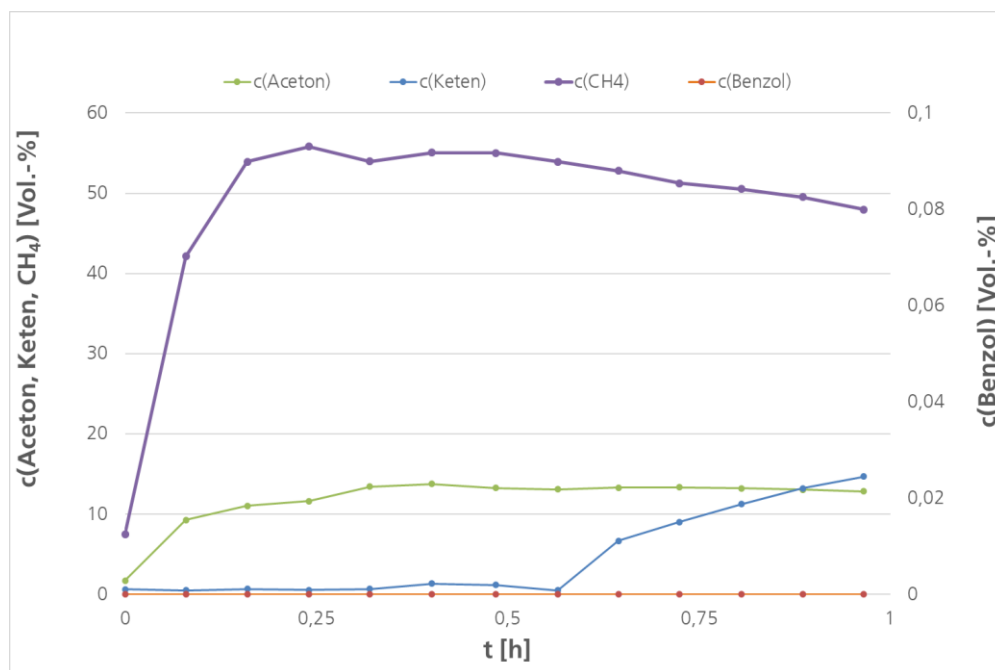


Abbildung 2.3. Produktgaszusammensetzung bei der Acetonpyrolyse im Quarzrohrreaktor.

Nach der Acetylierung wurden die Holzproben erneut gewogen und die Gewichtszunahme berechnet. Die Ergebnisse der ersten Tests zeigten eine Massezunahme bis zu 9 %.

Probe	Massenzunahme [%]
Buchenfurnier	6,3
Kiefernspäne	4,2
Buchenspäne	9,5
Kiefernfasern	2,2
Buchenfasern	9,0

In den folgenden Tests wurden verschiedene Parameter systematisch variiert, um die Auswirkung auf den Acetylierungsgrad zu untersuchen. Die untersuchten Parameter waren:

- Temperatur in der Acetylierungskammer (60, 65, 80 °C)
- Acetylierungsdauer (30, 60, 120 min)
- Holzart (Buche, Kiefer, Fichte)
- Holzgeometrie (Faser, Späne, Furnier 1,5 und 1,1 mm)
- Holzvorbereitung (mit und ohne Vortrocknung, bzw. Befeuchtung/Gefriertrocknung)

Ermittlung des Acetylierungsgrades

Der Acetylierungsgrades der im Kleinmaßstab modifizierten Holzproben wurde mittels der folgenden vier Methoden ermittelt; das Prinzip ist im Folgenden kurz erläutert.

- Gravimetrie (WPG)
- IR-Spektroskopie

- Titration (Hydrolyse)
- ASE (Antishrink efficiency)

Gravimetrische Ermittlung des WPG (Weight Percent Gain)

Die gravimetrische Ermittlung des Acetylierungsgrades beruht auf dem Prinzip der Massezunahme in Folge der Substitution von Hydroxygruppen des Holzes durch massereichere Acetylgruppen. Zu beachten ist bei dieser Methode jedoch, dass möglicherweise vorhandene Essigsäure (z.B. im Lumen) mitbestimmt wird. Die Berechnung des WPG [%] erfolgte nach folgender Formel:

$$\text{WPG [\%]} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

mit: W = Masse der acetylierten Probe

W_0 = Masse der unbehandelten Probe

Die Masse der Holzproben (unbehandelt/behandelt) wurde stets im getrockneten Zustand ermittelt, um die Vergleichbarkeit der Messwerte zu gewährleisten, denn Holz nimmt rasch Wasser (Luftfeuchtigkeit) auf. Die erforderliche Trocknungsdauer von Furnieren unterschiedlicher Dicke (0,8 mm bis 1,5 mm) und Holzart (Buche, Fichte, Kiefer) wurde in Anlehnung an EN 322 bestimmt. Furnierproben der Abmessung 5 cm x 5 cm wurden hierzu bei 103 °C getrocknet und stündlich gewogen bis 8 h und nach 24 h. Eine Massenkonstanz zeigte sich bereits nach einer Trocknungsdauer von 1 h.

IR Spektroskopische Ermittlung des Acetylierungsgrades

Die IR Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode zur Strukturaufklärung und quantitativen Analyse. Sie basiert auf der Anregung von Energiezuständen in Molekülen und der Messung der Transmission als Maß für die Durchlässigkeit der Anregungsstrahlung, wodurch ein charakteristisches Spektrum (Wellenzahl: 4000–400 cm^{-1}) entsteht. Funktionelle Gruppen zeigen unterschiedliche Absorptionsbanden. Die Acetylierung von Holz führt zu einem veränderten Spektrum gegenüber unbehandeltem Holz, hierdurch ist eine qualitative Analyse möglich. Durch eine sich ändernde Intensität der Peaks ist eine quantitative Analyse möglich, dies erfordert jedoch stets eine Kalibriergerade. Zu beachten ist auch bei der IR-spektroskopischen Ermittlung des Acetylierungsgrades, dass möglicherweise enthaltene Essigsäure die gleichen Banden wie die Acetylgruppen zeigen.

Es wurden Kalibriergeraden der Holzarten Buche, Fichte und Kiefer anhand unbehandelter und acetylierter Proben erstellt. Die acetylierten Proben wurden nach dem Essigsäureanhydrid-Verfahren hergestellt und der WPG gravimetrisch ermittelt. Als charakteristische Banden wurden die C=O-Deformationsschwingung bei 1735 cm^{-1} und die C-O-Valenz bzw. C=O-Deformationsschwingung bei 1220 cm^{-1} ausgewählt und deren Intensität ermittelt. Zu beachten ist, dass der gravimetrisch ermittelte WPG einen Mittelwert der gesamten Probe ist, die IR spektroskopische Analyse erfolgte an der Probenoberfläche und zeigt stets einen Ausschnitt des Holzes.

Titrimetrische Bestimmung des Acetylierungsgrades

Die nasschemische Analyse des Acetylierungsgrades beruht auf dem Prinzip der Rücktitration. Die im Holz gebundenen Acetylgruppen werden mittels Natronlauge bei 50°C hydrolysiert, hierbei wird pro Acetylgruppe ein Äquivalent Natronlauge verbraucht. Anschließend erfolgt die Titration der verbleibenden Natronlauge gegen Salzsäure mit Phenolphthalein als Indikator. Da unbehandeltes Holz ebenso Acetylgruppen enthält, muss je Holzart ein Blindwert bestimmt und bei der Berechnung abgezogen werden. Auch bei der nasschemischen Analyse gilt: möglicherweise vorhandene Essigsäure wird mitbestimmt.

Bestimmung der Antishrink efficiency (ASE) als Maß der Acetylierung

Die Antishrink Efficiency (ASE) beruht auf dem Prinzip, dass Acetylgruppen voluminöser sind als Hydroxylgruppen. Acetyliertes Holz ist demnach in einem gequollenen Zustand. Diese Längenänderung ist – wie auch bei der Quellung durch Wasser – messbar. Holz quillt und schwindet in drei Dimensionen unterschiedlich: tangential (ca. 10%) > radial (ca. 5%) > axial (ca. 0,5%). Vorteil dieser Methode ist, dass ausschließlich kovalent gebundene Substituenten (in unserem Fall Acetylgruppen) gemessen werden und keine im Lumen eingelagerte Substanzen wie Essigsäure mitbestimmt werden.

Zur Bestimmung der ASE im Rahmen des FiVeKet Projektes wurde sich an DIN 52184 orientiert, hier werden Prüfkörper in 20 mm (t) x 20 mm (r) x 10 mm (a) genutzt. Aufgrund der verwendeten Furniere wurden in Anlehnung an diese Norm Prüfkörper der Dimension 20 mm x 20 mm x Furnierdicke geschnitten und die tangentielle Längenänderung im getrockneten und maximal gequollenen Zustand ermittelt. Auf Grund der dünnen Probendimension ist der Messfehler jedoch relativ groß.

Acetylierungsgrad Keten-behandelter Buchenfurniere

Die Furnierstärke betrug 1,1 und 1,5 mm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Alle Analysemethoden zeigen ähnlich niedrige Acetylierungsgrade. Die ASE ist, unter Berücksichtigung des vergleichsweise großen Messfehlers infolge der Probendimension, ausschließlich für die dickeren Furniere geeignet. Überraschenderweise zeigte der Versuch 01 in allen Analysemethoden einen signifikant höheren Acetylierungsgrad; reproduzierbar war dieses Ergebnis jedoch nicht. Die Versuche 03 und 04 sind identisch durchgeführt worden, ebenso 05 und 06. Die Versuche 03 und 04 wurden vor und nach der Acetylierung bis zur Gesichtskonstanz klimatisiert, um den WPG zu ermitteln, die Versuche 05 bis 06 wurden jeweils vor und nach der Behandlung darr getrocknet. Bei Versuch 07 wurde eine längere Reaktionszeit, bei Versuch 08 eine höhere Temperatur gewählt.

Tabelle 2.3. Acetylierungsgrad im Kleinsmaßstab behandelter Buchenfurniere

Versuch	VBH	Dicke mm	Zeit min	Temperatur °C	WPG %	IR (1735 cm ⁻¹) %	IR (1220 cm ⁻¹) %	Titration %	ASE %
01	c	1,5	60	65	6,3	5,9	4,6	4,1	29,6
02	c	1,5	30	65	0,2	3,1	0,0	2,0	16,5
03	c	1,1	60	60	1,8	4,4	1,7	0,0	-
		1,5			0,1	0,6	0,1	0,4	8,1
04	c	1,1	60	60	0,0	0,0	0,0	0,8	-
		1,5			0,0	1,4	0,2	3,1	9,2
05	d	1,1	60	60	1,2	5,1	4,0	0,8	-
		1,5			0,7	0,9	0,1	1,8	8,3
06	d	1,1	60	60	1,2	2,4	1,1	0,6	-
		1,5			0,7	2,1	0,6	0,1	5,4
07	d	1,1	120	60	2,1	5,0	3,0	1,4	-
		1,5			1,0	4,0	2,3	0,8	7,1
08	d	1,1	60	80	0,4	1,3	0,6	0,6	-
		1,5			0,6	1,4	0,0	0,0	10,2

VBH = Vorbehandlung der Furniere c = klimatisiert d = getrocknet

Die Ergebnisse zeigen eine gute bis mäßige Vergleichbarkeit der Messmethoden untereinander. Positiv auf den Grad der Acetylierung wirkt sich eine längere Reaktionszeit aus. Ferner ist es vorteilhaftes klimatisiertes statt getrocknetes Holz zu modifizieren, da die Holzzellen und Zellwände ohne Trocknung besser zugänglich sind.

Anhand von Dünnschnitten der acetylierten Furniere zeigte sich, dass der Acetylierungsgrad in tieferen Schichten, entsprechend mit der Eindringtiefe abnimmt. Hierzu wurden mittels IR-Spektroskopie die Intensitäten der charakteristischen Banden 1735 cm⁻¹ und 1220 cm⁻¹ ermittelt. Abbildung 2.4 zeigt die Abnahme des Acetylierungsgrades innerhalb der ersten 200 µm am Beispiel der Probe 01 im Vergleich zu unbehauener Buche und nasschemisch acetylierte Buche mit einem WPG von 19%.

Eindringtiefe	IR 1735 cm ⁻¹ %	IR 1220 cm ⁻¹ %	IR gemittelt %
0 µm	6,8	7,3	7,1
100 µm	6,0	6,0	6,0
200 µm	6,1	5,4	5,8

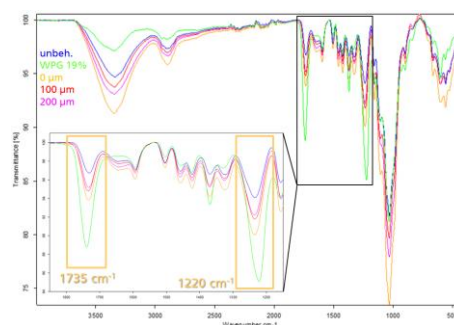


Abbildung 2.4. Abhängigkeit des Acetylierungsgrads (IR-spektroskopisch) von der Eindringtiefe.

Die Durchdringung des Holzes mit Keten ist gering. Laut Rowell et al. liegt die Eindringtiefe von Keten in Holz bei wenigen Millimetern. Unsere Untersuchungen zeigen, dass der Grad der Acetylierung bereits in den ersten paar hundert Micrometern signifikant abnimmt und damit vor allem eine oberflächliche Acetylierung des Holzes erfolgt. Das Gas diffundiert demnach überwiegend in die Lumen, nicht jedoch in die Zellwand, wo die Modifikation erwünscht ist. Für eine Reaktion in den Zellwänden ist es von Vorteil, wenn das Holz gequollen ist, dann sind die Zellwände für die Veresterung besser zugänglich.

Eine mögliche Ursache für den unerwartet geringeren Acetylierungsgrad ist, dass das Holz in einem getrockneten und damit zusammengezogenen Zustand vorliegt. Die Holzzellen und damit die Hydroxygruppen sind für die Modifikation nur schwer zugänglich. Im Vergleich hierzu liegt das Holz beim Essigsäureanhydridverfahren in einem maximal gequollenen Zustand vor und die funktionellen Gruppen sind

gut zugänglich, denn das Essigsäureanhydrid wirkt gleichzeitig als Quellmittel. Für eine Reaktion in den Zellwänden ist es somit von Vorteil, wenn das Holz gequollen ist, dann sind die Zellwände für die Veresterung besser zugänglich. Eine Möglichkeit das Holz gleichzeitig trocken und in einem gequollenen Zustand zu versetzen ist die Gefriertrocknung. Daher erfolgten zwei Experimente (sechs Proben) mit gefriergetrockneten Proben und ein Experiment (drei Proben) mit Proben die im Trockenschrank vorgetrocknet wurden. Als Reaktionsbedingungen wurde 60 °C / 60 min gewählt. Die gefriergetrockneten Proben zeigten im Mittel nur marginal höhere Acetylierungsgrade wie Abb. 2.5 zeigt.

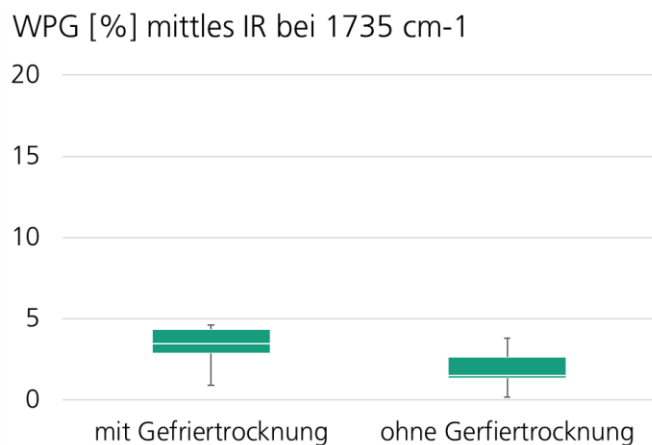


Abbildung 2.5. Boxplots gefriergetrockneter Proben und im Trockenschrank getrockneter Proben, acetyliert mit Keten bei 60 °C für 60 min.

Acetylierungsgrad und Benetzungsverhalten Keten-behandelter Holzspäne

Der Acetylierungsgrad im Kleinstmaßstab behandelter Buchen- und Kiefernspäne wurde gravimetrisch, mittels IR-Spektroskopie und titrimetrisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Tabelle 2.4 Acetylierungsgrad im Kleinstmaßstab behandelter Holzspäne

Versuch	VBH	Holzart	Zeit min	Temperatur °C	WPG %	IR (1735 cm ⁻¹) %	Titration %
01	c	B	60	65	9,6	24,7	5,5
		K			4,2	13,0	3,6
02	c	B	30	65	1,7	2,7	0,0
		K			n.a.	15,3	2,8

Bei der Acetylierung reagieren die hydrophilen Hydroxygruppen (-OH) der Zellwandpolymere zu hydrophoben Acetoxygruppen (-OAc). Infolgedessen nimmt die Hydrophilie des Holzes ab. Der Kontaktwinkel θ ist ein Maß für die Hydrophilie einer Oberfläche. Es gilt:

- Hydrophobe Substrate: große Werte für θ
- Hydrophile Substrate: kleine Werte für θ

Es wurden Benetzungsexperimente an groben Buchenspänen durchgeführt. Auf unbehandelte Referenz sowie die Proben aus Versuch 01 und 02 wurde je ein Tropfen Wasser gesetzt und dessen Form über die Zeit dokumentiert. Die acetylierten Proben wiesen gegenüber der unbehandelten Referenz signifikant größere Kontaktwinkel auf und belegen somit die erfolgreiche Acetylierung. Dieser hydrophobierende Effekt konnte auch über die Zeit bestätigt werden. Die unbehandelte Referenz war nach 4 Minuten komplett benetzt. Die mittels Keten acetylierten Proben zeigten nur eine geringe Abnahme des Kontaktwinkels Abb. 2.6).

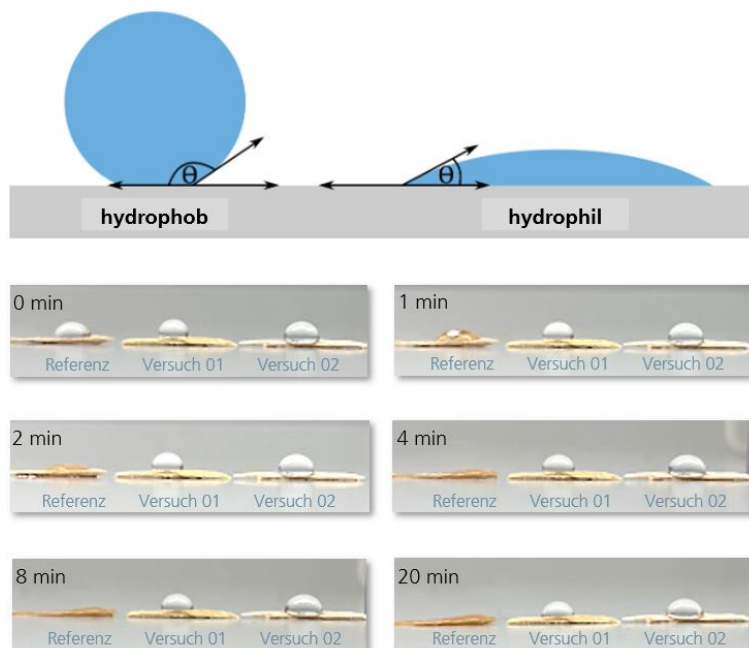


Abbildung 2.6. Benetzungsexperimente mit Wasser auf Buchenspänen: unbehandelt (Referenz) und mittels Ketten acetylierter Proben aus Versuch 01 und 02.

Acetylierungsgrad Ketten-behandelter Holzfasern

Der Acetylierungsgrad behandelter Holzfasern der Buche, Fichte und Kiefer wurde gravimetrisch, mittels IR-Spektroskopie und titrimetrisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst. Alle Analysemethoden zeigen ähnlich niedrige Acetylierungsgrade, mit Ausnahme des Versuchs 01.

Tabelle 2.5. Acetylierungsgrad im Kleinstmaßstab behandelter Holzfasern

Versuch	VBH	Holzart	Zeit min	Temperatur °C	WPG %	IR (1735 cm ⁻¹) %	Titration %
01	c	B	60	65	9,0	14,0	9,6
		K			2,2	13,2	6,3
02	c	B	30	65	2,9	6,8	5,6
		K			n.a.	5,3	6,6
03	c	F	60	60	n.a.	1,4	1,5
		K			n.a.	0,0	3,7
04	c	F	60	60	n.a.	2,1	3,5
		K			n.a.	1,0	1,9
05	d	F	60	60	0,4	0,5	9,6
		K			n.a.	0,0	8,0
06	d	F	60	60	n.a.	1,3	1,4
		K			n.a.	0,0	4,1
07	d	F	120	60	n.a.	0,7	0,0
		K			n.a.	0,1	6,3
08	d	F	60	80	0,1	1,1	3,2
		K			0,9	0,0	4,1

VBH = Vorbehandlung der der Fasern c = klimatisiert d = getrocknet B = Buche F = Fichte K = Kiefer n.a. = nicht anwendbar, unzutreffend

Die Ergebnisse zeigen keine zuverlässige Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

Arbeitspaket 3: Hochskalierung der Acetylierungsanlage in den Labormaßstab

Arbeitspaket 3.1: Planungsphase

Das Ziel von Arbeitspaket 3.1 ist es, aufbauend auf den Ergebnissen der Arbeitspakete 1 und 2, die Weiterentwicklung und Optimierung eines Modells der geplanten Acetylierungsanlage im Labormaßstab und die Konstruktion der Kernkomponenten. Für die Acetylierungsversuche baute DMB Apparatebau GmbH eine 100-Liter-Kammer eines vorhandenen Ethylenoxid-Sterilisators in die geplante Laboranlage um. Die verwendete Software und die Methodik waren dieselben wie bei der Planung der Acetylierungsanlage im Kleinmaßstab (Arbeitspaket 1).

Die endgültige Version der Acetylierungsanlage im Labormaßstab besteht aus insgesamt sieben Komponenten einschließlich der Begasungskammer BE-03 und der Keten-Entsorgungseinheit BE-04. Zuerst werden 20,87 mL/min Aceton (Strom ACE-1) in dem Verdampfer DE-01 bei 90°C in die Gasphase überführt und anschließend im Wärmeübertrager WT-01 mit dem heißen Produkt des Zersetzungsreaktors BE-01 auf 365 °C überhitzt. Aceton reagiert dann nichtkatalytisch im elektrisch beheizten Reaktor bei 640 °C zu den Hauptprodukten Keten und Methan, wobei das Reaktionsgemisch auch nicht umgesetztes Aceton und C₁-C₆-haltige Nebenprodukte in verschiedenen Konzentrationen enthält. Vorversuche in einem Quarzglas-Reaktor im Rahmen des Arbeitspakets 1.1 zeigten unter identischen Bedingungen einen maximalen Aceton-Umsatz von ungefähr 42% bei einer Reaktorbelastung von 0,26 L/h.cm³ bzw. einer hydrodynamischen Verweilzeit von 13,85 s. Im nächsten Schritt wird das Keten in dem einstufigen Demister BE-02 mit einem vorgeschalteten mikrostrukturierten Gaskühler WT-03 bei ungefähr 5 °C zu 81,6% aus der Reaktionsmischung abgetrennt und 93,7% des nicht umgesetzten Acetons zurückgewonnen. Das Keten-haltige Gasgemisch, bestehend aus 27,4 Mol-% Keten, 11,6 Mol-% Aceton, 44,5 Mol-% Methan, 11,2 Mol-% Kohlenstoffmonoxid und 5,3 Mol-% Ethen, wird sodann mit einem Volumenstrom von 2,763 L/min der beheizten Begasungskammer (T ca. 40 °C) zugeführt. Dadurch kann die 100-Liter-Kammer bei vorheriger Evakuierung auf 50 mbar in 30 Minuten bis auf Normaldruck befüllt werden. Um eine Gefährdung von Personal und Umwelt auszuschließen, wird im letzten Schritt das Keten mit Wasser in der Flüssigphase zu Essigsäure hydrolysiert. Zum Abreagieren der nahezu vollständigen Keten-Menge, wie sie nur im Bypass-Betrieb der Anlage anfällt, müssen in dem 10 L-Entsorgungsgefäß (Komponente BE-04) 75,6 L Wasser pro Stunde durchgesetzt werden. Das Abgas des Entsorgungsgefäßes (Strom WASTE-VAP) wird vor der Einleitung in das Absaugungssystem mit 51,52 L/min Luft verdünnt, um einen Methan-Gehalt von 0,445 Vol-% bzw. 10 % der UEG von Methan zu erreichen. Die folgende Abb.9 zeigt das Simulations- Fließbild der Software ProSim Plus der geplanten Acetylierungsanlage im Labormaßstab. Das Konzept der Acetylierung im Labormaßstab basiert auf einem elektrisch beheizten Edelstahl-Rohrreaktor. Die Auslegungsrechnungen zeigen, dass ein Rohr von 955 mm Länge, einem Außendurchmesser von 48,3 mm und einer Wanddicke von 2,0 mm bei einer Reaktorbelastung von 0,26 L/h cm³ bzw. einer Verweilzeit von 13,85 s zu betreiben ist, wenn 20,87 mL/min Aceton prozessiert werden.

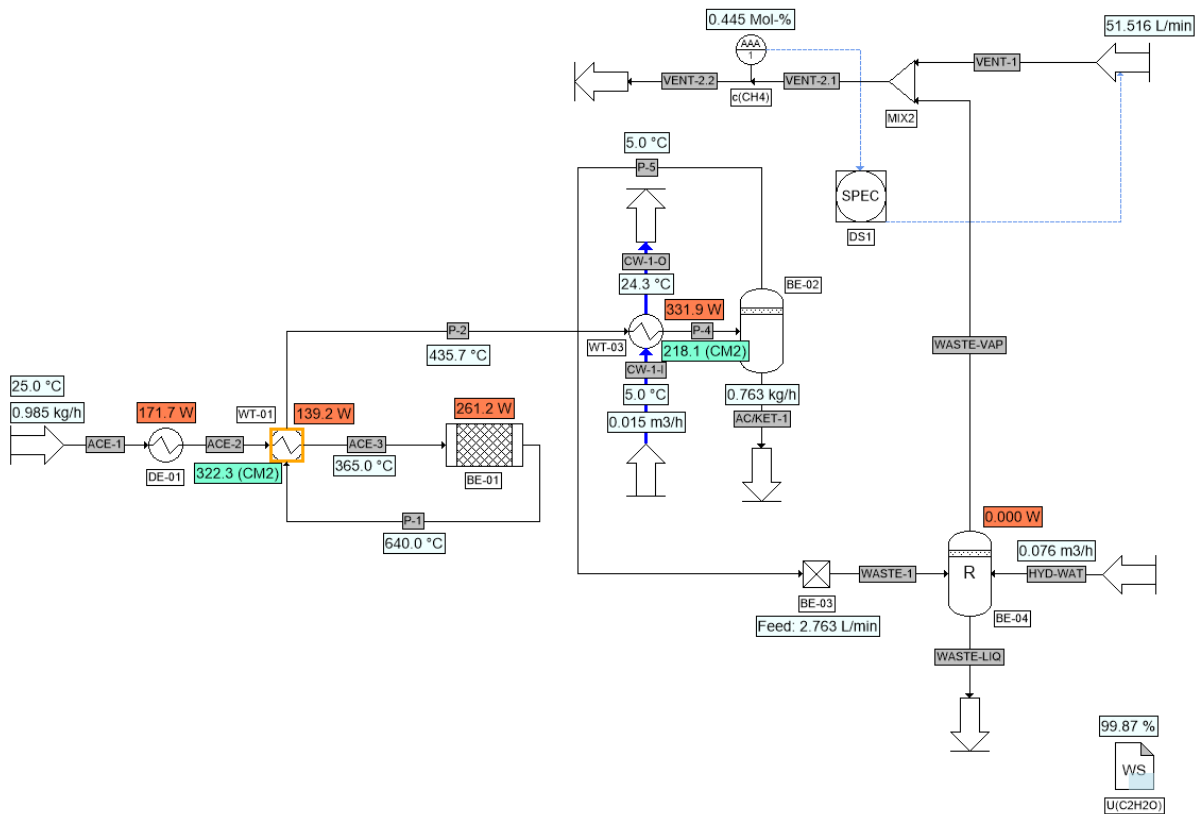


Abbildung 3.1. Simulations- Fließbild der geplanten Acetylierungsanlage im Labormaßstab.

Der Apparat WT-01 ist als Doppelrohr-Wärmeübertrager ebenfalls aus der Edelstahl-Legierung 1.4742 ausgeführt und besteht aus Rohren von 16 mm x 2,0 mm und 21 mm x 0,5 mm bei einer Länge von 625 mm. Die Auslegungsrechnungen zeigen, dass bei Verwendung dieser Rohre ein Wärmestrom von 144 W bei einer Wärmedurchgangszahl von 21,5 W/m² K übertragen werden kann. Der Aceton-Verdampfer DE-01 und der Wärmeübertrager WT-03 sind als zylindersymmetrische Komponenten in additiver Fertigung geplant und kostengünstig herstellbar. Der Aceton-Verdampfer DE-01 wird 170 mm lang sein und 26 Mikrokanäle von 0,6 mm Tiefe und 2,0 mm Breite besitzen. Die thermische Leistung von 172 W wird durch eine zentral eingeschobene Heizpatrone zugeführt. Der mikrostrukturierte Gaskühler WT-03 wird 195 mm lang sein und jeweils 26 Mikrokanäle von 1,3 mm Tiefe und 0,8 mm Breite bzw. 0,6 mm Tiefe und 2,0 mm Breite besitzen. Der anfallende Wärmestrom von 332 W wird bei einer Wärmedurchgangszahl von 354 W/m² · K mittels eines Kühlthermostaten abgeführt. Dazu müssen 15 l Kühlmedium pro Stunde umgewälzt werden.

Ergänzend zu der Labor-Acetylierungsanlage wurde im Rahmen des Arbeitspakets 3.1 eine wärmeintegrierte Anlage konzipiert und mit der Prozesssimulationssoftware ProSim Plus bilanziert. Durch den Wärmeverbund der Kernkomponenten kann elektrische Energie aus der Apparatebeheizung eingespart werden. Ebenso wird das vor der Kammer zurückgewonnene Aceton aufbereitet und wieder der Keten-Gewinnung zugeführt. Auf diese Art und Weise kann Aceton eingespart werden und der Prozess kostengünstiger ablaufen. Die folgende Abb.10 zeigt das Simulations-Fließbild der integrierten Acetylierungsanlage für eine Kammer-Fülldauer von 15 Minuten.

Arbeitspaket 3.2: Bau des Reaktors und Verbinden mit der 100-Liter-Kammer

Der Aceton-Zersetzungsreaktor BE-01/BE-04 ist als mikrostrukturierter und thermisch integrierter Reaktor eingeplant und wird durch katalytische Verbrennung des Kammer-Abgases, welches mindestens zu 44,5 Mol-% aus Methan, 11,1 Mol-% aus Kohlenstoff-monoxid und zu 5,3 Mol-% aus Ethen besteht, beheizt (Komponente BE-04). Das Aceton wird vor der Rückführung in einer Aktivkohle-Packung gereinigt. Die Wärme zur Aceton-Verdampfung und -Überhitzung entstammt den heißen Abgasen des Nachverbrennungsreaktors BE-04. Die Acetylierungsanlage im Labormaßstab verbraucht umgerechnet auf eine Kammer-Fülldauer von 15 Minuten 41,76 mL/min frisches Aceton und 1132 W elektrische Leistung (in DE-01, BE-01 und Kühlthermostat mit EER: 2,5); zusätzlich fallen 31,65 mL/min mit Keten belastetes Aceton an, das als Sondermüll zu entsorgen ist. Die integrierte Anlage wird dagegen nur 10,21 mL/min frisches Aceton, 314,8 L/min Luft und 399 W elektrische Leistung im Kühlthermostat (EER: 2,5) verbrauchen. Als Abfall fällt statt Aceton lediglich beladene Aktivkohle an. Die giftigen und brennbaren Abgase der Acetylierungskammer (Methan, Kohlenstoffmonoxid und Ethen) werden in dem Nachverbrennungsreaktor BE-04 umgesetzt und

entweichen nicht mehr in die Umwelt. Somit ist eine Hochskalierung der Anlage auf eine industrielle Größenordnung bei guter Umweltverträglichkeit sehr aussichtsreich.

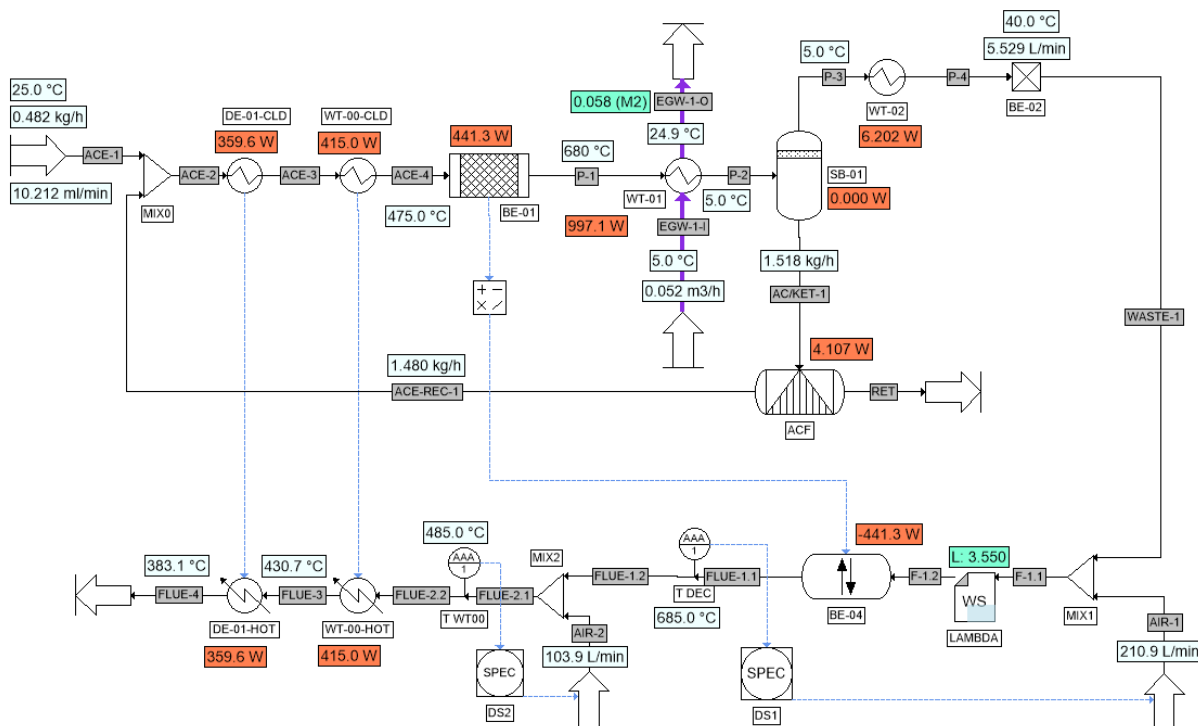


Abbildung 3.2. Simulations-Fließbild einer integrierten Acetylierungsanlage für 15 Minuten Fülldauer einer 100-Liter-Kammer.

Das 3D-CAD (dreidimensionales computergestütztes Design) der Acetylierungsanlage und der Aufbau mit allen Komponenten sind in Abb. 3.3 und 3.4 dargestellt. Die Anlage wurde auf dem Gelände der DMB Apparatebau GmbH aufgebaut und die Holzbehandlungstests wurden dort durchgeführt.

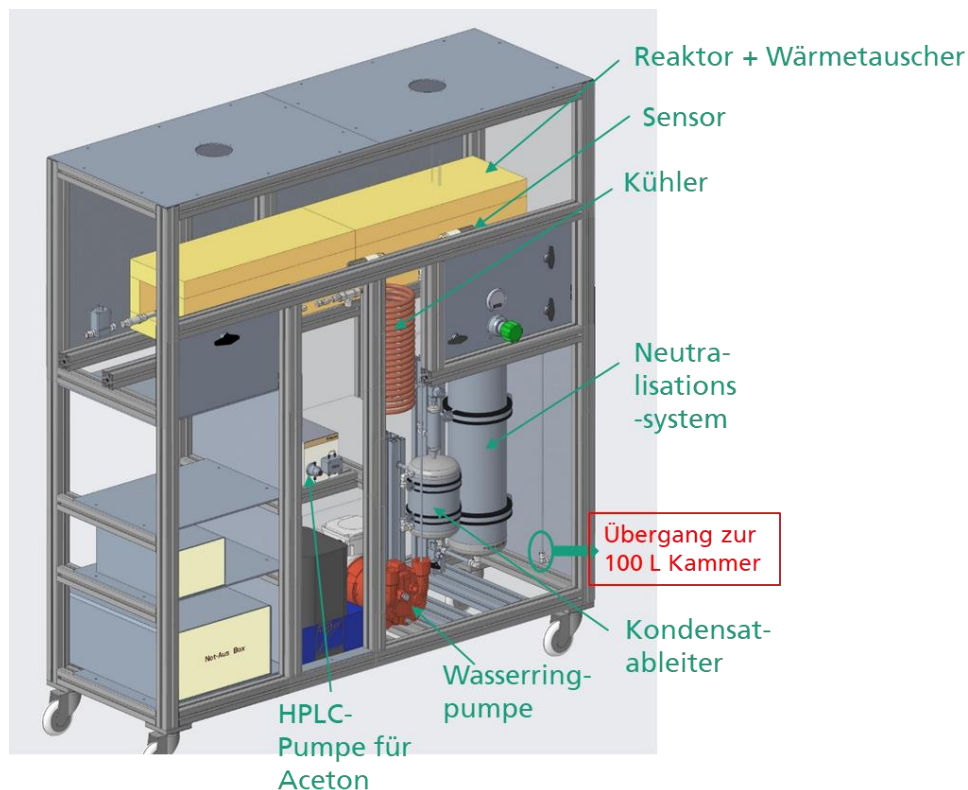


Abbildung 3.3. 3D-CAD der Acetylierungsanlage mit allen Komponenten.

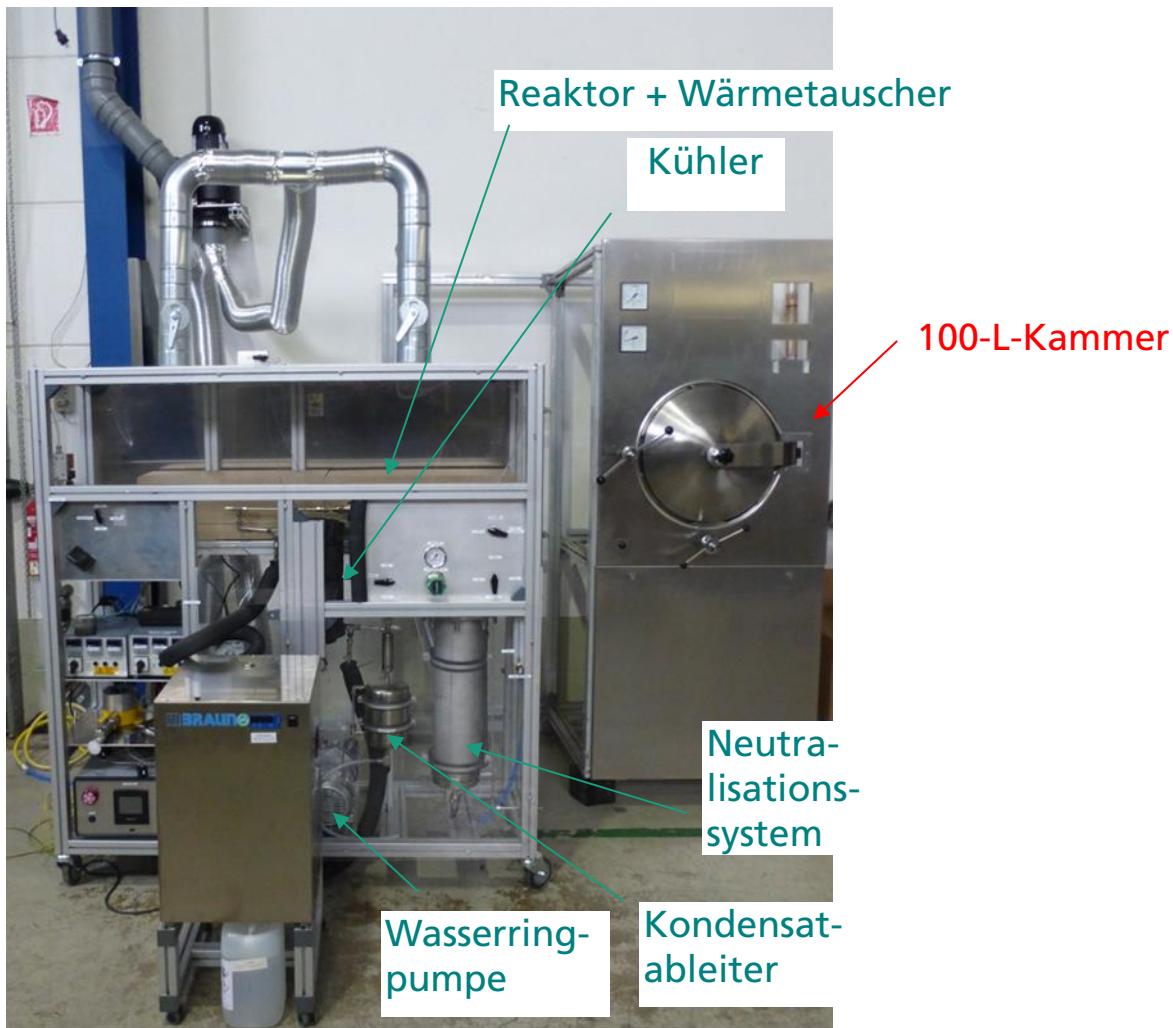


Abbildung 3.4. Acetylierungsanlage im Labormaßstab auf dem Gelände der DMB Apparatebau GmbH.

Arbeitspaket 3.3: Aufbau der Anlage

Im Rahmen des Arbeitspakets 3.3 wurden zahlreiche Optimierungen am System vorgenommen, um eine bessere, sicherere und effizientere Prozessdurchführung zu gewährleisten. Für die Prozessoptimierung wurde der Einfluss der Temperatur im Reaktor und der Durchflussraten von Aceton auf die Ketenproduktion systematisch untersucht. Die Ketenmengen wurden mit Hilfe eines Micro GC-Systems (μ -GC) bestimmt. Der μ -GC ist in die Anlage integriert und ermöglicht durch Online-Messung die Zusammensetzung der Proben. Die Ergebnisse der beiden Testreihen sind in Abbildung 3.5 grafisch dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Menge des gewonnenen Ketens zunimmt, wenn die Aceton-Durchflussrate erhöht wird. Durchflussraten von 25 mL/min reichen aus, um Ketenkonzentration mit mehr als 10 Vol.% zu erzeugen. Weitere Optimierungen wurden mit der Aceton-Durchflussrate von 25,75 mL/min durchgeführt.

Die Versuchsergebnisse haben weiterhin gezeigt, dass die Ketenmenge zunimmt, wenn der Reaktor auf niedrigere Temperaturen eingestellt wird. Bei 680 °C wurde ca. 15 Vol.-% Keten produziert. Zum Vergleich im Glasrohrreaktor im Kleinstmaßstab wurden bei 680 °C und Aceton-Durchflussrate von 0,766 mL/min 20 Vol.-% Keten nachgewiesen.

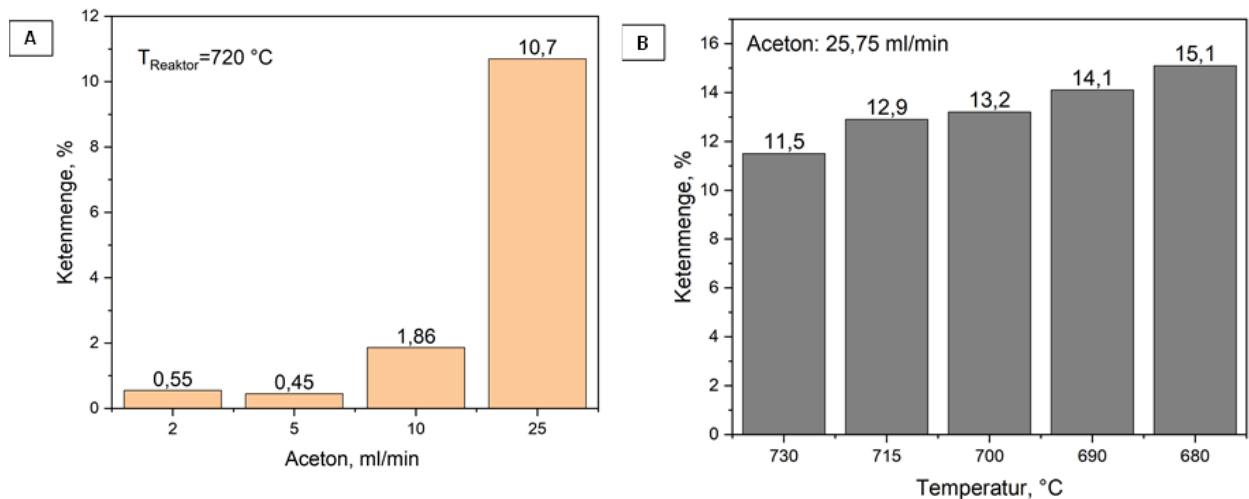


Abbildung 3.5. Einfluss der Aceton-Durchflussrate (A) und Reaktortemperatur (B) auf die Menge des produzierten Ketens.

Arbeitspaket 4: Acetylierung im Labormaßstab und Herstellung acetylierter MDF

In diesem Arbeitspaket war die Acetylierung von Holzfasern im Labormaßstab geplant, um hieraus MDF-Prüfplatten herzustellen und zu charakterisieren. Infolge der Verzögerungen bei der Entwicklung und dem Bau der 100-L-Acetylierungskammer, ist es im Projekt nicht mehr gelungen Holzfasern im Kilogramm-Maßstab zu modifizieren. Zwar wurden die entsprechenden Vorarbeiten geleistet, jedoch kamen diese nicht mehr zum Einsatz.

Späne und Fasern aus Fichte, Kiefer und Buche wurden für eine Behandlung in der 100-L-Kammer vorbereitet. Zur Platzierung der zu behandelnden Holzproben in der 100-L-Kammer wurden am Fraunhofer WKI maßgenaue Haltevorrichtungen entworfen und gefertigt. Als Orientierung diente die schematische Zeichnung mit Maßangaben in Abbildung 4.1.

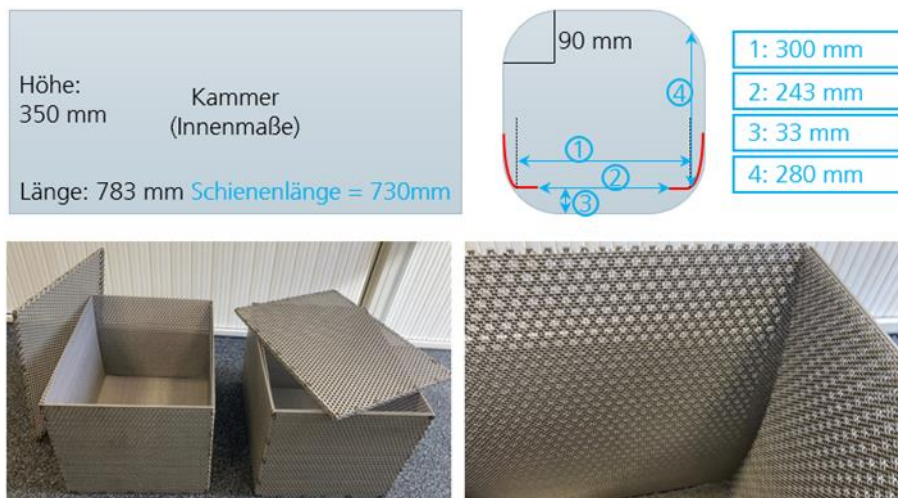


Abbildung 4.1. Skizze der 100-L-Kammer mit Bemaßung (oben), Körbe für Fasern oder Späne (unten).

Es wurden zwei Körbe samt Deckel in den Maßen 260 mm x 280 mm x 360 mm (H x B x T) gefertigt. Sie bestehen aus Edelstahl Lochblech, ausgelegt mit Edelstahlgase, und sollten für die Behandlung von Fasern oder Spänen genutzt werden.

Arbeitspaket 4.3: Beschichtung und Bewitterung von MDF aus acetylierten Fasern

Für die Bewittungsversuche wurde Tricoya MDF mit einer Grundierung behandelt und anschließend dreimal lasiert.

Für die acetylierte MDF und eine Referenzplatte wurde am WKI folgender Versuchsplan zur Freibewitterung nach DIN EN 937-3 durchgeführt:

Tabelle 4.1. Versuchsplan der Bewitterung für MDF

Versuchsreihe	Acetylierung	Beschichtung
MDF 1	Tricoya	nein
MDF-2	Tricoya	ja

Die Muster wurden auf dem WKI-eigenen Bewitterungsstand ausgelegt und werden über die Projektlaufzeit hinaus bewittert und regelmäßig begutachtet.



Abbildung 4.2. Tricoya MDF

Arbeitspaket 5: Acetylierung im Labormaßstab und Herstellung von acetyliertem Sperrholz

In diesem Arbeitspaket war die Acetylierung von Furnieren im Labormaßstab geplant, um hieraus Sperrholz herzustellen und zu charakterisieren. Infolge der o.g. Verzögerungen bei der Entwicklung und dem Bau der 100-L-Acetylierungskammer, musste der Fokus dieses Arbeitspaketes verschoben werden.

Bau von Haltevorrichtungen

Zur Platzierung und gleichzeitigen Behandlung mehrerer Furniere in der 100-L-Acetylierungskammer wurde vom Fraunhofer WKI ein Haltegestell geplant und gebaut.



Abbildung 5.1. Haltegestell für Furniere zur Platzierung in der 100-L-Acetylierungskammer.

Die Grundplatte besteht aus einem Edelstahl-Lochblech mit senkrecht darauf angeschweißten Edelstahlstangen. Das Gestell bietet acht Stellplätze für Furniere mit Maßen bis zu 280 mm x 760 mm. Derart dimensionierte Furniere ermöglichen die Herstellung kleiner Sperrhölzer der Dimension 250 mm x 250 mm und deren Charakterisierung hinsichtlich ihrer mechanisch-technologischen Eigenschaften.

Furnierherstellung

Zwölf unterschiedliche Baumarten wurden ausgewählt, die hinsichtlich ihrer Acetylierbarkeit mittels Ketens betrachtet werden sollen. Zusätzlich zu den klassischen Baumarten Buche, Fichte und Kiefer werden Laubhölzer mit niedriger Produktionsdauer wie die Birke, Pappel und Erle (sog. ALN-Hölzer), die perspektivisch relevant sind, in das Screening einbezogen. Denn um die sich abzeichnende Nadelholzlücke nach 2050 zu schließen, besteht ein Lösungsansatz darin, die in Folge des Waldumbaus vermehrt vorhandenen heimischen Laubbaumarten verstärkt in die stoffliche Nutzung zu integrieren. Zudem werden weitere weniger genutzte Laubhölzer wie die Esche, Ebersche, Linde und der Berg- sowie Spitzahorn hinsichtlich ihrer Acetylierbarkeit untersucht. Diese Holzarten sind zwar in relativ großen Mengen verfügbar, jedoch von spezieller Holzstruktur oder -chemie und erfordern differenzierte Verwertungslinien. Zuletzt wurde auch die Robinie ausgewählt, die von Natur aus bereits eine hohe Dauerhaftigkeit mit sich bringt (Klasse 1-2 zum Vergleich: Kiefer, Ficht: 3-4 bzw. Buche, Pappel: 5).

Es wurde darauf geachtet, dass möglichst nur Splintholz verwendet wird. Splintholz ist erwartungsgemäß gut für eine Acetylierung geeignet: Splintholzbäume wie die Birke, Erle und der Spitz-/Bergahorn sind Bäume mit ausbleibender Kernholzbildung. Ihr Holz hat über den gesamten Querschnitt Splintholzcharakter.

Die Stämme der ausgewählten Holzarten wurden im Technikum des Fraunhofer WKI auf der Technikums-eigenen Schälmaschine zu Furnieren geschält, anschließend wurden hieraus handliche Furnierblätter geschnitten. Die Dicke der Furniere variiert zwischen 0,7 mm und 2,0 mm. Abbildung 5.2. fasst die ausgewählten Holzarten und Furnierdicken zusammen, das nebenstehende Foto zeigt die Furnierschälmaschine im Betrieb. Die zugeschnittenen Furnierblätter wurden bei 108 °C für 3 Stunden getrocknet und jede einzelne Darmmasse bestimmt.

Holzart	Dicke [mm]	Zuschnitt [mm x mm]
Buche	0,7	280 x 760
Fichte	1,0	280 x 760
Kiefer	1,0	280 x 760
Birke	1,0	280 x 760
Pappel	0,9	280 x 760
Erle	2,0	250 x 500
Esche	2,0	250 x 500
Eberesche	2,0	250 x 500
Linde	2,0	250 x 500
Bergahorn	2,0	250 x 500
Spitzahorn	2,0	250 x 500
Robine	1,5	250 x 500



Abbildung 5.2. Übersicht der hergestellten Furniere (links) und Foto der Schälmaschine des Fraunhofer WKI in Betrieb (rechts).

Die Haltevorrichtung erlaubte eine gleichzeitige Behandlung mehrerer Furniere, weshalb gegenüber der ursprünglichen Planung mehr Holzarten in die Untersuchung der Acetylierbarkeit mittels Ketten einbezogen werden konnten. Abb. 5.3. zeigt die Planung zur Furnieranordnung für die gleichzeitige Behandlung von elf unterschiedlichen Furnieren in der 100-L-Kammer.

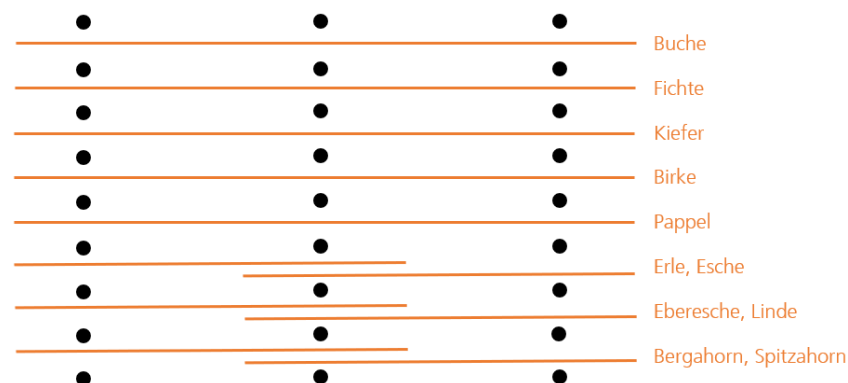


Abbildung 5.3. Planung zur Beladung des eigens angefertigten Ständers für die gleichzeitige Behandlung elf unterschiedlicher Furniere in der 100-L-Kammer: Die längeren Furniere (750 mm) wurden einzeln platziert, die kürzeren Furniere (500 mm) zu zweit; auf diese Weise konnten alle Holzarten (ohne Robinie) gleichzeitig behandelt werden.

Acetylierung von Furnieren im Labormaßstab

Nach Abschluss der Einlaufphase wurden die vorbereiteten Holzurniere, wie in Abb. 5.3. abgebildet, in die 100-L-Kammer eingebracht und mit Ketten behandelt (Abb. 5.4.). Die Holzurniere wurden eine Stunde lang bei 60 ± 2 °C unter leichtem Überdruck in der Kammer ($p = 24$ mbar) behandelt. Nach der Behandlung wurde die Kammer dreimal evakuiert und mit Stickstoffgas gespült. Die behandelten Holzproben wurden in eine Kunststoffolie verpackt und zur Charakterisierung weitergegeben.

Nach wiederholten Versuchen wurde jedoch festgestellt, dass der Reaktor mit Rußpartikeln verstopft war. Der Reaktor konnte zwar durch Absaugen und Abbrennen des Rußes gereinigt werden, aber die Verstopfung wurde bei den neuen Versuchen erneut festgestellt.



Abbildung 5.4. Positionierung der Furnierplatten in der 100-L-Kammer für die Acetylierungstests.

Zur Identifikation mittels Ketens gut modifizierbarer Holzarten und zur Optimierung der Modifikationsbedingungen wurde der in Tabelle 5.1. gezeigte Versuchsplan entwickelt. Aufgrund der beschriebenen Herausforderungen bei der Aceton-Pyrolyse konnte allerdings nur Variante 100-L-1 durchgeführt werden. Es wurde vermutet, das wiederholte Zyklen aus Ketenzugabe und zwischenzeitlichem kurzen Vakuum den Acetylierungsgrad erhöhen. Auch die Eignung eines leichten Ketens-Überdrucks sollte erörtert werden, jedoch ist hier zu beachten, dass dieser nicht zu hoch gewählt werden darf, da Ketens rasch zu dimerisieren beginnt.

Tabelle 5.1. Versuchsplanung für die ersten Acetylierungs-Experimente in der 100-L-Kammer zur gleichzeitigen Behandlung aller ausgewählten Holzarten

Versuchsnummer	Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3
100L-1	T: 60 °C t: 60 min		
100L-2	T: 60 °C t: 60 min	T: 60 °C t: 60 min	
100L-3	T: 60 °C t: 60 min	T: 60 °C t: 60 min	T: 60 °C t: 60 min
100L-4	T: 60 °C t: 60 min	T: 60 °C t: 60 min (mit Überdruck)	

Bestimmung des pH-Wertes

Die Bestimmung der pH-Werte der unbehandelten, unterschiedlichen Holzarten erfolgte mittels pH-Elektrode an Kaltwasserextrakten. Hierzu wurden die jeweiligen Hölzer grob vorzerkleinert und mittels Kugelmühle gemahlen. Das gesiebte Probenmaterial (Partikelgröße < 1,0 mm) wurde zu jeweils 2 g (bezogen auf atro Holz) in einem Erlenmeyerkolben exakt eingewogen, mit 150 mL dest. Wasser versetzt und verschlossen für 24 h bei einer gleichmäßigen Schwenkbewegung bei Raumtemperatur extrahiert. Anschließend wurde die Lösung filtriert. Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte mittels pH-Elektrode in jeweils 20 mL Extraktionslösung. Tabelle 5.2 fasst die Ergebnisse der pH-Wertmessungen zusammen.

Tabelle 5.2. Ergebnisse der pH-Wertbestimmungen der verwendeten Holzarten nach Kaltwasserextraktion.

	Buche	Fichte	Kiefer	Birke	Pappel	Erle	Esche	Eberesche	Linde	Bergahorn	Spitzahorn	Robinie
pH	5,8	5,6	5,1	5,4	6,2	5,8	5,5	6,0	5,8	5,8	7,5	5,4

Charakterisierung der behandelten Furniere

Es wurden zwei Experimente zur gleichzeitigen Modifikation von Furnieren aus elf unterschiedlichen Holzarten mit Ketens durchgeführt. Da sich die Ketens-Konzentrationen in den beiden Experimenten erheblich unterschieden sind im Folgenden zuerst die Analysen an den Furnieren aus Experiment 100-L-1a dargestellt. Anschließend sind die Analysen der modifizierten Furniere aus Experiment 100-L-1a und 100-L-1b gegenübergestellt.

Charakterisierung der Ketten-behandelten Furniere aus Experiment 100-L-1

Die elf Ketten-behandelten Furniere aus dem Experiment 100-L-1a wurden wie folgt analysiert:

- Acetylierungsgrad
 - Gravimetrie (WPG)
 - Titration (Hydrolyse)
- Qualität der Verklebung in Anlehnung an EN 314-2
- Dickenquellung und Wasseraufnahme
- Charpy Schlagzähigkeit (Bruchschlagarbeit) in Anl. an DIN EN ISO 179-1/1f

Die aus Experiment 100-L-1b behandelten Furniere wurden aufgrund der beschriebenen Probleme hinsichtlich der Kettenkonzentration in der Kammer nur hinsichtlich Acetylierungsgrad sowohl gravimetrisch (WPG) und nasschemisch mittels Titration untersucht.

Acetylierungsgrad

Der gravimetrisch ermittelte WPG der Proben aus Experiment 100-L-1a liegt im Bereich zwischen 0,5 % und 3 %. Pappel, Bergahorn und Erle wiesen die höchsten Acetylierungsgrade auf. Bergahorn, Birke, Buche, Erle und Linde zeigten eine mäßige, Fichte, Kiefer und Spitzahorn eine geringe Gewichtszunahme. Der nasschemisch durch Titration ermittelte Acetylierungsgrad unterscheidet sich deutlich von dem gravimetrisch ermittelten. Mittels Titration wurde für Erle, Kiefer und Linde der höchste Acetylierungsgrad ermittelt. Birke, Erle und Linde zeigen in beiden Verfahren vergleichsweise hohe Acetylierungsgrade.

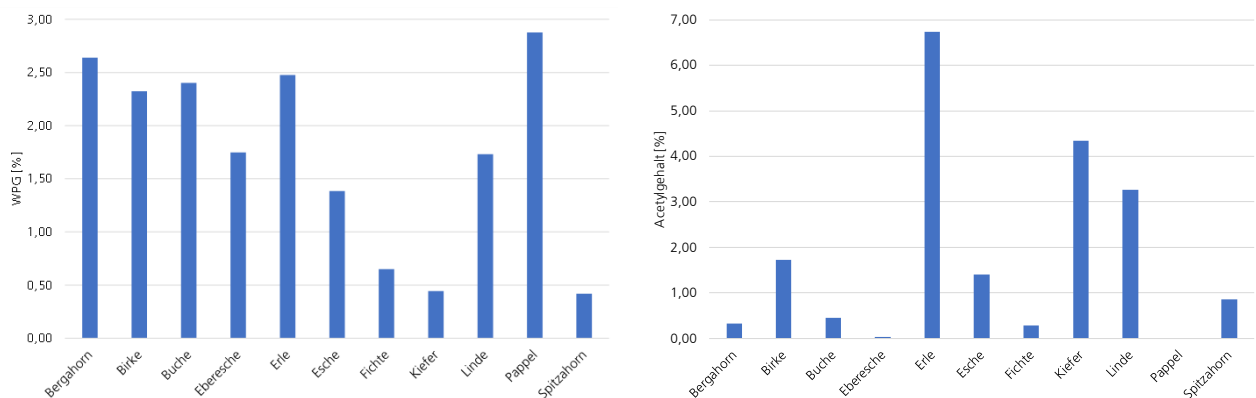


Abbildung 5.5. Acetylierungsgrad von elf Ketten-behandelten Holzarten (Versuch 100-L-1a): Gravimetrisch ermittelter WPG (links) und nasschemisch mittels Titration ermittelter Acetylierungsgrad (rechts).

Die in Experiment 100-L-1b behandelten Furniere zeigten einen deutlich geringeren Acetylierungsgrad gegenüber den Furnieren aus Experiment 100-L-1a. Grund hierfür ist die signifikant niedrigere Kettenkonzentration in der Kammer. Der gravimetrisch ermittelte WPG sowie der nasschemisch bestimmten Acetylierungsgrad der jeweiligen Proben ist in Abb. 5.6. dargestellt.

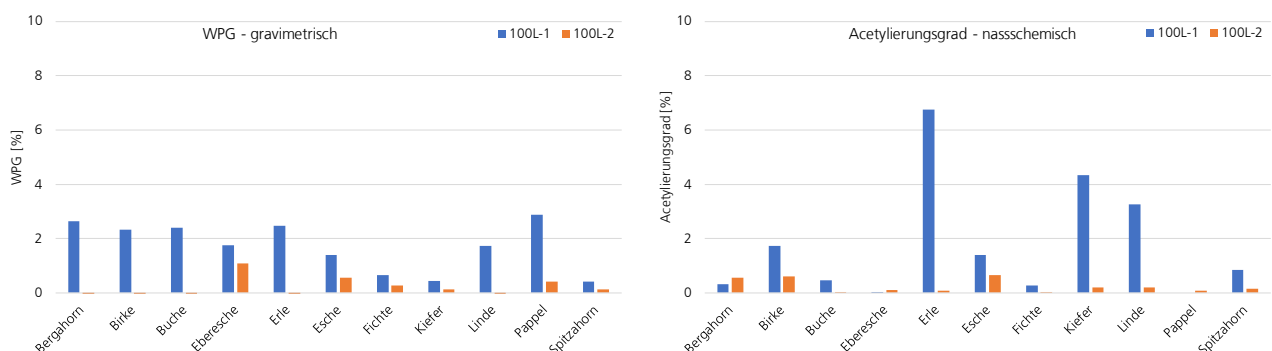


Abbildung 5.6. Acetylierungsgrad der behandelten Furniere aus Versuch 100-L-1a und -1b: Gravimetrisch ermittelter WPG (links) und nasschemisch mittels Titration ermittelter Acetylierungsgrad (rechts).

Die beste Übereinstimmung zwischen der gravimetrischen und der nasschemischen Untersuchung zeigt die Esche. Die übrigen Proben ergeben keine Korrelation zwischen der gravimetrisch und der nasschemisch ermitteltem Acetylierungsgrad, was auf den extrem niedrigen Modifizierungsgrad zurückgeführt wird.

Qualität der Verklebung in Anlehnung an EN 314-2

Es wurden Verklebungsexperimente der behandelten Furniere mit Phenolharzpapier durchgeführt. Wegen der geringen Menge an Furnier musste vorerst auf die Herstellung von Sperrholz verzichtet werden, stattdessen wurden die Furniere direkt verklebt und geprüft. Hierfür wurde eine selbst konstruierte und für das Vorhaben modifizierte Federpresse verwendet (Abb. 5.7.). Mit dieser waren jedoch die klassisch für Sperrholz genutzten Herstellungsparameter nicht vollständig abbildbar. Die Verklebung der Furnierstreifen erfolgte wie nachfolgend beschrieben:

- Verklebung von je 2 Furnierstreifen á 50 mm x 20 mm (Überlappung: 10 mm)
- Presstemperatur: 130 °C (Platzierung der Federpresse in einem Trockenschrank)
- Presszeit: 15 Minuten (nach Erreichen der Zieltemperatur in der Leimfuge, Temperatursensor).
- Pressdruck 82 N

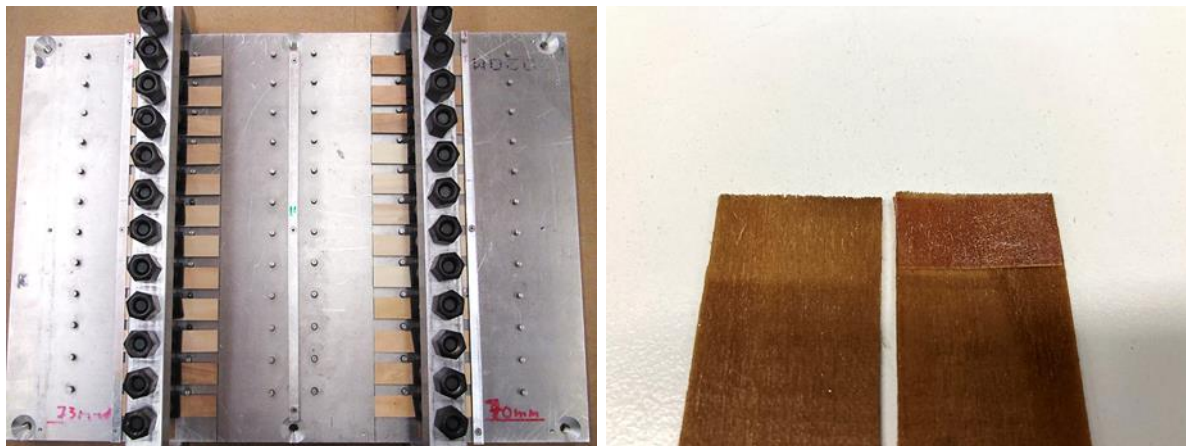


Abbildung 5.7. Verwendete Federpresse zur Verklebung von jeweils zwei kleinen Furnierstreifen in der Dimension 50 mm x 20 mm mit 10 mm Überlappung (links). Klebfläche nach Zugscherprüfung (rechts).

Die Presskraft der Federpresse ist für das verwendete PF-Papier nicht ausreichend. Dadurch kam es zu 0 % Holzbruchanteil (Abb. 5.8 rechts). Zudem kommt es bei einigen Holzarten durch Quellung und Wellenbildung bereits vor der Prüfung zur Delamination, dies betraf ausschließlich unbehandeltes Holz. Die Acetylierung wirkt sich vorteilhaft auf die Zugscherfestigkeit aus (Abb. 5.2). Dieser Effekt wurde für alle Holzarten mit Ausnahme von Birke und Pappel beobachtet.

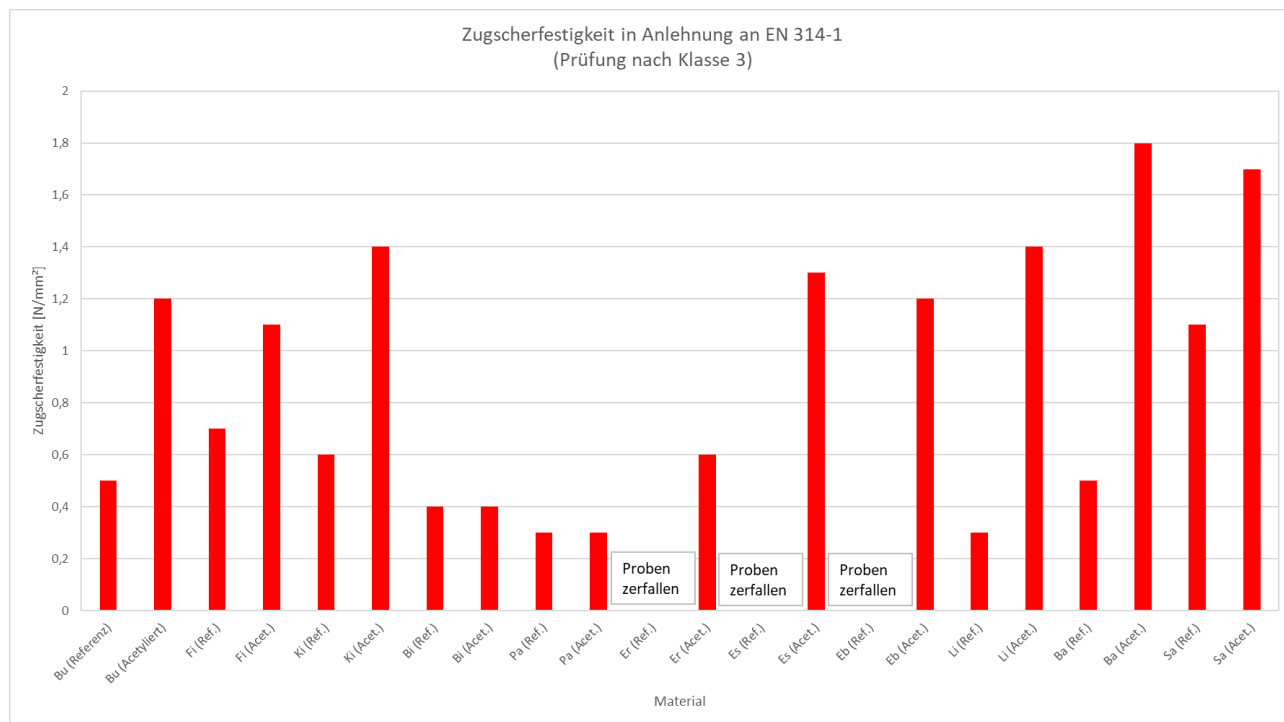


Abbildung 5.8. Zugscherfestigkeit in Anlehnung an EN 314-1 für Gebrauchsklasse 3 (Vorbehandlung vor Prüfung: 72 h Kochwasserlagerung, 1 h Kaltwasserlagerung, feucht prüfen). Mittelwerte aus fünf Einzelmessungen.

Acetylierte Buche, Fichte, Kiefer, Esche, Eberesche, Linde, Bergahorn und Spitzahorn erfüllen die Anforderungen von 1N/mm²; Birke, Pappel und Erle nicht. Alle unbehandelten Proben außer Spitzahorn erfüllen die Anforderungen nicht.

Dickenquellung und Wasseraufnahme in Anlehnung an EN 317

Die Messung der Dickenquellung der Furniere ergab keine sinnvollen und belastbaren Ergebnisse, da die Furniere teilweise sehr wellig, uneben und dünn waren. Die Wasseraufnahme lieferte hingegen ein belastbareres Ergebnis. Furnierproben der Dimension 50 mm x 50 mm wurden gedarrt, gewogen und die Wasseraufnahme nach 2, 24 und 72 Stunden Kaltwasserlagerung ermittelt (Abb. 5.9.).

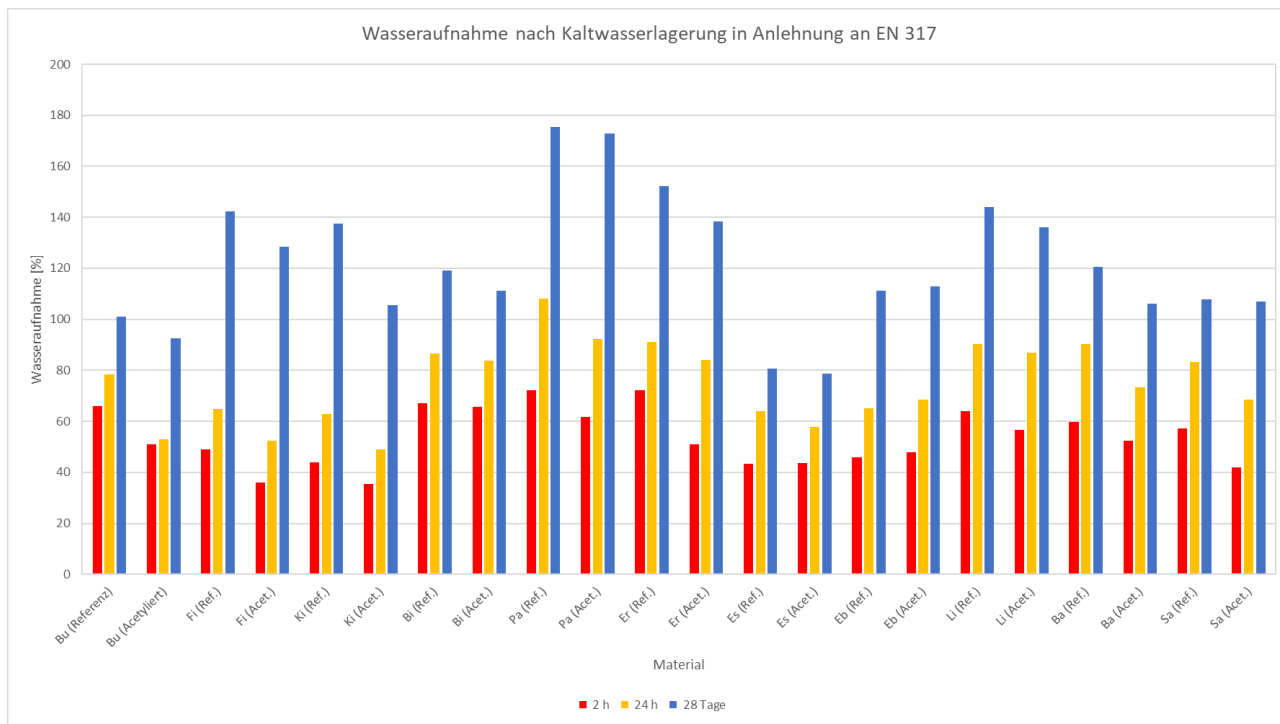


Abbildung 5.9. Wasseraufnahme nach Kaltwasserlagerung in Anlehnung an EN 317. Mittelwert aus acht Einzelprüfungen.

Überwiegend zeigte sich eine Verringerung der Wasseraufnahme bei den acetylierten Furnieren. Besonders ausgeprägt ist der Effekt bei Buche, Fichte und Erle. Eine Ausnahme stellt Eberesche dar, hier ist die Wasseraufnahme nahezu unverändert bzw. für die acetylierte Probe etwas höher.

Charpy-Schlagzähigkeit / Bruchschlagarbeit der Furniere in Anl. an DIN 52189 / DIN EN ISO 179-1/1 f

Die Schlagzähigkeit zeigt teilweise große Schwankungen innerhalb einer Variante. Grund hierfür ist das Holz ein nachwachsendes und somit inhomogenes Produkt ist. Die Prüfung ist ursprünglich für Kunststoffe vorgesehen; die Ergebnisse sind als erste Orientierung für mögliche Eigenschaftsänderungen zu verstehen. Eine signifikante Änderung in Folge einer Keten-Behandlung wurde nicht festgestellt.

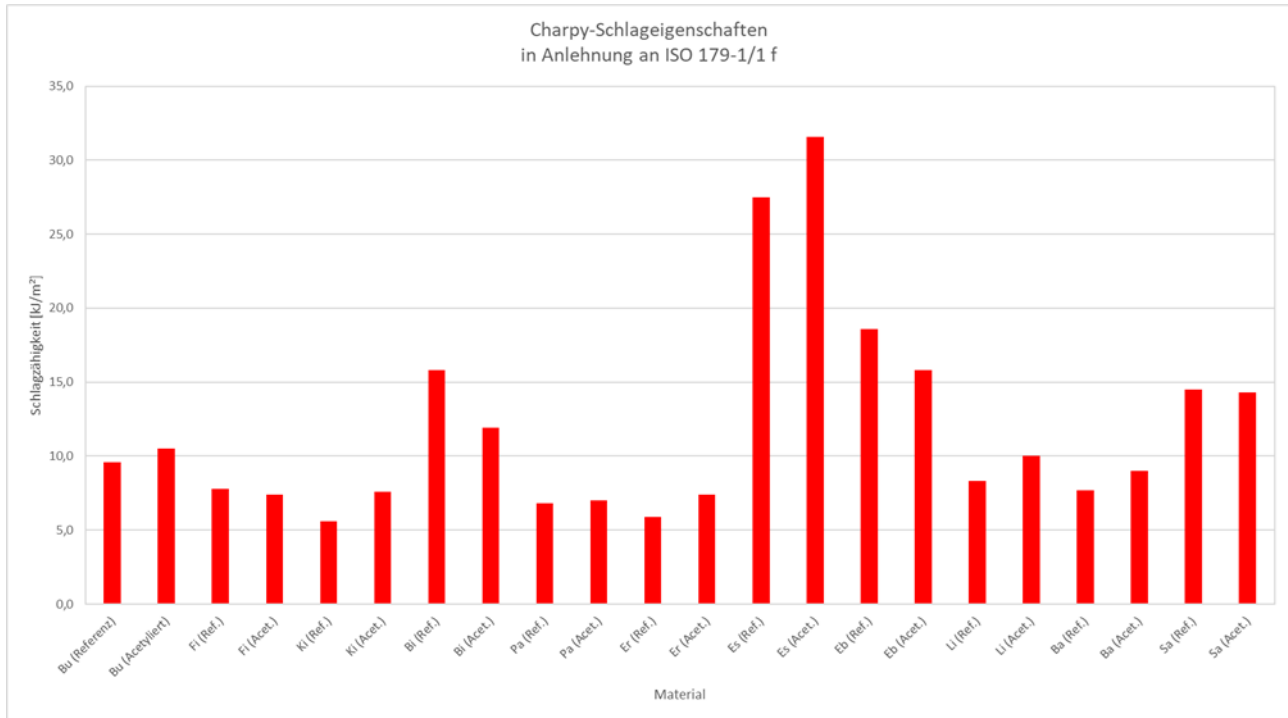


Abbildung 5.10. Schlagzähigkeit in Anlehnung an ISO 179-1/1f. Mittelwerte aus zehn Einzelprüfungen.

Arbeitspaket 5.3. Beschichtung ausgewählter Sperrhölzer

Sperrholz, welches die Anforderungen für die Verwendung im Außenbereich erfüllt, entspricht der Gebrauchsklasse 3 nach EN 335-3. In dieser Klasse ist die Leistungsfähigkeit der meisten Sperrholzarten beeinträchtigt, wenn keine geeignete Behandlung mit Holzschutzmitteln oder eine entsprechende Beschichtung der Oberfläche und der Kanten erfolgt. Platten, die im Gebrauch zusätzlich eine dekorative Funktion besitzen, können durch Verfärbungen als Folge des Wachstums von Oberflächenschimmelpilzen und Holzverfärbenden Pilzen beeinträchtigt werden. Um dem entgegenzuwirken, wurden im Rahmen des Vorhabens ausgewählte Sperrhölzer (acetyliert, nicht acetyliert) mit Beschichtungen versehen und einer natürlichen Bewitterung ausgesetzt. Da im Rahmen des Projektes keine ausreichenden Mengen an Furnieren für die Bewitterungstests zur Verfügung standen, konnte nur auf kommerziell erhältliches acetyliertes Pinus radiata zurückgegriffen werden, das vom Projektpartner Becker zur Verfügung gestellt wurde. Da auf dem Markt kein acetyliertes Furnierholz mit einer Furnierdicke von $2,5 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$ erhältlich ist, wurde ein acetyliertes Brett (Pinus radiata) in 2,5 mm dicke Furnierstreifen geschnitten und sieben Furnierstreifen zu einer Mehrschichtplatte mit einer Gesamtdicke von 17,5 mm verleimt. Die Prüfkörper wurden mit einer Grundierung behandelt und anschließend dreimal lasiert. Analog wurde mit nicht-acetyliertem Holz verfahren.

Für die acetylierte Mehrschichtplatte und eine Referenzplatte wird am WKI folgender Versuchsplan zur Freibewitterung nach DIN EN 937-3 durchgeführt:

Tabelle 5.3. Versuchsplan der Bewitterung für Sperrhölzer.

Versuchsreihe	Acetylierung	Beschichtung
Furnier-1	nein	nein
Furnier-3	nein	ja
Furnier-5	Accoya®Holz	nein
Furnier-6	Accoya®Holz	ja

Die Muster wurden auf dem WKI-eigenen Bewitterungsstand ausgelegt und werden über die Projektlaufzeit hinaus bewittert und regelmäßig begutachtet.



Abbildung 5.11. Acetyliertes *Pinus radiata* Brett (links). Acetylierte *Pinus radiata* Furniere (rechts).



Abbildung 5.12. *Pinus radiata* Furniermehrschichtbrett (links: acetyliert; rechts: Rohholz).

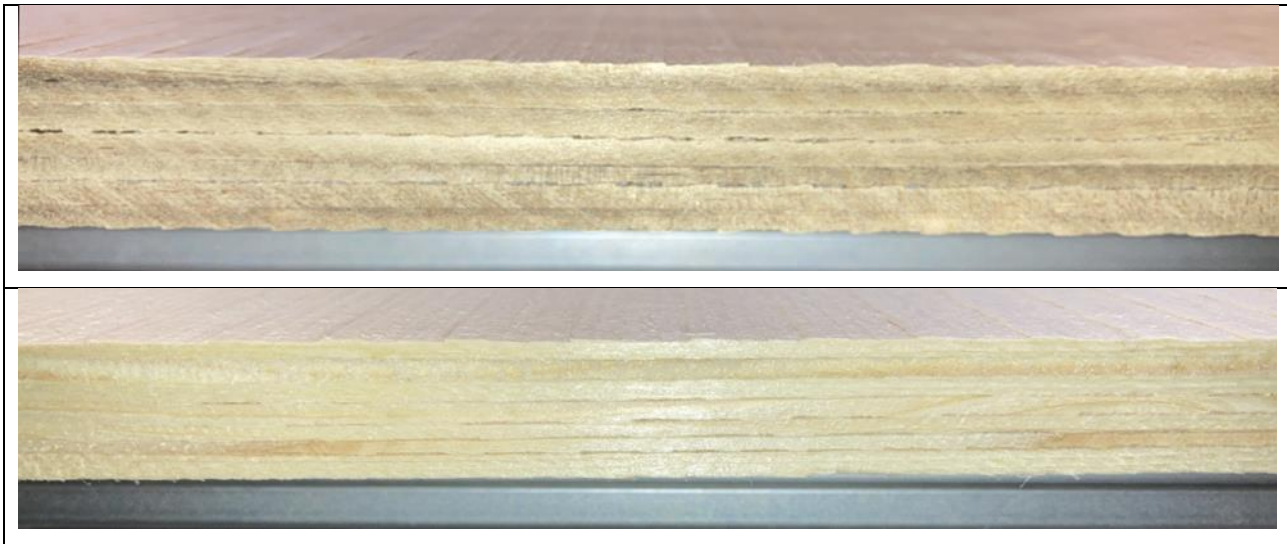


Abbildung 5.13. *Pinus radiata* Furniermehrschichtbrett Schalseite (oben: acetyliert; unten: Rohholz).

2. Verwertung

a) Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen

Es wurden vor und während der Projektlaufzeit keine technischen Erfindungen oder wissenschaftlichen Erkenntnisse bekannt, die eine Erfindung/Schutzrechtsanmeldung innerhalb des Projektrahmens rechtfertigen konnten.

b) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Gelingt es die Acetylierungsanlage mit hohen Keten-Konzentration zu realisieren, bestehen große Anwendungspotentiale im Nass- und Außenbereich für verschiedene Holzwerkstoffe insbesondere Partikelgebundener:

- Möbelindustrie (Bad, Küche), Fassaden, Formsitze für Bus- und Bahnhaltestellen
- Rohlinge von dünnwandigen Musikinstrumenten (Gitarren oder Geigen), eine geringere Aufnahme der Luftfeuchte führt zur Klangverbesserung
- Mehrwert aufgrund verminderter Geruchsbelästigung durch Essigsäure verglichen mit dem Essigsäureanhydrid-Verfahren

c) Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Anwendung des Verfahrens für Naturfasern zur Modifikation von bspw. Hanf- oder Flachs-basierten Geweben und gelegen.

d) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

- Verifizierung, ob eine funktionierende Anlage mit hoher Konzentration an Keten für bestimmte Holzarten geeignet ist
- Behandlung/Modifikation von Naturfasern

Kontaktaufnahme mit potentiellen Verwertern bzw. Nutzern auch in angrenzenden Wissensgebieten, z.B. Sterilisation. Acetylierung anderer Lignocellulosen, z.B. Bambus, Naturfasern. Scale-Up des Verfahrens.

3. Erkenntnisse von Dritten

Während der Projektdurchführung sind unseres Wissens nach keine unmittelbar relevanten Fortschritte in dem Forschungs-Bereich an anderen Stellen bekannt geworden.

4. Veröffentlichungen

Bis Ende des Projektes wurden keine Ergebnisse in Fachzeitschriften publiziert.

Informationen zum FiVeKet-Projekt (Gesamtziel, Projektpartner, Förderung und Projektträger) wurden auf Twitter und LinkedIn veröffentlicht.

Im September 2020 wurden während eines Webinars am Fraunhofer WKI zum Thema Holzmodifikationen verschiedene auf dem Markt bekannte Methoden und Verfahren vorgestellt. Bei diesem wurde auch das Projekt FiveKet vorgestellt.

Im Jahr 2023 wurden Diskussionen über das Projekt mit den potenziellen Industriekunden bei der LIGNA-Messe geführt.

ANHANG

Teilvorhaben 1: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. (Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM und Fraunhofer-Institut für Holzforschung – Wilhelm-Klauditz-Institut WKI)

1. Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

In Teilvorhaben 1 erfolgte neben der Koordination des Verbundes durch das Fraunhofer IMM die Entwicklung eines Reaktors im Kleinmaßstab, inkl. der Steuerung/Sensor für die Prozessüberwachung und die Erprobung hinsichtlich seiner Eignung zur Acetylierung von Holz in Form kleiner Furniere und Kleinstmengen an Fasern. Die Holzproben waren seitens des Fraunhofer WKI hinsichtlich ihres Acetylierungsgrades zu untersuchen, um optimale Prozessbedingungen zu erarbeiten.

Mit der in Teilvorhaben 2 entwickelten 100-Liter-Anlage für den Labormaßstab sollten dem Fraunhofer WKI acetylierte Furniere und Fasern zur Verfügung gestellt werden um hieraus Sperrholz- und MDF-Prüfplatten zur fertigen und deren Materialeigenschaften zu ermitteln. Als Demonstratoren sollten schließlich eine Sitzgelegenheit aus geformtem Sperrholz sowie ein Wandelement aus MDF für den Feucht- bzw. Außenbereich gemeinsam mit den assoziierten Industriepartnern gefertigt werden.

2. Bearbeitete Arbeitspakete

Die Fraunhoferinstitute haben die folgende Arbeitspakete des Verbundvorhabens maßgeblich bearbeitet:

- AP 1.1 Verfahrenstechnisches Modell, Sicherheit
- AP 1.2 Bau der Reaktoren
- AP 1.3 Aufbau der Anlage und Sensorentwicklung
- AP 2 Acetylierung von Holzfasern und Furnieren im Kleinmaßstab
- AP 3.1 Planungsphase
- AP 3.2 Bau des Reaktors und Verbinden mit der 100-Liter-Kammer
- AP 3.3 Aufbau der Anlage
- AP 4.1 Acetylierung von Holzfasern im Labormaßstab
- AP 4.2 Herstellung von Faserplatten
- AP 4.3 Beschichtung ausgewählter MDF
- AP 4.4 Charakterisierung
- AP 5.1 Acetylierung von Furnieren im Labormaßstab
- AP 5.2 Herstellung von Sperrholz
- AP 5.3 Beschichtung ausgewählter Sperrhölzer
- AP 5.4 Charakterisierung
- AP 6 Projektkoordination, Dokumentation, Berichte, Veröffentlichungen

3. Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

Eine Acetylierung von Holz mit Keten ist möglich. Bereits die erzielten geringen Acetylierungsgrade zeigen tw. deutliche Eigenschaftsänderungen.

Arbeitspaket 1: Aufbau einer Acetylierungsanlage im Kleinmaßstab

Arbeitspaket 1.1: Verfahrenstechnisches Modell, Sicherheit

Im diesem Arbeitspaket wurden zur Durchführung der Acetylierungsversuche verschiedene Pyrolysereaktor-Konzepte zusammen mit DMB Apparatebau GmbH entwickelt und die erforderlichen Apparate ausgelegt.

Arbeitspaket 1.2: Bau der Reaktoren

Es wurden zwei Pyrolysereaktoren – bestehend aus mikrostrukturierten Metallplatten und Quarzrohr – gebaut und systematisch auf ihre Wirksamkeit und Belastbarkeit getestet.

Arbeitspaket 1.3: Aufbau der Anlage und Sensorentwicklung

Die Acetylierungsanlage im Kleinmaßstab, inkl. der Steuerung für die Prozessüberwachung wurde aufgebaut und getestet.

Es wurde ein Sensor die optische Prozessüberwachung entwickelt und die Detektionszelle mit den Peripheriegeräten wurde für Keten + CO + CO₂ eingerichtet und getestet. Es wurde auch eine automatisierte Steuerung entwickelt.

Arbeitspaket 2: Acetylierung von Holzfasern und Furnieren im Kleinstmaßstab

Die Acetylierung kleiner Holzproben wurde durchgeführt und der Einfluss verschiedener Parameter wie Temperatur, Einwirkzeit, Holzart und Geometrie auf den Acetylierungsgrad wurde systematisch untersucht.

Erste Anwendungstests erfolgten mit Buche, Fichte und Kiefer in Form von Fasern, Späne und Furniere. Der Acetylierungsgrades wurde mittels Gravimetrie (WPG), IR-Spektroskopie, Titration und ASE (Antishrink efficiency) analysiert. Alle Methoden zeigten ähnlich niedrige Acetylierungsgrade. Positiv auf den Grad der Acetylierung wirken sich längere Reaktionszeiten aus; Temperaturen von 60 bis 65 °C scheinen optimal.

Arbeitspaket 3: Hochskalierung der Acetylierungsanlage in den Labormaßstab

Arbeitspaket 3.1: Planungsphase

Auf der Grundlage der Ergebnisse aus den Arbeitspaketen 1 und 2 wurde zusammen mit DMB Apparatebau GmbH ein Modell der geplanten Acetylierungsanlage im Labormaßstab weiterentwickelt/optimiert und die Konstruktion der Kernkomponenten realisiert.

Arbeitspaket 3.2: Bau des Reaktors und Verbinden mit der 100-Liter-Kammer

Der Reaktor wurde in der Werkstatt des Fraunhofer IMM gebaut und auf mechanische und thermische Stabilität getestet. Alle geplanten Komponenten wurden auf dem Gelände von DMB Apparatebau GmbH in Wörrstadt mit der 100-L-Kammer verbunden.

Arbeitspaket 3.3: Aufbau der Anlage

Die gesamte Anlage wurde zusammen mit den Mitarbeitern der DMB Apparatebau GmbH getestet und die Prozessparameter systematisch untersucht.

Arbeitspaket 4: Acetylierung im Labormaßstab und Herstellung acetylierter MDF

In diesem Arbeitspaket war die Acetylierung von Holzfasern im Labormaßstab geplant um hieraus MDF-Prüfplatten herzustellen und zu charakterisieren.

Arbeitspaket 4.1: Acetylierung von Holzfasern im Labormaßstab

Aufgrund der Probleme mit Ablagerungen im Reaktor und des niedrigen Ketengehalts im Gasgemisch wurden keine Acetylierungsversuche mit Fasern und Spänen durchgeführt.

Arbeitspaket 4.2: Herstellung von Faserplatten

Zur Platzierung der zu behandelnden Holzfasern bzw. -späne in der 100-L-Kammer wurden maßgenaue Haltevorrichtungen aus Edelstahl für die Behandlung von Fasern oder Spänen entworfen und gefertigt.

Infolge der Verzögerungen bei der Entwicklung und dem Bau der 100-L-Kammer, ist es im Projekt nicht mehr gelungen Holzfasern im Kilogramm-Maßstab zu modifizieren, um hieraus MDF herzustellen. Fasern sowie Späne (als Alternative, da sie weniger voluminös und besser handhabbar sind) aus Fichte, Kiefer und Buche wurden zwar vorbereitet, kamen jedoch nicht mehr zum Einsatz. Accoya wurde als Referenzmaterial zerfasert.

Arbeitspaket 4.3: Beschichtung ausgewählter MDF

Da im Rahmen dieses Projektes nicht genügend acetylierte Fasern zur Verfügung gestellt werden konnten, wurde für die Prüfungen eine Ticoya-Platte verwendet. Eine unbeschichtete und eine beschichtete Platte wurden gemäß DIN EN 927-3 der Freibewitterung ausgesetzt.

Arbeitspaket 4.4: Charakterisierung

Infolge der o.g. Verzögerungen konnten im Projekt keine acetylierten MDF gefertigt und charakterisiert werden.

Arbeitspaket 5: Acetylierung im Labormaßstab und Herstellung von acetyliertem Sperrholz

In diesem Arbeitspaket war die Acetylierung von Furnieren insb. aus Buche geplant um hieraus Sperrholz herzustellen und zu charakterisieren. Infolge der beschriebenen Verzögerungen bei der Entwicklung und dem Bau der 100-L-Acetylierungskammer, musste der Fokus dieses Arbeitspaketes jedoch verschoben werden.

Arbeitspaket 5.1: Acetylierung von Furnieren im Labormaßstab

Statt vor allem Buche zu nutzen, wurden weitere Holzarten in die Entwicklung einbezogen. Die Haltevorrichtung ermöglichte es elf Furniere unterschiedlicher Holzarten gleichzeitig zu behandeln.

Arbeitspaket 5.2: Herstellung von Sperrholz

Um möglichst viele Informationen aus dem einen Behandlungsexperiment und daher äußerst limitierten Material zu erhalten, wurde auf die Herstellung von Sperrholz verzichtet. Stattdessen wurden Acetylierungsgrad (Gravimetrie/WPG und Titration), Qualität der Verklebung in Anl. an EN 314-2, Dickenquellung und Wasseraufnahme in Anl. an EN 317 und Charpy Schlagzähigkeit (Bruchschlagarbeit) in Anl. an DIN EN ISO 179-1/1f analysiert.

Arbeitspaket 5.3: Beschichtung ausgewählter Sperrhölzer

Das acetylierte Furnierholz mit einer Furnierdicke von $2,5 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$ wurde mit einer Bandsäge aus einem acetylierten Brett (*Pinus radiata*) geschnitten und sieben Furniere zu einer Mehrschichtplatte mit einer Gesamtdicke von 17,5 mm verleimt. Die Prüfkörper wurden mit einer Grundierung behandelt und anschließend mit einer Lasur 3x lackiert. Analog wurde mit unacetyliertem Holz verfahren. Die Ergebnisse der Bewitterung stehen noch aus.

Arbeitspaket 5.4: Charakterisierung

Der WPG lag zwischen 0,5 % und 3%. Der titrimetrische Acetylierungsgrad unterscheidet sich deutlich vom gravimetrischen. Klimatisiertes Holz ist getrocknetem Holz zur Modifizierung vorzuziehen. Die Holzzellen und Zellwände sind dann besser zugänglich. Dünnschnitten zeigten, eine rasche Abnahme des WPG innerhalb der ersten 300 μm . Die Durchdringung des Holzes mit Keten ist gering. Das Gas diffundiert in die Lumen und kaum in die Zellwand, wo die Modifikation erwünscht ist. Für eine Reaktion mit den Hydroxygruppen der Zellwände wäre Holz in gequollenem Zustand vorteilhaft.

Die Qualität der Verklebung behandelter gegenüber unbehandelten Furnieren wurde anhand direkt miteinander verklebter Furniere ermittelt (Federpresse). Mit Ausnahme von Birke, Pappel und Erle erreichten die Verklebungen mit PF Papier der modifizierten Holzarten die normativ geforderte Festigkeit. Alle unbehandelten Proben außer Spitzahorn erfüllen die Anforderung nicht. Die Wasseraufnahme der behandelten Furniere war geringer, besonders ausgeprägt ist der Effekt bei Buche, Fichte und Erle. Die Dickenquellung ergab keine belastbaren Ergebnisse, die Furniere waren tw sehr wellig. Die Schlagzähigkeit zeigte keine signifikante Änderung in Folge einer Keten-Behandlung; ggf. der Grad der Acetylierung noch zu gering um einen Effekt zu beobachten.

Arbeitspaket 6: Projektkoordination, Dokumentation, Berichte, Veröffentlichungen

Im Rahmen des Projekts fanden halbjährliche Treffen der Projektpartner statt, um das Projektergebnisse und Versuchsplanung zu besprechen. Aufgrund der Corona-Pandemie wurden diese Treffen per MS Teams Videokonferenz abgehalten. Bei diesen Treffen waren jedoch fast alle Projektpartner vertreten.

Während des gesamten Projekts wurden bilaterale Treffen mit einzelnen Projektpartnern organisiert, um bestimmte Arbeitsschritte und Fragen zum Aufbau der Anlage zu klären.

Teilvorhaben 2: DMB Apparatebau GmbH

1. Ziel und Gegenstand des Teilvorhabens

Das Teilvorhaben 2 zielt darauf ab, eine innovative und leistungsfähige Keten-Anlage zu entwickeln, die sowohl den Anforderungen moderner Prozessketten in der Industrie gerecht wird als auch höchsten technischen und wissenschaftlichen Standards entspricht. Die Firma DMB Apparatebau GmbH übernimmt dabei die Entwicklung, Konstruktion und Bereitstellung der zentralen Kammer sowie der dazugehörigen Peripheriegeräte für die Messungen auf Aufzeichnungen.

Zielsetzung:

1. Entwicklung einer robusten Kammertechnologie:

Die zentrale Kammer der Keten-Anlage soll für eine präzise und effiziente Durchführung der chemischen Reaktionen ausgelegt sein [ähnlich der Kammern der DMB Apparatebau GmbH für die Ethylenoxid Sterilisation]. Dies umfasst Aspekte wie Temperaturbeständigkeit, Prozesskontrolle und eine optimale Integration in den Gesamtprozess.

2. Integration passender Peripherie:

Dazu zählen Messtechnik, Steuerungskomponenten und weitere Systeme, die eine automatisierte und sichere Prozessführung ermöglichen. Ziel ist es, eine Komplettlösung zu schaffen, die für verschiedene Einsatzbereiche skaliert werden kann.

3. Sicherstellung der Norm- und Richtlinienkonformität:

Die entwickelte Anlage soll sämtliche relevanten Industrienormen sowie Sicherheits- und Umweltauflagen erfüllen, um eine breite Marktfähigkeit zu gewährleisten.

2. Bearbeitete Arbeitspakete

AP 1.1 Verfahrenstechnisches Modell, Sicherheit

AP 1.2 Bau der Reaktoren

AP 1.3 Aufbau der Anlage und Sensorentwicklung

AP 3.1 Planungsphase

AP 3.2 Bau des Reaktors und Verbinden mit der 100-Liter-Kammer

AP 3.3 Aufbau der Anlage

3. Wesentliche Ergebnisse des Teilvorhabens

Arbeitspaket 1: Aufbau einer Acetylierungsanlage im Kleinstmaßstab

DMB in Zusammenarbeit mit IMM (Aufbau einer Acetylierungsanlage im Kleinstmaßstab)

1.1 Erstellung eines verfahrenstechnischen Modells sowie die Auslegung wesentlicher Komponenten, inkl. des Entsorgungsmoduls und der manuell geführten Steuerung.

1.2 Die konstruierte Anlage auf Ihre Funktionsfähigkeit und -sicherheit überprüfen. Dazu Dichtigkeitsprüfungen und Emissionsmessungen durchführen.

1.3 Optimierung der Anlagenkomponenten aufgrund der aus AP 1.2 erhaltenen Ergebnisse

Arbeitspaket 3: Hochskalierung der Acetylierungsanlage in den Labormaßstab

DMB in Zusammenarbeit mit IMM

3.1 Erstellung einer 100 Liter Sterilisationskammer mit Ethylenoxid. Umrüstung auf die geplanten Acetylierung mit Keten.

3.2 Bau des Reaktors und Verbinden mit der 100 Liter Sterilisationkammer

Die in AP 3.1 geplanten Komponenten werden auf dem Gelände von DMB in Würzburg mit der Sterilisationskammer verbunden und die für EO ausgelegte Steuerung der Kammer wird angepasst bzw. umprogrammiert

3.3 Aufbau der Anlage auf dem Gelände der DMB und Prüfung der unter AP 1. und AP 2. Parameter

Das Teilvorhaben hat wesentliche technische, wissenschaftliche und wirtschaftliche Ergebnisse hervorgebracht, die die Entwicklung der Keten-Anlage maßgeblich vorangebracht haben.

1. Entwicklung und Fertigstellung der zentralen Kammertechnologie:

- **Robustes Kammerdesign:**
Eine hochpräzise und thermisch stabile Kammer wurde verwendet, die den spezifischen Anforderungen der Keten-Prozesse entspricht. Die Konstruktion gewährleistet eine homogene Prozessführung und eine zuverlässige Leistung auch unter anspruchsvollen Betriebsbedingungen.
- **Skalierbarkeit:**
Das Kammerdesign ist modular und kann an unterschiedliche Anlagengrößen und Prozessanforderungen angepasst werden, was eine flexible Nutzung ermöglicht.

2. Integration der Peripherie:

- **Messtechnik:**
Die Anlage wurde mit hochsensibler Messtechnik ausgestattet, die die kontinuierliche Überwachung von Prozessparametern wie Temperatur, Druck und Feuchtigkeit sicherstellt.
- **Automatisierung und Steuerung:**
Die Anlage ist mit einer modernen Steuerung ausgestattet, die eine präzise Regelung der Reaktionsparameter und eine Anpassung an verschiedene Holzarten und -größen ermöglicht.
- **Funktionstests:**
Ein voll funktionsfähiger Prototyp wurde erfolgreich unter realen Bedingungen getestet. Dabei konnten die Anforderungen an Präzision, Prozesssicherheit und Effizienz bestätigt werden.
- **Optimierung:**
Die Testläufe ermöglichten die Identifikation und Beseitigung von Schwachstellen. Dadurch wurde eine signifikante Verbesserung der Gesamtpformance der Anlage erreicht. Jedoch ist die Lieferung des Ketens noch nicht stabil genug um die maximale Performance zu erhalten.

3. Dokumentation und Normenkonformität:

- **Technische Dokumentation:**
Eine umfassende Beschreibung der Kammer, der Peripherie sowie des zugrunde liegenden Prozesses wurde erstellt.
- **Normen und Richtlinien:**
Die Anlage wurde in Übereinstimmung mit relevanten Industrienormen und Sicherheitsrichtlinien hergestellt, was eine zukünftige Zertifizierung erleichtern sollte.

4. Potenziale für zukünftige Anwendungen:

- **Verbesserte Holzeigenschaften:**
Die Acetylierung verbessert die Dauerhaftigkeit, Dimensionsstabilität und Feuchtigkeitsresistenz von Holz, wodurch es sich für Anwendungen in anspruchsvollen Umgebungen eignet.
- **Erweiterung der Produktionskapazitäten:**
Die entwickelte Technologie kann skaliert werden, um die industrielle Herstellung von acetylierter Holzware zu ermöglichen.
- **Nachhaltigkeit:**
Die Anlage unterstützt nachhaltige Holzmodifikationstechniken, die umweltfreundlichere Alternativen zu herkömmlichen Holzschutzmethoden darstellen.

Zusammenfassung:

Das Teilvorhaben führte zur Entwicklung einer spezialisierten Keten-Anlage für die Acetylierung von Holz. Mit ihrer präzisen Steuerung und der Einhaltung aller relevanten Normen bietet die Anlage eine innovative Lösung für die Holzmodifikation. Sie schafft die Grundlage für eine industrielle Produktion acetylierter Holzprodukte mit verbesserten Eigenschaften und erweitert die Anwendungsmöglichkeiten dieses nachhaltigen Werkstoffs.