

Fraktionierung von Buchenholz-Pyrolyseöl und Tallöl mit CO₂

Dissertation zur Erlangung der Würde des Doktors der Naturwissenschaften

der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Biologie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Dennis Marvin Janek Möck
aus Bad Oldesloe

Hamburg

2025

Gutachter

Prof. Dr. Bodo Saake

Universität Hamburg

Institut für Holzwissenschaften

Haidkrugsweg 1

22885 Barsbüttel

Prof. Dr. Steffen Fischer

Technische Universität Dresden

Institut für Pflanzen- und Holzchemie

Piennner Straße 19

01737 Tharandt

Vorsitzende der Prüfungskommission

Prof. Dr. Linnea Hesse

Universität Hamburg

Institut für Holzwissenschaften

Ohnhorststraße 18

22609 Hamburg

Tag der Disputation: 21.01.2026

Vorwort

Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um eine kumulative Zusammenfassung der vier folgenden Publikationen. Die Arbeiten sind im Projekt BioPlas4Paper (Förderkennzeichen: 2220HV017C) am Thünen-Institut für Holzforschung entstanden.

1. Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., Appelt, J. (2023). Process optimization and extraction of acids, syringols, guaiacols, phenols and ketones from beech wood slow pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide at different densities. *J. Supercrit. Fluids* 199: 105937, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105937>
2. Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., Appelt, J. (2024). Production of phenolic-rich slow pyrolysis liquid extracts by supercritical carbon dioxide fractionation. *Holzforschung* 78: 657-672, <https://doi.org/10.1515/hf-2024-0039>
3. Möck, D.M.J., Kühn, L.M., Appelt, J. (2025). Supercritical carbon dioxide extraction of crude tall oil: an alternative upgrading approach. *Holzforschung* 79: 434-444, <https://doi.org/10.1515/hf-2024-0126>
4. Möck, D.M.J. und Appelt, J. (2026). Fractionation of beech wood pyrolysis liquids with supercritical and gaseous CO₂. *Holzforschung* 80: 148-160, <https://doi.org/10.1515/hf-2025-0088>

Danksagung

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeiter*innen der Universität Hamburg und des Thünen-Instituts für Holzforschung, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonders bedanke ich mich bei Prof. Dr. Bodo Saake für die Betreuung und Ermöglichung dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Jörn Appelt für die fachliche Betreuung. Vielen Dank für die spannenden Diskussionen, den Ideenaustausch und die allgemeine Unterstützung in allen Belangen. Ich bedanke mich auch bei Silke Radtke und Christiane Riegert für die tatkräftige Unterstützung im Labor und bei der Datenauswertung.

Außerdem bedanke ich mich bei den Mitstreiter*innen im Projekt BioPlas4Paper, Dr. Amelia Lösch-Zhang, Dr. Jörn Appelt, Dr. Andreas Geißler und Martin Bellmann für die tolle Zusammenarbeit und großartige gegenseitige Unterstützung.

Ein weiterer besonderer Dank geht an die Korrekturleser*innen der Veröffentlichungen und dieser Arbeit, Monika Varain, Lydia Grulke-Möck, Dr. Andreas Möck, Dr. Amelia Lösch-Zhang, Annalena Ritter, Dr. Jan Ole Strüven und Dina Führmann.

Zuletzt bedanke ich mich von Herzen bei meiner Familie und Freunden für den Rückhalt, die Unterstützung und das Vertrauen.

Publikationsliste mit Beschreibung der eigenen Anteile

1. Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., Appelt, J. (2023). Process optimization and extraction of acids, syringols, guaiacols, phenols and ketones from beech wood slow pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide at different densities. *J. Supercrit. Fluids* 199: 105937, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105937>

- Idee und Planung: 80 %
- Durchführung der Experimente: 80 %
- Datenauswertung: 70 %
- Schreiben des Manuskripts: 90 %

2. Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., Appelt, J. (2024). Production of phenolic-rich slow pyrolysis liquid extracts by supercritical carbon dioxide fractionation. *Holzforschung* 78: 657-672, <https://doi.org/10.1515/hf-2024-0039>

- Idee und Planung: 90 %
- Durchführung der Experimente: 90 %
- Datenauswertung: 80 %
- Schreiben des Manuskripts: 90 %

3. Möck D.M.J., Kühn, L.M., Appelt, J. (2025). Supercritical carbon dioxide extraction of crude tall oil: an alternative upgrading approach. *Holzforschung* 79: 434-444, <https://doi.org/10.1515/hf-2024-0126>

- Idee und Planung: 80 %
- Durchführung der Experimente: 50 %
- Datenauswertung: 50 %
- Schreiben des Manuskripts: 90 %

Die Daten dieser Publikation sind im Rahmen einer Bachelorarbeit erhoben worden.

4. Möck, D.M.J. und Appelt, J. (2026). Fractionation of beech wood pyrolysis liquids with supercritical and gaseous CO₂. *Holzforschung* 80: 148-160, <https://doi.org/10.1515/hf-2025-0088>

- Idee und Planung: 90 %
- Durchführung der Experimente: 90 %
- Datenauswertung: 90 %
- Schreiben des Manuskripts: 90 %

Bestätigung der Autorenanteile: _____

Prof. Dr. Bodo Saake

Dennis Möck

Weitere Publikationen

5. Bellmann, M., Loesch-Zhang, A., Möck, D.M.J., Appelt, J., Geissler, A., Viöl, W. (2024). Hydrophobic glass and paper coatings based on plasma polymerized vegetable oils using a novel atmospheric pressure plasma concept. *Plasma Process. Polym.* 21: 2300224, <https://doi.org/10.1002/ppap.202300224>
6. Dalloul, F., Mietner, J.B., Raveendran, D., Chen, S., Barba, E., Möck, D.M.J., Hubel, F., Sochor, B., Vayalil, S.K., Hesse, L., Olbrich, A., Appelt, J., Müller-Buschbaum, P., Roth, S.V., Navarro, J.R.G. (2025). From Unprintable Peptidic Gel to Unstoppable: Transforming Diphenylalanine Peptide (Fmoc-FF) Nanowires and Cellulose Nanofibrils into a High-Performance Biobased Gel for 3D Printing. *ACS Appl. Bio Mater.* 8: 2323-2339, <https://doi.org/10.1021/acsabm.4c01803>

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt zu haben.

Sofern im Zuge der Erstellung der vorliegenden Dissertationsschrift generative Künstliche Intelligenz (gKI) basierte elektronische Hilfsmittel verwendet wurden, versichere ich, dass meine eigene Leistung im Vordergrund stand und dass eine vollständige Dokumentation aller verwendeten Hilfsmittel gemäß der Guten wissenschaftlichen Praxis vorliegt. Ich trage die Verantwortung für eventuell durch die gKI generierte fehlerhafte oder verzerrte Inhalte, fehlerhafte Referenzen, Verstöße gegen das Datenschutz- und Urheberrecht oder Plagiate.

Hamburg, den 29.07.25

Unterschrift:

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis.....	XIV
Abkürzungsverzeichnis.....	XV
Abstract of the work	XVI
Kurzfassung der Arbeit.....	XVIII
1 Hintergrund und Zielsetzung.....	20
2 Grundlagen.....	22
2.1 Pyrolyseöl aus der langsamen Pyrolyse	22
2.1.1 Herstellung, Eigenschaften und Inhaltsstoffe von Pyrolyseöl	22
2.1.2 Nutzung und Fraktionierung von Pyrolyseöl.....	23
2.2 Tallöl aus der Zellstoffherstellung.....	25
2.2.1 Herstellung, Eigenschaften und Inhaltsstoffe von Tallöl	25
2.2.2 Nutzung und Fraktionierung von Tallöl.....	25
2.3 Überkritische Fluide	27
2.3.1 Der überkritische Zustand.....	27
2.3.2 Lösungseigenschaften von überkritischen Fluiden	29
2.4 Überkritisches CO ₂ als Extraktionsmedium.....	36
2.4.1 Löslichkeiten von exemplarischen Pyrolyseölinhaltsstoffen in CO ₂	38
2.4.2 Löslichkeiten von exemplarischen Tallölinhaltsstoffen in CO ₂	41
2.4.3 Aufbau einer überkritischen CO ₂ -Extraktionsanlage	44
2.4.4 Extraktion von Ölen aus Biomasse mit überkritischem CO ₂	48
2.4.5 Extraktion von Tallöl mit überkritischem CO ₂	51
3 Struktur der Arbeit	52
4 Ergebnisse und Diskussion	53
4.1 Extraktion von Pyrolyseöl mit CO ₂	53
4.1.1 Optimierung der Extraktionsanlage	53
4.1.1.1 Stabilisierung der Förderleistung.....	54
4.1.1.2 Optimierung des Abscheidesystems.....	56
4.1.1.3 Fließbild der optimierten Extraktionsanlage	60

4.1.1.4	Optimierung der Extraktionsgefäße.....	62
4.1.1.5	Einfluss des Totraumvolumens und der CO ₂ -Förderrate	68
4.1.2	Extraktion von Pyrolyseöl mit verschiedenen scCO ₂ -Dichten.....	70
4.1.2.1	Verlauf der Extraktionen bei verschiedenen scCO ₂ -Dichten	70
4.1.2.2	Charakterisierung der Extrakte	72
4.1.3	Fraktionierung von Pyrolyseöl mit Druckabscheidern.....	76
4.1.3.1	Abhängigkeit der Dampfphasenbeladung von der CO ₂ -Dichte	76
4.1.3.2	Charakterisierung der Extrakte in den Abscheidern	78
4.1.4	Fraktionierung von Pyrolyseölextrakten mit gasförmigem CO ₂	83
4.1.4.1	Abhängigkeit des Verlustes von der CO ₂ -Temperatur im Abscheider	83
4.1.4.2	Charakterisierung der Extrakte	84
4.2	Fraktionierung von Tallöl mit scCO ₂	87
4.2.1	Ausbeute und Verlauf der Extraktionen	88
4.2.2	Charakterisierung der Extrakte	89
5	Fazit und Ausblick.....	93
	Literaturverzeichnis	98
	Publikationen	111

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematische Darstellung des Experiments von Baron Charles Cagniard de la Tour zum überkritischen Zustand.....	27
Abb. 2: Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid; P_{krit} = kritischer Punkt, P_{tripel} = Tripelpunkt (basierend auf Daten von ChemicalLogic Corporation und von Gupta und Shim (2007))	28
Abb. 3: Dichte von Kohlenstoffdioxid bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken bis 400 bar (erstellt auf Basis von Daten von Anwar und Carol 2016)	29
Abb. 4: Idealisierte Löslichkeitskurve einer einzelnen Substanz in einem überkritischen Fluid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ($CP_n = 1$. Crossover-Punkt, $CP_h = 2$. Crossover-Punkt) (Abbildung adaptiert von Foster et al. 1991)	30
Abb. 5: Schematische Darstellung der Löslichkeit von zwei Substanzen in CO_2 in Abhängigkeit von der Dichte	32
Abb. 6: Phasen bei der Extraktion von Naturstoffen (verändert nach Feng 2018)	34
Abb. 7: Löslichkeit von Essigsäure in CO_2 (basierend auf Daten von Bamberger et al. 2000, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO_2 -Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016)	38
Abb. 8: Löslichkeit von Guajakol in CO_2 (basierend auf Daten von Lee et al. 1999, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO_2 -Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016).....	39
Abb. 9: Löslichkeit von Phenol in CO_2 (basierend auf Daten von García-Gonzalez et al. 2001, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO_2 -Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016)	40
Abb. 10: Löslichkeit von Linolsäure in CO_2 (basierend auf Daten von Chen et al. 2000, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO_2 -Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016).....	41
Abb. 11: Löslichkeit von Ölsäure in CO_2 (basierend auf Daten von Maheshwari et al. 1992, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO_2 -Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016)	42
Abb. 12: Löslichkeit von α -Pinen in CO_2 (basierend auf Daten von Akgün et al. 1999, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO_2 -Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016).....	43
Abb. 13: Schematische Darstellung einer $scCO_2$ -Extraktionsanlage	44
Abb. 14: Löslichkeit von Tallöl in $scCO_2$ (verändert nach Harvala et al. 1987)	51

Abb. 15: Wassergeführte Heizung zur Sicherstellung von isothermen Bedingungen in der CO ₂ -Flasche während der Extraktion (1 = beheizte Flasche, 2 = beheiztes Ventil) (verändert nach Möck et al. 2023)	55
Abb. 16: Abscheider für die scCO ₂ -Extraktion (I. = Gaswaschflasche, II. = Laborflasche, III. Laborflasche mit Einsatz)	57
Abb. 17: Massenbilanz bei der Extraktion mit drei verschiedenen Abscheidern; Parameter: 16,7 g Pyrolyseöl _{ex.} gebunden an 33,3 g SiO ₂ , extrahiert im Siebkorb, $\rho_{\text{scCO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{ex.}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 200 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ h}$, $m_{\text{scCO}_2} = 2,4 \text{ kg}$ bzw. 10 g/min , $T_{\text{Ventil}} = 164 \text{ }^\circ\text{C}$	58
Abb. 18: Extraktion von Pyrolyseöl _{ex.} bei unterschiedlichen scCO ₂ -Förderraten; Parameter: 22,2 g Pyrolyseöl _{ex.} gebunden an 27,8 g SiO ₂ extrahiert im Siebkorb, $\rho_{\text{scCO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{ex.}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 200 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ h}$, $m_{\text{scCO}_2} = 2,5 \text{ kg}$, $2,7 \text{ kg}$, $3,8 \text{ kg}$, $4,3 \text{ kg}$, $T_{\text{Ventil.}} = 164 \text{ }^\circ\text{C}$ (verändert und erweitert nach Möck et al. 2023)	59
Abb. 19: Abscheidesystem IV., A = schematische Darstellung, B = Fotografie, (1; 2 = Laborflasche mit Einsatz, 3 = Drei-Wege-Hahn, 4 = gekühltes Rohr zwischen Ventil und Abscheider, 5 = Ventil mit Temperatur-geregelter Heizung) (verändert nach Möck et al. 2023)	60
Abb. 20: Schematische Darstellung der optimierten scCO ₂ -Extraktionsanlage (verändert nach Möck et al. 2023)	61
Abb. 21: Extraktionsgefäße für die Extraktion von gebundenem und flüssigem Pyrolyseöl (I. = Siebkorb, II. = Röhre mit Siebkappe, III. = Lange Röhre für Flüssigkeiten, IV. = Kurze Röhre für Flüssigkeiten) (aus Möck et al. 2023)	62
Abb. 22: scCO ₂ -Fluss durch die verschiedenen Extraktionsgefäße (verändert nach Möck et al. 2023)	64
Abb. 23: Extraktionsverlauf bei der Extraktion von Pyrolyseöl mit unterschiedlichen Extraktionsgefäßen (I.-IV.); Parameter: 22,2 g Pyrolyseöl _{ex.} flüssig (III., IV.) oder gebunden an 27,8 g SiO ₂ (I., II.), $\rho_{\text{scCO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{ex.}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 200 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ h}$ (I.-III.) bzw. 2 h (IV.), $m_{\text{scCO}_2} = 2,4 \text{ kg}$ (I.- III.) bzw. $1,2 \text{ kg}$ (IV.) (verändert nach Möck et al. 2023)	66
Abb. 24: VPL bei der Extraktion von Pyrolyseöl mit unterschiedlichen Extraktionsgefäßen (I.-IV.); Parameter: 22,2 g Pyrolyseöl _{ex.} flüssig (III., IV.) oder gebunden an 27,8 g SiO ₂ (I., II.), $\rho_{\text{scCO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{ex.}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 200 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ h}$ (I.-III.) bzw. 2 h (IV.), $m_{\text{scCO}_2} = 2,4 \text{ kg}$ (I.- III.) bzw. $1,2 \text{ kg}$ (IV.) (basierend auf Daten von Möck et al. 2023) ...	67
Abb. 25: Extraktion von Pyrolyseöl mit unterschiedlichen Totraumvolumina (III. = 431 cm^3 V. = 143 cm^3) und scCO ₂ -Förderraten (5 g/min und 10 g/min); Parameter: 50 g Pyrolyseöl, $\rho_{\text{scCO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{ex.}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 200 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ h}$ (5 g/min) bzw. 2 h (10 g/min), $m_{\text{scCO}_2} = 1,2 \text{ kg}$ (Daten teilweise basierend auf Möck et al. 2023)	69

Abb. 26: Ausbeute über den Extraktionsverlauf bei der Extraktion von Pyrolyseöl bei unterschiedlichen Dichten und Temperaturen; Parameter: 50 g Pyrolyseöl, $t = 4$ h, $m_{\text{scCO}_2} = 1,2$ kg (5 g/min) (verändert nach Möck et al. 2023).....	71
Abb. 27: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der scCO_2 -Extrakte, des Pyrolyseöls und des Rückstandes bei scCO_2 -Dichten von 354-358 kg/m^3 bei 40 °C und 60 °C (verändert nach Möck et al. 2023).....	73
Abb. 28: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der scCO_2 -Extrakte, des Pyrolyseöls und des Rückstandes bei scCO_2 -Dichten von 724-731 kg/m^3 bei 40 °C und 60 °C (verändert nach Möck et al. 2023).....	74
Abb. 29: Abscheidesystem mit Druckabscheidern (1 = scCO_2 + Extrakt, 2 & 6 = Manometer, 3 & 7 = Druckabscheider, 4 & 8 = Ventil, 5 & 9 = Heizbad mit Thermometer, 10 = Kühlung, 11 = druckloser Abscheider) (nach Möck et al. 2024)....	76
Abb. 30: Abhängigkeit des VPL von der scCO_2 -Dichte bei der Extraktion von Pyrolyseöl mit Druckabscheidern bei 60 °C (basierend auf Daten von Möck et al. 2024).....	77
Abb. 31: Farben und Viskosität von Pyrolyseöl-Extrakten bei verschiedenen Dichten in den Abscheidern (A: Extraktion = 724 kg/m^3 , 60 °C, 200 bar; Abscheider 1 = 434 kg/m^3 , 60 °C, 120 bar; Abscheider 2 = 358 kg/m^3 , 60 °C, 110 bar; Abscheider 3 = 2 kg/m^3 , 0 °C, 1 bar; B: Extraktion = 724 kg/m^3 , 60 °C, 200 bar, Abscheider 1 = 358 kg/m^3 , 60 °C, 110 bar, Abscheider 2 = 261 kg/m^3 , 60 °C, 95 bar, Abscheider 3 = 2 kg/m^3 , 0 °C, 1 bar) (nach Möck et al. 2024).....	78
Abb. 32: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der scCO_2 -Extrakte, des Rückstandes und des Pyrolyseöls bei der Extraktion mit Druckabscheidern (A: Extraktion = 724 kg/m^3 und 60 °C, Abscheider 1 = 434 kg/m^3 bei 60 °C, Abscheider 2 = 358 kg/m^3 bei 60 °C Abscheider 3 = 2 kg/m^3 bei 0 °C) (verändert nach Möck et al. 2023)	80
Abb. 33: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der scCO_2 -Extrakte, des Rückstandes und des Pyrolyseöls bei der Extraktion mit Druckabscheidern (B: Extraktion = 724 kg/m^3 und 60 °C, Abscheider 1 = 358 kg/m^3 bei 60 °C, Abscheider 2 = 261 kg/m^3 bei 60 °C Abscheider 3 = 2 kg/m^3 bei 0 °C) (verändert nach Möck et al. 2023)	81
Abb. 34: Abscheidesystem zur Fraktionierung von Extrakt mit erhitztem gasförmigem CO_2 (1 = scCO_2 + Extrakt, 2 = Ventil, 3 = geregelte Heizung, 4 = Thermoelement, 5 = Begleitheizung, 6 = isolierter Abscheider gefüllt mit Glasperlen) (verändert nach Möck und Appelt 2026)	83
Abb. 35: Massenbilanz bei der Fraktionierung von Pyrolyseöl-Extrakt mit gasförmigem CO_2 bei unterschiedlichen Temperaturen (20 °C, 40 °C, 60 °C) (verändert nach Möck und Appelt 2026)	84

Abb. 36: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung von Pyrolyseöl-Extrakten bei der Fraktionierung mit gasförmigem CO ₂ bei unterschiedlichen Temperaturen (20 °C, 40 °C, 60 °C) (verändert nach Möck und Appelt 2026).....	85
Abb. 37: Tallöl und scCO ₂ -Extrakt (A = Tallöl, B = milchig gelbes Extrakt, C = durchsichtig gelbes Extrakt), (basierend auf Möck et al. 2025)	87
Abb. 38: Ausbeute über den Extraktionsverlauf bei der Extraktion von Tallöl bei 40 °C und 60 °C mit Extraktionsgefäß III. und V.; Parameter: 50 g Tallöl, t = 4 h, m _{scCO₂} = 1,2 kg (5 g/min), $\rho_{scCO_2} = 724\text{-}731 \text{ kg/m}^3$ (verändert nach Möck et al. 2023)	88
Abb. 39: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der scCO ₂ -Extrakte, des Tallöls und des Rückstandes bei der Extraktion mit Extraktionsgefäß III. bei 40 °C und 60 °C (basierend auf Möck et al. 2025)	90
Abb. 40: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der scCO ₂ -Extrakte, des Tallöls und des Rückstandes bei der Extraktion mit Extraktionsgefäß V. bei 40 °C und 60 °C (basierend auf Möck et al. 2025)	91
Abb. 41: Fließschema zur Fraktionierung mit scCO ₂ und gasförmigem CO ₂ für weitere Arbeiten	95
Abb. 42: Anordnung der Fraktionierungsstufen anhand der Löslichkeitskurven	96

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Volumen der Extraktionsgefäße und Verweilzeit des scCO ₂ bei einer Förderrate von 10 g/min und einer Dichte von 724 kg/m ³ (verändert nach Möck et al. 2023).....	65
Tab. 2: VPLs bei der Extraktion von Pyrolyseöl mit unterschiedlichen scCO ₂ -Dichten und Temperaturen (basierend auf Möck et al. 2023).....	72

Abkürzungsverzeichnis

CP_h	2. Crossover-Punkt
CP_n	1. Crossover-Punkt
m_{scCO_2}	Masse an überkritischem CO_2
p	Druck
$p_{krit.}$	kritischer Druck
P_{krit}	kritischer Punkt
Pyrolyseöl _{ex.}	mit Ethylacetat extrahiertes Pyrolyseöl
ρ_{CO_2}	CO_2 -Dichte
ρ_{scCO_2}	überkritische CO_2 -Dichte
$scCO_2$	überkritisches CO_2
SiO_2	Silicagel
t	Extraktionszeit
$T_{ex.}$	Extraktionstemperatur
$T_{krit.}$	kritische Temperatur
T_{Ventil}	Temperatur am Ventil
VPL	Dampfphasenbeladung
x	Stoffmengenanteil

Abstract of the work

As part of the German bioeconomy strategy (BMBF and BMEL 2020), biogenic residues and by-products should be utilized as comprehensively as possible. This also includes the use of oils, which are generated as by-products in the wood-processing industry. Since the distillation of these biogenic oils is highly challenging due to their often thermolabile nature and high oxygen content, alternative processing methods are being explored. Extraction with supercritical fluids offers a promising solution for thermolabile substances. Supercritical carbon dioxide is a green solvent and the solvation properties are mainly influenced by its density and temperature. In this work, supercritical and gaseous CO₂ were used to fractionate biogenic pyrolysis oil and tall oil. Both oils are obtained as by-products in the wood-processing industry. Tall oil contains many fatty acids and resin acids. Pyrolysis oil contains a multitude of different compounds, such as acids, guaiacol, syringol, and ketones. The constituents of these two oils are of great interest to the chemical industry, as they could potentially replace some petrochemical chemicals.

During the extraction of pyrolysis oil with supercritical CO₂, an extraction system at laboratory scale was optimized. The stabilization of the previously fluctuating CO₂ flow rate allowed for more consistent processing. Additionally, the separation process was improved to achieve higher yields of the extract. By removing the extract from the gas stream and utilizing the Joule-Thomson effect to cool the separator, losses were drastically reduced (based on Möck et al. 2023).

Furthermore, additional extraction vessels were manufactured to investigate both solid and liquid extractable materials. These vessels were optimized to examine the influence of different contact times between the extraction material and supercritical CO₂. For pyrolysis oil extraction, a short contact time was sufficient to saturate the supercritical CO₂, while longer contact times were necessary for the saturation of tall oil (based on Möck et al. 2023 and Möck et al. 2025).

Using the optimized system, pyrolysis oil was extracted at two temperatures (40 °C and 60 °C) and with different supercritical CO₂ densities (approximately 355 and 725 kg/m³). Increasing the density significantly improved the extraction yield. Tall oil was also extracted at 40 °C and 60 °C with supercritical CO₂ densities of 724–731 kg/m³. Raising the extraction temperature, enhanced the yield during tall oil extraction. The composition of the extracts varied over the extraction process for both pyrolysis oil and tall oil, with better soluble substances being

extracted at the beginning, followed by substances with lower solubility. Poorly soluble and high molecular weight substances remained in the residue (based on Möck et al. 2023 and Möck et al. 2025).

Additionally, the fractionation of the extracts via gaseous CO₂ at different separator temperatures was investigated. Heating the gaseous CO₂ in the separator drastically reduced the content of volatile acids and ketones in the extract.

To enable further fractionation of the extracts, the separation system was expanded with two pressure separators, in which the density of supercritical CO₂ was gradually reduced. This process achieved an enrichment of monomeric phenolic substances in the extract at supercritical CO₂ densities of 358–261 kg/m³ (based on Möck et al. 2024).

Overall, supercritical CO₂ is a promising solvent for the fractionation of biogenic oils. Its adjustable solvation power via density and temperature allow for gentle separation of high molecular weight substances and enrichment of various substance groups. Further fractionation can be achieved using gaseous CO₂, enabling the removal of volatile, gas-soluble substances from the extract.

Kurzfassung der Arbeit

Im Rahmen der Nationalen Bioökonomiestrategie (BMBF und BMEL 2020) sollen biogene Reststoffe und Nebenprodukte möglichst vollumfänglich genutzt werden. Dazu gehört auch die Nutzung von biogenen Ölen, die als Nebenprodukte in der Holzverarbeitenden Industrie anfallen. Da die destillative Aufbereitung von biogenen Ölen aufgrund der häufigen Thermolabilität und dem hohen Sauerstoffgehalt sehr anspruchsvoll ist, wird nach alternativen Aufbereitungsmöglichkeiten gesucht. Für thermolabile Substanzen bietet sich die Extraktion mit überkritischen Fluiden an. Überkritisches Kohlenstoffdioxid ist ein grünes Lösungsmittel, dessen Lösungseigenschaften hauptsächlich von der Dichte und der Temperatur abhängig sind. In dieser Arbeit wurde überkritisches und gasförmiges CO₂ genutzt, um biogenes Pyrolyseöl und Tallöl zu fraktionieren. Die Öle fallen beide als Nebenprodukte in der Holzverarbeitenden Industrie an. Tallöl enthält viele Fettsäuren und Harzsäuren. Pyrolyseöl enthält sehr viele verschiedene Substanzen, wie etwa Säuren, Guajakole, Syringole und Ketone. Die Inhaltsstoffe der beiden Öle sind sehr interessant für die chemische Industrie, da sie einige petrochemische Chemikalien ersetzen könnten.

Im Zuge der Extraktion von Pyrolyseöl mit überkritischem CO₂ wurde eine Extraktionsanlage im Labormaßstab optimiert. Dadurch konnte die zuvor schwankende CO₂-Förderleistung stabilisiert werden. Weiter wurde der Abscheidungsprozess verbessert, um eine höhere Ausbeute beim Auffangen des Extraktes zu erreichen. Durch ein Entfernen des Extraktes aus dem Gasstrom und ein Ausnutzen des Joule-Thomson-Effekts zum Abkühlen des Abscheiders konnten die Verluste drastisch reduziert werden. (Basierend auf Möck et al. 2023)

Weiter wurden zusätzliche Extraktionsgefäße angefertigt, um neben festen auch flüssiges Extraktionsgut untersuchen zu können. Die Extraktionsgefäße wurden dahingehend optimiert, um den Einfluss unterschiedlicher Kontaktzeiten zwischen Extraktionsgut und überkritischem CO₂ zu untersuchen. Bei der Extraktion von Pyrolyseöl reichte bereits eine geringe Kontaktzeit aus, um das überkrische CO₂ zu sättigen. Bei Tallöl wurden hingegen längere Kontaktzeiten für eine Sättigung des überkritischen CO₂ benötigt. (Basierend auf Möck et al. 2023 und Möck et al. 2025)

Mit der optimierten Anlage wurde das Pyrolyseöl bei zwei Temperaturen (40 °C und 60 °C) und unterschiedlichen überkritischen CO₂-Dichten (ca. 355 und 725 kg/m³) extrahiert. Durch eine Erhöhung der Dichte konnte die Ausbeute bei der Extraktion stark gesteigert werden. Tallöl wurde ebenfalls bei 40 °C und 60 °C und einer überkritischen CO₂-Dichte von 724-731 kg/m³ extrahiert. Durch die Erhöhung der Extraktionstemperatur konnte die Ausbeute

bei der Extraktion von Tallöl gesteigert werden. Die Zusammensetzung der Extrakte variierte sowohl bei der Extraktion von Pyrolyseöl als auch bei der Extraktion von Tallöl über den Extraktionsverlauf, wobei zu Beginn vermehrt in überkritischem CO₂ gut lösliche Substanzen und im weiteren Verlauf Substanzen mit einer niedrigeren Löslichkeit extrahiert wurden. Im Rückstand blieben schlecht lösliche und hochmolekulare Substanzen zurück. (Basierend auf Möck et al. 2023 und Möck et al. 2025)

Ferner wurde die Fraktionierung der Extrakte durch gasförmiges CO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen im Abscheider untersucht. Durch ein Beheizen des gasförmigen CO₂ konnte bei der Extraktion von Pyrolyseöl der Gehalt an leichtflüchtigen Säuren und Ketonen im Extrakt drastisch verringert werden. (Basierend auf Möck und Appelt 2026)

Um eine weitere Fraktionierung der Extrakte zu erreichen, wurde das Abscheidesystem um zwei Druckabscheider erweitert. In diesen wurde die Dichte des überkritischen CO₂ schrittweise reduziert, wodurch eine Anreicherung an monomeren phenolischen Substanzen im Extrakt bei einer überkritischen CO₂-Dichte von 358-261 kg/m³ erreicht wurde. (Basierend auf Möck et al. 2024)

Insgesamt ist überkritisches CO₂ ein vielversprechendes Lösungsmittel für die Fraktionierung von biogenen Ölen. Besonders die Variation der Lösungseigenschaften anhand der Dichte und Temperatur ermöglicht eine schonende Abtrennung von hochmolekularen Bestandteilen und die Anreicherung verschiedener Substanzgruppen. Mit gasförmigen CO₂ kann eine weitere Fraktionierung der Extrakte erfolgen. Dadurch können flüchtige, in gasförmigem CO₂ gut lösliche Substanzen aus dem Extrakt entfernt werden.

1 Hintergrund und Zielsetzung

Seit der Industrialisierung hat sich der Energie- und Rohstoffbedarf der Menschheit drastisch erhöht. Die energetische Nutzung von Rohstoffen setzt dabei große Mengen an Treibhausgasen frei. Die Anreicherung von Treibhausgasen in der Atmosphäre führt zu einer globalen Erwärmung. Neben fossilen Energieträgern werden rund 15-20 % der weltweiten Primärenergie durch die Nutzung von Bioenergie bereitgestellt (Kaltschmitt et al. 2024a). Um der Erwärmung der Erde entgegenzuwirken, hat die Europäische Union die Klimaneutralität bis 2050 beschlossen (Europäische Kommission 2019). Dies erfordert eine umfassende Transformation der Wirtschaft und Gesellschaft u.a. bis hin zu der vermehrten Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen.

Um das während des Wachstums gebundene CO₂ von nachwachsenden Rohstoffen möglichst lange zu speichern und so der Atmosphäre zu entziehen, ist eine Nutzung in Kaskaden angestrebt (BMBF und BMEL 2020). Die Rohstoffe sollten zuerst stofflich und erst im letzten Schritt energetisch genutzt werden. Besonders vielversprechend ist dabei eine Nutzung von Nebenprodukten und Reststoffen, die bisher hauptsächlich energetisch verwendet werden (BMBF und BMEL 2020). Die Reststoffe und Nebenprodukte der Holzverarbeitenden Industrie stehen nicht in Konkurrenz zu Nahrungsmitteln, wie es ansonsten häufig der Fall bei der stofflichen und energetischen Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen ist.

Verholzte Biomasse ist ein komplexer Verbundstoff aus verschiedenen Bestandteilen wie etwa Cellulose, Lignin, Hemicellulose und akzessorischen Bestandteilen. Die Komplexität erschwert die direkte Verwendung vor allem bei der Herstellung von vielen Erzeugnissen der chemischen Industrie. Die Biomasse wird daher meistens in ihre verschiedenen Bestandteile aufgespalten. So wird für die Herstellung von Papier die Biomasse chemisch aufgeschlossen. Als ein Nebenprodukt entsteht beim Sulfatverfahren u.a. Tallöl, welches aus den akzessorischen Bestandteilen der verholzten Biomasse besteht.

Neben dem chemischen Aufschluss kann Biomasse auch thermisch aufgespalten werden. Hierfür eignet sich unter anderem die Pyrolyse. Während dieser wird die Matrix der Biomasse abgebaut und es entstehen flüssige, feste und gasförmige Produkte. Die Pyrolyse wird industriell unter anderem für die Herstellung von Holzkohle eingesetzt. Als Nebenprodukt entsteht hierbei Pyrolyseöl, welches bisher vorwiegend energetisch genutzt wird.

Um die Biomasse mit einer möglichst hohen Wertschöpfung zu nutzen, fordert die Nationale Bioökonomiestrategie (BMBF und BMEL 2020) die Entwicklung von Bioraffinerie-Konzepten, in denen die Nutzung von biogenen Reststoffen optimiert wird. Biogene Öle unterscheiden sich von fossilen Ölen durch einen wesentlich höheren Sauerstoffgehalt. Weiter enthalten sie meistens thermolabile Substanzen, die die Destillation, wie sie in klassischen Raffinerien angewendet wird, erschwert. Für die Destillation von Tallöl wird daher ein energieintensives Vakuum benötigt, um eine Auftrennung zu erreichen (Nogueira 1996). Pyrolyseöle lassen sich aufgrund von Polymerisationsreaktionen nur schwierig destillieren (Bridgwater 2012).

Eine sehr schonende Alternative zur Destillation stellt die Extraktion mit überkritischem CO_2 (scCO_2) dar. Die scCO_2 -Extraktion kann bereits bei Temperaturen ab 31 °C durchgeführt werden. Da das CO_2 während des Extraktionsprozesses sehr einfach rezykliert werden kann und nicht in die Umwelt gelangt, wird scCO_2 auch als „Grünes Lösungsmittel“ bezeichnet. Weiter ist scCO_2 ungiftig und relativ günstig (Clifford 1999). Zu der Extraktion von biostämmigen Ölen existieren bereits einige wissenschaftliche Studien, die die Eignung von scCO_2 für die Fraktionierung von biogenen Ölen bestätigen. Für eine Integration der scCO_2 -Extraktion von Tallöl und Pyrolyseöl in Bioraffinerien besteht jedoch noch ein hoher Forschungsbedarf.

Ziel dieser Arbeit war es, die Fraktionierung von Pyrolyseöl und Tallöl mit CO_2 zu untersuchen. Grundlage dafür waren die variierenden Lösungseigenschaften, die hauptsächlich von der CO_2 -Dichte und der Temperatur abhängig sind. Um diese Lösungseigenschaften möglichst gut auszunutzen, wurde mit verschiedenen Extraktionsparametern und Versuchsaufbauten experimentiert.

2 Grundlagen

2.1 Pyrolyseöl aus der langsamen Pyrolyse

2.1.1 Herstellung, Eigenschaften und Inhaltsstoffe von Pyrolyseöl

Bei der Herstellung von Holzkohle wird Holz langsam unter Ausschluss von Sauerstoff auf bis zu 600 °C erhitzt (Appelt et al. 2024). Dieser Prozess wird auch als langsame Pyrolyse bezeichnet und kann mehrere Tage andauern (Appelt et al. 2024). Das Hauptziel der langsamen Pyrolyse ist es, einen Brennstoff mit möglichst hohem Kohlenstoffgehalt und guten Eigenschaften bei der Verbrennung zu erzeugen (Kaltschmitt et al. 2024b). Die Menge an hergestellter Holzkohle wird von Hofbauer et al. (2016) weltweit auf etwa 51 Millionen Tonnen pro Jahr geschätzt.

Als Nebenprodukte entstehen, basierend auf der Trockenmasse, bei der industriellen Herstellung etwa 35 % Gas und 30 % Pyrolyseöl (Appelt et al. 2024). Bei dem Pyrolyseöl handelt es sich um die auskondensierten Rauchgase. Diese bestehen aus den Abbauprodukten der einzelnen Holzbestandteile. Während der Aufheizphase kommt es zuerst zu einer Trocknung des Holzes und dann zur thermischen Zersetzung. So entstehen aus Cellulose und Hemicellulose hauptsächlich Zucker, Ketone, Furane und Säuren (Shen und Gu 2009, Patwardhan et al. 2011, Shafizadeh et al. 1972) und aus dem Lignin phenolische Substanzen (Syringole, Guajakole, Phenole) und Säuren (Pandey und Kim 2010). Während der langsamen Pyrolyse kommt es außerdem zur Bildung von hohen Mengen an hochmolekularen Bestandteilen (Baumbach et al. 2016). Lignin ist thermisch stabiler als Cellulose und Hemicellulose und daher besteht der Großteil der hochmolekularen Substanzen aus Ligninbruchstücken und repolymerisierten Bestandteilen (Feng 2018). Der hochmolekulare Anteil im Pyrolyseöl wird deshalb häufig auch als pyrolytisches Lignin bezeichnet.

Der Wassergehalt von Pyrolyseöl aus der langsamen Pyrolyse liegt je nach Prozessbedingungen zwischen 0 % und 8 % (Maggi und Delmon 1994, Feng und Meier 2016, Miettinen et al. 2015). Feng und Meier (2016) haben ein Pyrolyseöl aus der langsamen Pyrolyse, bei dem zuvor die Zucker abgetrennt worden waren, mit der Gaschromatographie charakterisiert. Es konnten über 100 verschiedenen Substanzen identifiziert werden. Das Pyrolyseöl bestand aus folgenden Substanzgruppen: 12,6 Gew. % phenolische Bestandteile

(Guajakole, Syringole, Phenole), 6,6 Gew. % Säuren, 22,2 Gew. % Ketone und 8.1 Gew. % Furane (Feng und Meier 2016).

Da trockenes Holz zu etwa 44 % aus Sauerstoff besteht (Rowell 1984), enthält auch das Pyrolyseöl sehr viel Sauerstoff. Feng und Meier (2016) geben für ein Pyrolyseöl aus der langsamen Pyrolyse einen Sauerstoffgehalt von 33 % an. Aufgrund dieses hohen Anteils ist Pyrolyseöl schwach polar und lässt sich nicht mit petrochemischen Ölen bzw. Kohlenwasserstoffen, dafür aber mit Alkoholen und bedingt mit Wasser mischen (Appelt et al. 2024). Der hohe Sauerstoffanteil führt auch zur Bildung von organischen Säuren während der Pyrolyse, welche zur Korrosion an Bauteilen führen kann (Appelt et al. 2024). Weiter sind Pyrolyseöle thermolabil (Appelt et al. 2024) und unterliegen Polymerisationsreaktionen während der Lagerung (Oasmaa et al. 2011). Aufgrund von kanzerogenen Inhaltsstoffen wie z.B. polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wird Pyrolyseöl als krebserregend eingestuft (Appelt et al. 2024).

2.1.2 Nutzung und Fraktionierung von Pyrolyseöl

Obwohl die im Pyrolyseöl enthaltenen Substanzen viele Nutzungspotenziale haben, werden sie aufgrund der negativen Eigenschaften in der Industrie hauptsächlich energetisch oder für die Herstellung von Raucharomen verwendet (Feng 2018, Theobald et al. 2012). Die im Pyrolyseöl enthaltenen Guajakole könnten für die Herstellung von Vanillin interessant sein, da ein Großteil des Vanillins aus Lignin hergestellt wird (Kaur und Chakraborty, 2013). Außerdem könnten Guajakol und Syringol für pharmazeutische Zwecke verwendet werden (Murwanashyaka et al. 2001). In mehreren Studien wurde Pyrolyseöl bereits für die Herstellung von Klebstoffen eingesetzt, da die im Pyrolyseöl enthaltenen phenolischen Substanzen petrochemisches Phenol in Phenolharzen ersetzen kann (Karthäuser et al. 2024, Czernik und Bridgwater 2004, Sukhbaatar et al. 2009, Gagnon et al. 2004, Amen-Chen et al. 2002). Aufgrund der vielen phenolischen Substanzen ist Pyrolyseöl außerdem wirksam gegen holzerstörende Organismen und wurde daher bereits als Holzschutzmittel verwendet (Lourençon et al. 2016). Die zähe hochmolekulare Fraktion könnte im Straßenbau eingesetzt werden. So wurde in einer Studie Pyrolyseöl als Zuschlagstoff in Asphalt benutzt (Zabelkin et al. 2016). Pyrolyseöl kann auch als Kraftstoff in Motoren eingesetzt werden, jedoch führt die hohe Viskosität, der hohe Anteil an Asche und feinem Koks, die Thermolabilität und die Azidität zu erheblichen Problemen beim längeren Betreiben der Motoren (Czernik et al. 1994, van de Beld et al. 2013, Chiaramonti et al. 2007).

Für eine effektivere Nutzung ist daher die Fraktionierung der im Pyrolyseöl enthaltenen Substanzen wichtig. Durch Entfernung von leichtflüchtigen Bestandteilen und Säuren kann z.B. die Stabilität verbessert und durch Abtrennen der hochmolekularen Fraktion die Viskosität verringert werden (Oasmaa und Kuoppala 2003). Durch eine hohe Temperatur des Rauchgases und eine anschließende fraktionierende Kondensation kann der Anteil an leichtflüchtigen Komponenten wie etwa Essigsäure und Wasser in den Pyrolyseölen verringert werden (Appelt et al. 2024). Pyrolyseöle können auch mit verschiedenen Destillationsmethoden wie der atmosphärischen Destillation, der Vakuumdestillation, der fraktionierenden Destillation, der Wasserdampfdestillation und der Molekulardestillation fraktioniert werden, jedoch erschwert die Thermolabilität und der hohe Gehalt an hochmolekularen Bestandteilen die Destillation bei hohen Temperaturen erheblich (Capunitan und Capareda 2013, Guo et al. 2010, Wang et al. 2009, Zheng und Wie 2011, Zhang et al. 2013). Aufgrund der relativ langen Verweilzeit bei hohen Temperaturen und der Thermolabilität kann es außerdem zu Polymerisationsreaktionen im Pyrolyseöl kommen, was zusammen mit dem hochmolekularen Anteil zu höheren Anteilen an festen Rückständen bei der Destillation führt (Bridgwater 2012, Oasmaa und Czernik 1999, Taghipour et al. 2019). Für eine effektive Destillation ist daher das vorherige Abtrennen von hochmolekularen Bestandteilen und leichtflüchtigen Komponenten wie etwa Ketonen und Säuren zu empfehlen, um die Stabilität des Pyrolyseöls und die Ausbeute während der Destillation zu erhöhen.

Eine andere Methode, die schon mehrfach zur Fraktionierung von Pyrolyseölen eingesetzt wurde, ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion (Amen-Chen et al. 1997, Feng und Meier 2016, Hu et al. 2018, Wei et al. 2014, Yang et al. 2014). Bei dieser Extraktionsmethode kann mit niedrigen Temperaturen gearbeitet werden, wodurch die Thermolabilität kein Problem darstellt. Nach der Fraktionierung müssen jedoch die meist petrochemischen Lösungsmittel wieder abgetrennt und recycelt werden (Hu et al. 2018).

Eine Alternative zur Destillation und Flüssigextraktion ist die Extraktion mit überkritischen Medien. Bei der Verwendung von überkritischen Medien kann mit niedrigen Temperaturen gearbeitet werden. Diese Methode eignet sich besonders für die Abtrennung von hochmolekularen Bestandteilen (Mukhopadhyay 2000). Nach der Extraktion kann das überkritische Medium durch eine Entspannung des Drucks sehr einfach vom Extrakt abgetrennt werden. In Kapitel 2.4.4 wird vertiefend auf die Extraktion von Pyrolyseölen mit überkritischem CO₂ eingegangen.

2.2 Tallöl aus der Zellstoffherstellung

2.2.1 Herstellung, Eigenschaften und Inhaltsstoffe von Tallöl

Bei der Zellstoffherstellung fallen etwa 30-50 kg Tallöl pro Tonne Zellstoff als Nebenprodukt an (Sixta et al. 2006). Aryan und Kraft (2021) schätzen die Menge an produziertem Tallöl auf etwa 1,8 Millionen Tonnen für das Jahr 2020. Tallöl besteht aus im Holz enthaltenen akzessorischen Bestandteilen bzw. Extraktstoffen (Koch 2006). Die akzessorischen Bestandteile bestehen aus verschiedenen Substanzgruppen wie etwa Fettsäuren, Terpene, Diterpenoiden, Phenolen, Steroiden und Harzsäuren (Koch 2006). Im lebenden Baum dienen bspw. Fettsäuren als Energiespeicher, während phenolische Substanzen den Baum gegen angreifende Organismen schützen (Koch 2006, Aro und Fatehi 2017). Die Zusammensetzung und der Anteil der akzessorischen Bestandteile variiert zwischen den Baumarten und ist von den Wachstumsbedingungen und dem Herkunftsort abhängig (Koch 2006). Laut Koch (2006) beträgt in den klimatisch gemäßigten Zonen der Anteil an akzessorischen Bestandteilen an der trockenen Holzsubstanz zwischen 2 und 5 %.

Bei der Herstellung von Zellstoff nach dem Sulfatverfahren wird ein Großteil der Extraktstoffe in der Schwarzlauge gelöst und während der Aufbereitung als Tallseife abgetrennt (Sixta et al. 2006). Die Tallseife wird dann durch Zugabe von Säure gespalten und weiter aufgereinigt, wodurch das Tallöl entsteht (Sixta et al. 2006). Das dunkel gefärbte Tallöl hat eine hochviskose Konsistenz und einen stechenden Geruch (Aro und Fatehi 2017). Außerdem ist Tallöl unlöslich in Wasser (Aro und Fatehi 2017). Bei der Zellstoffherstellung nach dem Sulfatverfahren werden große Anteile an Nadelhölzern verwendet und dass daraus gewonnene Tallöl setzt sich zum Großteil aus Fettsäuren, Harzsäuren und Terpenen zusammen (Churchill et al. 2024). Je nach verwendetem Rohstoff variiert die Zusammensetzung des Tallöls. So enthält laut Nogueira (1996) Tallöl etwa 40-50 % Harzsäuren, 30-40 % Fettsäuren und etwa 10 % neutrale Anteile.

2.2.2 Nutzung und Fraktionierung von Tallöl

Das rohe Tallöl ist ein wertvoller Rohstoff für die Chemische Industrie, vor der Verwendung ist jedoch die Fraktionierung in die einzelnen Bestandteile bzw. Fraktionen sinnvoll. Als Chemikalien finden die verschiedenen Fraktionen viele Einsatzbereiche. Churchill et al. (2024) haben diese in einer Studie zusammengefasst. Die Harzsäuren können z.B. in Klebstoffen, Tinten und als Zusatzstoff in der Papierindustrie eingesetzt werden. Die Fettsäuren können u.a. in Farben, als Schmiermittel, in der Kosmetik und in der Pharmazie

eingesetzt werden. Weiter können aus den Fettsäuren Polymere synthetisiert werden, die in Verpackungen und Kleidungsstücken verwendet werden können. Außerdem gibt es eine große Nachfrage von Tallöl für die Erzeugung von biogenen Kraftstoffen, da die Rohstoffquellen nicht, wie bei viele andere biogenen Kraftstoffe, mit der Herstellung von Nahrungsmitteln konkurrieren.

Fraktionierungen wurden bereits mittels Vakuumdestillation, der Adsorption an Aktivkohle, der Flüssigextraktion und der Extraktion mit überkritischem CO₂ durchgeführt (Nogueira 1996). Auf die Fraktionierung mit überkritischem CO₂ wird in Kapitel 2.4.5 weiter eingegangen. Als kommerziell verwendbare Methode hat sich für die Aufarbeitung von Tallöl jedoch nur die Vakuumdestillation etabliert (Nogueira 1996). Mit der Vakuumdestillation wird das Tallöl in verschiedene Fraktionen aufbereitet, in denen die Gehalte an Fettsäuren und Harzsäuren variieren (Nogueira 1996). So enthält die Fraktion der Fettsäuren mindesten 90 % Fettsäuren und die Fraktion der Harzsäuren nur noch höchstens 5 % Fettsäuren (Nogueira 1996).

2.3 Überkritische Fluide

2.3.1 Der überkritische Zustand

Baron Charles Cagniard de la Tour beobachtete bereits 1822 das Verschwinden der Phasengrenzen zwischen Flüssigkeiten und Gasen beim Erhitzen eines mit Flüssigkeit gefüllten Druckgefäßes (de la Tour 1822). In dem Druckgefäß verringert sich beim Erhitzen die Dichte der flüssigen Phase, was zu einem Anstieg des Druckes führt. Durch den Druckanstieg kommt es zu einer Komprimierung und Zunahme der Dichte des Gases. Sobald die Dichten der Gasphase und der Flüssigphase dieselben sind, verschwindet die Phasengrenze und der überkritische Zustand ist erreicht. Das Experiment von Baron Charles Cagniard de la Tour ist schematisch in Abb. 1 dargestellt.

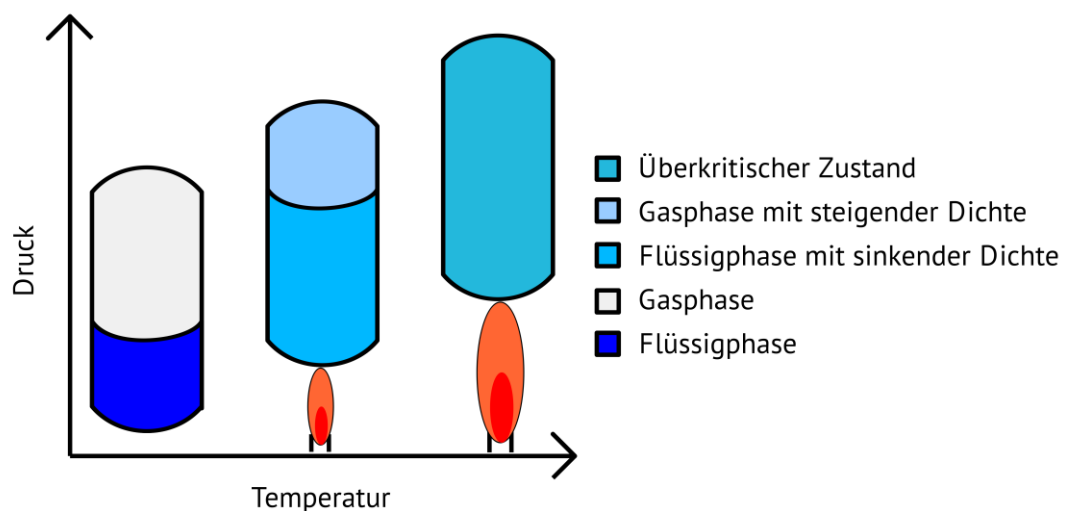


Abb. 1: Schematische Darstellung des Experiments von Baron Charles Cagniard de la Tour zum überkritischen Zustand

Der Übergang in den überkritischen Zustand erfolgt dabei ohne eine sprunghafte Dichteänderung, wie es etwa beim Übergang von der flüssigen zur gasförmigen Phase am Siedepunkt bei kochendem Wasser der Fall ist. An Experimenten mit Kohlenstoffdioxid entdeckte Andrews (1869), dass das Verschwinden der Phasengrenze ab einer bestimmten Temperatur ($T_{\text{krit.}}$) und einem bestimmten Druck ($p_{\text{krit.}}$) zu beobachten ist. Diesen Punkt definierte er als kritischen Punkt ($P_{\text{krit.}}$). Der kritische Punkt ist abhängig von der Substanz und die Drücke und Temperaturen können stark variieren. So liegt der kritische Punkt von Ethan bereits bei 32,25 °C und 48,8 bar, der von Wasser hingegen erst bei 374,15 °C und 221,2 bar (Gupta und Shim 2007). Der überkritische Zustand kann auch in der Natur beobachtet

werden. So wurde in der Tiefsee in etwa 3000 Meter Tiefe überkritisches Meerwasser in hydrothermalen Schloten gefunden (Koschinsky et al. 2008).

Oberhalb des kritischen Drucks und der kritischen Temperatur befindet sich der überkritische Bereich. Dieser ist in Abb. 2 anhand des Phasendiagramms von CO₂ dargestellt.

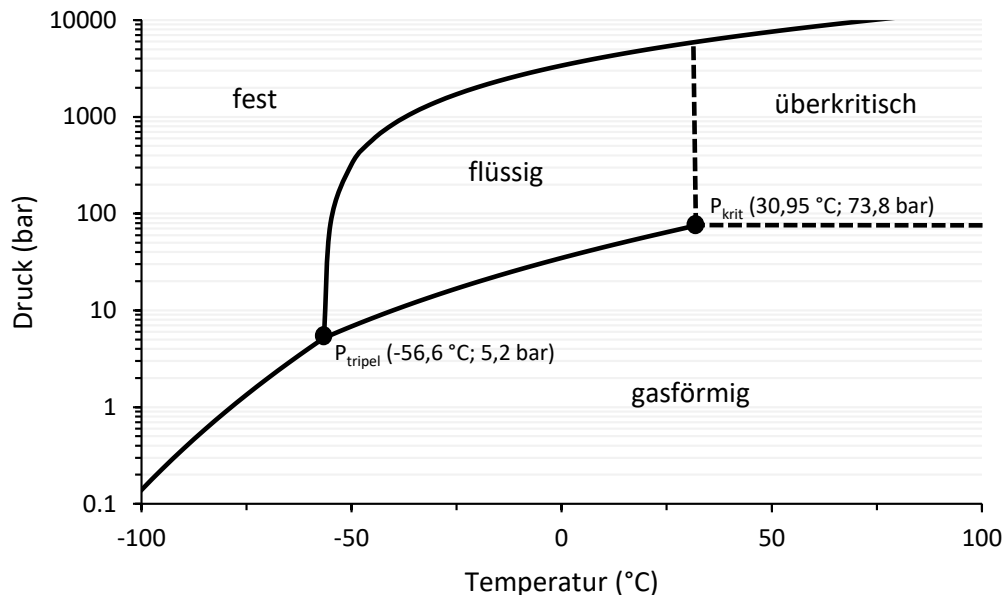


Abb. 2: Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid; P_{krit} = kritischer Punkt, P_{tripel} = Tripelpunkt (basierend auf Daten von ChemicalLogic Corporation und von Gupta und Shim (2007))

Im überkritischen Zustand ist eine Trennung in eine Flüssig- und eine Gasphase weder durch eine Temperatur- noch durch eine weitere Druckerhöhung zu erreichen (Andrews 1869). Kohlenstoffdioxid kann jedoch durch eine Komprimierung, bei sehr hohem Druck (über 5000 bar), aus dem überkritischen Zustand in die feste Phase gebracht werden. Der überkritische Zustand hat besondere Eigenschaften, die zwischen denen der Gas- und der Flüssigphase liegen. So sind Viskosität, Dichte und Diffusionskoeffizient abhängig von den Parametern Druck und Temperatur. Die Dichte kann zwischen den Dichten der Flüssigphase und der Gasphase variiert werden. Im Allgemeinen ist die Viskosität im überkritischen Zustand niedriger und der Diffusionskoeffizient höher als in der flüssigen Phase (Clifford 1999). Des Weiteren existiert im überkritischen Zustand fast keine Oberflächenspannung des Mediums (McHugh und Krukonis 1994). Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften werden überkritische Fluide unter anderem in der Chromatographie, der überkritischen Fluid-Trocknung, der Sterilisation, sowie als Polymerisationsmedium und vor allem in der überkritischen Fluid-Extraktion eingesetzt.

2.3.2 Lösungseigenschaften von überkritischen Fluiden

Die im Vergleich zur flüssigen Phase niedrigere Viskosität und höhere Diffusionskoeffizienten in Verbindung mit einer hohen erzeugbaren Dichte machen überkritische Fluide besonders als Lösungsmittel interessant (Clifford 1999). Hannay und Hogarth beobachteten bereits 1879, dass Lösungsmittel Feststoffe im überkritischen Zustand besser lösen als im flüssigen Zustand und dass die Lösungskapazität des Lösungsmittels abhängig vom Druck ist (Hannay und Hogarth 1879). Neben dem Druck spielt auch die Temperatur eine wichtige Rolle. Die Dichte des überkritischen Fluids ist abhängig von Druck und Temperatur. Bereits 1910 wurde von Dan Tyrer beobachtet, dass die Dichte des überkritischen Fluids einen entscheidenden Einfluss auf die Lösungskapazität hat (Tyrer 1910). Der Verlauf der Dichte für verschiedene Temperaturen und in Abhängigkeit des Drucks ist beispielhaft für Kohlenstoffdioxid in Abb. 3 dargestellt.

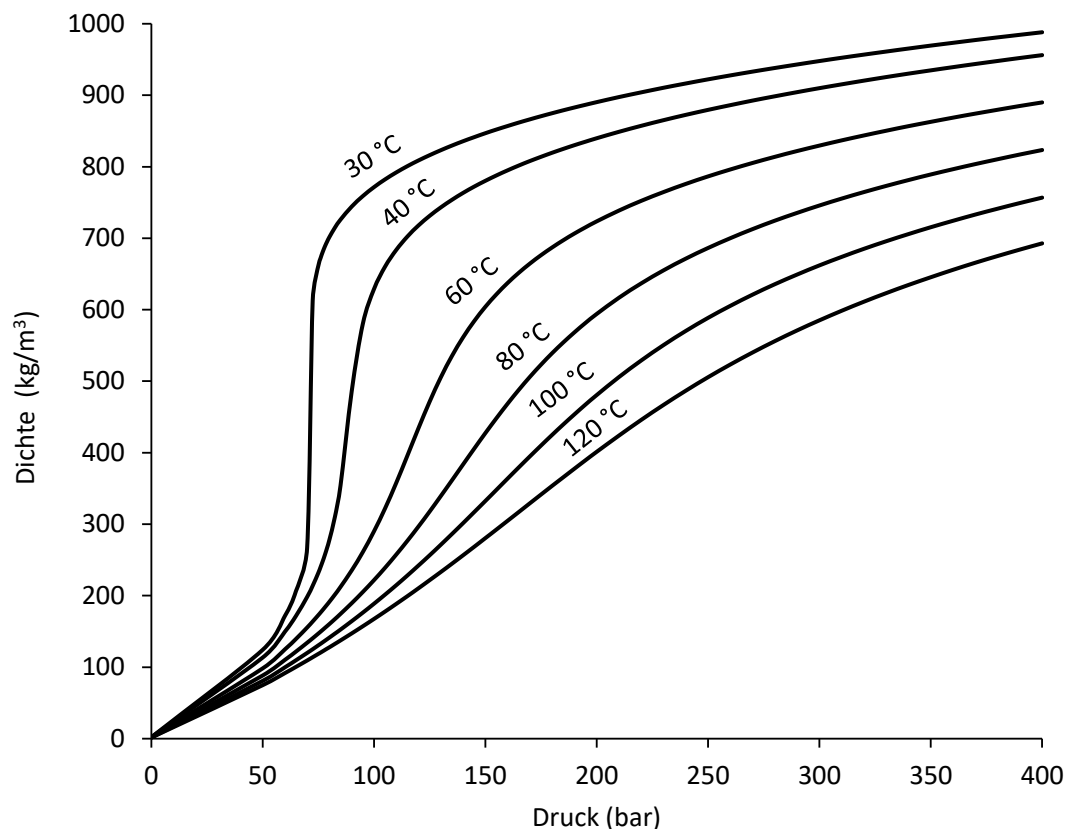


Abb. 3: Dichte von Kohlenstoffdioxid bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken bis 400 bar (erstellt auf Basis von Daten von Anwar und Carol 2016)

Bei einer isobaren Temperaturerhöhung verringert sich die Dichte und bei einer isothermen Druckerhöhung steigt sie an. Bei hohen Temperaturen nähert sich die Abhängigkeit zwischen

Druck und Dichte einem linearen Verlauf an, wogegen sie bei niedrigen Temperaturen S-förmig verläuft. So kann bei gleichem Druck mit niedrigeren Temperaturen eine wesentlich höhere Dichte erreicht werden als bei hohen Temperaturen.

Bei der Betrachtung der Löslichkeit in Abhängigkeit zum Druck bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich im Allgemeinen ein spezielles Verhalten, das in Abb. 4 für drei Temperaturen idealisiert dargestellt ist. Dabei gilt, dass T_3 größer als T_2 und T_2 größer als T_1 ist.

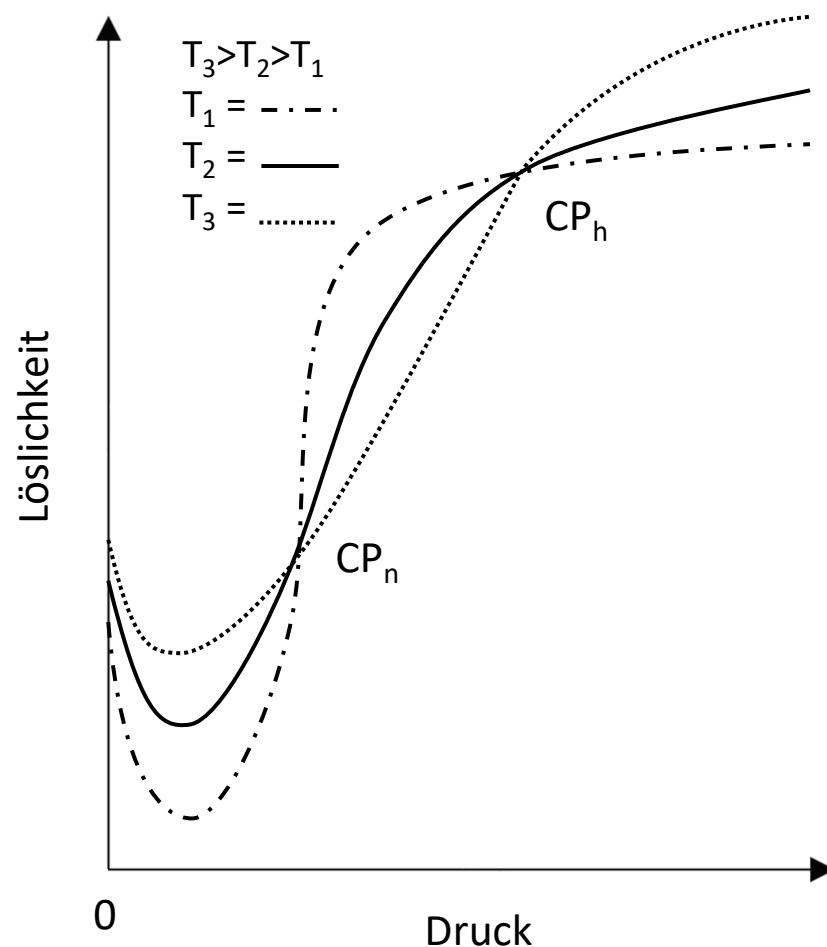


Abb. 4: Idealisierte Löslichkeitskurve einer einzelnen Substanz in einem überkritischen Fluid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ($CP_n = 1$. Crossover-Punkt, $CP_h = 2$. Crossover-Punkt) (Abbildung adaptiert von Foster et al. 1991)

Die Löslichkeitskurven sehen S-förmig aus, wobei es zwei Punkte gibt, in denen sich die Kurven schneiden. Diese beiden Schnittpunkte werden in der Literatur Crossover-Punkt genannt. Zu Beginn fällt, bei einer Druckzunahme, die Löslichkeit. Diese Abnahme beruht auf

der Verringerung des Dampfdruckes der zu lösenden Substanzen bei einer Erhöhung des Drucks. Nach diesem Abfallen steigt die Löslichkeit wieder an, da mit zunehmendem Druck die Lösungskapazität des überkritischen Fluids zunimmt. In diesem ersten Abschnitt ist die Löslichkeit bei höheren Temperaturen größer. Am ersten Crossover-Punkt schneiden sich dann die drei Löslichkeitskurven der verschiedenen Temperaturen. Zwischen dem ersten und dem zweiten Crossover-Punkt steigen die Löslichkeitskurven stark an, wobei jedoch die Löslichkeit bei der niedrigsten Temperatur (T_1) höher ist als bei T_2 und bei T_2 höher als bei T_3 ist. Im zweiten Crossover-Punkt schneiden sich die Löslichkeitskurven erneut und ab da an ist die Löslichkeit bei T_3 wieder am höchsten und bei T_1 am niedrigsten. (Foster et al. 1991)

Da die Dichte eines überkritischen Fluids bei steigendem Druck nicht linear verläuft, ergibt sich daraus die Existenz der Crossover-Punkte. Bei der Betrachtung des Bereiches zwischen den Crossover-Punkten steigt die Dichte für die niedrige Temperatur T_1 stark an, was zu einer starken Zunahme der Löslichkeit führt. Bei der höheren Temperatur T_3 steigt die Dichte hingegen nur leicht an, wodurch die Löslichkeit weniger stark zunimmt. Ab dem zweiten Crossover-Punkt steigt die Dichte bei niedrigen Temperaturen nur noch leicht an und die Löslichkeit nimmt dadurch nur noch wenig zu. Bei der hohen Temperatur T_3 steigt die Dichte jedoch noch stärker an, was dazu führt, dass die Löslichkeit bei T_3 wieder höher ist als bei T_2 und T_1 .

Wird die Löslichkeit ins Verhältnis zur Dichte gesetzt, ergibt sich eine klare Abhängigkeit und jede Substanz hat eine spezifische Löslichkeitskurve. In Abb. 5 sind die Löslichkeitskurven von zwei verschiedenen Substanzen in CO_2 bei zwei Temperaturen schematisch dargestellt. Substanz A hat dabei eine wesentlich bessere Löslichkeit als Substanz B. Zu Beginn fallen die Löslichkeitskurven und fangen dann stark an zu steigen. Bei der gleichen Substanz sind die Löslichkeitskurven bei höheren Temperaturen nach oben verschoben, sodass die Löslichkeit bei gleicher Dichte ansteigt.

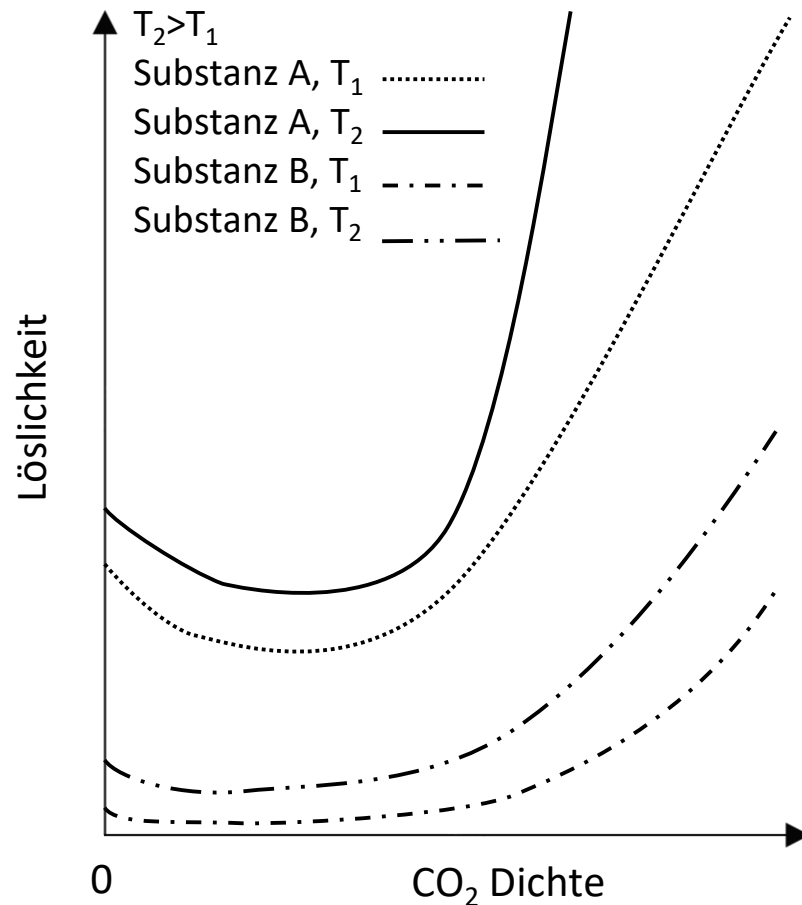


Abb. 5: Schematische Darstellung der Löslichkeit von zwei Substanzen in CO₂ in Abhängigkeit von der Dichte

Für die Planung und Abschätzung einer Extraktion mit überkritischen Fluiden sind die Löslichkeitskurven aus der Literatur enorm wichtig und werden üblicherweise als Stoffmengenanteil (x) angegeben (Formel 1).

$$x = \frac{n_s}{n_s + n_{SFL}}$$

x = Stoffmengenanteil

n_s = Stoffmenge der gelösten Substanz (Mol)

n_{SFL} = Stoffmenge des ueberkritischen Fluids (Mol)

Formel 1: Berechnung des Stoffmengenanteils (nach Gupta und Shim 2007)

Bei Extraktionen spielen neben der Löslichkeit noch weitere Faktoren wie z. B. die Zugänglichkeit für das überkritische Fluid, die Durchströmung, die Flussrate, das Verhältnis

von überkritischem Fluid zu Extraktionsgut und der Aufbau der Extraktionsanlage eine Rolle. So ist bei der Extraktion von Traubenkernen mit überkritischem CO₂ von höheren Ausbeuten in Abhängigkeit der Flussrichtung des scCO₂ mit der Schwerkraft als gegen die Schwerkraft berichtet worden (Sovová et al. 1994). Außerdem konnte durch ein vorheriges Zermahlen der Traubenkerne die Ausbeute gesteigert werden (Sovová et al. 1994). Zusätzlich hat das Volumen der Extraktionsgefäße und die eingesetzte Menge an Extraktionsgut einen starken Einfluss auf die Dauer der Extraktion, da das gelöste Extrakt den nicht mit Extraktionsgut gefüllten Totraum überwinden muss (Verres 1994).

Die Zugänglichkeit des Extraktionsguts spielt eine wichtige Rolle. Gut zugängliche Substanzen können von dem überkritischen Fluid leichter gelöst werden und durch eine Erhöhung der Dichte und der Flussrate des überkritischen Fluids kann die Ausbeute gesteigert werden. Dieser Lösungsvorgang wird auch als Dissolution-Phase bezeichnet. Die schlecht zugänglichen Substanzen müssen erst aus dem Extraktionsgut herausgelöst werden (Diffusions-Phase). Daher ist zur Steigerung der Ausbeute in der Diffusions-Phase eine Erhöhung der Temperatur und/oder ein Zerkleinern des Extraktionsguts erforderlich. (Clifford 1999)

Bei der Extraktion von Naturstoffen mit überkritischen Lösungsmitteln liegt meist zuerst die Dissolution-Phase vor, die dann in die Diffusions-Phase übergeht (Sovová 1994). Die Kombination der beiden Phasen ist in dem BIC Model vereint (Huang et al. 2012) und in Abb. 6 dargestellt.

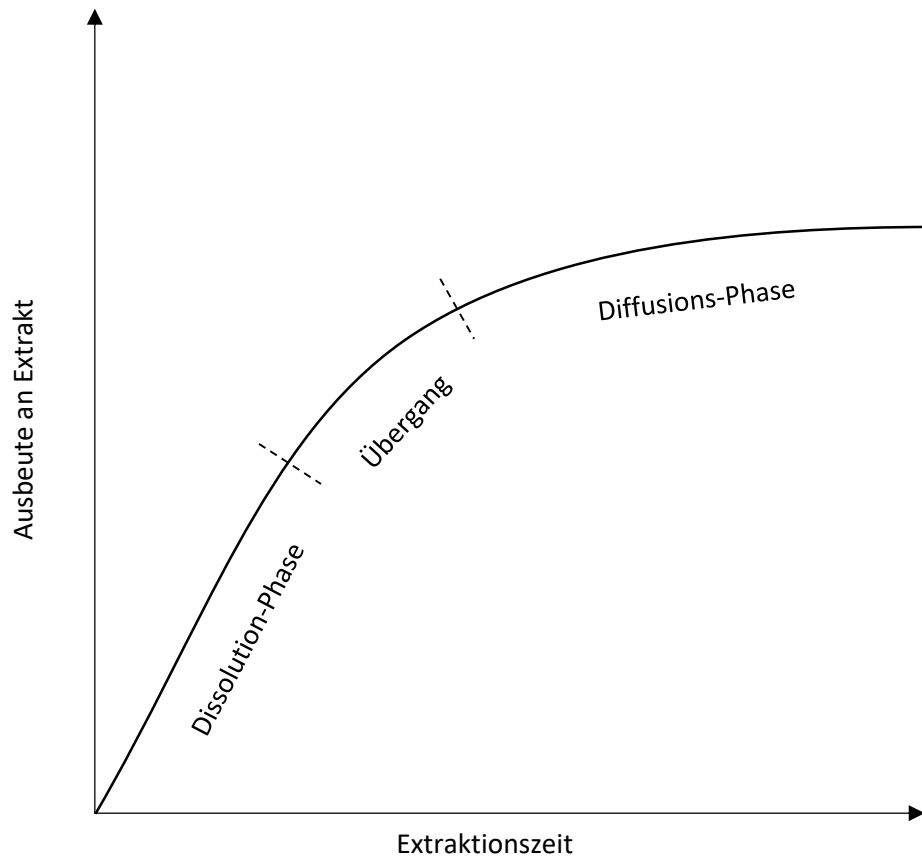


Abb. 6: Phasen bei der Extraktion von Naturstoffen (verändert nach Feng 2018)

Zu Beginn der Dissolution-Phase ist das überkritische Fluid mit den gut löslichen und gut zugänglichen Substanzen fast vollständig gesättigt. In diesem Abschnitt ist die Ausbeute an Extrakt fast linear. Nach der Dissolution-Phase steigt die Ausbeute an Extrakt im Verlauf der Extraktion nicht mehr linear an, sondern die Steigung nimmt ab. In dieser Phase ist der Großteil der leicht zugänglichen und gut löslichen Substanzen extrahiert und die Extraktion von schlechter zugänglichen bzw. löslichen Substanzen beginnt. In der letzten Phase der Extraktion, der Diffusions-Phase, werden die schlecht zugänglichen Substanzen über Diffusion aus dem Extraktionsgut gelöst und die Ausbeute steigt nur noch gering, bis keine extrahierbaren Substanzen mehr verfügbar sind, an. Folglich ist das überkritische Fluid nicht über den gesamten Extraktionsverlauf vollständig gesättigt. Daher ist es aus ökonomischer Sicht meist ratsam, die Extraktion bei dem Übergang von der Dissolution- in die Diffusions-Phase zu stoppen (del Valle 2015). Patel et al. (2011b) haben ein mathematisches Modell entwickelt, um anhand von wenigen experimentellen Daten den Extraktionsverlauf zu berechnen und so den Übergang von der Dissolution- in die Diffusions-Phase abschätzen zu können.

Für die Bewertung der Extraktionseffizienz ist die Angabe der Dampfphasenbeladung (VPL) des überkritischen Fluids mit Extrakt und die Phase, in der das VPL berechnet wurde, sinnvoll. Das VPL gibt die Menge an Extrakt an, die mit einem Kilogramm überkritischem Fluid extrahiert wurde (Formel 2). Das VPL ist abhängig von den Extraktionsphasen und fängt ab dem Übergang von der Dissolution- in die Diffusions-Phase an stark zu sinken.

$$VPL = \frac{m_{Ex.}}{m_{SFL.}}$$

VPL = Dampfphasenbeladung

m_{Ex.} = Menge an Extrakt in g

m = Menge an verwendetem ueberkritischen Fluid in kg

Formel 2: Berechnung der Dampfphasenbeladung bei der Extraktion mit überkritischen Fluiden (nach Montesantos 2020)

Unter optimalen Extraktionsbedingungen ist das überkritische Fluid in der Dissolution-Phase nahezu vollständig gesättigt und daher ist anzunehmen, dass in dieser Extraktionsphase der Stoffmengenanteil dem VPL ähnelt. Für den Vergleich mit Löslichkeitsdaten aus der Literatur ist daher eine Umrechnung der Stoffmengenanteile in die Einheit Gramm gelöste Substanz pro Kilogramm überkritisches Fluid sinnvoll (Formel 3).

$$\text{Löslichkeit in } \frac{g}{kg} = \frac{M_{Sub.} \times x \times m_{SFL.}}{1 - x}$$

M_{Sub.} = Molare Masse der gelösten Substanz

m_{SFL.} = Mol pro kg überkritischem Fluid

x = Stoffmengenanteil

Formel 3: Umrechnung des Stoffmengenanteils in die Löslichkeit in g gelöste Substanz pro kg überkritischem Fluid

2.4 Überkritisches CO₂ als Extraktionsmedium

Im Vergleich zur Extraktion mit flüssigem Lösungsmittel hat die Verwendung von überkritischen Fluiden den Vorteil, dass aufgrund des substanzabhängigen Löslichkeitsverhaltens die Extraktionsparameter gezielt gesteuert werden können. Durch eine möglichst hohe Dichte und Temperatur kann die Ausbeute der Extraktion maximiert werden. Soll hingegen eine Fraktionierung erfolgen, müssen die Löslichkeiten der zu extrahierenden Substanzen möglichst hoch und die der zurückbleibenden Substanzen möglichst niedrig sein. Bei hohen Temperaturen ist sowohl die Löslichkeit der zu extrahierenden als auch die der nicht zu extrahierenden Substanz höher als bei niedrigen Temperaturen. Daher bieten sich für die Fraktionierung eher niedrige Temperaturen und niedrige scCO₂-Dichten an. Die zu wählenden Parameter hängen dabei stark von den Substanzen ab.

Ein weiterer Vorteil von überkritischen Fluiden ist, dass das Fluid durch eine Druckentspannung einfach, schnell und schonend von dem Extrakt abgetrennt werden kann. Durch eine Komprimierung kann das Gas wieder in den überkritischen Zustand gebracht und rezykliert werden. Das vielfach verwendete Kohlenstoffdioxid ist für eine Extraktion besonders geeignet, da es einen kritischen Punkt mit einer niedrigen kritischen Temperatur von 30,95 °C (Gupta und Shim 2007) und einem moderaten kritischem Druck von 73,8 bar (Gupta und Shim 2007) besitzt.

Es gibt Fluide mit niedrigeren kritischen Temperaturen wie etwa Ethylen (9,25 °C) (Gupta und Shim 2007), jedoch sind diese meist brennbar. CO₂ hat den Vorteil, dass es nicht brennbar, ungiftig, chemisch stabil und ein umweltfreundliches und günstiges Lösungsmittel ist (Clifford 1999). Dabei verringert die Nichtbrennbarkeit die Gefahr einer Explosion des komprimierten CO₂ und vereinfacht so die technische Umsetzung der Extraktion. Da CO₂ nicht giftig ist, ist es besonders geeignet für die Extraktion von Lebensmitteln und die Erzeugung von Arzneistoffen. CO₂ besitzt ein Quadrupol und hat eine Polarität zwischen einem unpolaren und einem leicht polaren Lösungsmittel (Clifford 1999). Die relative Dielektrizitätskonstante ist in geringem Maß abhängig von Temperatur und Druck. Sie nimmt mit zunehmendem Druck zu und bei steigenden Temperaturen ab. Die relative Dielektrizitätskonstante kann so zwischen 1 und 1,6 variiert werden (Moriyoshi et al. 1993). Im Vergleich hierzu hat Wasser bei 20 °C eine relative Dielektrizitätskonstante von 80,2 (Archer und Wang 1990) und Hexan von 1,9 (Sen et al. 1992). CO₂ hat also eine Polarität ähnlich der von Hexan. Durch Hinzufügen von Schlepmitteln wie Methanol oder Ethanol kann die relative Dielektrizitätskonstante angehoben werden. So kann laut Roškar et al. (1992) bei einer Methanolzugabe von

57,5 mol % die relative Dielektrizitätskonstante auf über 15 angehoben werden, wobei sie wieder mit zunehmendem Druck ansteigt und bei steigenden Temperaturen abnimmt. Neben der Polarität hat auch die molare Masse der zu lösenden Substanzen und die Dichte des CO₂ einen Einfluss auf die Löslichkeit. Die Dichte von CO₂ ist abhängig von Druck und Temperatur. Im gasförmigen Zustand liegt die Dichte bei 20 °C und 1 bar bei 1,8 kg/m³. Bei steigendem Druck kann die Dichte Werte über 1000 kg/m³ erreichen. Am kritischen Punkt hat CO₂ eine Dichte von 398 kg/m³ (Anwar und Carol 2016). Unpolare Substanzen mit niedrigen molaren Massen sind sehr gut löslich. Die Löslichkeit sinkt mit steigender Masse. Ab einer molaren Masse von über 400 g/mol sind die meisten organischen Substanzen kaum noch löslich in überkritischem CO₂ (Mukhopadhyay 2000). Reines CO₂ eignet sich also sehr gut für die Extraktion von unpolaren Substanzen mit einer niedrigen molaren Masse.

Kurt Zosel patentierte 1970 die Entkoffeinierung von Kaffee mit überkritischem CO₂ (Zosel 1973) und in Folge dessen wurde die überkritische Extraktion auch in großtechnischem Maßstab betrieben. Neben der Entkoffeinierung bietet sich scCO₂ besonders für die Extraktion von empfindlichen thermolabilen Substanzen ohne schädliche Lösungsmittelrückstände an. So wird scCO₂ heutzutage großtechnisch für die Herstellung von Aromastoffen, für die Hopfen- und die Cannabisextraktion eingesetzt.

2.4.1 Löslichkeiten von exemplarischen Pyrolyseölinhaltsstoffen in CO₂

Pyrolyseöle aus der Holzkohleherstellung setzen sich vorwiegend aus hochmolekularen Bestandteilen, Säuren, Ketonen, Zuckern und phenolischen Substanzen zusammen (Feng und Meier 2016). Die hochmolekularen Bestandteile und polare Zucker sind nur sehr schlecht in CO₂ löslich (Mukhopadhyay 2000). Die Löslichkeiten unterscheiden sich teilweise sehr stark voneinander. Im Pyrolyseöl sind eine Vielzahl verschiedener Substanzen enthalten und es sind nur wenige Literaturdaten über deren Löslichkeiten vorhanden. Daher werden nachfolgend exemplarisch die Löslichkeiten für Essigsäure und die beiden phenolischen Substanzen Phenol und Guajakol diskutiert. Diese drei Substanzen kommen typischerweise in Pyrolyseöl aus Holz vor.

Essigsäure ist sehr gut in überkritischem und gasförmigen CO₂ löslich. Die Löslichkeitskurven (Abb. 7) verhalten sich wie die schematischen Kurven in Abb. 5 (Kapitel 2.3.2) mit einem anfänglichem Sinken und einem folgenden exponentiellen Anstieg der Löslichkeit bei steigender CO₂-Dichte.

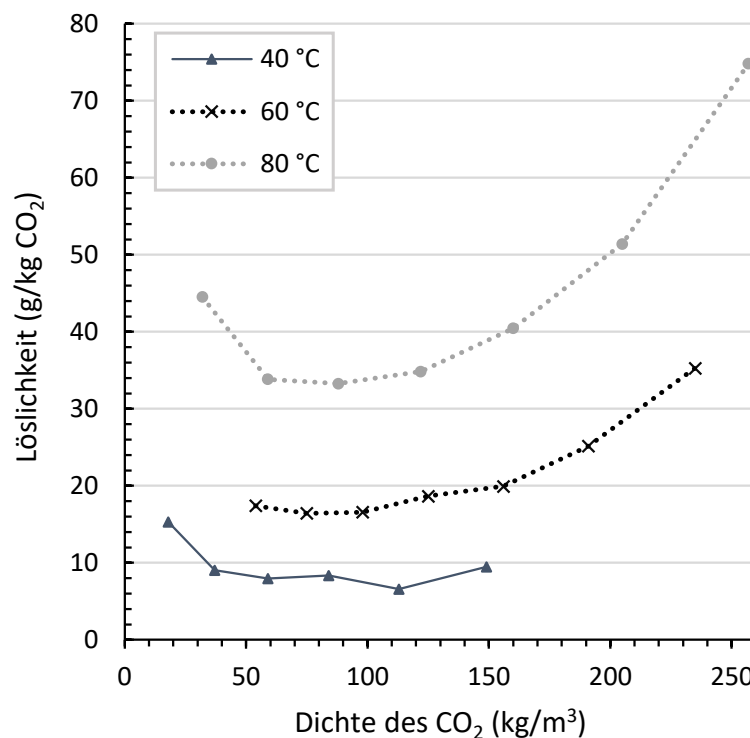


Abb. 7: Löslichkeit von Essigsäure in CO₂ (basierend auf Daten von Bamberger et al. 2000, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO₂-Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016)

Bei der Dichte von 18 kg/m^3 sind bei einer Temperatur von 40°C 18 g Essigsäure pro kg gasförmigen CO_2 löslich. Bei 80°C und einer Dichte von 32 kg/m^3 sind bereits 45 g Essigsäure pro Kilogramm CO_2 lösbar. Ab einer Dichte von etwa 175 kg/m^3 beginnt die Löslichkeit exponentiell anzusteigen, so dass bei einer Dichte von 257 kg/m^3 und 80°C schon 75 g Essigsäure pro Kilogramm überkritischem CO_2 gelöst werden können.

Guajakol (Abb. 8) und Phenol (Abb. 9) sind wesentlich schlechter löslich in CO_2 . So fängt die Löslichkeit von Guajakol erst in dem Bereich von 250 kg/m^3 bis 400 kg/m^3 exponentiell anzusteigen. Bei Phenol liegt der Bereich der exponentiellen Steigung erst zwischen 400 und 800 kg/m^3 .

In gasförmigen CO_2 sind Phenol und Guajakol ebenfalls wesentlich schlechter löslich. So beträgt bei 80°C und einer Dichte von 32 kg/m^3 die Löslichkeit von Guajakol nur 2 g pro Kilogramm gasförmigen CO_2 und ist somit wesentlich geringer als die Löslichkeit von Essigsäure bei diesen Parametern (45 g/kg CO_2).

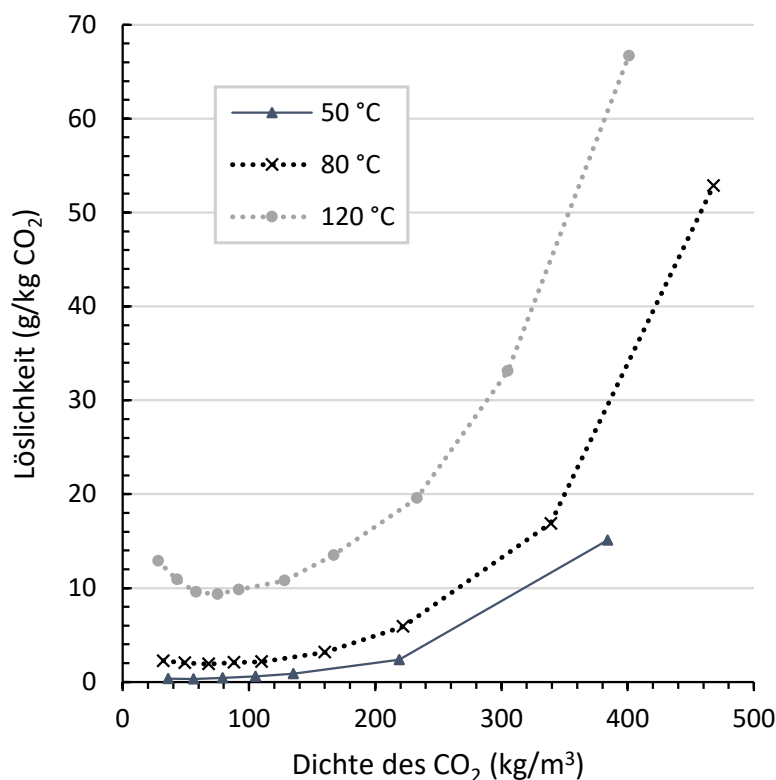


Abb. 8: Löslichkeit von Guajakol in CO_2 (basierend auf Daten von Lee et al. 1999, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO_2 -Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016)

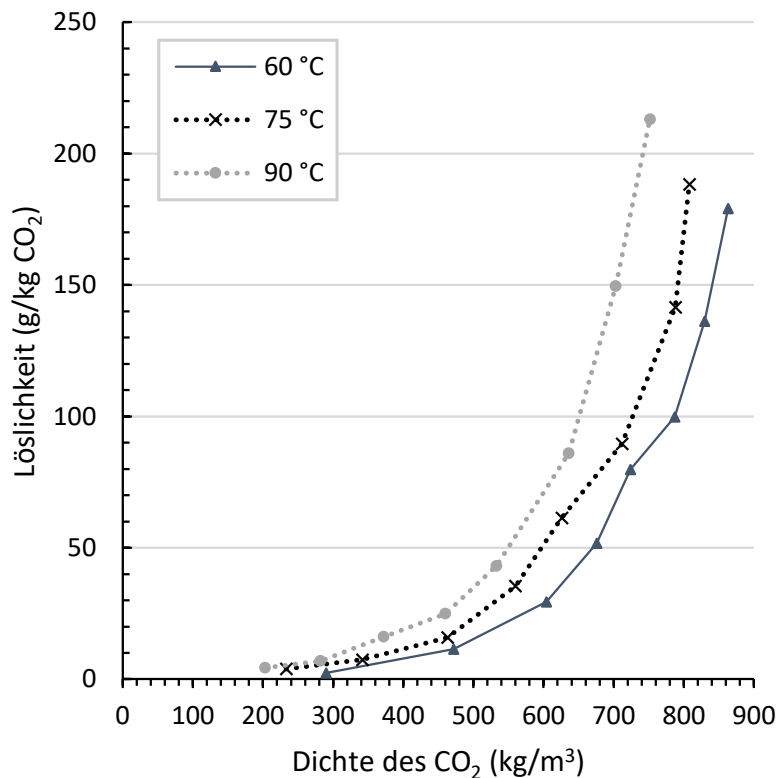


Abb. 9: Löslichkeit von Phenol in CO₂ (basierend auf Daten von García-Gonzalez et al. 2001, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO₂-Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016)

Für die Fraktionierung von Pyrolyseölen scheint zum einen die Verwendung von erwärmten, gasförmigen CO₂ vielversprechend für die Abtrennung von sehr gut löslichen Substanzen wie Essigsäure von den schlechter löslichen Inhaltsstoffen zu sein. Zum anderen ist im überkritischen Bereich die Verwendung von Dichten ab etwa 300 kg/m³ bei niedrigen Temperaturen erfolgversprechend für eine Abtrennung der phenolischen Substanzen Guajakol und Phenol. Die Verwendung von hohen Temperaturen erhöht die Effizienz der Extraktion, jedoch ist die Löslichkeit über die gesamte Löslichkeitskurve erhöht und die Löslichkeitskurven der Einzelsubstanzen beginnen früher exponentiell an zu steigen. Dadurch würde der Bereich der zu verwendenden Dichten für eine Fraktionierung verringert und eine Fraktionierung aufgrund der allgemeinen höheren Löslichkeit erschwert werden. Für eine möglichst effiziente Fraktionierung muss die passende Dichte-Temperatur-Kombination gefunden werden, bei der die Löslichkeit der zu extrahierenden Substanzen möglichst hoch und die Löslichkeit der nicht zu extrahierenden Substanzen möglichst gering ist.

2.4.2 Löslichkeiten von exemplarischen Tallölinhaltsstoffen in CO₂

Tallöl besteht hauptsächlich aus Fettsäuren, Harzsäuren und geringen Mengen an neutralen Anteilen wie etwa Monoterpenen (Churchill et al. 2024). Exemplarisch sind die Löslichkeiten der Fettsäuren Linolsäure, Ölsäure und dem Monoterpen α -Pinen in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. Löslichkeitsdaten zu den Harzsäuren konnten bei der Literaturrecherche nicht gefunden werden. Die Löslichkeit von Linolsäure (Abb. 10) und Ölsäure (Abb. 11) fängt bei 60 °C ab einer scCO₂-Dichte von etwa 600 kg/m³ exponentiell anzusteigen. Bei niedrigeren Temperaturen wird der exponentielle Anstieg in den Bereich höherer Dichten verschoben.

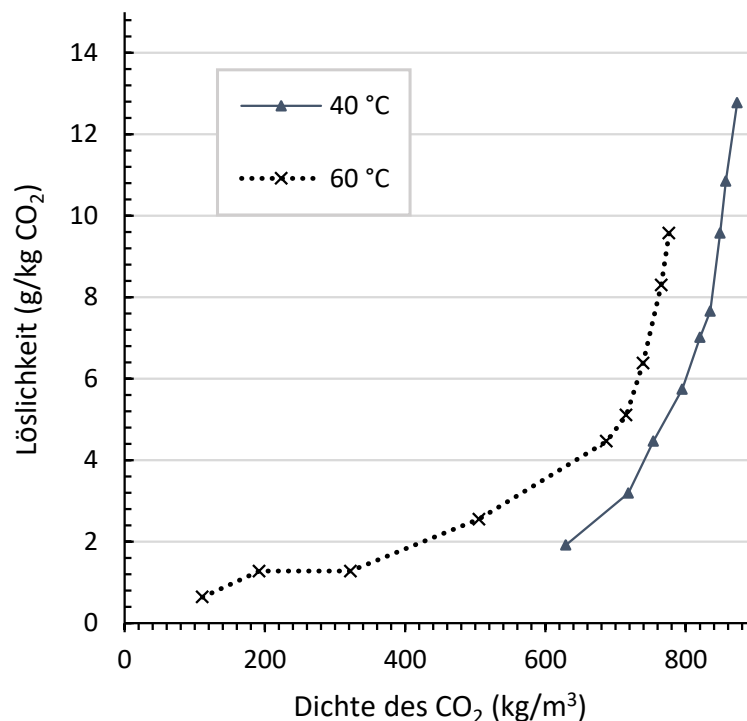


Abb. 10: Löslichkeit von Linolsäure in CO₂ (basierend auf Daten von Chen et al. 2000, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO₂-Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016)

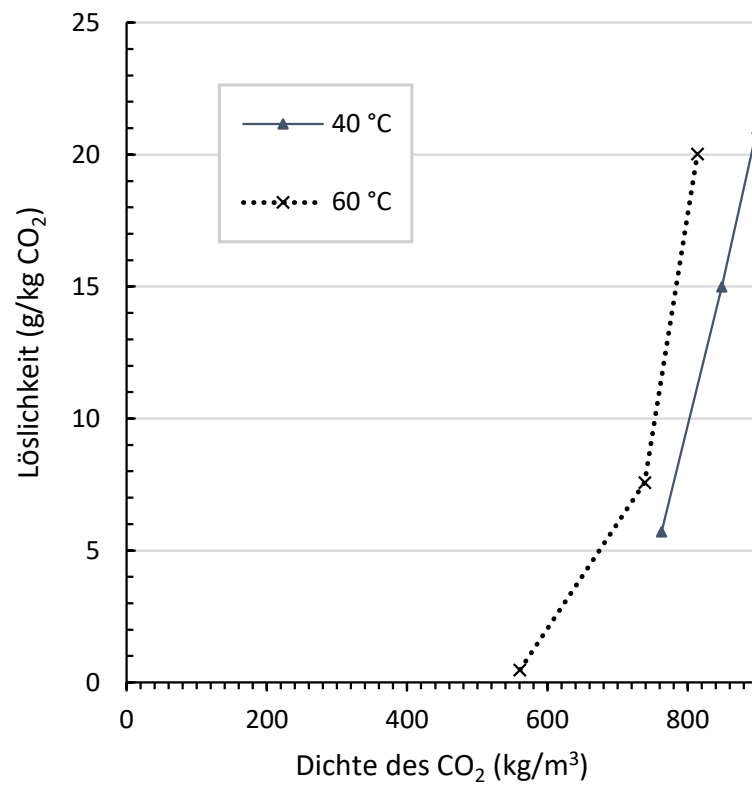


Abb. 11: Löslichkeit von Ölsäure in CO₂ (basierend auf Daten von Maheshwari et al. 1992, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO₂-Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016)

Die Löslichkeit von α -Pinen (Abb. 12) in scCO₂ ist wesentlich höher als die von Ölsäure und Linolsäure. Der exponentielle Anstieg der Löslichkeit beginnt bei 60 °C bereits bei einer scCO₂-Dichte von etwa 200 kg/m³.

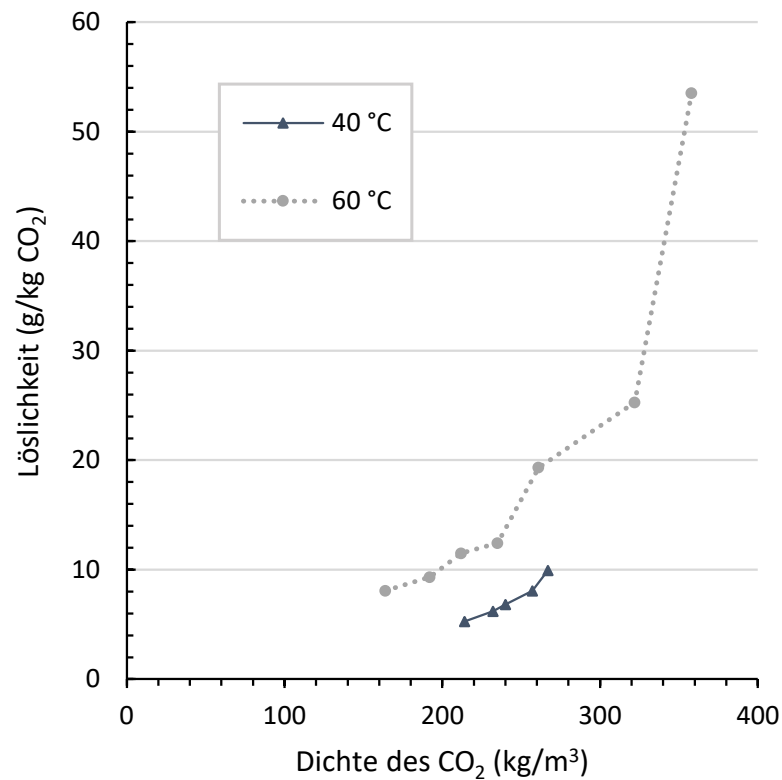


Abb. 12: Löslichkeit von α -Pinen in CO_2 (basierend auf Daten von Akgün et al. 1999, entnommen aus Gupta und Shim 2007, CO_2 -Dichten entnommen aus Anwar und Carol 2016)

Für eine effiziente Extraktion der leicht flüchtigen Monoterpene scheint daher bereits eine niedrige CO_2 -Dichte ausreichend zu sein. Tallöl enthält jedoch nur geringe Menge an Monoterpenen und daher ist mit einer geringen Ausbeute bei niedrigen scCO_2 -Dichten zu rechnen. Für die Extraktion der in hohen Mengen enthaltenen Fettsäuren werden höhere Dichten ab etwa 600 kg/m³ benötigt.

2.4.3 Aufbau einer überkritischen CO₂-Extraktionsanlage

Für die Extraktion mit überkritischen Fluiden sind Hochdruckanlagen notwendig. Eine überkritische CO₂-Extraktionsanlage (Abb. 13) besteht grundsätzlich aus den folgenden Bauteilen:

- Reservoir mit flüssigem, komprimiertem CO₂ (1)
- Hochdruckpumpe mit Kühlung (2)
- Heizung für das verdichtete CO₂ (3)
- Extraktionskammer mit Heizung (4)
- Ventil mit Heizung (5)
- Abscheidesystem (6)

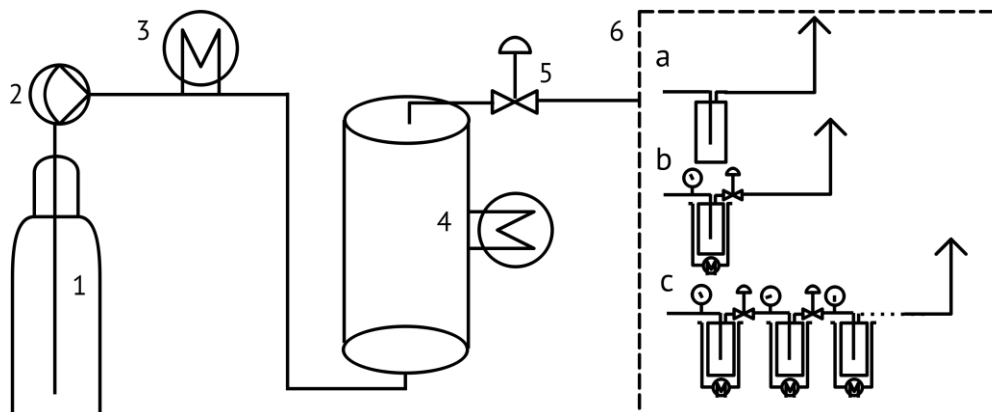


Abb. 13: Schematische Darstellung einer scCO₂-Extraktionsanlage

Das flüssige CO₂ wird aus dem Reservoir, meistens eine Gasflasche mit Tauchrohr, entnommen und mit einer Hochdruckpumpe verdichtet. Da bei der Verdichtung viel Kompressionswärme entsteht, muss die Pumpe ausreichend gekühlt werden. Ohne Kühlung der Pumpe sinkt die Dichte des CO₂ durch die Erwärmung, was zu Problemen bei der Förderung führen kann. Durch die Kompression wird der kritische Druck überschritten und durch eine Aufheizung nach der Kompression erfolgt der Übergang in den überkritischen Zustand. Das überkritische CO₂ strömt dann durch das Extraktionsgut in der beheizten Extraktionskammer und die zu extrahierenden Substanzen werden im überkritischen CO₂ gelöst. Die Durchströmung kann entweder mit der Schwerkraft als auch gegen die Schwerkraft erfolgen. Bei der Extraktion von Weintraubenkernen konnte mit der Schwerkraft eine höhere Effizienz als bei Flussrichtung des CO₂ gegen die Schwerkraft beobachtet werden

(Sovová et al. 1994). Es scheint also eine zusätzliche physikalische Ausspülung des Extrakts stattzufinden.

Verres (1994) beschreibt die überkritische CO₂-Extraktion als einen parallel ablaufenden Prozess des Lösens und Ausspülens des Extraktes. Daher hat die Verweilzeit des scCO₂ im Extraktionsgut einen Einfluss auf die Sättigung. Bei zu kurzen Verweilzeiten bzw. zu hohen Flussgeschwindigkeiten muss davon ausgegangen werden, dass das scCO₂ nicht vollständig gesättigt werden kann. Außerdem hat das Totraumvolumen über dem Extraktionsgut im Extraktionsgefäß einen Einfluss auf das Ausspülen des Extrakts, da das gelöste Extrakt dieses Volumen überwinden muss. Die Verweilzeit (Formel 4), die das scCO₂ benötigt, um ein nicht gefülltes Volumen zu durchfließen, ist abhängig von der Dichte und der geförderten Menge an scCO₂.

$$t = \frac{V}{\frac{m_{scCO_2}}{\rho_{scCO_2}}}$$

t = Verweilzeit des CO₂ (min)

V = zu durchfließendes Volumen (cm³)

m_{scCO_2} = Fördermenge an CO₂ (g/min)

ρ_{scCO_2} = Dichte des scCO₂ (g/cm³)

Formel 4: Berechnung der Verweilzeit von CO₂ während der Extraktion

Festes Extraktionsgut kann über einen Korb oder direkt in die Extraktionskammer eingebracht werden. Bei der Extraktion von Flüssigkeiten müssen diese entweder an einen Feststoff gebunden oder es muss ein spezielles Extraktionsgefäß verwendet werden, das das Einfließen der Flüssigkeit in die CO₂-Zuleitung verhindert. Bei der Extraktion von Flüssigkeiten kann die Extraktion nur gegen die Schwerkraft erfolgen. Für die Bindung an Feststoffe wurden bereits Silicagel (SiO₂) (Feng und Meier 2015, Feng und Meier 2016, Feng und Meier 2017), Aktivkohle (Feng und Meier 2017) und Tücher aus einer Viskose-Polypropylen-Mischung (Rudyk et al. 2013) verwendet.

Im Ventil wird der Druck reduziert, was eine Beheizung notwendig macht, da es ansonsten zu einer Vereisung des Ventils auf Grund des Joule-Thomson-Effekts kommt. In dem Abscheidesystem wird das Extrakt vom CO₂ abgetrennt. Die Abscheidesysteme können verschieden aufgebaut sein. Nachfolgend werden drei häufig verwendete Systeme erläutert.

1. Abscheidesystem mit Entspannung des CO₂ auf Atmosphärendruck

Bei dem ersten Abscheidesystem (6a, Abb. 13) gibt es ein Gefäß, in das das CO₂ bis auf Atmosphärendruck entspannt wird. Dieses Abscheidesystem ist sehr einfach zu integrieren und hat die Vorteile, dass viele Proben über den Extraktionszeitraum genommen werden können. Die Entspannung bis auf Atmosphärendruck macht jedoch das Rezyklieren des CO₂ schwieriger, da Energie für die erneute Verdichtung benötigt wird. Weiter kommt es zu einer starken Abkühlung des Ventils durch den Joule-Thomson-Effekt, welche durch eine leistungsstarke Heizung kompensiert werden muss. Durch die starke Vergrößerung des Volumens bei dem Übergang in die Gasphase im Abscheider kann es zu einer Zerstäubung des Extrakts kommen. Dieser Effekt wird auch genutzt, um sehr kleine Partikel zu erzeugen (Debenedetti 1990, Jung und Perrut 2001). Beim Auffangen von flüssigen Extrakten wird von hohen Verlusten von bis zu 28,9 Gew. % berichtet (Feng und Meier 2016). Dies ist auf die starke Zerstäubung und zunehmende Löslichkeit in gasförmigen CO₂ zurückzuführen. Bei Betrachtung der Löslichkeitskurven aus Abb. 5 (Kapitel 2.3.2) verringert sich im gasförmigen Zustand die Löslichkeit bei niedrigeren Temperaturen. Daher kann durch eine Kühlung des Abscheiders bzw. des CO₂ der Verlust verringert werden (Montesantos et al. 2020, Feng 2018).

2. Abscheidesystem mit einem Druckgefäß

Bei dem zweiten Abscheidesystem (6b, Abb. 13) wird das CO₂ nur bis zu einem bestimmten Druck in einen temperierbaren Druckabscheider entspannt. Hierbei wird eine Kombination aus Druck und Temperatur gewählt, bei der die Löslichkeit der zu extrahierenden Substanzen möglichst gering ist. Für Essigsäure würde bei 40 °C der Druck mit der geringsten Löslichkeit bei etwa 50 bar und einer entsprechenden CO₂-Dichte von 110 kg/m³ liegen (vgl. Abb. 7, Kapitel 2.4.1). Vorteile gegenüber der Entspannung bis auf atmosphärischen Druck sind ein theoretisch geringerer Verlust und ein vereinfachtes Rezyklieren, da das CO₂ nicht so stark komprimiert werden muss. Die Verwendung eines Druckabscheiders erschwert jedoch die Probenahme während der Extraktion und es wird ein zusätzliches Druckbehältnis sowie ein Ventil benötigt.

3. Abscheidesystem mit mehreren Druckgefäßen

Bei dem dritten Abscheidesystem (6c, Abb. 13) werden mehrere temperierte Druckabscheider hintereinandergeschaltet. Der Druck und somit die Dichte des CO₂ wird schrittweise reduziert. Dadurch verringert sich die Lösungskapazität des CO₂ und weniger gut lösliche Substanzen fallen aus. Dieses Abscheidesystem eignet sich besonders zur Fraktionierung von Substanzmischungen mit unterschiedlichen Löslichkeiten und kann für die Fraktionierung von Polymeren eingesetzt werden (Clifford 1999, Hunter und Richards 1945, McHugh und Krukoniš 1994). Diese Methode wurde bereits für die Fraktionierung von biogenen Wachsen (Attard et al. 2015) verwendet und für die Fraktionierung von Ölen aus Biomasse vorgeschlagen (Maqbool et al. 2017).

Der komplexe Hochdruckaufbau bei einer überkritischen CO₂-Extraktion und die vielen zu beachtenden Parameter wie Druck, Temperatur und CO₂-Dichte, machen die Extraktion anspruchsvoller als eine Extraktion mit flüssigen Lösungsmitteln. Zusätzlich werden an die Werkstoffe der Extraktionsanlage hohe Anforderungen gestellt, da überkritisches CO₂ besonders Dichtungsmaterialien aus Perfluorcarbon, Silikon oder Nitril durch Expansion bei der Druckentspannung zerstören kann (Davies et al. 1999, Ansanoli et al. 2020).

2.4.4 Extraktion von Ölen aus Biomasse mit überkritischem CO₂

Die ersten Versuche, Pyrolyseöl mit scCO₂ zu extrahieren, wurden von Meier (2003) unternommen. Seitdem haben sich verschiedene Arbeitsgruppen mit der Extraktion von verflüssigter Biomasse mit CO₂ beschäftigt. Zwei Reviews, die sich intensiv mit dem Thema beschäftigen, wurden von Montesantos und Maschietti (2020) und Maqbool et al. (2017) veröffentlicht. Feng und Meier haben mehrere Arbeiten zur Extraktion von Pyrolyseöl aus Holz mit überkritischem und flüssigem CO₂ durchgeführt (Feng und Meier 2015, Feng und Meier 2016, Feng und Meier 2017).

Bei der verwendeten Extraktionsanlage der zuletzt genannten Autoren handelte es sich um eine semikontinuierliche Anlage, bei der das Pyrolyseöl vor der Extraktion in die Extraktionskammer gegeben und dann kontinuierlich extrahiert wurde. Bei dem verwendeten Abscheidesystem wurde das CO₂ auf Atmosphärendruck entspannt und das Extrakt in Gaswaschflaschen aufgefangen. Aufgrund des Anlagenaufbaus wurde das Pyrolyseöl vor der Extraktion an Silicagel oder Aktivkohle gebunden und dann in ein Sieb gefüllt und extrahiert. (Feng 2018)

Die Ausbeute an Extrakt stieg mit zunehmendem Extraktionsdruck bei gleicher Extraktionstemperatur. Folglich stieg die Löslichkeit des Pyrolyseöls bei steigender CO₂-Dichte. Aus einem Buchenholz-Pyrolyseöl aus einer langsamen Pyrolyse konnte bei einem Druck von 250 bar und einer Temperatur von 60 °C bis zu 68 Gew. % extrahiert werden (Feng und Meier 2015). Dies entspricht einem berechneten VPL von 15 g/kg scCO₂. Teilweise wurde von hohen Verlusten von über 20 Gew. % berichtet (Feng und Meier 2015). Die hohen Verluste lassen eine gute Löslichkeit des Extrakts im gasförmigen CO₂ vermuten. (Feng und Meier 2015)

Des Weiteren wurde von einer sich ändernden Zusammensetzung des Extrakts berichtet, wobei der Anteil an Säuren und Ketonen über den Extraktionsverlauf abnahm und der Anteil an Aldehyden und Furanen anstieg. Bei den aus dem Lignin stammenden phenolischen Substanzen war die Zu- bzw. Abnahme substanzabhängig. Zucker konnten nur schlecht extrahiert werden und verblieben daher zum Großteil im Rückstand. (Feng und Meier 2017)

Zwei Arbeiten, die sich mit der scCO₂-Extraktion von Pyrolyseöl aus Holz (schnelle Pyrolyse) mit der gleichen Extraktionsanlage beschäftigen, wurden von Naik et al. (2010) und Rout et al. (2009) veröffentlicht. In diesen beiden Arbeiten wurde das Pyrolyseöl vor der Extraktion an Glasperlen adsorbiert und die scCO₂-Extraktion wurde genutzt, um niedermolekulare Substanzen von den hochmolekularen Bestandteilen und Wasser abzutrennen. Der Heizwert

konnte so von 18,6 MJ/kg auf bis zu 43,2 MJ/kg im Extrakt gesteigert werden und liegt damit im Bereich von Dieselmotorkraftstoffen (Naik et al 2010).

Cheng et al. (2016) haben Pyrolyseöl (schnelle Pyrolyse) aus Kiefernholz fraktioniert und dazu scCO₂ und mit Methanol modifiziertes scCO₂ verwendet. Bei der Verwendung von reinem scCO₂ konnte per GC-MS größere Peak-Flächen bei den phenolischen Substanzen als bei der Extraktion mit zusätzlichem Methanol identifiziert werden. Für eine Anreicherung der phenolischen Substanzen ist folglich die Verwendung von scCO₂ vielversprechend.

Neben der Extraktion von Pyrolyseöl aus Holz haben sich viele Arbeiten mit der scCO₂-Extraktion von Pyrolyseölen aus anderer Biomasse beschäftigt (Chan et al. 2017, Chan et al. 2018a, Chan et al 2018b, Patel et al. 2011a, Patel et al. 2011b, Wang et al. 2010, Mudraboyina et al. 2015). Wang et al. (2010) haben die scCO₂-Extraktion von einem Pyrolyseöl (schnelle Pyrolyse) aus Maisstängeln untersucht. Wie bei den Arbeiten von Feng und Meier (2015) wurde das Pyrolyseöl zuerst an einen Feststoff gebunden und es konnte ebenfalls eine Steigerung der Ausbeute bei steigendem Druck beobachtet werden (Wang et al. 2010). Patel et al. (2011a) haben die scCO₂ Extraktion genutzt, um Extrakte mit hohen Gehalten an Phenolen zu gewinnen. Es wurde Pyrolyseöl (Vakuumpyrolyse) aus Cashewnusschalen und Bagasse verwendet. Das Pyrolyseöl wurde vor der Extraktion an Sägemehl gebunden. Nach der Extraktion wurde das CO₂ bis auf Atmosphärendruck in ein Glasbehältnis entspannt. Bei den Untersuchungen stiegen die Ausbeute und der Gehalt an phenolischen Substanzen mit zunehmendem Druck an. So konnten bei einem Druck von 300 bar und einer Temperatur von 60 °C eine Ausbeute von 15 % mit einem Gehalt an 71 % phenolischen Substanzen erreicht werden. Mudraboyina et al. (2015) haben die überkritische CO₂-Extraktion zusammen mit einer Rektifikationssäule genutzt, um aus Pyrolyseöl Ligninextrakte mit einem Gehalt an monomeren phenolischen Substanzen von bis zu 73 Gew. % im Extrakt zu erzeugen.

Die scCO₂-Extraktion von biogenen Ölen aus der hydrothermalen Verflüssigung wurde in mehreren Arbeiten untersucht (Montesantos 2020, Montesantos et al. 2019a, Montesantos et al. 2019b, Montesantos et al. 2020, Perez et al. 2018, Maqbool et al. 2019, Maqbool 2019). Dabei konnte eine Steigerung der Ausbeute bei einer Temperaturerhöhung bei gleicher scCO₂-Dichte beobachtet werden (Montesantos et al. 2019a). Weiter konnte durch die scCO₂-Extraktion im Vergleich zum Bio-Öl die Dichte und der Sauerstoffgehalt gesenkt werden (Montesantos et al. 2020). Perez et al. (2018) haben Lignin, das in überkritischem Wasser oxidativ depolymerisiert worden war, mit überkritischem CO₂ extrahiert. Durch die Extraktion konnten die niedermolekularen von den hochmolekularen Bestandteilen des depolymerisierten Lignins abgetrennt werden. Die Versuche wurden sowohl in einem

semikontinuierlichen Betrieb als auch im Batchbetrieb durchgeführt und die Entspannung des scCO_2 erfolgte bis auf Atmosphärendruck.

Bei den meisten Arbeiten zur Extraktion von Ölen aus Biomasse wurde eine semikontinuierliche Extraktionsanlage verwendet, bei der im Abscheidesystem das CO_2 bis auf Atmosphärendruck entspannt wurde. In einem Review (Maqbool et al. 2017) wurde die Nutzung von Druckabscheidern mit einer schrittweisen Druckreduzierung für die Fraktionierung von Ölen aus Biomasse empfohlen. Maqbool et al. (2019) haben eine kontinuierliche Extraktionsanlage im Gegenstrom-Prinzip mit zwei Druckabscheidern genutzt, um Catechol und Wasser von dem übrigen Extrakt abzutrennen (Maqbool et al. 2019).

Neben der Extraktion von Ölen aus verholzender Biomasse wurden auch Arbeiten zur Extraktion von Ölen aus Mikroalgen (Grierson et al. 2012) und der Extraktion von petrochemischem Rohöl veröffentlicht (Rudyk und Spirov 2014, Rudyk et al. 2013). Weiter wurde Forschung zum Upgrading von Bio-Öl in überkritischen CO_2 durch Veresterung publiziert (Cui et al. 2010).

2.4.5 Extraktion von Tallöl mit überkritischem CO₂

Zwei Veröffentlichungen zur Extraktion von Tallöl mit überkritischem CO₂ konnten bei der Literaturrecherche gefunden werden (Harvala et al. 1987, Min und Tao 2004). Harvala et al. (1987) haben die Löslichkeit von Tallöl in überkritischem CO₂ bei 40 °C und 50 °C bestimmt. Basierend auf diesen Daten sind die Löslichkeiten in Abb. 14 dargestellt.

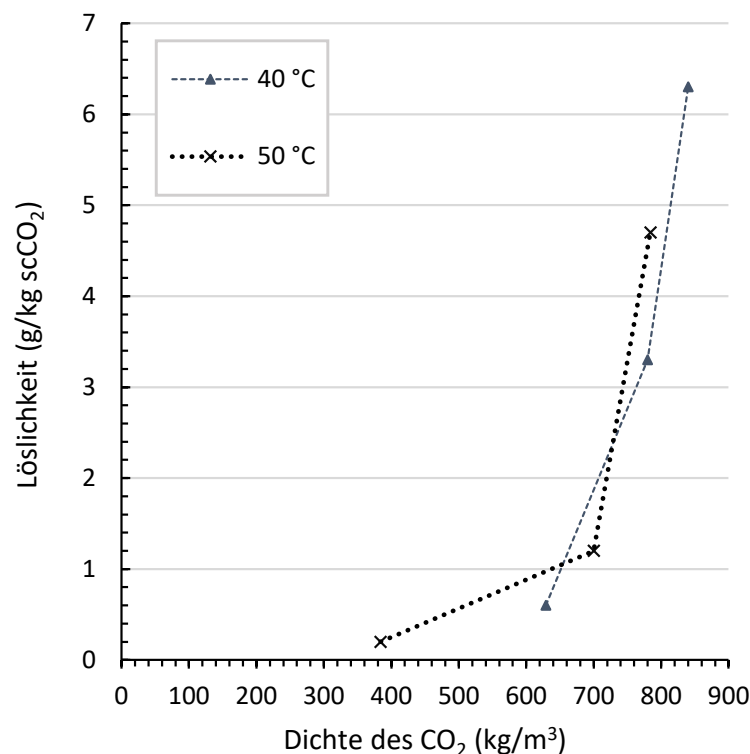


Abb. 14: Löslichkeit von Tallöl in scCO₂ (verändert nach Harvala et al. 1987)

Die Löslichkeit steigt mit zunehmender Dichte an und es ist ein exponentieller Anstieg ab einer Dichte von etwa 600 kg/m³ zu erkennen. Die Löslichkeitskurve bei 50 °C unterscheidet sich jedoch kaum von der bei 40 °C. Die Löslichkeit steigt etwa im gleichen Bereich wie die der Fettsäuren Linolsäure und Ölsäure exponentiell an (Kapitel 2.4.2).

Mithilfe der scCO₂-Extraktion konnten Harvala et al. (1987) den Gehalt von Fettsäuren von 30 % im Tallöl auf bis zu 56 % im Extrakt anreichern (ρ_{scCO_2} = 780 kg/m³; 150 bar; 40 °C). Die Harzsäuren verblieben dabei vermehrt im Rückstand und durch eine Erhöhung der Dichte konnte der Anteil der Harzsäuren von etwa 5 % (ρ_{scCO_2} = 629 kg/m³; 100 bar; 40 °C) auf 11 % (ρ_{scCO_2} = 780 kg/m³; 150 bar; 40 °C) im Extrakt gesteigert werden (Harvala et al. 1987). Dies lässt auf eine bessere Löslichkeit der Fettsäuren im Vergleich zu den Harzsäuren in scCO₂ schließen.

3 Struktur der Arbeit

Die Lösungseigenschaften von CO_2 und die Ausbeute bei der Extraktion sind stark von der CO_2 -Dichte, der Temperatur und dem Extraktionsaufbau abhängig. In den drei Publikationen, auf denen diese kumulative Arbeit basiert, wurde dies für die Fraktionierung von Pyrolyseöl und Tallöl genutzt.

Kapitel 4.1 untersucht die Extraktion von Pyrolyseöl. Die Kapitel 4.1.1-4.1.2 basieren auf der ersten Veröffentlichung (Möck et al. 2023) und beschäftigen sich mit der Optimierung des Extraktionsaufbaus, der Verwendung unterschiedlicher Extraktionsgefäße und dem Einfluss der scCO_2 -Dichte sowie der Temperatur auf die Extraktion. Die grundlegenden Ideen, auf denen diese Kapitel basieren, waren, dass durch ein Abkühlen des gasförmigen CO_2 im Abscheider die Verluste reduziert werden können und dass mithilfe von unterschiedlichen Extraktionsparametern (Dichte, Temperatur, Extraktionsgefäß) das Pyrolyseöl fraktioniert werden kann.

Das Kapitel 4.1.3 geht aus der zweiten Veröffentlichung (Möck et. al. 2024) hervor und beschäftigt sich mit der Erweiterung des Abscheidesystems der Extraktionsanlage um zwei Druckabscheider, in denen die Dichte des überkritischen CO_2 schrittweise reduziert wurde. Die Idee dahinter war, dass durch die Veränderung der Lösungseigenschaften des scCO_2 in den Abscheidern es zu einer besseren Fraktionierung des Pyrolyseöl-Extrakts kommt.

Das Kapitel 4.1.4 basiert auf der vierten Veröffentlichung (Möck und Appelt 2026) und beschäftigt sich mit der Fraktionierung von Pyrolyseöl-Extrakt mit gasförmigen CO_2 in einem drucklosen Abscheider. Da die Löslichkeit im gasförmigen CO_2 bei einer Erhöhung der Temperatur ansteigt, war die Idee, dass durch ein Beheizen des gasförmigen CO_2 im drucklosen Abscheider gut lösliche Substanzen aus dem Pyrolyseöl-Extrakt entfernt werden können.

Kapitel 4.2 beschäftigt sich mit der Extraktion von Tallöl und beruht auf der dritten Veröffentlichung (Möck et al. 2025). Die Idee war, dass mithilfe von unterschiedlichen scCO_2 -Dichten und Extraktionsgefäßen die Extraktion optimiert werden kann und eine Fraktionierung des Tallöls erfolgt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Extraktion von Pyrolyseöl mit CO₂

4.1.1 Optimierung der Extraktionsanlage

Die verwendete Extraktionsanlage stammte von der Firma HDT Sigmar Mothes GmbH. Mit der Anlage wurden vorher bereits mehrere Arbeiten zur Extraktion von Pyrolyseölen durchgeführt (Feng und Meier 2015, Feng und Meier 2016, Feng und Meier 2017, Feng 2018, Meier 2003). Bei den ersten Arbeiten mit der Anlage wurde Optimierungsbedarf festgestellt, welcher im Folgenden erläutert wird.

1. Stabilisierung der CO₂-Förderleistung:

Die geförderte Menge an CO₂ schwankte stark über die Versuchsdauer, sodass der Pumpenhub kontinuierlich angepasst werden musste. Bei zu hohen Förderraten und bei einem niedrigen Füllstand der CO₂-Flasche kam es weiter zu Aussetzern bei der Förderung des CO₂.

2. Abscheidesystem:

Als Abscheidesystem wurden Gaswaschflaschen benutzt, wodurch der Verlust bei den Versuchen teilweise sehr hoch war und die Probenahme erschwert wurde.

3. Extraktionsgefäß:

Für das Einbringen des Extraktionsguts in die Extraktionskammer wurde bisher ein Siebkorb verwendet, wodurch nur festes Extraktionsgut eingesetzt werden konnte. Daher mussten Flüssigkeiten vor der Extraktion an einen Feststoff gebunden werden.

Ähnliche Probleme wurden auch von anderen Autoren berichtet. So wurden Verluste von bis zu 15,4 % bei der Extraktion von Ölen aus der hydrothermalen Verflüssigung angegeben (Montesantos et al. 2019a). In Montesantos (2020) wurde eine manuelle Steuerung der Pumpe verwendet, um die gepumpte Menge an CO₂ konstant zu halten. Bei der Literaturrecherche fiel auf, dass Flüssigkeiten vor der Extraktion meistens an Feststoffe gebunden wurden oder die Flüssigkeit direkt in die Extraktionskammer gegeben wurde (Feng 2018, Montesantos 2020). Das gravimetrische Bestimmen des Rückstandes wird dadurch jedoch erschwert und es entsteht ein erheblicher Reinigungsaufwand für die Extraktionskammer.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Optimierungen der Extraktionsanlage, welche teilweise in Möck et al. (2023) veröffentlicht wurden. Im Rahmen der Optimierungen (Kapitel 4.1.1.1-4.1.1.4) wurde bei den Extraktionen ein Buchenholz-Pyrolyseöl eingesetzt, das von dem Holzkohlenhersteller proFagus (Bodenfelde) durch eine langsamen Pyrolyse hergestellt wurde. Das Pyrolyseöl wurde vom Hersteller mit Ethylacetat extrahiert (Pyrolyseöl_{ex.}), um enthaltenen Zucker abzutrennen. Das Öl hatte eine Dichte von 1163 kg/m^3 , eine kinematische Viskosität von 91 mm^2 bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und einen Wassergehalt von $1,0 \text{ } \%$ (Möck et al. 2023). Eine weitere Charakterisierung ist in Möck et al. (2023) gegeben.

4.1.1.1 Stabilisierung der Förderleistung

Die Optimierungen und Überlegungen zur Stabilisierung der scCO_2 -Förderleistung wurden bereits in Möck et al. (2023) veröffentlicht. Während der Extraktion wurde das CO_2 im flüssigen Zustand aus einer Gasflasche mit Steigrohr entnommen. Dabei kam es an zwei Stellen in der Flasche zu einer Abkühlung. Durch die Entnahme kam es durch den Joule-Thomson-Effekt zu einer Abkühlung am Ventil der CO_2 -Flasche. In einer vollen CO_2 -Flasche sind eine flüssige und eine gasförmige CO_2 -Phase vorhanden. Der Druck in der Flasche bleibt während einer Entnahme unter isothermen Bedingungen gleich, da durch Verdampfen der flüssigen Phase der Druck aufrechterhalten wird. Durch die Verdampfungsenthalpie entsteht jedoch eine Abkühlung bei dem Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase. Da der Druck in der Flasche temperaturabhängig ist, führte die Abkühlung der Flasche zu einem Sinken des Drucks, welcher einen direkten Einfluss auf die Förderleistung der verwendeten Pumpe hatte. Besonders stark war dieser Effekt bei einem niedrigen Füllstand der CO_2 -Flasche zu beobachten, da nur wenig flüssiges CO_2 zur Verfügung stand, um die Abkühlung abzupuffern. Das Sinken des Drucks wurde, wie in Möck et al. (2023) beschrieben, durch Aufheizen der Flasche verhindert. Dazu wurde eine wassergeführte Heizung am Ventil und am unteren Teil der CO_2 -Flasche angebracht (Abb. 15).



Abb. 15: Wassergeführte Heizung zur Sicherstellung von isothermen Bedingungen in der CO₂-Flasche während der Extraktion (1 = beheizte Flasche, 2 = beheiztes Ventil) (verändert nach Möck et al. 2023)

Ein weiterer Grund für die starken Schwankungen der CO₂-Förderleistung und einen Zusammenbruch des Flusses lag in der langsamen Erwärmung der Pumpe durch die Kompressionswärme. Durch das Aufheizen der Pumpe verringerte sich die Dichte des scCO₂ und eine Abnahme der Förderleistung trat ein. Sobald durch die Temperaturzunahme der Siedepunkt des flüssigen CO₂ erreicht wurde, kam es zum Übergang in die Gasphase und die Förderung brach ab. Wie in Möck et al. (2023) beschrieben, wurde daher die vorhandene, nicht ausreichend dimensionierte Kühlung durch eine leistungsstärkere Kühlung mit Überwachung der CO₂-Temperatur durch Thermoelemente ausgetauscht.

Weiter wurde beobachtet, dass das Nadelventil (Fa. Kämmer, Abb. 20 Nr. 17) bei zu geringer scCO₂-Förderleistung oder zu geringem Druck nicht ordnungsgemäß arbeitete und es zu einem Öffnen und Schließen des Ventils kam. Die Steuerung des Ventils war nicht fein genug bzw. die Nadel des Ventils war für größere Durchflüsse ausgelegt, wodurch es bei der niedrigsten Öffnungsstufe bereits zu einem Abfall des Drucks kommen konnte und das Ventil daher wieder schloss. Um dieses Problem zu lösen, wurde, wie in Möck et al. (2023) dargelegt, ein zusätzliches einstellbares proportionales Überströmventil hinter das Nadelventil eingebaut. Das Überströmventil erhöhte den Rückdruck, wodurch die Steuerung

auch bei geringem Durchfluss und Druck präzise arbeiten konnte. Alternativ könnte auch eine Ventalnadel für geringere Durchflüsse eingebaut werden. Jedoch wäre dadurch die Flexibilität bei den Extraktionsparametern eingeschränkt und das Ablassen des Druckes würde sehr lange dauern.

4.1.1.2 Optimierung des Abscheidesystems

Das Abscheidesystem der Extraktionsanlage bestand zu Beginn der Arbeiten aus einer Gaswaschflasche. Zum Wechseln der Flaschen musste das Ventil geschlossen und die Schläuche umgesteckt werden. Das Schließen des Ventils führte zu Schwankungen im Druck und so waren die Gaswaschflaschen für eine Probenahme während der Extraktionen wenig geeignet. In den ersten Versuchen wurden außerdem hohe Verluste bei der Verwendung von Gaswaschflaschen festgestellt. Während der Druckentspannung kommt es zu einer starken Zunahme des Volumens vom CO_2 und so auch zu einer Zerstäubung des Extrakts (Debenedetti 1990, Jung und Perrut 2001). Um die Geschwindigkeit des Gasstroms und so ein Austragen des zerstäubten Extrakts zu verringern, wurde die Gaswaschflasche ($V = 135 \text{ cm}^3$, ID = 30 mm) durch eine Laborflasche ($V = 600 \text{ cm}^3$, ID = 70 mm) mit größerem Volumen und Durchmesser ersetzt. Im nächsten Schritt wurde in die Laborflasche ein Einsatz, gefüllt mit Glasperlen ($D = 2 \text{ mm}$), gesetzt, um die Fläche, an der das zerstäubte Extrakt kondensieren kann, zu vergrößern. Da im Pyrolyseöl auch Substanzen mit einer guten Löslichkeit im gasförmigen CO_2 enthalten sind, wurde unter dem Einsatz zusätzlich eine 22-ml-Phiole positioniert, in die das Extrakt tropfte und so aus dem Gasstrom entfernt wurde. Die drei Abscheider sind in Abb. 16 dargestellt.

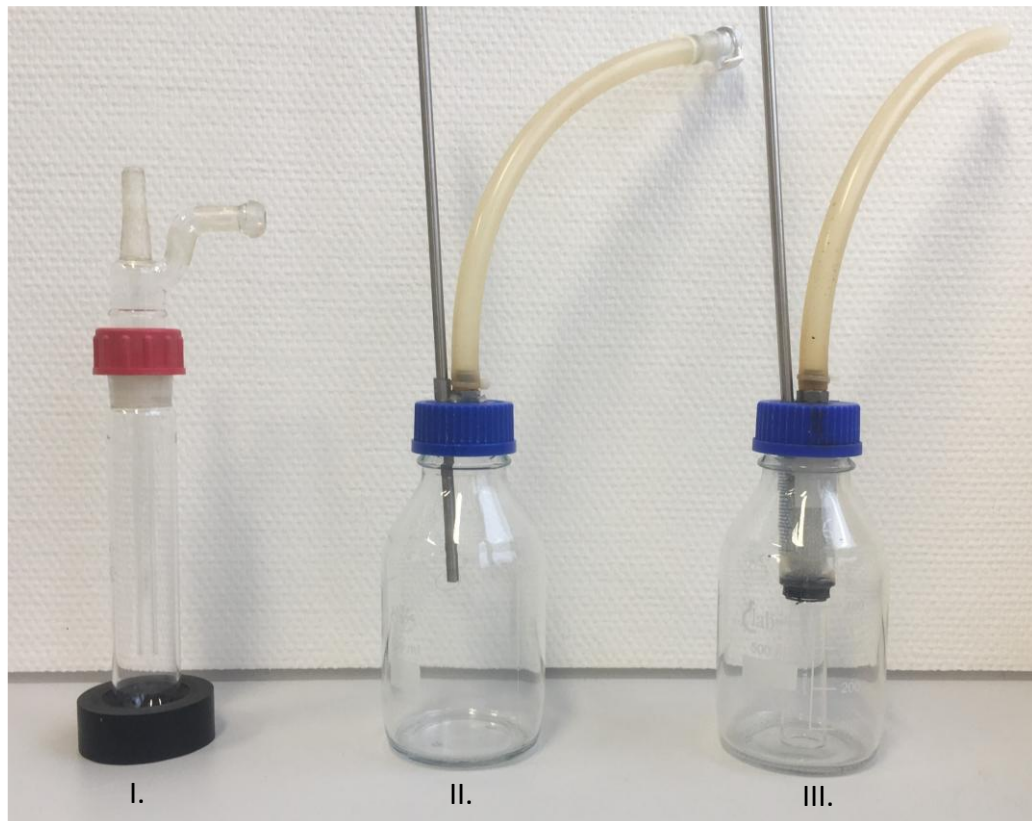


Abb. 16: Abscheider für die scCO₂-Extraktion (I. = Gaswaschflasche, II. = Laborflasche, III. Laborflasche mit Einsatz)

Um die Effektivität der Abscheider zu vergleichen, wurde an SiO₂ (33,3 g) adsorbiertes Pyrolyseöl_{ex.} (16,7 g) mithilfe eines Siebkorb in die Extraktionskammer eingebracht und extrahiert. In Abb. 17 sind die Massenbilanzen der Extraktionen mit den drei Abscheidern dargestellt.

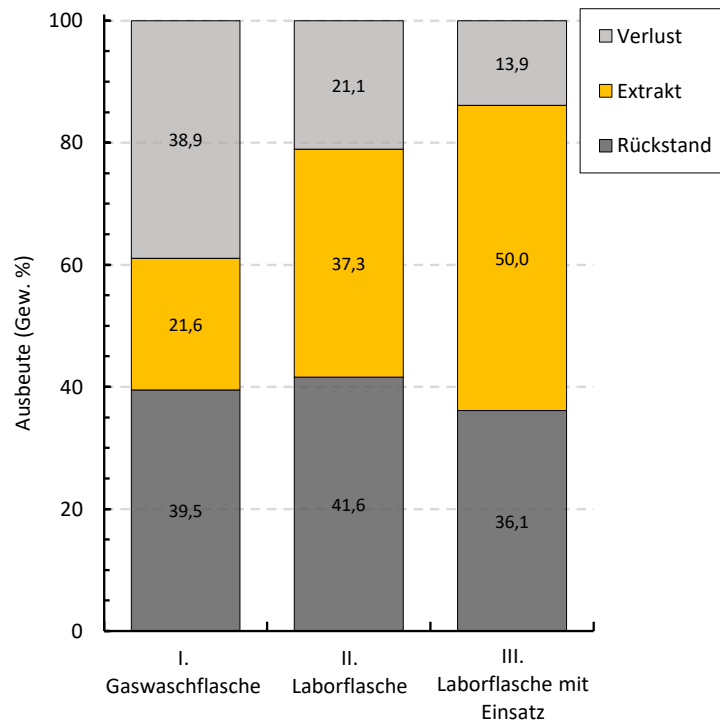


Abb. 17: Massenbilanz bei der Extraktion mit drei verschiedenen Abscheidern; Parameter: 16,7 g Pyrolyseöl_{ex.} gebunden an 33,3 g SiO₂, extrahiert im Siebkorb, $\rho_{scCO_2} = 724 \text{ kg/m}^3$, $T_{ex.} = 60 \text{ °C}$, $p = 200 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ h}$, $m_{scCO_2} = 2,4 \text{ kg}$ bzw. 10 g/min , $T_{Ventil} = 164 \text{ °C}$

Die Menge an aufgefangenem Extrakt war mit 50,0 Gew. % am höchsten bei Abscheider III. (Laborflasche mit Einsatz) und am niedrigsten bei Verwendung der Gaswaschflasche (Abscheider I.) (21,6 Gew. %). Der Verlust war mit 38,9 Gew. % am höchsten bei der Verwendung von Abscheider I.. Bei der Verwendung der Laborflasche (Abscheider II.) sank der Verlust auf 21,1 Gew. % und bei Verwendung von Abscheider III. (Laborflasche mit Einsatz) auf 13,9 Gew. %. Durch die Erhöhung der Kontaktfläche konnte folglich die Menge an Verlust deutlich verringert und das Extrakt effektiver aus dem Gasstrom entfernt werden.

Um zu untersuchen, ob der Abscheider III. (Laborflasche mit Einsatz) auch bei höheren Durchflüssen effektiv arbeitet, wurden vier Extraktionen bei verschiedenen CO₂-Förderraten durchgeführt ($m_{scCO_2} = \varnothing 10,5\text{-}18 \text{ g/min}$). Die Ergebnisse der Extraktionen bei einer Förderrate von $\varnothing 10,5 \text{ g/min}$, $\varnothing 11,1 \text{ g/min}$ und $\varnothing 15,7 \text{ g/min}$ wurden bereits in Möck et al. (2023) veröffentlicht. Die Massenbilanzen sind in Abb. 18 dargestellt.

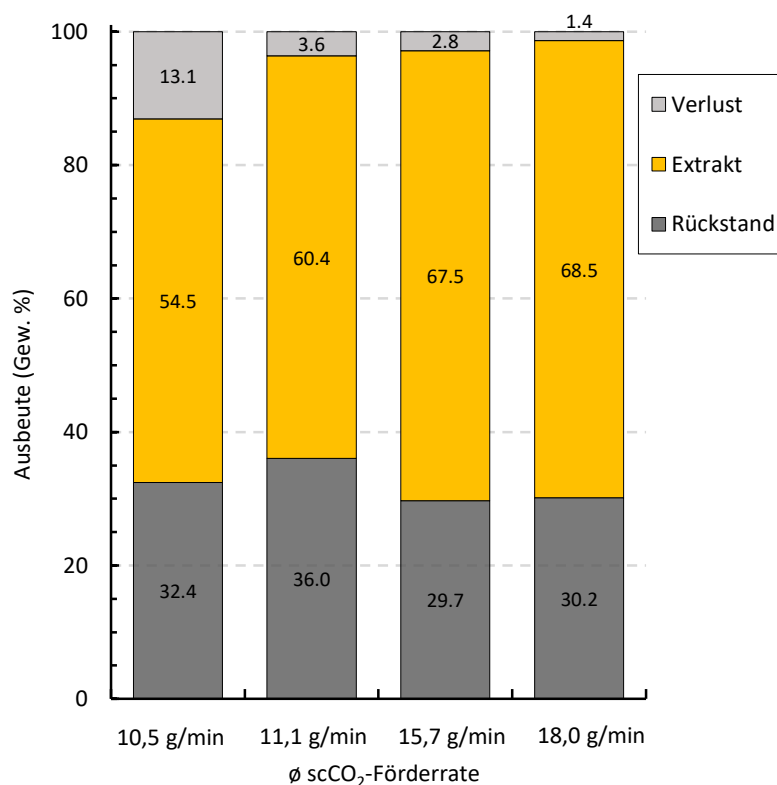


Abb. 18: Extraktion von Pyrolyseöl_{ex.} bei unterschiedlichen scCO₂-Förderraten; Parameter: 22,2 g Pyrolyseöl_{ex.} gebunden an 27,8 g SiO₂ extrahiert im Siebkorb, $\rho_{\text{scCO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{ex.}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 200 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ h}$, $m_{\text{scCO}_2} = 2,5 \text{ kg}, 2,7 \text{ kg}, 3,8 \text{ kg}, 4,3 \text{ kg}$, $T_{\text{Ventil.}} = 164 \text{ }^\circ\text{C}$ (verändert und erweitert nach Möck et al. 2023)

Der Verlust verringerte sich bei Zunahme der scCO₂-Förderrate. So sank er von 13,1 Gew. % ($m_{\text{scCO}_2} = \varnothing 10,5 \text{ g/min}$) auf 1,4 Gew. % ($m_{\text{scCO}_2} = \varnothing 18,0 \text{ g/min}$). Folglich war das Abscheiden von Extrakt bei höheren Flüssen effektiver. Während der Extraktion bei einer Förderrate von $\varnothing 18 \text{ g/min}$ konnte die Bildung von Trockeneis im Abscheider beobachtet werden. Durch die höhere Förderrate kam es zu einer stärkeren Abkühlung bei der Entspannung des CO₂ durch den Joule-Thomson-Effekt. Die auf 164 °C eingestellte Heizung am Nadelventil (Abb. 20 Nr. 17) war nicht in der Lage die Abkühlung zu kompensieren. Aus der Literaturrecherche ist bekannt, dass die Löslichkeit von flüchtigen Substanzen in gasförmigem CO₂ bei einer Absenkung der Temperatur abnimmt (vergl. Abb. 5, Kapitel 2.3.2), wodurch sich die Masse an im gasförmigen CO₂ gelösten Substanzen verringert und so der Verlust abnimmt.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde der Abscheider weiter optimiert und in Möck et al. (2023) beschrieben. Dazu wurde eine zusätzliche Heizung mit automatischer Steuerung am Nadelventil angeschlossen, wodurch die Temperatur des gasförmigen CO₂ geregelt werden konnte. Die Temperatur am Ventil muss dabei jedoch hoch genug sein, um ein Verstopfen des Ventils durch Bildung von Trockeneis und Ablagerung von hochviskosem

Extrakt zu verhindern. Um das gasförmige CO_2 möglichst tief abzukühlen, wurde eine zusätzliche Kühlung an das Rohr zwischen Ventil und Abscheider eingebaut (Abb. 20 Nr. 22). Eine Temperatur des gasförmigen CO_2 hinter dem Ventil von 5-15 °C und ein Kühlen des Verbindungsrohr zum Abscheider auf 0 °C haben sich bei der Extraktion von Pyrolyseölen bewährt. Zusätzlich wurde ein Drei-Wege-Hahn eingebaut, wodurch zwischen zwei Abscheidern schnell umgeschaltet werden konnte. Dies ermöglichte eine einfache Probenahme während der Extraktion. Das Abscheidesystem (IV.) ist in Abb. 19 sowohl schematisch, als auch im Bild dargestellt.

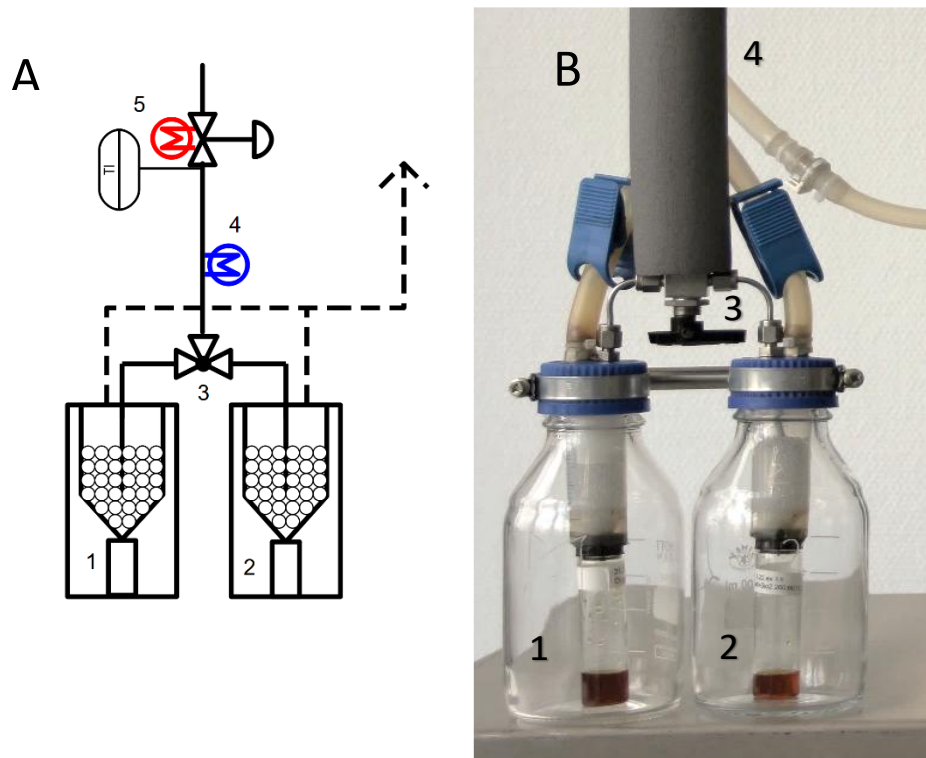
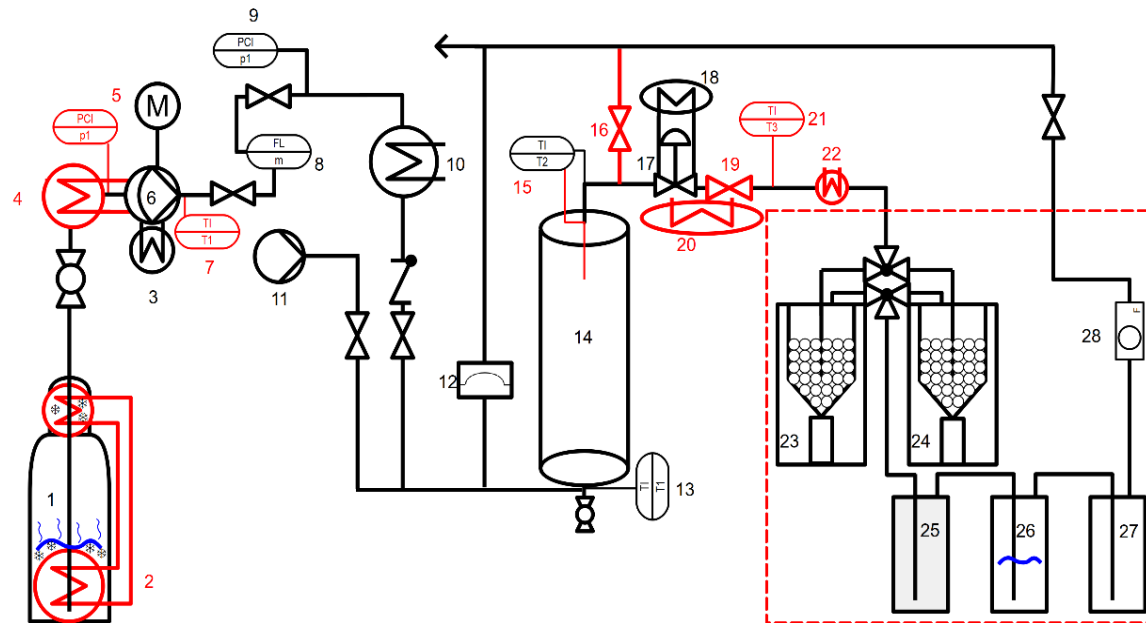


Abb. 19: Abscheidesystem IV., A = schematische Darstellung, B = Fotografie, (1; 2 = Laborflasche mit Einsatz, 3 = Drei-Wege-Hahn, 4 = gekühltes Rohr zwischen Ventil und Abscheider, 5 = Ventil mit Temperatur-geregelter Heizung) (verändert nach Möck et al. 2023)

4.1.1.3 Fließbild der optimierten Extraktionsanlage

Durch die Optimierungen des Kühlaggregats, das Integrieren des proportionalen Überströmventils und die Beheizung der Gasflasche konnten die Probleme der schwankenden Förderleistung gelöst werden. Durch die Optimierung des Abscheidesystems konnte der Verlust gesenkt und eine einfache Probenahme während der Extraktion realisiert werden. Die gesamten Optimierungen an der Anlage (rot) sind in Abb. 20 dargestellt und wurden bereits in Möck et al. (2023) dargestellt.



- 1. CO₂ Flasche mit Steigrohr
- 2. Wassergeführte Heizung
- 3. Alter Kühler
- 4. Leistungsstarke neue Kühlung
- 5, 9. Manometer
- 6. Gekühlte Hochdruckpumpe
- 7, 13, 15, 21. Thermoelemente
- 8. Massenflussmesser (Coriolis)
- 10. Heizung
- 11. Pumpe für Schleppmittel
- 12. Berstscheibe
- 14. Extraktionkammer
- 16. Bypass mit Ventil
- 17. Ventil mit Steuerung
- 18. Heizung
- 19. Proportionales Überströmventil
- 20. Gesteuerte Heizung
- 22. Kühler
- Optimiertes Abscheidesystem
- 23-24. Abscheider mit 2mm Glasperlen
- 25. Waschflasche mit Watte
- 26. Waschflasche mit Wasser
- 27. Waschflasche
- 28 Massenflussmesser (Schwebekörper)

Abb. 20: Schematische Darstellung der optimierten sCO₂-Extraktionsanlage (verändert nach Möck et al. 2023)

4.1.1.4 Optimierung der Extraktionsgefäße

Es wurden verschiedene Extraktionsgefäße (Abb. 21) angefertigt, um zu untersuchen, welchen Einfluss die Durchströmung und das Volumen des Extraktionsgefäßes auf die Ausbeute und die Dampfphasenbeladung (VPL) hat. Die Extraktionen wurden mit der optimierten Anlage durchgeführt und die Ergebnisse sind in Möck et al. (2023) beschrieben worden.



Abb. 21: Extraktionsgefäße für die Extraktion von gebundenem und flüssigem Pyrolyseöl (I. = Siebkorb, II. = Röhre mit Siebkappe, III. = Lange Röhre für Flüssigkeiten, IV. = Kurze Röhre für Flüssigkeiten) (aus Möck et al. 2023)

Bei Extraktionsgefäß I. handelte es sich um einen Siebkorb in dem, an SiO_2 gebundenes, Pyrolyseöl eingefüllt wurde. Extraktionsgefäß II. bestand aus einer Röhre, die unten mit einem Sieb verschlossen wurde. Im Vergleich zum Siebkorb (Extraktionsgefäß I.) strömte das scCO_2 durch das gebundene Pyrolyseöl und hatte keine Möglichkeit, wie bei Extraktionsgefäß I. zwischen Extraktionskammerinnenwand und Siebkorb vorbei zu strömen. Bei Gefäß III. und IV. handelte es sich um Röhren, die für die Extraktion von Flüssigkeiten konzipiert wurden. Die Röhren wurden mit einem Stopfen verschlossen, der das scCO_2 in die Flüssigkeit umleitete. Um ein Austragen von nicht extrahiertem Pyrolyseöl zu verhindern, wurden die Röhren an der Oberseite mit Filterwatte verschlossen. Die Extraktionsgefäße III. (473 cm^3)

und IV. (78 cm^3) unterschieden sich lediglich in ihrem Volumen bzw. Länge und Durchmesser. Die Durchströmung ist in Abb. 22 schematisch dargestellt.

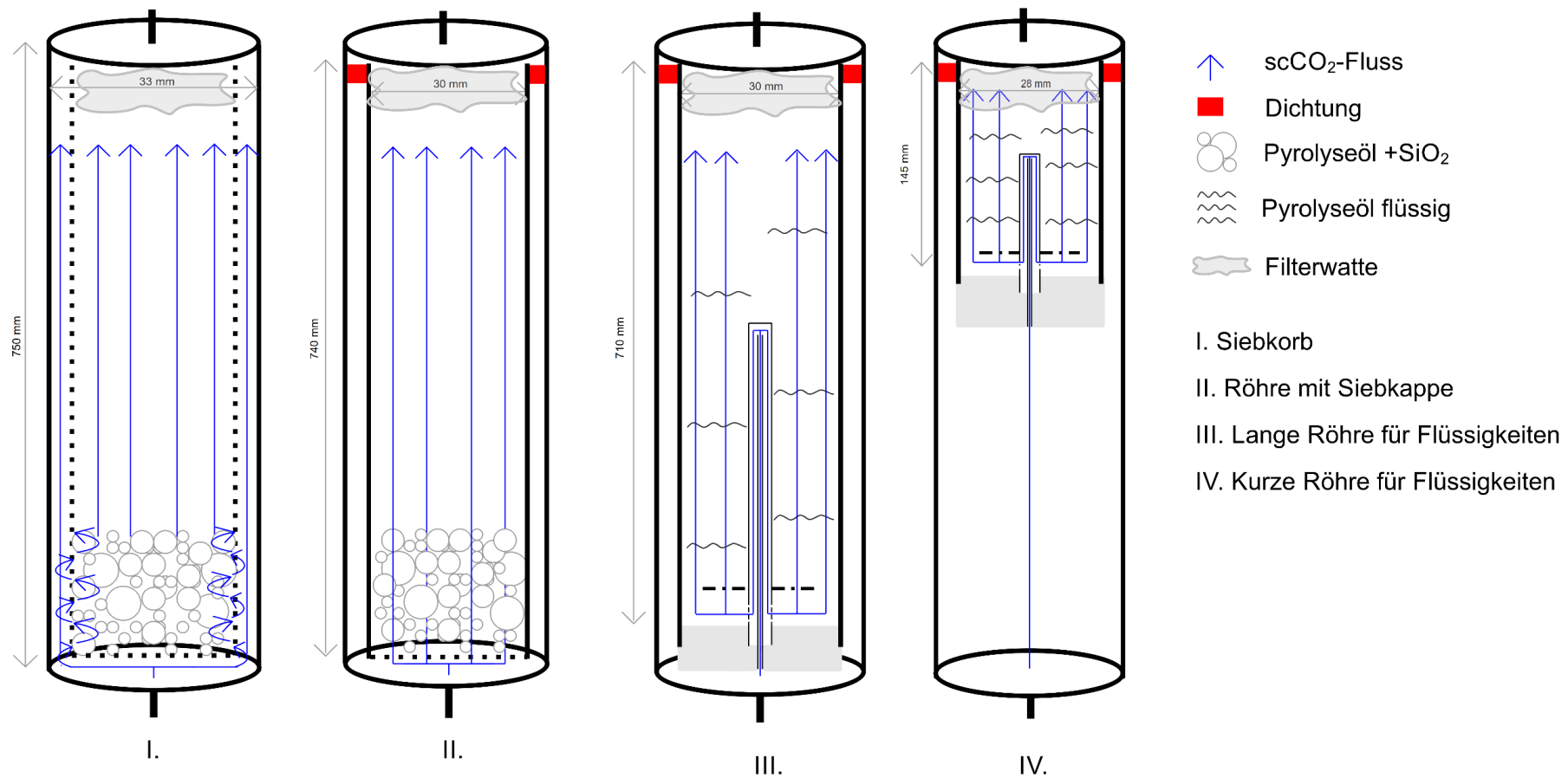


Abb. 22: scCO_2 -Fluss durch die verschiedenen Extraktionsgefäße (verändert nach Möck et al. 2023)

Technische Zeichnungen und weitere Informationen über die Extraktionsgefäße sind in Möck et al. (2023) zu finden. Aufgrund der unterschiedlichen Volumina ergaben sich verschiedene Verweilzeiten des scCO_2 . Die Verweilzeit gibt an, wie lange das scCO_2 zum einmaligen Durchfließen des Extraktionsgefäßes benötigt. Bei geringen Verweilzeiten wird das scCO_2 in dem Extraktionsgefäß häufiger ausgetauscht. In Tab. 1 sind die Volumina der Extraktionsgefäße und die Verweilzeiten des scCO_2 bei ungefüllten Extraktionsgefäßen und einer scCO_2 -Förderrate von 10 g/min sowie bei einer scCO_2 -Dichte von 724 kg/m^3 angegeben.

Tab. 1: Volumen der Extraktionsgefäße und Verweilzeit des scCO_2 bei einer Förderrate von 10 g/min und einer Dichte von 724 kg/m^3 (verändert nach Möck et al. 2023)

Extraktionsgefäß	Volumen (cm^3)	Verweilzeit (min)
I. (Siebkorb)	627	45
II. (Röhre mit Siebkappe)	523	38
III. (Lange Röhre für Flüssigkeiten)	473	34
IV. (Kurze Röhre für Flüssigkeiten)	78	6

Mit den verschiedenen Extraktionsgefäßen wurden jeweils 22,2 g Pyrolyseöl_{ex} bei einer Förderrate des scCO_2 von etwa 10 g/min extrahiert ($\rho_{\text{scCO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$, $T = 60 \text{ °C}$). Für Gefäß I. und II. wurde das Pyrolyseöl vorher an SiO_2 (27,8 g) gebunden. In Abb. 23 sind die Ausbeuten über den Extraktionsverlauf dargestellt.

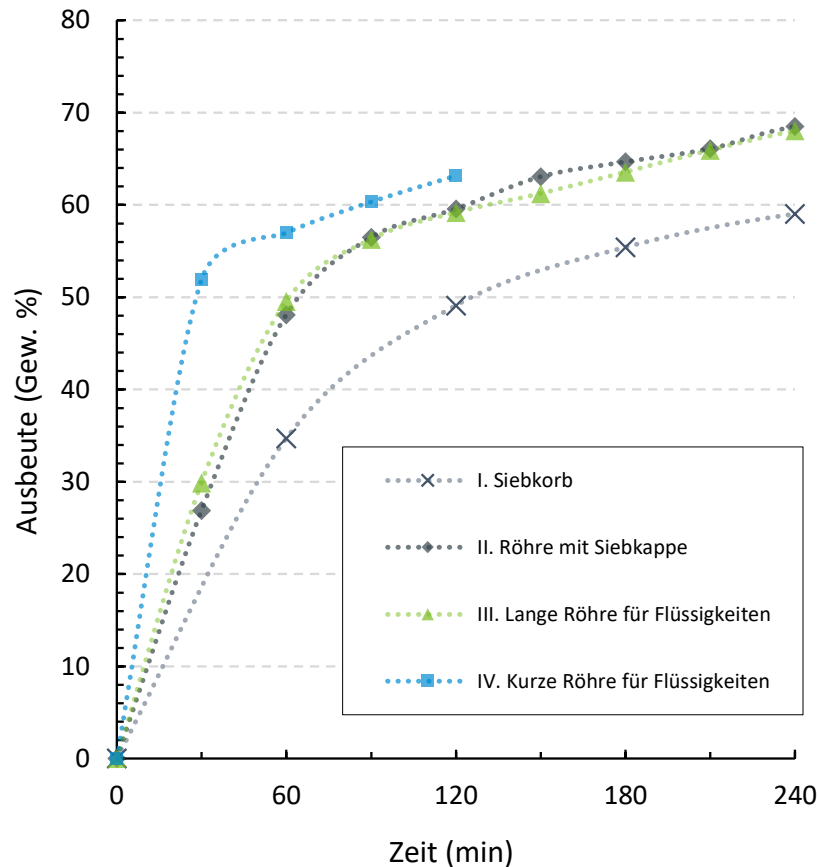


Abb. 23: Extraktionsverlauf bei der Extraktion von Pyrolyseöl mit unterschiedlichen Extraktionsgefäßen (I.-IV.); Parameter: 22,2 g Pyrolyseöl_{ex.} flüssig (III., IV.) oder gebunden an 27,8 g SiO₂ (I., II.), $\rho_{\text{scCO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{ex.}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 200 \text{ bar}$, $t = 4 \text{ h}$ (I.-III.) bzw. 2 h (IV.), $m_{\text{scCO}_2} = 2,4 \text{ kg}$ (I.-III.) bzw. $1,2 \text{ kg}$ (IV.) (verändert nach Möck et al. 2023)

Bei allen Extraktionen war zu Beginn ein starker linearer Anstieg und dann ein Abflachen der Extraktionskurve zu sehen. Die Extraktionskurven ähneln der von Huang et al. (2012) beschriebenen Extraktionskurve nach dem BIC-Modell. Es ist daher davon auszugehen, dass zu Beginn viele gutlösliche und -zugängliche Substanzen in der Dissolution-Phase extrahiert wurden und sich die Ausbeute bei dem Übergang in die Diffusions-Phase verringerte. Der stärkste Anstieg war bei Extraktionsgefäß IV. zu sehen, und so wurde nach 30 min Extraktionszeit eine Ausbeute von 51,9 Gew. % erreicht. Die Extraktionskurven von Extraktionsgefäß II. und III. verlaufen nahezu identisch. Die Extraktionsgefäße hatten ein sehr ähnliches Volumen und daher ist davon auszugehen, dass die Extraktion von flüssigem Pyrolyseöl genauso effizient wie die von an SiO₂ gebundenem Pyrolyseöl ist. Den geringsten Anstieg und eine leicht niedrigere Gesamtausbeute im Vergleich zu den anderen Extraktionen war bei dem Siebkorb (Extraktionsgefäß I.) zu sehen. Es wird angenommen, dass dies an der fehlenden inneren Durchströmung der Schüttung lag, wodurch das Extrakt erst durch

Diffusion aus dem SiO_2 transportiert werden musste. Da es sich bei der scCO_2 -Extraktion um einen kombinierten Effekt des Lösens und Ausspülens handelt (Verres 1994), ist für eine schnelle Sättigung des scCO_2 eine gute Durchmischung des Extraktionsguts mit dem scCO_2 nötig. Das Austragen des gelösten Extraktes wird vorrangig durch das Totraumvolumen, also das ungefüllte Volumen, des Extraktionsgefäßes bestimmt, da das gelöste Extrakt durch dieses Volumen transportiert werden muss. Das niedrige Volumen bzw. die geringe Verweilzeit von Extraktionsgefäß IV. führte daher zu einem schnelleren Austragen des Extraktes. Bei Betrachtung der VPL (Abb. 24) ist der Einfluss der Verweilzeit auf die Menge an gelöstem Extrakt noch deutlicher zu sehen.

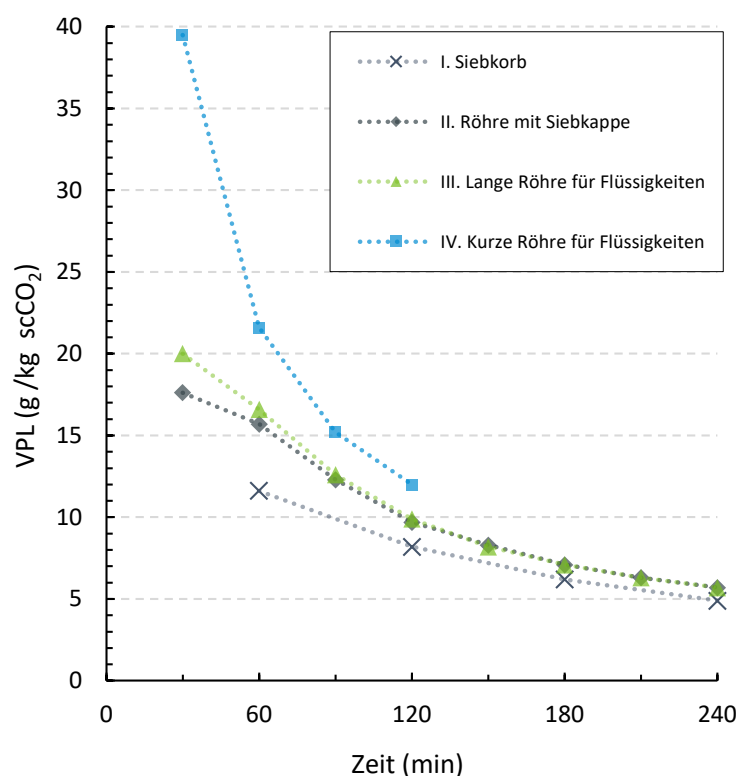


Abb. 24: VPL bei der Extraktion von Pyrolyseöl mit unterschiedlichen Extraktionsgefäßen (I.-IV.); Parameter: 22,2 g Pyrolyseöl_{ex.} flüssig (III., IV.) oder gebunden an 27,8 g SiO_2 (I., II.), ρ_{scCO_2} = 724 kg/m³, $T_{\text{ex.}}$ = 60 °C, p = 200 bar, t = 4 h (I.-III.) bzw. 2 h (IV.), m_{scCO_2} = 2,4 kg (I.- III.) bzw. 1,2 kg (IV.) (basierend auf Daten von Möck et al. 2023)

Bei Extraktionsgefäß I. lag bei der ersten Probenahme nach 30 min das VPL bei 39,5 g/kg scCO_2 und somit im Bereich der Löslichkeit von Phenol bei ähnlicher Dichte und Temperatur (vergl. Abb. 9, Kapitel 2.4.1). In den übrigen Extraktionsgefäßen lagen nach 30 min die VPLs mit 10-20 g/kg scCO_2 in einem wesentlich niedrigeren Bereich. Jedoch näherten sich die VPLs im Laufe der Extraktion einander an. In einem Extraktionsgefäß mit einem

höheren Totraumvolumen befindet sich zu Beginn der Extraktion im Totraumvolumen weniger gesättigtes CO₂. Dadurch kommt es zu einem Durchmischen mit dem gesättigten scCO₂, das nach Start der Extraktion durch das Totraumvolumen strömt. Dadurch fällt das VPL bei größeren Volumina bzw. Verweilzeiten zu Beginn der Extraktion niedriger aus. Unter den durchgeführten Parametern führte eine geringe Kontaktzeit bzw. niedrigeres Volumen des Extraktionsgefäßes so zu einem schnelleren Austragen des Extraktes und so zu einer Verkürzung der benötigten Extraktionszeit.

4.1.1.5 Einfluss des Totraumvolumens und der CO₂-Förderrate

Um den Einfluss des Volumens und der CO₂-Förderrate auf die Extraktion von flüssigem Pyrolyseöl weiter zu untersuchen, wurde das neue Extraktionsgefäß V. angefertigt. Dieses entspricht dem Extraktionsgefäß III. (Abb. 22, Kapitel 4.1.1.4), hat jedoch nur eine Länge von 252 mm, wodurch das Volumen auf 185 cm³ reduziert wurde. Mit dem neuen Extraktionsgefäß V. und dem Extraktionsgefäß III. wurden 50 g Pyrolyseöl bei einer scCO₂-Förderrate von 5 g/min bzw. 10 g/min extrahiert ($\rho_{\text{scCO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{ex.}} = 60 \text{ °C}$). Bei dem verwendeten Pyrolyseöl handelte es sich wieder um ein Pyrolyseöl aus der langsamen Pyrolyse des Holzkohleherstellers proFagus (Bodenfelde). Anders als bei den Extraktionen aus den Kapiteln 4.1.1.1-4.1.1.4 war jedoch das Pyrolyseöl vom Hersteller nicht zuvor mit Ethylacetat extrahiert worden. Dadurch waren in dem Pyrolyseöl noch größere Mengen an Zucker enthalten und das Öl hatte eine höhere Viskosität (1101 mm²/s bei 293,15 K). Die Dichte betrug 1204 kg/m³. In Möck et al. (2023) ist weiterführend die GC-MS/FID-detektierbare Zusammensetzung des Pyrolyseöls angegeben.

Bei der verwendeten Menge von 50 g Pyrolyseöl betrug das Totraumvolumen von Extraktionsgefäß III. (431 cm³) etwa das Dreifache im Vergleich zu Extraktionsgefäß V. (143 cm³). Der Verlauf der Extraktionen ist in Abb. 25 dargestellt. Die Daten von Extraktionsgefäß III. bei einer Förderrate von 5 g/min stammen aus Möck et al. (2023).

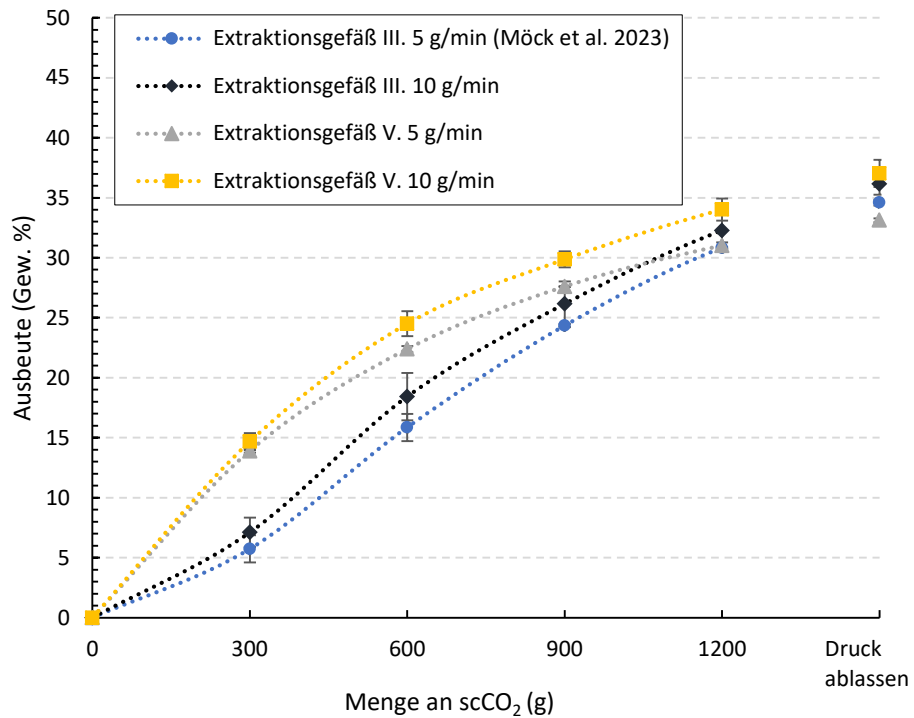


Abb. 25: Extraktion von Pyrolyseöl mit unterschiedlichen Totraumvolumina (III. = 431 cm³ V. = 143 cm³) und scCO₂-Förderraten (5 g/min und 10 g/min); Parameter: 50 g Pyrolyseöl, ρ_{scCO_2} = 724 kg/m³, $T_{\text{ex.}}$ = 60 °C, p = 200 bar, t = 4 h (5 g/min) bzw. 2 h (10 g/min), m_{scCO_2} = 1,2 kg (Daten teilweise basierend auf Möck et al. 2023)

Durch ein kleineres Totraumvolumen der Extraktionsgefäße war die Extraktion zu Beginn effektiver. Im weiteren Verlauf näherten sich die Extraktionskurven jedoch einander an. Die Verwendung von einer höheren CO₂-Förderrate führte zu einer leicht höheren Ausbeute ab einer eingesetzten scCO₂-Menge von etwa 600 g. Es wird angenommen, dass durch die höhere Förderrate eine bessere Durchmischung stattfand und dadurch eine höhere Ausbeute bei dem Übergang von der Diffusion- in die Dissolution-Phase erzielt wurde. Durch das Vergrößern des Totraumvolumens und eine niedrige CO₂-Förderrate kann der typische Verlauf der Extraktionskurve nach dem BIC-Modell (Huang et al. 2012) abgeflacht werden. So kann die Ausbeute an Extrakt gleichmäßiger über den Extraktionszeitraum verteilt werden. Dies ist etwa für die weitere Fraktionierung in z.B. Druckabscheidern sinnvoll, damit das Verhältnis von Extrakt zu CO₂ gleichmäßig bleibt und so die Abscheider nicht überlasten.

4.1.2 Extraktion von Pyrolyseöl mit verschiedenen scCO₂-Dichten

Allgemein nimmt die Löslichkeit von in scCO₂ gelösten Substanzen bei steigender Dichte (bei gleicher Temperatur) und bei steigenden Temperaturen (bei gleicher Dichte) zu. Um zu untersuchen, wie stark der Einfluss der Dichte und der Temperatur auf die Extraktion von Pyrolyseöl ist, wurden vier Extraktionen bei 40 °C und 60 °C sowie bei zwei unterschiedlichen Dichten durchgeführt. Für die Extraktionen wurde, wie in Kapitel 4.1.1.5 ausgeführt, das nicht extrahierte Pyrolyseöl aus der langsamen Pyrolyse (50 g) der Firma proFagus (Bodenfelde) verwendet. Die Ergebnisse wurden bereits in Möck et al. (2023) veröffentlicht. Die verwendeten Dichten betrugen 354 kg/m³ (85 bar) und 731 kg/m³ (110 bar) bei 40 °C. Die Extraktionen bei 60 °C benötigten einen höheren Druck, um eine Extraktion mit ähnlichen CO₂-Dichten durchzuführen ($\rho_{\text{scCO}_2} = 358 \text{ kg/m}^3$ bei 125 bar und $\rho_{\text{scCO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$ bei 200 bar). Durch eine niedrige scCO₂-Förderrate (5 g/min) und die Verwendung des Extraktionsgefäßes III. wurde versucht, die anfallende Menge an Extrakt möglichst gleichmäßig über die gesamte Extraktionszeit (4 h) zu verteilen.

4.1.2.1 Verlauf der Extraktionen bei verschiedenen scCO₂-Dichten

Die Verläufe der Extraktionen bei den unterschiedlichen scCO₂-Dichten und -Temperaturen sind in Abb. 26 dargestellt.

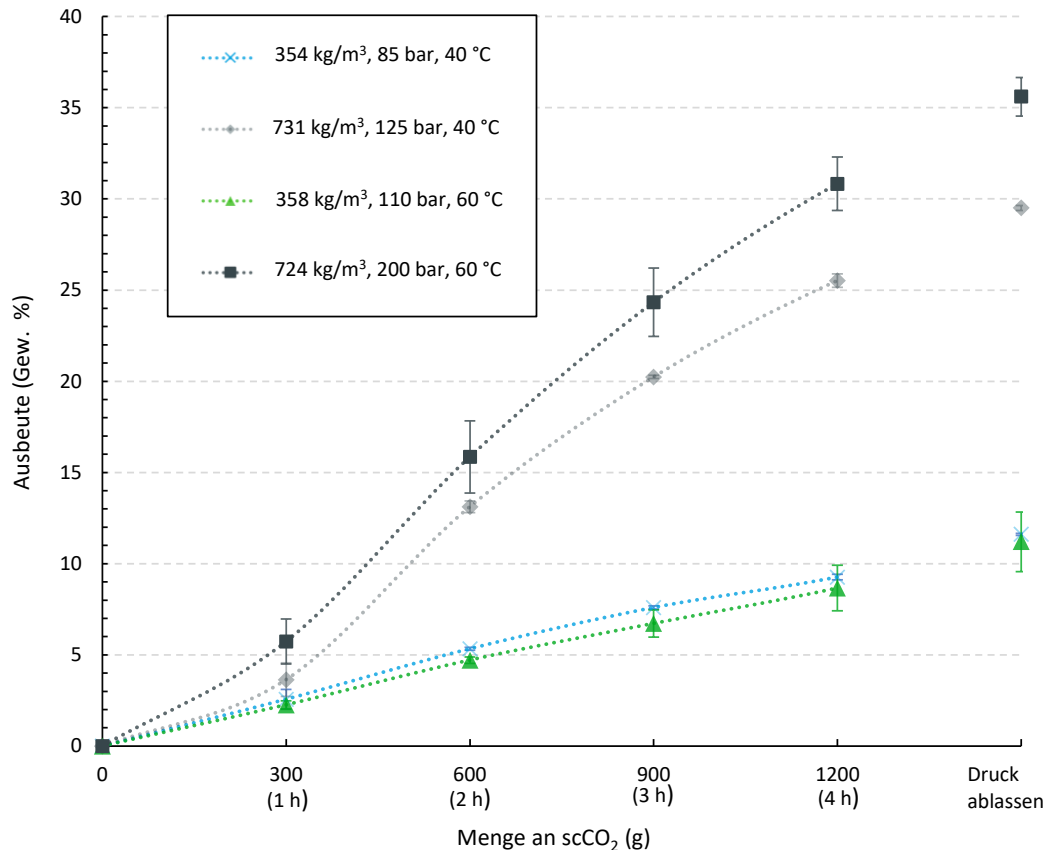


Abb. 26: Ausbeute über den Extraktionsverlauf bei der Extraktion von Pyrolyseöl bei unterschiedlichen Dichten und Temperaturen; Parameter: 50 g Pyrolyseöl, $t = 4$ h, $m_{\text{scCO}_2} = 1,2$ kg (5 g/min) (verändert nach Möck et al. 2023)

Die Extraktionskurven verliefen bei den niedrigen Dichten ($\rho_{\text{scCO}_2} = 354\text{--}358 \text{ kg/m}^3$) sehr dicht beieinander und nahezu linear. Die Menge an Extrakt verteilte sich, wie erhofft, gleichmäßig über die gesamte Extraktionsdauer und der Verlust belief sich bei allen Extraktionen auf unter 5 Gew. %. Bei der hohen Dichte ($\rho_{\text{scCO}_2} = 724\text{--}731 \text{ kg/m}^3$) konnte durch eine Erhöhung der Temperatur von 40 °C auf 60 °C der Anstieg der Extraktionskurve erhöht werden. Die Extraktionskurven fingen nach einer Förderleistung von 900 g scCO_2 langsam an abzuflachen, wobei die Extraktion von der Dissolution-Phase in die Diffusion-Phase übergeht. Betrachtet man die Löslichkeitskurven von Guajakol und Phenol (Abb. 8 und Abb. 9, Kapitel 2.4.1), ist ein starker Unterschied in den Löslichkeiten bei einer Temperaturerhöhung erst bei höheren Dichten über 400 kg/m^3 zu sehen. Daher wird davon ausgegangen, dass bei der niedrigen Dichte die Löslichkeiten bei 40 °C und bei 60 °C sehr dicht beieinander lagen. Die höchste Menge an Extrakt konnte bei 60 °C und der scCO_2 -Dichte von 724 kg/m^3 mit 35,6 Gew. % im Abscheidesystem aufgefangen werden. Bei 40 °C lag die aufgefangene Menge an Extrakt bei der hohen Dichte (731 kg/m^3) 6,1 Prozentpunkte niedriger und betrug 29,5 Gew. %. Bei den

niedrigeren Dichten (354 kg/m^3 und 358 kg/m^3) lagen die Ausbeuten mit 11,6 Gew. % (40°C) bzw. 11,2 Gew. % (60°C) sehr nah beieinander. Basierend auf dem gesamten aufgefangenen Extrakt wurden die VPLs berechnet (Tab. 2).

Tab. 2: VPLs bei der Extraktion von Pyrolyseöl mit unterschiedlichen scCO_2 -Dichten und Temperaturen (basierend auf Möck et al. 2023)

scCO_2 -Dichte (kg/m^3)	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	VPL (g/kg scCO_2)
724	60	14,8
731	40	12,3
358	60	4,7
354	40	4,8

In einer anderen Studie (Feng und Meier 2015) wurde ebenfalls ein Buchenholz-Pyrolyseöl aus der langsamen Pyrolyse mit einer scCO_2 -Dichte von 724 kg/m^3 bei 60°C extrahiert. Das VPL war mit $11,6 \text{ g/kg scCO}_2$ etwas niedriger. Ein direkter Vergleich mit Daten, die mit einem anderen Extraktionsaufbau gewonnen wurden, ist schwierig, da das VPL stark abhängig von der Extraktionsphase, der Durchströmung des Extraktionsgutes und dem Totraumvolumen ist. In einem Review (Montesantos und Maschietti 2020) wurden jedoch VPL für die Extraktion von Ölen aus Biomasse mit scCO_2 angegeben und diese variieren zwischen 0,7 und $99,7 \text{ g/kg scCO}_2$. Die hier ermittelten VPLs liegen also in dem Bereich der in der Literatur genannten Werte.

4.1.2.2 Charakterisierung der Extrakte

Die Zusammensetzung der Extrakte, des Rückstandes und des Pyrolyseöls wurde mithilfe der Gaschromatografie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 27 und Abb. 28 dargestellt.

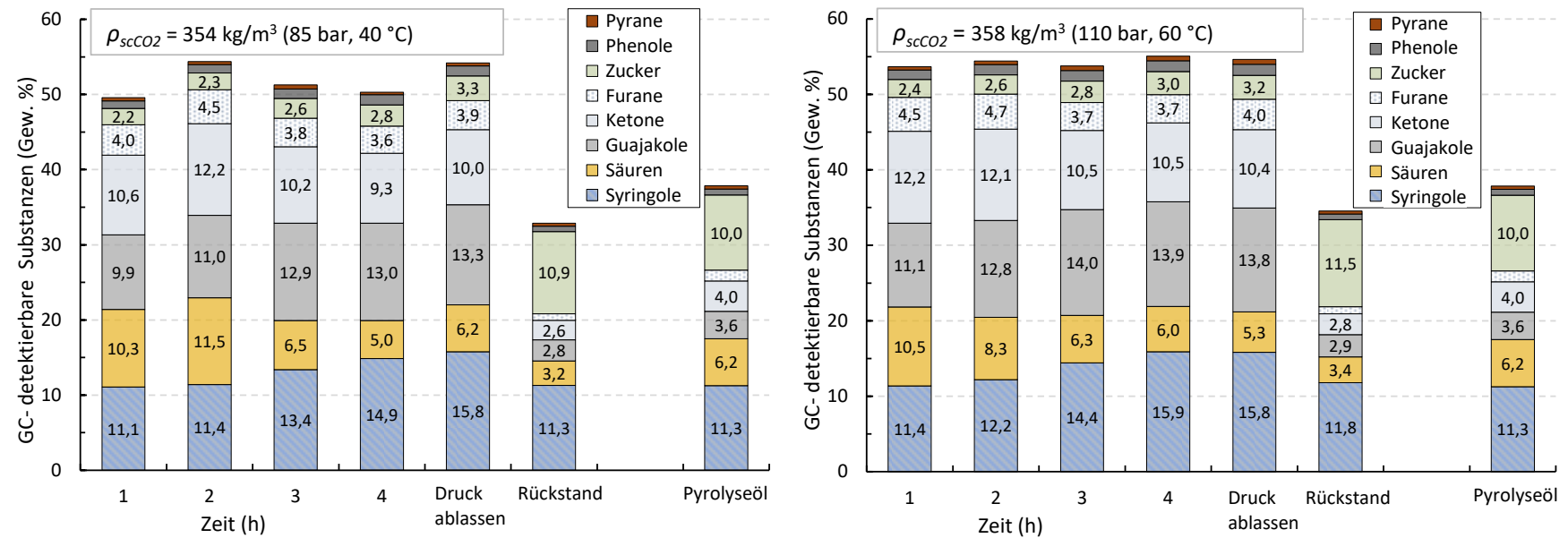


Abb. 27: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der $scCO_2$ -Extrakte, des Pyrolyseöls und des Rückstandes bei $scCO_2$ -Dichten von 354-358 kg/m^3 bei 40 °C und 60 °C (verändert nach Möck et al. 2023)

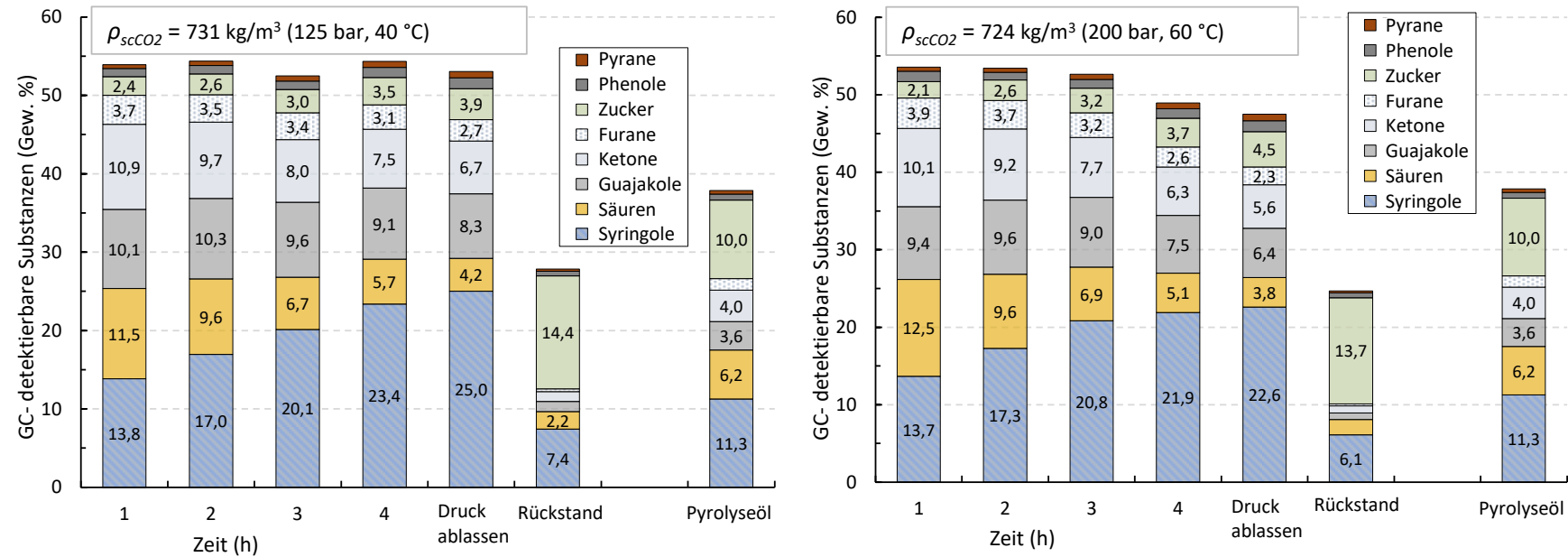


Abb. 28: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der $scCO_2$ -Extrakte, des Pyrolyseöls und des Rückstandes bei $scCO_2$ -Dichten von 724-731 kg/m^3 bei 40 °C und 60 °C (verändert nach Möck et al. 2023)

Das verwendete Pyrolyseöl bestand zu 11,3 Gew. % aus Syringolen, 10,0 Gew. % Zuckern, 6,2 Gew. % Säuren, 4,0 Gew. % Ketonen, 3,6 Gew. % Guajakolen und geringen Anteilen aus Phenolen, Furanen und Pyranen.

Bei der Verwendung der niedrigen scCO_2 -Dichten ($\rho_{\text{scCO}_2} = 354\text{-}358 \text{ kg/m}^3$) war die Zusammensetzung der Extrakte zu Beginn der Extraktion (1 h) sehr ähnlich wie bei der Verwendung der hohen Dichten ($\rho_{\text{scCO}_2} = 724\text{-}731 \text{ kg/m}^3$). Basierend auf der Literaturrecherche wäre erwartet worden, dass bei den niedrigen Dichten der Anteil an gut löslichen Substanzen (Säuren und Ketonen) wesentlich höher als der Anteil an Guajakolen und Syringolen wäre. Es wird angenommen, dass es durch bereits gelöste Substanzen, die niedrige CO_2 -Förderrate und die hohe Verweilzeit, es zu einer Modifizierung der Lösungseigenschaften des scCO_2 gekommen war. Dieser Effekt wird auch bei der Verwendung von Schleppmitteln genutzt um die Polarität des scCO_2 zu variieren.

Durch die stündliche Probenahme konnte festgestellt werden, dass sich die Zusammensetzung der Extrakte über den Extraktionsverlauf bei allen vier Versuchsverläufen veränderte. Der Anteil an Syringolen stieg und der Anteil an Furanen, Ketonen und Säuren sank mit zunehmender Extraktionszeit. Am stärksten war dieser Effekt bei der Extraktion bei 40°C und einer scCO_2 -Dichte von 732 kg/m^3 zu beobachten. So konnte während des Druckablassens ein Extrakt, bestehend aus 25,0 Gew. % Syringolen, erzeugt werden ($\rho_{\text{scCO}_2} = 731 \text{ kg/m}^3$, $T_{\text{ex.}} = 40^\circ\text{C}$). Eine sich ändernde Zusammensetzung des Extrakts während der Extraktion konnte auch von anderen Autoren beobachtet werden (Feng und Meier 2017, Montesantos et al. 2020). Es wird angenommen, dass dies an den unterschiedlichen Löslichkeiten der im Pyrolyseöl enthaltenen Substanzen lag. Substanzen mit einer hohen Löslichkeit (z.B. Essigsäure) werden schneller gelöst und damit ausgetragen und Substanzen mit einer geringen Löslichkeit (z.B. Syringole und Guajakole) benötigen mehr Zeit und fallen so erst später im Extrakt an. Die im Pyrolyseöl in hohen Anteilen enthaltenen Zucker verblieben größtenteils im Rückstand und sind nur sehr schlecht im überkritischen CO_2 löslich.

4.1.3 Fraktionierung von Pyrolyseöl mit Druckabscheidern

Neben der Verwendung von unterschiedlichen Dichten bei der Extraktion wurde die Fraktionierung von Pyrolyseöl aus der langsamen Pyrolyse durch eine Reduktion der Dichte in den jeweiligen Druckabscheidern untersucht. Dazu wurde das Abscheidesystem der Extraktionsanlage um zwei Druckabscheider erweitert. Die Anlage verfügte nach dem Umbau über zwei Druckabscheider und einen Abscheider, in dem Atmosphärendruck herrschte. In Abb. 29 sind die Abscheider vereinfacht schematisch dargestellt. Der Aufbau und die erzielten Ergebnisse wurden bereits in Möck et al. (2024) veröffentlicht.

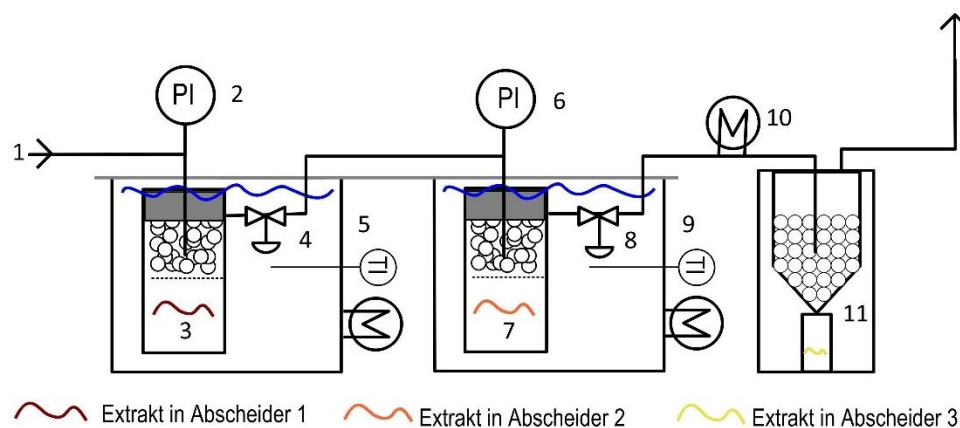


Abb. 29: Abscheidesystem mit Druckabscheidern (1 = scCO_2 + Extrakt, 2 & 6 = Manometer, 3 & 7 = Druckabscheider, 4 & 8 = Ventil, 5 & 9 = Heizbad mit Thermometer, 10 = Kühlung, 11 = druckloser Abscheider) (nach Möck et al. 2024)

4.1.3.1 Abhängigkeit der Dampfphasenbeladung von der CO_2 -Dichte

Es wurden 50 g Pyrolyseöl mit einer scCO_2 -Förderrate von 5 g/min bei einer scCO_2 -Dichte von 724 kg/m^3 mit dem Extraktionsgefäß III. über 4 h bei 60°C extrahiert. Mit vier verschiedenen Druckkombinationen in den nachgeschalteten Abscheidern wurde das VPL basierend auf dem aufgefangenen Extrakt unter Vernachlässigung der Verluste bei überkritischen CO_2 -Dichten von $173\text{--}535 \text{ kg/m}^3$ und einer Temperatur von 60°C bestimmt. Basierend auf diesen Daten ist die Abhängigkeit des VPL von der CO_2 -Dichte in Abb. 30 dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass das VPL mit steigender Dichte zunimmt (Möck et al 2024).

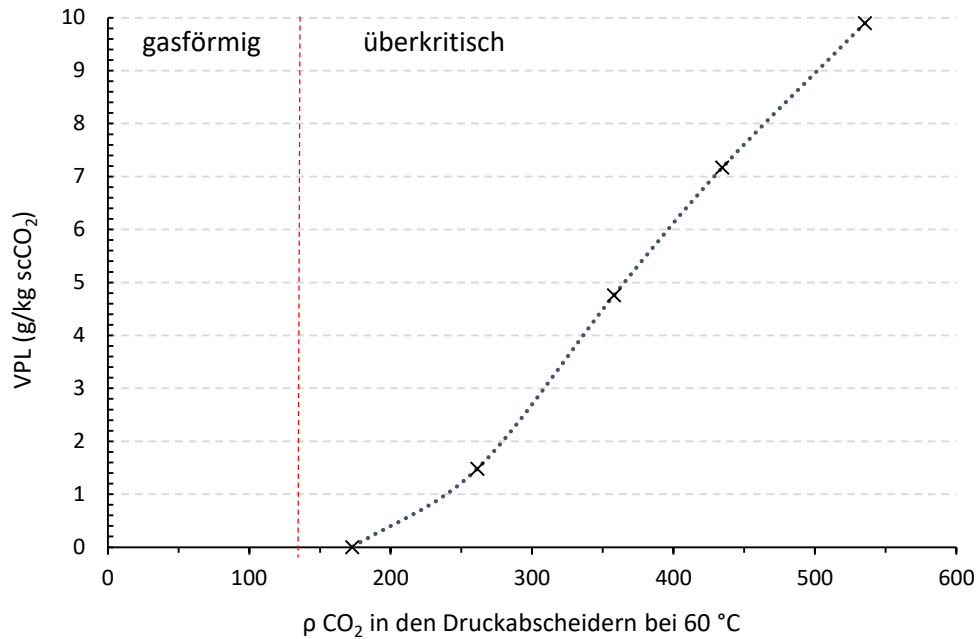


Abb. 30: Abhängigkeit des VPL von der scCO₂-Dichte bei der Extraktion von Pyrolyseöl mit Druckabscheidern bei 60 °C (basierend auf Daten von Möck et al. 2024)

Bei der Dichte von 173 kg/m³ konnte der Großteil des Extraktes im zweiten Druckabscheider abgeschieden werden. Daher lag das VPL, also die Menge an im CO₂ noch gelöstem Extrakt, bei unter 1 g/kg scCO₂. Das VPL stieg dann nahezu linear bis auf 9,9 g/kg scCO₂ bei einer Dichte von 535 kg/m³ an. Bei einer CO₂-Dichte von 358 kg/m³ lag das VPL bei 4,8 g/kg scCO₂ und somit im Bereich des in Möck et al. (2023) angegebenen VPL bei der Extraktion mit einer Dichte von 358 kg/m³ bei 60 °C (4,7 g/kg scCO₂; vergl. Kapitel 4.1.2.1).

Bei dem Vergleich des VPL mit den Löslichkeitskurven von Essigsäure, Guajakol und Phenol aus Kapitel 2.4.1 ist ersichtlich, dass diese drei Substanzen die niedrigste Löslichkeit bei Dichten im Bereich von 100 kg/m³ haben. Um Verluste möglichst zu reduzieren, wäre es für nachfolgende Arbeiten sinnvoll, die Dichte im letzten Druckabscheider auf etwa 100 kg/m³ einzustellen. Bei den durchgeführten Experimenten wurde von Verlusten von bis zu 12 Gew. % berichtet (Möck et al. 2024). In Kapitel 4.1.2.1 (basierend auf Möck et al. 2023) beliefen sich die Verluste auf unter 5 Gew. %. Im Vergleich konnte bei den Arbeiten aus Kapitel 4.1.2.1 aufgrund des höheren Drucks der Joule-Thomson-Effekt besser für eine stärkere Abkühlung des gasförmigen CO₂ genutzt werden. Ein starkes Abkühlen des gasförmigen CO₂ ist dabei essentiell, da einige im Pyrolyseöl enthaltenen Substanzen, wie etwa Essigsäure, auch eine gute Löslichkeit im gasförmigen CO₂ haben. Die höheren Verluste bei Verwendung der Druckabscheider sind weitgehend auf die längeren Rohrleitungen und die größere Anzahl an Ventilen und damit auf ein höheres Totraumvolumen zurückzuführen,

in denen geringe Mengen an Extrakt zurückbleiben und gravimetrisch nicht erfasst werden können.

4.1.3.2 Charakterisierung der Extrakte in den Abscheidern

Die Färbung der in Möck et al. (2024) vorgestellten Extrakte reichte von durchsichtig gelb bis zu dunkel rot. Ferner war die Viskosität stark von der Dichte und der Kombination der Abscheider abhängig. In Abb. 31 sind die Extrakte und der Rückstand von zwei Abscheiderkombinationen dargestellt.

A				
				
Rückstand	Abscheider 1	Abscheider 2	Abscheider 3	
$\rho_{\text{CO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$	434 kg/m^3	358 kg/m^3	2 kg/m^3	
$\eta_{\text{Ex.}} = -$	$223 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	$45 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	$7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	
B				
				
Rückstand	Abscheider 1	Abscheider 2	Abscheider 3	
$\rho_{\text{CO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$	358 kg/m^3	261 kg/m^3	2 kg/m^3	
$\eta_{\text{Ex.}} = -$	$153 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	$25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	$6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	

Abb. 31: Farben und Viskosität von Pyrolyseöl-Extrakten bei verschiedenen Dichten in den Abscheidern (A: Extraktion = 724 kg/m^3 , 60°C , 200 bar ; Abscheider 1 = 434 kg/m^3 , 60°C , 120 bar ; Abscheider 2 = 358 kg/m^3 , 60°C , 110 bar ; Abscheider 3 = 2 kg/m^3 , 0°C , 1 bar ; B: Extraktion = 724 kg/m^3 , 60°C , 200 bar , Abscheider 1 = 358 kg/m^3 , 60°C , 110 bar , Abscheider 2 = 261 kg/m^3 , 60°C , 95 bar , Abscheider 3 = 2 kg/m^3 , 0°C , 1 bar) (nach Möck et al. 2024).

Bei hohen scCO_2 -Dichten war die Farbe der Extrakte dunkler und die Viskosität höher. So entstand bei einer Dichte von 434 kg/m^3 im ersten Druckabscheider ein dunkelrotes Extrakt mit einer Viskosität von $223 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (Abb. 31, A). In dem zweiten Druckabscheider wurde das Extrakt heller und die Viskosität verringerte sich auf $45 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Im drucklosen Abscheider war das Extrakt dann hellgelb und die Viskosität verringerte sich weiter auf $7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Bei der zweiten Kombination (Abb. 31, B) wurde die Dichte im ersten Abscheider mit 358 kg/m^3 niedriger als in Kombination A gewählt. Dadurch betrug die Viskosität des Extraktes $153 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und war niedriger als im ersten Abscheider von Kombination A, aber wesentlich höher als bei dem zweiten Abscheider mit der gleichen Dichte in Kombination A ($45 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Die Kombination der Abscheider hat folglich einen Einfluss auf die Viskosität. Dies wird auf

hochmolekulare Bestandteile zurückgeführt, die bei einer Dichtereduktion als erstes ausfielen und so die Viskosität stark beeinflussten. Das Einstellen der Viskosität ist vor allem bei einer potentiellen Nutzung der Extrakte für Farben und Beschichtungen eine wichtige Eigenschaft.

Die Extrakte wurden mithilfe der Gaschromatografie charakterisiert und die Zusammensetzung der Extrakte von den Kombinationen A und B sind in Abb. 32 und Abb. 33 dargestellt.

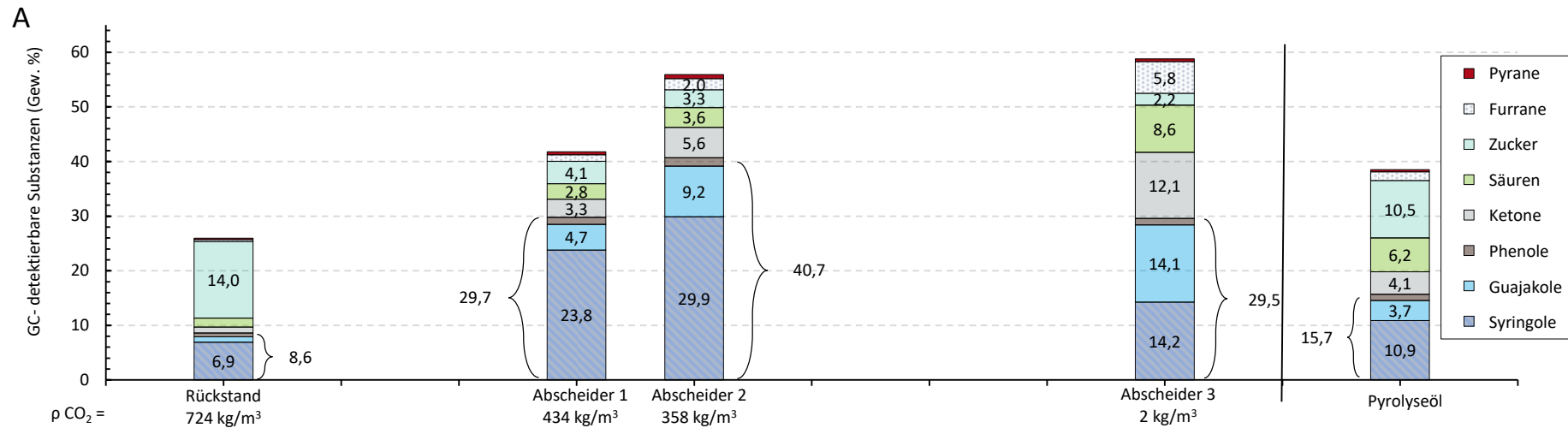


Abb. 32: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der sCO₂-Extrakte, des Rückstandes und des Pyrolyseöls bei der Extraktion mit Druckabscheidern (A: Extraktion = 724 kg/m³ und 60 °C, Abscheider 1 = 434 kg/m³ bei 60 °C, Abscheider 2 = 358 kg/m³ bei 60 °C Abscheider 3 = 2 kg/m³ bei 0 °C) (verändert nach Möck et al. 2023)

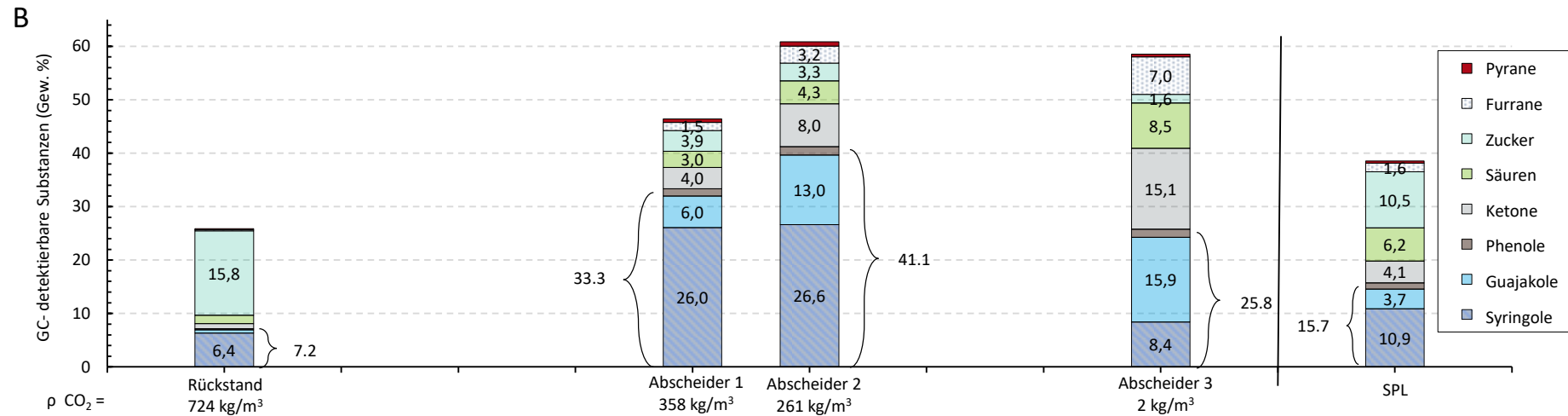


Abb. 33: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der scCO₂-Extrakte, des Rückstandes und des Pyrolseöls bei der Extraktion mit Druckabscheidern (B: Extraktion = 724 kg/m³ und 60 °C, Abscheider 1 = 358 kg/m³ bei 60 °C, Abscheider 2 = 261 kg/m³ bei 60 °C Abscheider 3 = 2 kg/m³ bei 0 °C) (verändert nach Möck et al. 2023)

Die Zusammensetzung der Extrakte variierte je nach scCO₂-Dichte und Kombination der Abscheider. So konnten Extrakte mit hohen Gehalten an monomeren phenolischen Substanzen oder hohen Anteilen an Ketonen und Säuren erzeugt werden. Im Pyrolyseöl betrug der Anteil an monomeren phenolischen Substanzen 15,7 Gew. %. Der höchste Anteil an monomeren phenolischen Substanzen im Extrakt betrug hingegen 41,1 Gew. % (26,6 Gew. % Syringole, 13,0 Gew. % Guajakole, 1,5 Gew. % Phenole) bei einer scCO₂-Dichte von 261 kg/m³ im zweiten Druckabscheider bei Kombination B. Der Anteil monomerer phenolischer Substanzen war bei Kombination A bei einer scCO₂-Dichte von 358 kg/m³ im zweiten Druckabscheider nahezu identisch (39,1 Gew. %). Der hohe Anteil an monomeren phenolischen Substanzen im Dichtebereich von 261-358 kg/m³ ist auf den starken Rückgang der Löslichkeit dieser Substanzen bei der Dichtereduzierung zurückzuführen. So sinken z. B. die Löslichkeiten von Phenol und Guajakol sehr stark bei Dichten zwischen 200 und 500 kg/m³ (vergl. Abb. 8 und Abb. 9, Kapitel 2.4.1K). Der Anteil an Säuren und Ketonen stieg mit sinkender Dichte an. So betrug im dritten Abscheider von Kombination A, in dem das CO₂ gasförmig vorlag, der Anteil von Säuren 8,6 Gew. % und von Ketonen 12,1 Gew. %. Dies ist auf eine wesentlich bessere Löslichkeit der Säuren und Ketone zurückzuführen. Essigsäure hat bspw. auch bei geringen scCO₂-Dichten und sogar im gasförmigen Zustand eine sehr gute Löslichkeit (vergl. Abb. 7, Kapitel 2.4.1).

Die Anordnung der Abscheider hatte einen starken Einfluss auf die Zusammensetzung der Extrakte. Schlechter lösliche Substanzen konnten im ersten Abscheider separiert werden. Je nach enthaltenen Substanzen muss für eine Fraktionierung daher die richtigen Dichte-Temperatur-Kombinationen gewählt werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Löslichkeit der Substanzen, die abgeschieden werden sollen, möglichst niedrig ist. Die Parameter müssen jedoch so gewählt werden, dass Substanzen, die nicht abgeschieden werden sollen, noch gut löslich im scCO₂ sind.

Basierend auf der allgemeinen Löslichkeitskurve (Abb. 5, Kapitel 2.3.2) ist die Verwendung von niedrigen Temperatur sinnvoller, da bei höheren Temperaturen auch die Löslichkeit der abzuscheidenden Substanz ansteigt und so eine Auftrennung erschwert. Daher wäre es sinnvoll, in den Druckabscheidern mit Temperaturen knapp über dem kritischen Punkt des CO₂ zu arbeiten. Bei zusätzlich durchgeführten Experimenten mit 40 °C in den Druckabscheidern war es jedoch sehr schwer, die Dichte im Abscheider konstant zu halten. Bei sinkenden Temperaturen reagiert die Dichte wesentlich stärker auf bereits kleine Druckänderungen als bei höheren Temperaturen.

4.1.4 Fraktionierung von Pyrolyseölextrakten mit gasförmigem CO₂

In mehreren Arbeiten wurden teilweise hohe Verluste bei der scCO₂-Extraktion von Pyrolyseölen berichtet (Feng und Meier 2015, Feng und Meier 2016, Feng und Meier 2017). Es wird davon ausgegangen, dass diese Verluste durch Substanzen mit guter Löslichkeit in gasförmigen CO₂, wie etwa Essigsäure, bedingt ist. In Kapitel 4.1.2 wurden die Verluste durch ein Kühlen des gasförmigen CO₂ im Abscheider auf unter 5 % reduziert (basierend auf Möck et al. 2023). Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wird angenommen, dass mit heißem gasförmigem CO₂ eine weitere Fraktionierung der Extrakte nach der scCO₂-Extraktion möglich ist. Dazu wurde das Abscheidesystem erweitert und durch eine Heizung ergänzt, um das gasförmige CO₂ auf bis zu 60 °C zu erhitzen (Abb. 34). Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse stammen aus Möck und Appelt (2026).

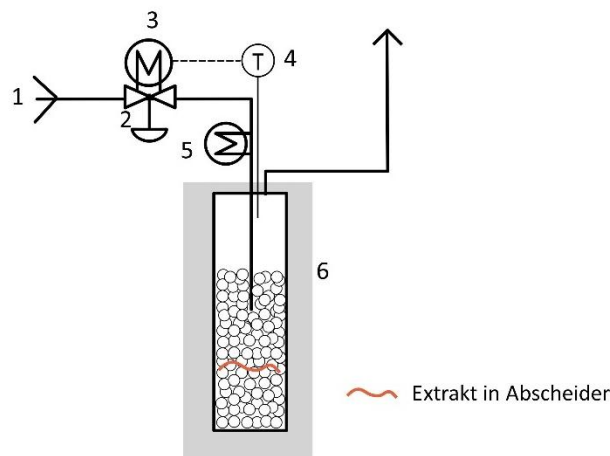


Abb. 34: Abscheidesystem zur Fraktionierung von Extrakt mit erhitztem gasförmigem CO₂ (1 = scCO₂ + Extrakt, 2 = Ventil, 3 = geregelte Heizung, 4 = Thermoelement, 5 = Begleitheizung, 6 = isolierter Abscheider gefüllt mit Glasperlen) (verändert nach Möck und Appelt 2026)

4.1.4.1 Abhängigkeit des Verlustes von der CO₂-Temperatur im Abscheider

Es wurden 25 g Pyrolyseöl mit einer scCO₂-Förderrate von 5 g/min bei einer scCO₂-Dichte von 724 kg/m³ mit dem Extraktionsgefäß V (siehe Kapitel 4.1.1.5). über 4 h bei 60 °C extrahiert. Mit dem beheizten, nachgeschalteten Abscheider wurde die Menge an Verluste, also dem Anteil des Extraktes, das auch im gasförmigen CO₂ noch gelöst ist, bei drei verschiedenen Temperaturen (60, 40, 20 °C) ermittelt. Die Massenbilanzen sind in Abb. 35 dargestellt.

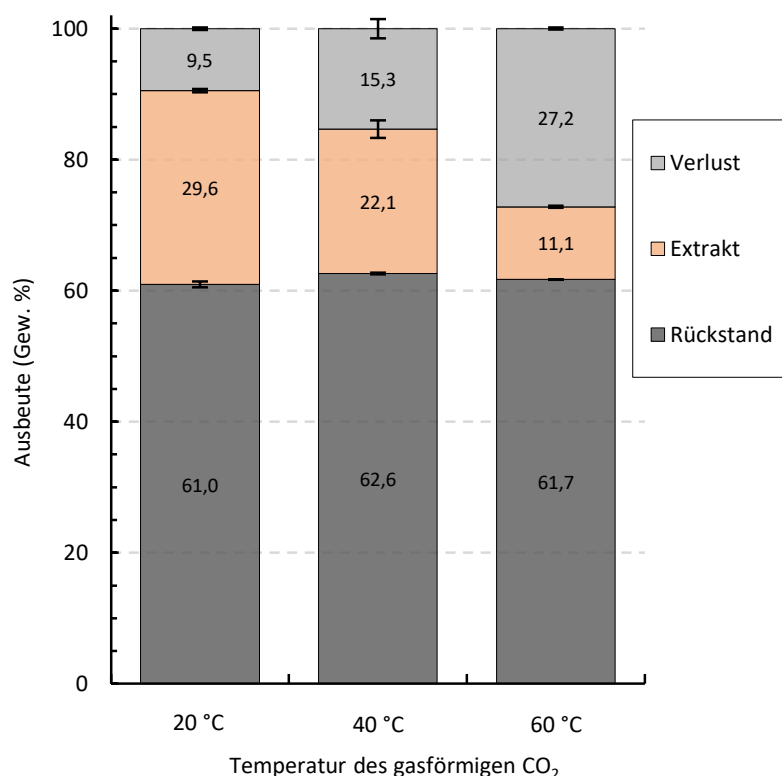


Abb. 35: Massenbilanz bei der Fraktionierung von Pyrolyseöl-Extrakt mit gasförmigem CO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen (20 °C, 40 °C, 60 °C) (verändert nach Möck und Appelt 2026)

Mit steigender Temperatur im Abscheider stieg auch der Verlust. So betrug er bei 20 °C 9,5 Gew. %, bei 40 °C 15,3 Gew. % und bei 60 °C 27,2 Gew. %. Basierend auf dem Verlust wurde die Menge an gelöstem Extrakt pro Kilogramm gasförmigen CO₂ berechnet. Diese betrug bei 20 °C 2,9 g/kg CO₂, bei 40 °C 3,2 g/kg CO₂ und bei 60 °C 5,7 g/kg CO₂. Bei den Versuchen zur Extraktion mit unterschiedlichen Dichten (Kapitel 4.1.2) betrug der Verlust bei einer Temperatur des gasförmigen CO₂ von 0 °C weniger als 2 g/kg CO₂ (< 5 Gew. %). Um den Verlust möglichst zu minimieren, muss die Temperatur folglich so niedrig wie möglich gehalten werden. Dies entspricht auch dem Verlauf der allgemeinen Löslichkeitskurve aus Abb. 5 in Kapitel 2.3.2.

4.1.4.2 Charakterisierung der Extrakte

Die Extrakte wurden mithilfe der Gaschromatografie charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 36 dargestellt.

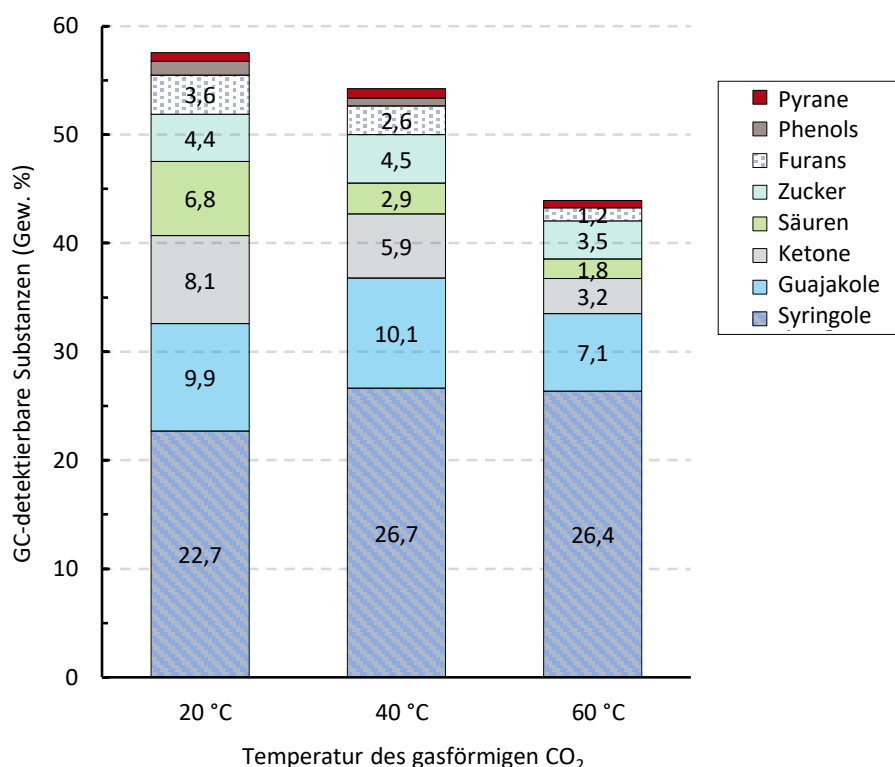


Abb. 36: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung von Pyrolyseöl-Extrakten bei der Fraktionierung mit gasförmigem CO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen (20 °C, 40 °C, 60 °C) (verändert nach Möck und Appelt 2026)

Die Zusammensetzung der Extrakte variierte bei Erhöhung der Temperatur im Abscheider. Bei einer Temperatur von 20 °C bestand das Extrakt zu 22,7 Gew. % aus Syringolen, zu 9,9 Gew. % aus Guajakolen, zu 8,1 Gew. % aus Ketonen, zu 6,8 Gew. % aus Säuren und zu geringen Anteilen aus Zuckern, Furanen, Phenolen und Pyranen. Bei der Erhöhung der Temperatur auf 40 °C stieg der Anteil an Syringolen auf 26,7 Gew. % und war so fast genauso hoch wie bei 60 °C (26,4 Gew. %). Der Anteil an Guajakolen blieb bei der Erhöhung auf 40 °C mit 10,1 Gew. % fast gleich und sank bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 60 °C auf 7,1 Gew. % ab. Die Gehalte an Säuren und Ketonen sanken bei Erhöhung der Temperatur im Abscheider stark ab. So betrug bei 60 °C der Anteil an Säuren im Extrakt nur noch 1,8 Gew. % und der Anteil der Ketone 3,2 Gew. %. Die starke Abnahme der Säuren und Ketone wird auf eine wesentlich bessere Löslichkeit im gasförmigen CO₂ als die der Syringole und Guajakole zurückgeführt. Essigsäure beispielsweise hat bereits eine Löslichkeit von 44,5 g/kg CO₂ bei 21 bar und 80 °C im gasförmigen CO₂ (vergl. Abb. 7, Kapitel 2.4.1, basierend auf Daten von Bamberger et al. 2000). Guajakol hat bei ähnlichen Parametern (20 bar, 80 °C) nur eine Löslichkeit von 2,3 g/kg CO₂ im gasförmigen CO₂ (vergl. Abb. 8, Kapitel 2.4.1, basierend auf Daten von Lee et al. 1999).

Insgesamt sank der Anteil an GC-detektierbaren Substanzen bei der Erhöhung der Temperatur von 57,7 Gew. % bei 20 °C auf 44,7 Gew. % bei 60 °C. Dies wird auf die Entfernung von detektierbaren Substanzen durch das temperierte CO₂ und auf eine Anreicherung von hochmolekularen Substanzen im Extrakt zurückgeführt.

Mithilfe von temperierten gasförmigen CO₂ kann folglich der Gehalt an in gasförmigem CO₂ gut löslichen Substanzen wie z. B. Essigsäure im Extrakt verringert werden. Dies ist besonders interessant, da diese Fraktionierungsmethode sehr einfach mit anderen Methoden, wie der Fraktionierung mit Druckabscheidern, kombiniert werden kann.

4.2 Fraktionierung von Tallöl mit scCO₂

Neben Pyrolyseöl wurde auch Tallöl mit überkritischem CO₂ extrahiert. Dazu wurde ein Tallöl der Firma Kemira Oyj verwendet. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in Möck et al. 2025 veröffentlicht. Das Tallöl war dunkel, hochviskos und hatte einen unangenehm stechenden Geruch. Für die Extraktion wurden jeweils 50 g Tallöl mit Extraktionsgefäß III. (473 cm³) und V. (185 cm³) bei 40 ° und 60 °C über 4 h bei einer CO₂-Förderrate von 5 g/min extrahiert. Die beiden Extraktionsgefäße (siehe Kapitel 4.1.1.4 und 4.1.1.5) wurden ausgewählt, da sie für die Extraktion von Flüssigkeiten optimiert wurden und unterschiedliche Volumina besitzen. Durch die unterschiedlichen Volumina verweilte das scCO₂ im Extraktionsgefäß III. länger als im Extraktionsgefäß IV.. Die Dichte des scCO₂ betrug je nach Temperatur zwischen 724 und 731 kg/m³ und es wurde das Abscheidesystem IV. (siehe Kapitel 4.1.1.2) verwendet. Nach der Extraktion hatten die Fraktionen eine gelb durchsichtige bzw. gelb milchige Färbung. Die Trübung des Extrakts war meist zu Beginn der Extraktion erkennbar und verschwand über den Extraktionsverlauf. Die Viskosität der Extrakte war wesentlich geringer als die von Tallöl. In Abb. 37 sind das Tallöl und zwei Extrakte dargestellt.

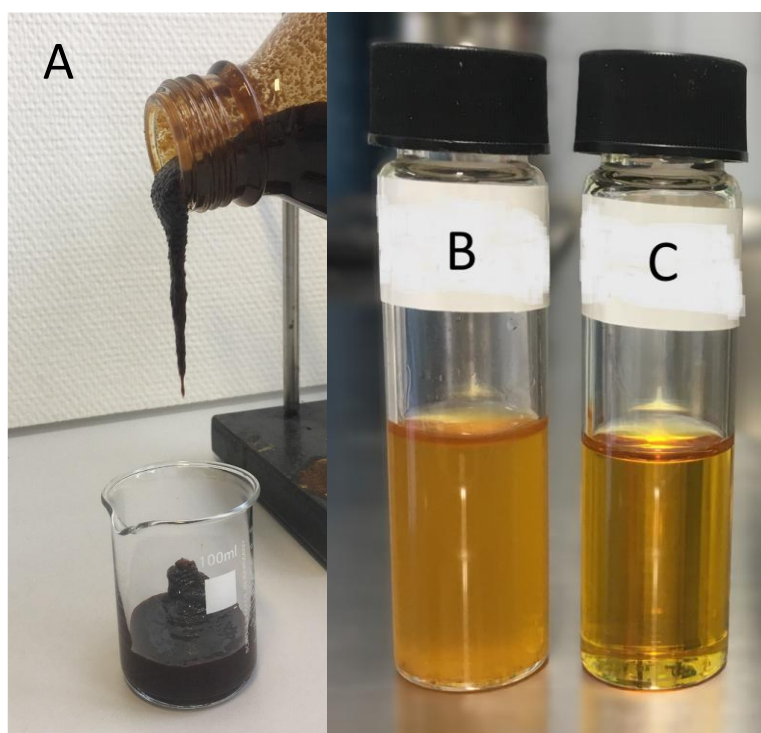


Abb. 37: Tallöl und scCO₂-Extrakt (A = Tallöl, B = milchig gelbes Extrakt, C = durchsichtig gelbes Extrakt), (basierend auf Möck et al. 2025)

4.2.1 Ausbeute und Verlauf der Extraktionen

Die Ausbeuten an Extrakt über den Extraktionsverlauf mit Extraktionsgefäß III. und V. bei 40 °C und 60 °C sind in Abb. 38 dargestellt.

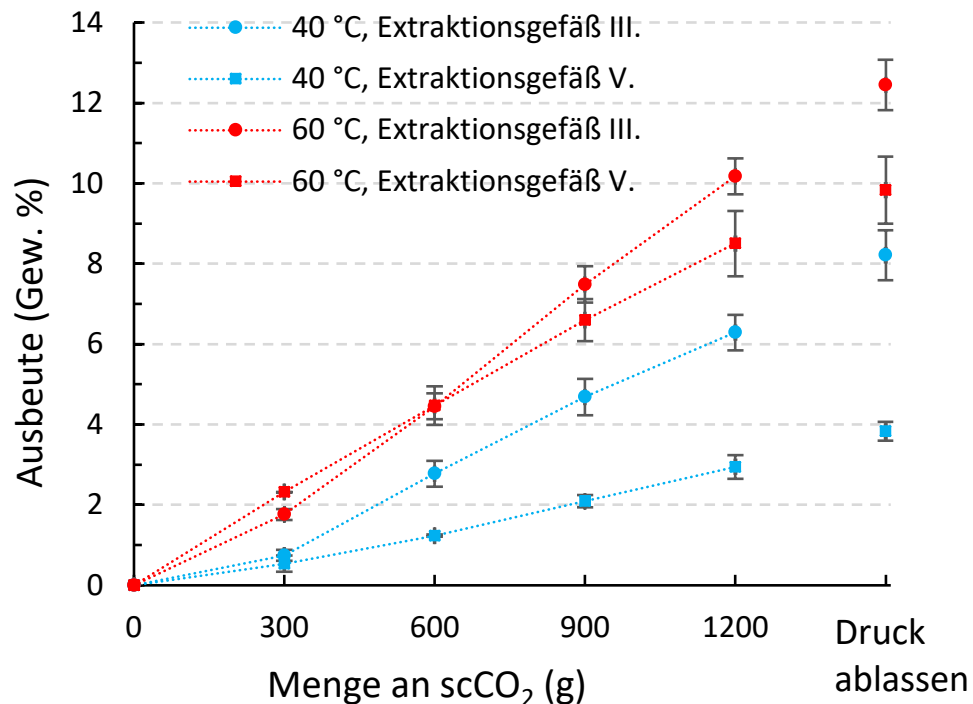


Abb. 38: Ausbeute über den Extraktionsverlauf bei der Extraktion von Tallöl bei 40 °C und 60 °C mit Extraktionsgefäß III. und V.; Parameter: 50 g Tallöl, $t = 4$ h, $m_{\text{scCO}_2} = 1,2$ kg (5 g/min), $\rho_{\text{scCO}_2} = 724\text{--}731$ kg/m³ (verändert nach Möck et al. 2023)

Durch die Erhöhung der Temperatur von 40 auf 60 °C konnte die Ausbeute stark gesteigert werden. So betrug sie bei Extraktionsgefäß V. bei 40 °C 3,8 Gew. % und bei 60 °C 9,8 Gew. %. Eine weitere Steigerung der Ausbeute auf 12,4 Gew. % wurde durch das Verwenden von Extraktionsgefäß III. bei 60 °C erreicht. Extraktionsgefäß III. (473 cm³) hatte ein größeres Volumen als Extraktionsgefäß V. (185 cm³). Durch das höhere Volumen verweilte das CO₂ länger in dem Extraktionsgefäß III. als in dem Extraktionsgefäß V.. Es wird angenommen, dass die Steigerung der Ausbeute bei höherem Volumen des Extraktionsgefäßes darauf beruht, dass bei Extraktionsgefäß V. das CO₂ wieder ausgetragen wurde, bevor es vollständig mit Extrakt gesättigt wurde. Diese Vermutung wurde in Möck et al. (2025) durch die Verwendung einer höheren CO₂-Förderrate und durch ein weiteres Absinken des VPLs bekräftigt. Die VPLs für Extraktionsgefäß III. betragen 5.2 g/kg scCO₂ bei 60 °C und 4.1 g/kg scCO₂ bei 40 °C. Durch

die Verwendung von Extraktionsgefäß V. sinken die VPLs bei 60 °C auf 3.4 g/kg scCO₂ und bei 40 °C auf 1.6 g/kg scCO₂.

In einer anderen Studie wurde bei 50 °C und einer scCO₂-Dichte von 784 kg/m³ ein VPL von 784 kg/m³ bei 4.8 g/kg scCO₂ CO₂ bestimmt (Harvala et al. 1987). Damit liegt dieses VPL im Bereich der VPLs von Extraktionsgefäß III., was auf eine nicht vollständige Sättigung des scCO₂ bei Extraktionsgefäß V. hindeutet.

Bei den Extraktionen des Pyrolyseöls mit Extraktionsgefäß III. und V. in Kapitel 4.1.1.5 konnte durch die Reduzierung des Volumens die Ausbeute an Extrakt gesteigert werden. Das Tallöl verhielt sich diesbezüglich gegensätzlich zu dem Pyrolyseöl. Die Extraktion mit scCO₂ ist ein gekoppelter Prozess des Lösens und Austragens des Extraktes (Verres 1994). Es wird angenommen, dass bei gut bzw. schnell löslichen Substanzen, wie sie zu großen Teilen in dem Pyrolyseöl enthalten sind, es zu einer schnellen Sättigung des scCO₂ kam. Durch die Reduzierung des Volumens kam es so zu einem schnelleren Austragen des Extraktes. Bei schlecht löslichen Substanzen wird ferner angenommen, dass durch eine Verringerung des Volumens des Extraktionsgefäßes die Kontaktzeit für eine Sättigung des scCO₂ nicht ausreichend ist. In Kapitel 2.4.1 und 2.4.2 wurden die Löslichkeitsdaten einzelner Inhaltsstoffe von Tallöl und Pyrolyseöl vorgestellt. Im Tallöl sind zu großen Teilen langkettige Fettsäuren, wie etwa Linolsäure und Ölsäure enthalten. Diese sind wesentlich schlechter in scCO₂ löslich als bspw. die im Pyrolyseöl vorkommenden Substanzen Guajakol, Phenol und Essigsäure

4.2.2 Charakterisierung der Extrakte

Das Tallöl, die Extrakte und der Rückstand wurden mit der Gaschromatografie charakterisiert. Die Zusammensetzung an Diterpenoiden, Fettsäuren und Monoterpenen sind in Abb. 39 und Abb. 40 dargestellt.

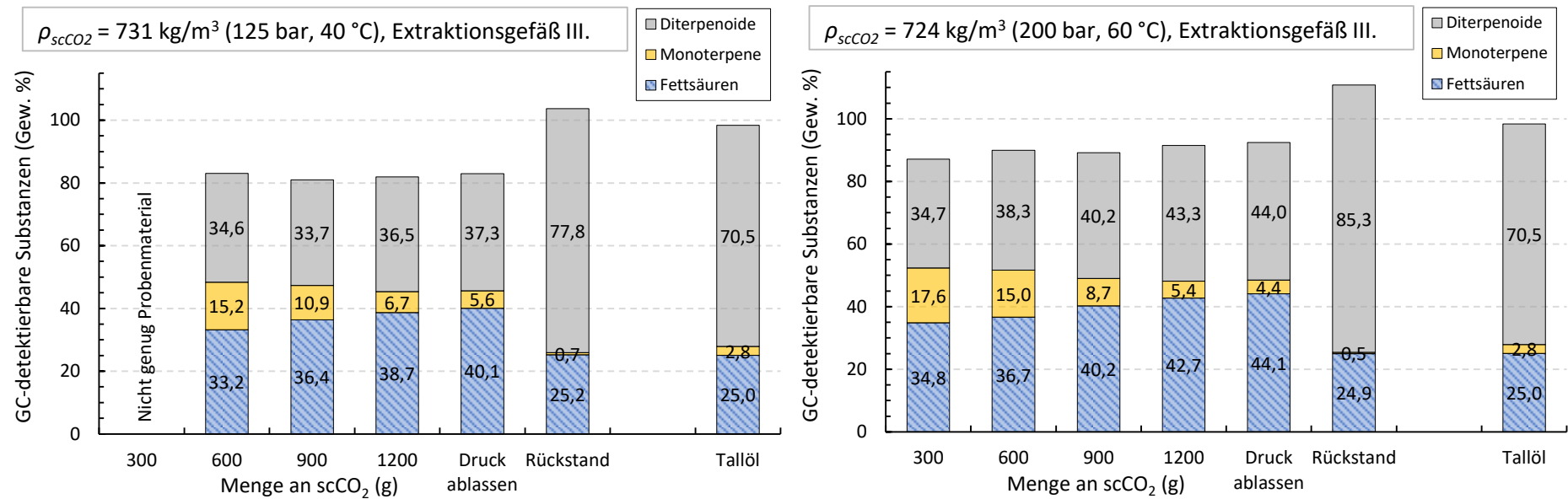


Abb. 39: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der $scCO_2$ -Extrakte, des Tallöls und des Rückstandes bei der Extraktion mit Extraktionsgefäß III. bei 40 °C und 60 °C (basierend auf Möck et al. 2025)

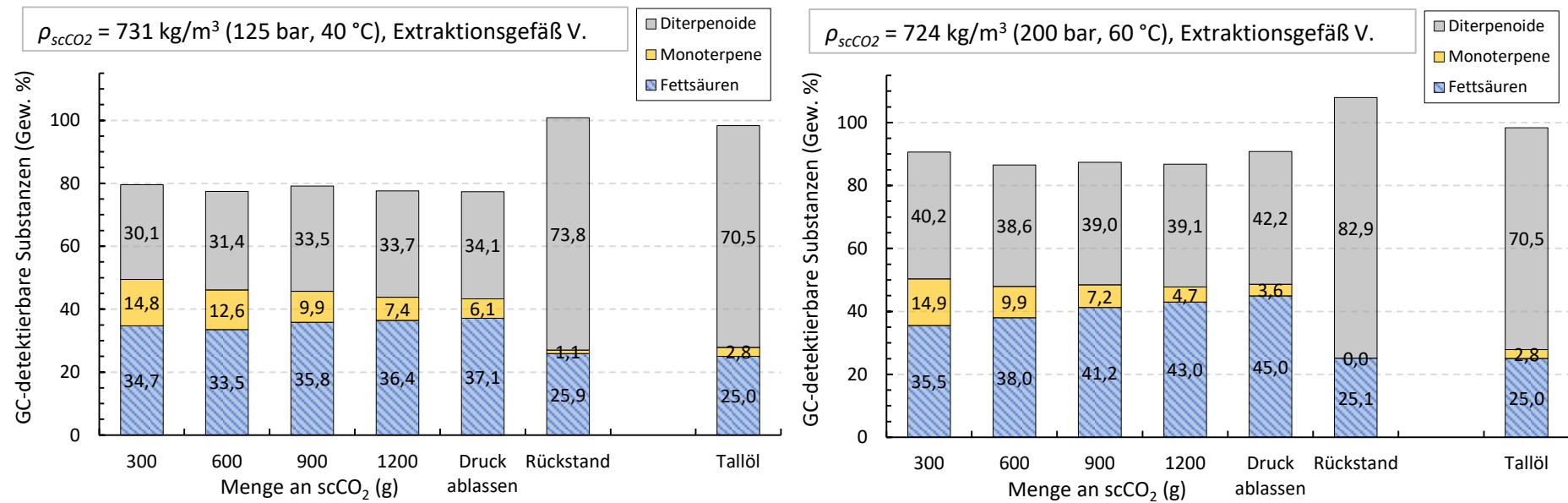


Abb. 40: GC-MS/FID detektierbare Zusammensetzung der $scCO_2$ -Extrakte, des Tallöls und des Rückstandes bei der Extraktion mit Extraktionsgefäß V. bei 40 °C und 60 °C (basierend auf Möck et al. 2025)

Das Tallöl bestand zu 70,5 Gew. % aus Diterpenoiden, welche zur Gruppe der Harzsäuren gehören. Den größten Anteil bei den Diterpenoiden hatten Abietinsäure (30,6 Gew. %) und Dehydroabietinsäure (11,4 Gew. %). Fettsäuren (25 Gew. %) bildeten die zweitgrößte Substanzgruppe. Die häufigsten Fettsäuren waren dabei Ölsäure (8,9 Gew. %) und Linolsäure (8,9 Gew. %). Weiter wurden geringe Mengen an Monoterpenen, Triterpenen, Sesquiterpenen und Benzenen nachgewiesen. Eine Auflistung aller gefunden Substanzen ist in Möck et al. (2025) gegeben.

Die Zusammensetzung der Extrakte variierte wie bei Pyrolyseöl über den Extraktionsverlauf. Einen eindeutigen Einfluss des verwendeten Extraktionsgefäßes auf die Zusammensetzung des Extrakts konnte jedoch nicht herausgefunden werden. Der Anteil der Monoterpenen nahm bei allen Extraktionen mit fortschreitender Extraktionszeit ab. Am stärksten war dieser Effekt bei 60 °C mit Extraktionsgefäß V. zu sehen. Hier betrug bei der ersten Probennahme (300 g scCO₂) der Anteil an Monoterpenen 14,9 Gew. % und bei der letzten Probenahme, nach dem Druckablassen, nur noch 3,6 Gew. %. Bei dieser Extraktion wurden im Rückstand keine Monoterpene mehr nachgewiesen und bei den anderen Extraktionen nur noch geringe Mengen. Die Zusammensetzung der Rückstände war aber bei allen Extraktionen sehr ähnlich.

Der Anteil an Fettsäuren nahm bei allen Extraktionen über den Extraktionsverlauf zu. Bei der Extraktion bei 60 °C mit Extraktionsgefäß III. stieg so der Anteil von 34,8 Gew. % (300 g scCO₂) auf 44,1 Gew. % bei der letzten Probenahme. Im Vergleich zum Tallöl reicherten sich im Extrakt Fettsäuren und Monoterpene und im Rückstand Diterpenoide an. So stieg bei der Extraktion mit Extraktionsgefäß III. bei 60 °C der Gehalt an Diterpenoiden von ursprünglich 70,5 Gew. % im Tallöl auf 85,3 Gew. % im Rückstand an.

Es wird angenommen, dass die Monoterpene sehr gut und schnell in scCO₂ löslich sind und daher zuerst extrahiert wurden. Weiter wird angenommen, dass der Anstieg der Gehalte an Fettsäuren daran lag, dass diese wesentlich schlechter löslich sind und daher länger zum Lösen und Austragen benötigten. Da es zu einer Anreicherung der Diterpenoide im Rückstand kam, wird außerdem angenommen, dass die Löslichkeit in scCO₂ niedriger als die der Fettsäuren ist.

Da die Fraktionierung über den Extraktionsverlauf nicht sehr effizient ist, wird für nachfolgende Arbeiten die Fraktionierung mit zwei Druckabscheidern und einem drucklosen Abscheider empfohlen, so wie es in Kapitel 4.1.3 für die Fraktionierung von Pyrolyseöl angewendet wurde. Es wird dabei angenommen, dass im ersten Abscheider die Diterpenoide, im zweiten die Fettsäuren und im dritten die Monoterpene im Extrakt angereichert werden könnten.

5 Fazit und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, mithilfe von CO_2 Pyrolyseöl und Tallöl zu fraktionieren. Die Öle fallen als biogene Nebenprodukte in der Holzverarbeitenden Industrie an und haben das Potenzial, fossilbasierte Rohstoffe in vielen Bereichen zu ersetzen. Dafür ist jedoch eine Fraktionierung der Öle notwendig. scCO_2 ist dabei ein effektives Lösungsmittel, um hochmolekulare Bestandteile abzutrennen. Dabei steigt die Ausbeute an Extrakt mit steigender scCO_2 -Dichte und bei gleicher scCO_2 -Dichte mit Erhöhung der Temperatur.

Im ersten Schritt wurden durch Optimierungen des Abscheidesystems der scCO_2 -Extraktionsanlage die Verluste verringert. Die Haupte Erkenntnis war dabei, dass viele im Pyrolyseöl enthaltene Substanzen auch in gasförmigen CO_2 löslich sind. Durch eine möglichst niedrige Temperatur im Abscheider werden die Löslichkeit der Substanzen und so die Verluste reduziert. Für die Kühlung des gasförmigen CO_2 kann dabei die durch den Joule-Thomson-Effekt entstehende Abkühlung bei der Entspannung des überkritischen CO_2 genutzt werden.

Durch eine Optimierung der Extraktionsgefäße war es möglich, die Öle im flüssigen Zustand zu extrahieren. Es konnte ein Einfluss des Volumens des Extraktionsgefäßes bzw. der Kontaktzeit des überkritischen CO_2 mit dem Extraktionsgut auf die Ausbeute gefunden werden. Bei der Extraktion kommt es zu einer Durchmischung des flüssigen Extraktionsguts mit dem scCO_2 und bei einem geringeren Volumen des Extraktionsgefäßes ist das Extraktionsgut kürzer in Kontakt mit dem scCO_2 . Bei der scCO_2 -Extraktion kommt es zu zwei parallel ablaufenden Prozessen. Das scCO_2 löst zunächst die zu extrahierenden Substanzen, anschließend wird das gelöste Extrakt aus dem Extraktionsgefäß ausgetragen. Bei der Extraktion von Pyrolyseöl hatte die Verringerung des Volumens des Extraktionsgefäßes einen positiven Einfluss auf die Ausbeute. Bei der Extraktion von Tallöl hingegen hatte die Verringerung des Volumens einen negativen Effekt auf die Ausbeute. Pyrolyseöle enthalten viele Substanzen mit geringen Molmassen, die sehr gut löslich in scCO_2 sind. Tallöl hingegen besteht zum Großteil aus Substanzen mit wesentlich höheren Molmassen, die schlechter in scCO_2 löslich sind. Daher wird angenommen, dass die Kontaktzeit zwischen Pyrolyseöl und scCO_2 auch bei geringem Volumen des Extraktionsgefäßes ausreichend war, um das scCO_2 zu sättigen. Durch das geringere Volumen kam es dann zu einem schnelleren Ausspülen des Extraktes und so zu einer höheren Ausbeute. Bei dem Tallöl hingegen wird angenommen, dass die verkürzte Kontaktzeit bei geringerem Volumen des Extraktionsgefäßes nicht ausreichend war, um das scCO_2 zu sättigen, was zu einer Verringerung der Ausbeute führt.

Mithilfe der scCO_2 -Extraktion konnte die Viskosität der Extrakte im Vergleich zu den Ölen stark verringert werden. Bei der scCO_2 -Extraktion konnte weiter eine Fraktionierung der enthaltenen

Substanzen über den Extraktionsverlauf festgestellt werden. Bei dem Pyrolyseöl wurden zu Beginn Säuren, Ketone und Furane bevorzugt extrahiert und der Anteil an Syringolen stieg mit fortschreitender Extraktionsdauer im Extrakt an. Beim Tallöl wurden zu Beginn die leicht flüchtigen Monoterpene bevorzugt extrahiert und im weiteren Verlauf stieg der Anteil der Fettsäuren und Harzsäuren im Extrakt an.

Ein weiterer Aspekt der Arbeit war die Fraktionierung von Pyrolyseöl mit verschiedenen Abscheidersystemen. Mit Druckabscheidern, in denen die Dichte des scCO_2 schrittweise reduziert wurde, konnte ein Extrakt mit 41 Gew. % an monomeren phenolischen Substanzen gewonnen werden. Durch die Reduzierung der Dichte fallen schlechter lösliche Substanzen im Abscheider aus, die besser löslichen Substanzen bleiben im scCO_2 gelöst und werden in den nächsten Abscheider transportiert. Im letzten Abscheider konnten so Extrakte mit hohen Gehalten an Ketonen und Säuren aufgefangen werden. Weiter konnte die Viskosität der Extrakte durch verschiedene Dichten in den Abscheidern variiert werden.

Neben den Druckabscheidern wurde ein beheizter Abscheider verwendet, um das Extrakt mit gasförmigen CO_2 zu fraktionieren. Besonders die im Pyrolyseöl enthaltenen Säuren und Ketone sind gut im gasförmigen CO_2 löslich. Dabei steigt die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur an. Durch die Temperierung des gasförmigen CO_2 im Abscheider auf 60°C konnte so der Anteil an monomeren phenolischen Substanzen im Extrakt auf 33.7 Gew. % erhöht werden.

Die Anreicherung von monomeren phenolischen Substanzen ist dabei besonders für die Klebstoffindustrie interessant, da petrochemisches Phenol durch biogene Phenole in Phenolharzen ersetzt werden könnten.

Ausblick für weitere Arbeiten

Für weitere Arbeiten zur Fraktionierung von biogenen Stoffen wird die scCO_2 -Extraktion kombiniert mit der Fraktionierung mit zwei Druckabscheidern (scCO_2) und einem Abscheider mit Atmosphärendruck (gasförmiges CO_2) empfohlen. Für die weitere Aufreinigung und das Rezyklieren des CO_2 sollten außerdem ein Druckabscheider und ein Abscheider mit Atmosphärendruck eingebunden werden. In Abb. 41 ist ein Fließschema mit der Anordnung der Fraktionierungsstufen dargestellt.

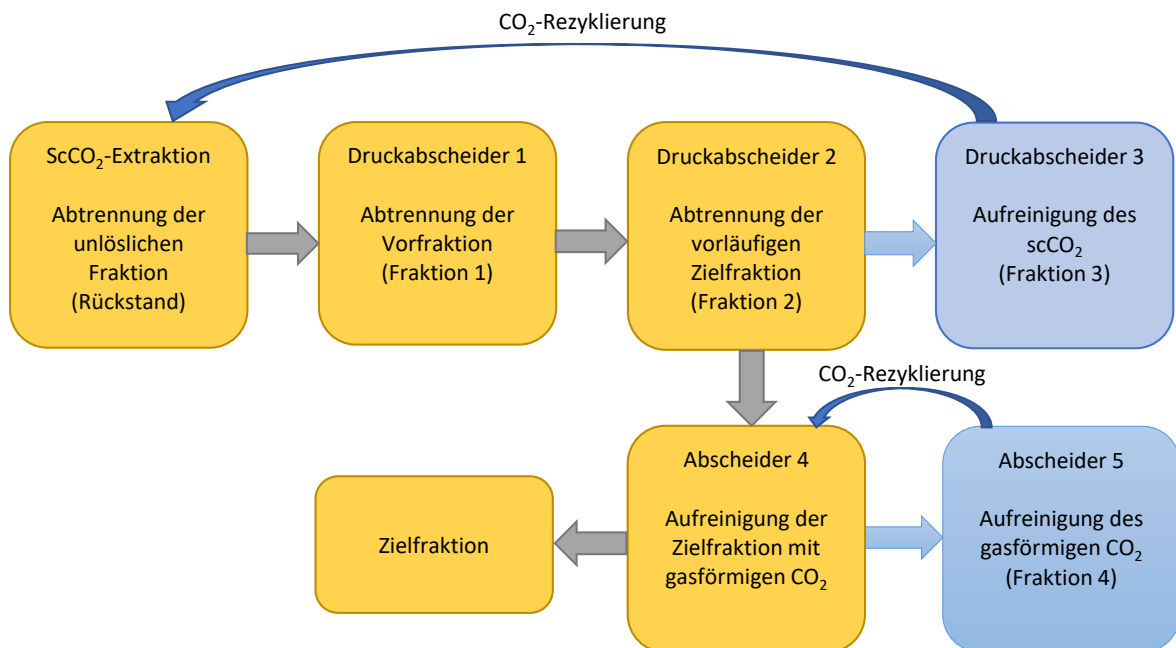


Abb. 41: Fließschema zur Fraktionierung mit scCO_2 und gasförmigem CO_2 für weitere Arbeiten

Bei der vorgeschlagenen Anordnung werden die unterschiedlichen Löslichkeiten der im Extraktionsgut enthaltenen Substanzen für die Fraktionierung genutzt. Zur Veranschaulichung wird in Abb. 42 die Löslichkeitskurve eines theoretischen Stoffgemisches aus vier Substanzen mit unterschiedlichen Löslichkeiten und die Anordnung der Fraktionierungsstufen dargestellt. Anhand dieser Substanzen wird das Fließschema erläutert.

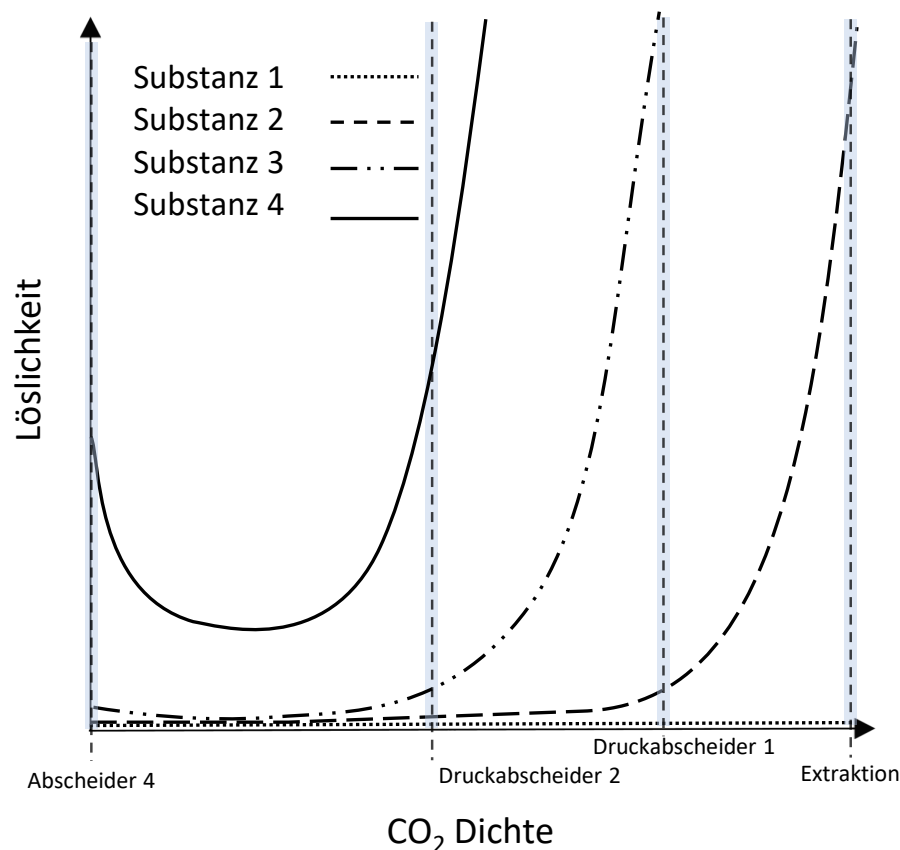


Abb. 42: Anordnung der Fraktionierungsstufen anhand der Löslichkeitskurven

Bei Substanz 1 handelt es sich um eine Substanz, die weder in überkritischem CO₂ noch in gasförmigem CO₂ löslich ist. Substanz 2 ist in gasförmigem CO₂ unlöslich und erst ab einer sehr hohen Dichte besitzt es eine gute Löslichkeit in überkritischem CO₂. Substanz 3, die Zielsubstanz, hat nur eine geringe Löslichkeit in gasförmigem CO₂. Die Löslichkeit in überkritischem CO₂ steigt jedoch bei zunehmender Dichte exponentiell an. Substanz 4 ist sowohl in gasförmigem als auch in überkritischem CO₂ gut löslich.

Substanz 1 wird nicht extrahiert und verbleibt im Rückstand. Um die anderen Substanzen möglichst effizient zu extrahieren, sollte die scCO₂-Dichte möglichst hoch gewählt werden. Bei Erhöhung der Temperatur steigt ebenfalls die Löslichkeit der Substanzen in scCO₂ an. Jedoch muss auf die Thermolabilität des Extraktionsgutes geachtet werden, um ein Polymerisieren oder Zersetzen der zu extrahierenden Substanzen zu verhindern. Nach der Extraktion wird das Gemisch aus scCO₂ und Extrakt (Substanz 2, 3 und 4) in mehreren Abscheidern fraktioniert. Im ersten Druckabscheider wird die Dichte und Temperatur so gewählt, dass die Substanzen 3 und 4 noch sehr gut löslich im scCO₂ sind. Die schlechter lösliche Substanz 2 wird zum Großteil im ersten Abscheider abgeschieden und verbleibt in Fraktion 1. Im zweiten Druckabscheider wird die scCO₂-

Dichte weiter reduziert, sodass Substanz 3 ausfällt. Die so gewonnene Fraktion 2 enthält auf Grund ihrer Löslichkeit neben Substanz 3 auch geringe Mengen von Substanz 2 und größere Mengen von Substanz 4. Um die Fraktion 2 weiter aufzureinigen, wird sie in gasförmiges temperiertes CO₂ in Abscheider 4 dosiert. Da Substanz 4 eine sehr gute Löslichkeit in gasförmigem CO₂ hat, kann sie so weiter von der Zielfraktion abgetrennt werden.

Der Druckabscheider 3 und der Abscheider 5 dienen zur Aufreinigung des CO₂. Im Druckabscheider 3 wird die Temperatur möglichst weit reduziert und die Dichte so eingestellt, dass die Löslichkeiten der noch im scCO₂ enthaltenen Substanzen den Tiefpunkt der Löslichkeitskurve erreichen (Vergleiche Abb. 5). In Abscheider 5 wird das gasförmige CO₂ durch eine Abkühlung aufgereinigt. Anschließend kann das CO₂ rezykliert und erneut für die Fraktionierung verwendet werden.

Im Falle von Pyrolyseöl könnten so Extrakte mit hohen Gehalten an monomeren phenolischen Substanzen erzeugt werden (Zielfraktion). Mit der Extraktion würden hochmolekulare Bestandteile abgetrennt werden. Im ersten Druckabscheider würden schlecht lösliche Substanzen, wie z.B. Zucker, ausfallen. Im zweiten Druckabscheider würden monomere phenolische Substanzen, Ketone und Säuren ausfallen. Der Anteil an Säuren und Ketonen im Extrakt würde anschließend mit gasförmigem CO₂ verringert werden.

Weiter wäre es sinnvoll, Tallöl ebenfalls mit Hilfe von Druckabscheidern (scCO₂) und gasförmigem CO₂ zu extrahieren, um die Möglichkeit einer Fraktionierung von Monoterpenen, Fettsäuren und Harzsäuren zu untersuchen. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 4.2 sind die Monoterpene besser löslich in scCO₂ als die Fettsäuren. Die Harzsäuren weisen die geringste Löslichkeit unter den drei Substanzgruppen in scCO₂ auf. Daher wird angenommen, dass die Harzsäuren im Rückstand verbleiben oder im ersten Druckabscheider abgeschieden werden können. Im zweiten Druckabscheider würde ein Gemisch aus Fettsäuren und Monoterpenen anfallen. Der Gehalt an Monoterpenen könnte im nachfolgenden Abscheider mit gasförmigen CO₂ reduziert werden.

Die erzeugten Extrakte sind vielversprechend für den Einsatz in Klebstoffe und Beschichtungen. Fettsäuren aus Tallöl werden bereits in großen Mengen bei der Herstellung von Farben verwendet. Eine relativ neue Methode zur Beschichtung ist die Polymerisation im Plasma, mit der sehr dünne und materialsparende Schichten hergestellt werden können. Diese Art der Beschichtung wurde bereits erfolgreich für Fettsäuren aus Pflanzenölen angewandt (Bellmann et al. 2024). Erste Ergebnisse aus dem Forschungsprojekt BioPlas4Paper (Förderkennzeichen: 2220HV017C) zeigen zudem eine sehr gute Polymerisation von Pyrolyseölen im Plasma. In Kombination mit innovativen Anwendungstechniken könnte die scCO₂-Extraktion dazu beitragen, die Wertschöpfung bei der Auftrennung und Nutzung von thermolabilen biogenen Ressourcen zu steigern.

Literaturverzeichnis

- Akgün, M., Akgün, N.A., Dinçer, S. (1999). Phase behaviour of essential oil components in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 15: 117-125, [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00006-6)
- Amen-Chen, C., Riedl, B., Wang, X.M., Roy, C. (2002). Softwood bark pyrolysis oil-PF resols. Part 1. Resin synthesis and OSB mechanical properties. *Holzforschung* 56:167–175, <https://doi.org/10.1515/HF.2002.028>
- Amen-Chen, C., Pakdel, H., Roy, C. (1997). Separation of phenols from Eucalyptus wood tar. *Biomass Bioenergy* 13: 25–37, [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)00021-4](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)00021-4)
- Andrews, T. (1869). On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter. *Philos. Trans. R. Soc.* 159: 575-590.
- Ansaloni, L., Alcock, B., Peters, T.A. (2020) Effects of CO₂ on polymeric materials in the CO₂ transport chain: A review. *Int. J. Greenh. Gas Control* 94: 102930, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102930>
- Anwar, S. und Carrol, J.J. (2016). *Carbon Dioxide Thermodynamic Properties Handbook*, 2nd ed. Scrivener Publishing, Beverly.
- Appelt, J., Kaltschmitt, M., Keil, F., Meier, D., Pfeifer, C. (2024). Pyrolyseverfahren. In: Kaltschmitt, M., Hofbauer, H., Lenz, V., 4. Auflage, *Energie aus Biomasse Thermo-chemische Konversion Band 2*. Springer Nature 2001, 2009, 2016, 2024, S. 803-916
- Archer, D.G. und Wang, P. (1990). The Dielectric Constant of Water and Debye-Hückel Limiting Law Slopes. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19: 371-411, <https://doi.org/10.1063/1.555853>
- Aro, T. und Fatehi, P. (2017). Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Sep. Purif. Technol.* 175: 469-480, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.027>

- Aryan, V. und Kraft, A. (2021). The crude tall oil value chain: Global availability and the influence of regional energy policies. *J. Clean. Prod.* 280: 124616, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124616>
- Attard, M.A., Theeuwes, E., Gomez, L. D., Johansson, E., Dimitriou, I., Wright, P.C., Clark, J.H., McQueen-Mason, S.J., Hunt, A.J. (2015). Supercritical extraction as an effective first-step in a maize stover biorefinery. *RSC Adv.* 5: 43831-43838, <https://doi.org/10.1039/C5RA07485A>
- Bamberger, A., Sieder, G., Maurer, G. (2000). High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. *J. Supercrit. Fluids* 17: 97–110, [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00054-6)
- Baumbach, G., Hartmann, H., Höfer, I., Hofbauer, H., Hülsmann, T., Kaltschmitt, M., Lenz V., Neuling U., Nussbaumer, T., Obernberger I., Schulze, A.-L., Wilk, V. Winter, F. (2016). Grundlagen der thermo-chemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe. In: Kaltschmitt, M., Hartmann, H., Hofbauer, H., 3. Auflage. *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren, 3. aktualisierte und erweiterte Auflage*. Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 579-814.
- Bellmann, M., Loesch-Zhang, A., Möck, D.M.J., Appelt, J., Geissler, A., Viöl, W. (2024). Hydrophobic glass and paper coatings based on plasma polymerized vegetable oils using a novel atmospheric pressure plasma concept. *Plasma Process. Polym.* 21: 2300224, <https://doi.org/10.1002/ppap.202300224>
- BMBF und BMEL (2020). Nationale Bioökonomiestrategie. Fachinformation, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, Verfügbar unter https://www.bmbf.de/SharedDocs/Publikationen/DE/7/31576_Nationale_Biooekonomiestrategie_Langfassung.html (Abgerufen am 10.04.2025)
- Bridgwater, A.V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 38: 68-94, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Capunitan, J.A. und Capareda, S.C. (2013). Characterization and separation of corn stover bio-oil by fractional distillation. *Fuel* 112: 60-73, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.079>

Chan, Y.H., Yusup, S., Quitain, A.T., Chai, Y.H., Uemura, Y., Loh, S.K. (2017). Fractionation of pyrolysis oil via supercritical carbon dioxide extraction: Optimization study using response surface methodology (RSM). *Biomass Bioenergy* 107: 155-163
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.005>

Chan, Y.H., Yusup, S., Quitain, A.T., Chai, Y.H., Uemura, Y., Loh, S.K. (2018a). Extraction of palm kernel shell derived pyrolysis oil by supercritical carbon dioxide: Evaluation and modeling of phenol solubility. *Biomass Bioenergy* 116: 106-112, <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.06.009>

Chan, Y.H., Quitain, A.T., Yusup, S., Uemura, Y., Sasaki, M., Kida, T. (2018b). Optimization of hydrothermal liquefaction of palm kernel shell and consideration of supercritical carbon dioxide mediation effect. *J. Supercrit. Fluids* 133: 640-646, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.06.007>

ChemicalLogic Corporation. *Carbon Dioxide Phase Diagram - Sublimation, Saturation and Melting Line*, Verfügbar unter <https://www.chemicallogic.com/Pages/DownloadPhaseDiagrams.html> (Abgerufen am 13.06.24)

Chen, C.-C., Chang, C.-m.J., Yang, P.-w. (2000). Vapor–liquid equilibria of carbon dioxide with linoleic acid, α -tocopherol and triolein at elevated pressures. *Fluid Ph. Equilib.* 175: 107-115, [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00442-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00442-8)

Cheng, T., Han, Y., Zhang, Y., Xu, C. (2016). Molecular composition of oxygenated compounds in fast pyrolysis bio-oil and its supercritical fluid extracts. *Fuel* 172: 49-57, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.075>

Chiaramonti, D., Oasmaa, A., Solantausta, Y. (2007). Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11: 1056–1086, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.07.008>

Churchill, J.G.B., Borugadda, V.B., Dalai, A.K. (2024). A review on the production and application of tall oil with a focus on sustainable fuels. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 191: 114098, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114098>

Clifford, T. (1999). *Fundamentals of Supercritical Fluids*. Oxford University Press, Oxford.

Cui, H.-y., Wang, J.-h., Wei, s.-q., Zhuo, S.-p., Li, Z.-h., Wang, L.-h., Yi, W.-m. (2010). Upgrading bio-oil by esterification under supercritical CO₂ conditions. *J. Fuel Chem. Technol.* 38: 673-678, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60003-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60003-0)

Czernik, S. und Bridgwater, A.V. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels* 18: 590–598, <https://doi.org/10.1021/ef034067u>

Czernik, S., Johnson, D.K., Black, S. (1994). Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass Bioenergy* 7: 187–192, [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)00058-2](https://doi.org/10.1016/0961-9534(94)00058-2)

Davies, O.M., Arnold, J.C., Sulley, S. (1999). The mechanical properties of elastomers in high-pressure CO₂. *J. Mater. Sci.* 34: 417–422, <https://doi.org/10.1023/A:1004442614090>

Debenedetti, P.G. (1990). Homogeneous Nucleation in Supercritical Fluids. *AIChE J.* 36:1289-1298, <https://doi.org/10.1002/aic.690360902>

de la Tour, C.C. (1822). Exposé de Quelques Résultats Obtenupar L'action Combinée de la Chaleur et de la Compression Sur Certains Liquides, Tels Que L'eau, L'alcool, L'ether Sulfurique et L'essence de Pétrole Rectifiée. *Ann. de Chim. de Phys.* 21: 127-132.

del Valle, J.M. (2015). Extraction of natural compounds using supercritical CO₂: going from the laboratory to the industrial application, *J. Supercrit. Fluids* 96: 180–199, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.10.001>

Europäische Kommission (2019). Mitteilung der Kommission an das europäische Parlament, den europäischen Rat, Den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen, Der europäische Grüne Deal, Report COM (2019) 640 final, Europäische Kommission, Verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52019DC0640> (Abgerufen am 10.04.2025)

Feng, Y. (2018). *Fractionation of Pyrolysis Liquids with Supercritical Carbon Dioxide*, Dissertation. Hamburg, Universität Hamburg.

- Feng, Y. und Meier, D. (2015). Extraction of value-added chemicals from pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113: 174-185, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.009>
- Feng, Y. und Meier, D. (2016). Comparison of supercritical CO₂, liquid CO₂, and solvent extraction of chemicals from a commercial slow pyrolysis liquid of beech wood. *Biomass Bioenergy* 85: 346-354, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.12.027>
- Feng, Y. und Meier, D. (2017). Supercritical carbon dioxide extraction of fast pyrolysis oil from softwood. *J. Supercrit. Fluids* 128: 6-17, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.04.010>
- Foster, N.R., Gurdial, G.S., Yun, J.S.L., Liong, K.K., Tilly, K.D., Ting, S.S.T., Singh, H., Lee, J.H. (1991). Significance of the Crossover Pressure in Solid-Supercritical Fluid Phase Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30: 1955-1964, <https://doi.org/10.1021/ie00056a044>
- Gagnon, M., Roy, C., Riedl, B. (2004). Adhesives made from isocyanates and pyrolysis oils for wood composites. *Holzforschung* 58: 400–407, <https://doi.org/10.1515/HF.2004.060>.
- García-González, J., Molina, M.J., Rodríguez, F., Mirada, F. (2001). Solubilities of phenol and pyrocatechol in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 46: 918–921, <https://doi.org/10.1021/je0003795>
- Grierson, S., Strezov, V., Bray, S., Mummacari, R., Danh, L.T., Foster, N. (2012). Assessment of Bio-oil Extraction from *Tetraselmis chui* Microalgae Comparing Supercritical CO₂, Solvent Extraction, and Thermal Processing, *Energy Fuels* 26: 248-255, <http://dx.doi.org/10.1021/ef2011222>
- Guo, X.J., Wang, S.R., Guo, Z.G., Liu Q.A., Luo, Z.Y., Cen, K.F. (2010). Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation. *Appl. Energy* 87: 2892-2898, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.004>
- Gupta, R.B. und Shim, J.-J. (2007). *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide*. CRC Press, Boca Raton.
- Hannay, J.B. und Hogarth, J. (1879). On the solubility of solids in gases. *Proc. Roy. Soc.* 29: 324-326.

Harvala, T., Alkio, M., Komppa, V. (1987). Extraction of tall oil with supercritical carbon dioxide. *Chem. Eng. Res. Des.* 65: 386-389.

Hofbauer, H., Kaltschmitt, M., Keil, F., Meier, D., Welling, J. (2016). Pyrolyse. In: Kaltschmitt, M., Hartmann, H., Hofbauer, H., 3. Auflage. *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren, 3. aktualisierte und erweiterte Auflage*. Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 1183-1265.

Huang, Z., Shi, X.-H., Jiang W.-J. (2012). Theoretical models for supercritical fluid extraction. *J. Chromatogr. A* 1250: 2-26, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.032>

Hu, H.S., Wu Y.L., De Yang, M. (2018). Fractionation of bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of microalgae by liquid-liquid extraction. *Biomass Bioenergy* 108: 487–500, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.033>

Hunter, E. und Richards, R.B. (1945). Polymeric Fractionation, Patentnummer 2457238.

Jung, J., und Perrut, M. (2001). Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. *J. Supercrit. Fluids* 20:179-219, [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(01\)00064-X](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(01)00064-X)

Kaltschmitt, M., Hofbauer, H., Lenz, V. (2024a). *Energie aus Biomasse Thermo-chemische Konversion Band 2, 4. Auflage*. Vorwort, Springer Nature 2001, 2009, 2016, 2024.

Kaltschmitt, M., Scherzinger, M., Neuling, U., Hofbauer, H. (2024b). Einordnung der thermo-chemischen Umwandlungsverfahren. In: Kaltschmitt, M., Hofbauer, H., Lenz, V., 4. Auflage. *Energie aus Biomasse Thermo-chemische Konversion Band 2*. Springer Nature 2001, 2009, 2016, 2024, S. 181-198.

Karthäuser, J., Raskop, S., Slabohm, M., Militz, H. (2024). Modification of plywood with phenol–formaldehyde resin: substitution of phenol by pyrolysis cleavage products of softwood kraft lignin. *Eur. J. Wood Prod.* 82: 309-319, <https://doi.org/10.1007/s00107-023-02029-z>

Kaur, B. und Chakraborty, D. (2013). Biotechnological and Molecular Approaches for Vanillin Production: A Review. *Appl. Biochem. and Biotechnol.* 169: 1353-1372, <https://doi.org/10.1007/s12010-012-0066-1>

Koch, G. (2006). Raw Material for Pulp In: Sixta, H. (2006). *Handbook of Pulp*. Wiley-VCH, Weinheim, S. 21-68.

Koschinsky, A., Garbe-Schönberg, D., Sander, S., Schmidt, K., Gennerich, H.-H., Strauss, H. (2008). Hydrothermal venting at pressure-temperature conditions above the critical point of seawater, 5°S on the Mid-Atlantic Ridge. *Geology* 36: 615-618, <https://doi.org/10.1130/G24726A.1>

Lee, M.J., Kou, C.-F., Cheng, J.-W., Lin, H.-M. (1999). Vapor–liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide with 1,2-dimethoxybenzene, 2-methoxyphenol, or p-cresol at elevated pressures. *Fluid Phase Equilib.* 162: 211–224, [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00183-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00183-1)

Lourençon, T.V., Mattos, B.D., Cademartori, P.H.G., Magalhães, W.L.E. (2016). Bio-oil from a fast pyrolysis pilot plant as antifungal and hydrophobic agent for wood preservation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 122: 1-6, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.004>

Maggi, R. und Delmon, B. (1994). Comparison between ‘slow’ and ‘flash’ pyrolysis oils from biomass. *Fuel* 73: 671-677, [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90007-8)

Maheshwari, P., Nikolov, Z.L., White, T.M., Hartel, R. (1992). Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. *JAOCs* 69: 1069-1076, <https://doi.org/10.1007/BF02541039>

Maqbool, W., Hobson, P., Dunn, K., Doherty, W. (2017). Supercritical Carbon Dioxide Separation of Carboxylic Acids and Phenolics from Bio-Oil of Lignocellulosic Origin: Understanding Bio-Oil Compositions, Compound Solubilities, and Their Fractionation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56: 3129-3144, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04111>

Maqbool, W., Dunn, K., Doherty, W., McKenzie, N., Cronin, D., Hobson, P. (2019). Extraction and Purification of Renewable Chemicals from Hydrothermal Liquefaction Bio-oil Using Supercritical Carbon Dioxide: A Techno-economic Evaluation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58: 5202-5214, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05366>

Maqbool, W. (2019). *Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Fractionation of Bio-oil*, Ph.D. Thesis. Queensland, Queensland University of Technology.

McHugh, M.A. und Krukonis, V.J. (1994). *Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice*, 2nd ed. Butterworth-Heinemann, Boston.

Meier, D. (2003). Stoffliche Verwertung von Pyrolyseflüssigkeiten aus Lignocellulosen Teilvorhaben 1: Wissenschaftlich-Technische Begleitung. Arbeitsbericht, Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft. (Abrufbar über https://literatur.thuenen.de/digbib_extern/dk040235.pdf)

Miettinen, I., Mäkinen, M., Vilppo, T., Jänis, J. (2015). Compositional Characterization of Phase-Separated Pine Wood Slow Pyrolysis Oil by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* 29: 1758-1765, <https://doi.org/10.1021/ef5025966>

Min, Z. und Tao, Z. (2004). A Study on Extraction of Tall oil by Using Supercritical Carbon Dioxide. *J. Nanjing Univ. Nat. Sci.* 28: 65-67.

Möck D.M.J., Kühn, L.M., Appelt, J. (2025). Supercritical carbon dioxide extraction of crude tall oil: an alternative upgrading approach. *Holzforschung* 79: 434-444, <https://doi.org/10.1515/hf-2024-0126>

Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., Appelt, J. (2023). Process optimization and extraction of acids, syringols, guaiacols, phenols and ketones from beech wood slow pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide at different densities. *J. Supercrit. Fluids* 199: 105937, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105937>

Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., Appelt, J. (2024). Production of phenolic-rich slow pyrolysis liquid extracts by supercritical carbon dioxide fractionation. *Holzforschung* 78: 657-672, <https://doi.org/10.1515/hf-2024-0039>

Möck, D.M.J. und, Appelt, J. (2026). Fractionation of beech wood pyrolysis liquids with supercritical and gaseous CO₂. *Holzforschung* 80: 148-160, <https://doi.org/10.1515/hf-2025-0088>

Montesantos, N. (2020). *Valorization of lignocellulosic biocrudes by supercritical carbon dioxide extraction*, Ph.D. Thesis. Aalborg, Aalborg Universität.

Montesantos, N., Nielsen, R.P., Maschietti, M., (2020). Upgrading of nondewatered nondemetallized lignocellulosic biocrude from hydrothermal liquefaction using supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59: 6141–6153, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06889>

Montesantos, N., Pedersen, T. H., Nielsen, R. P., Rosendahl, L. A., Maschietti, M. (2019a). Supercritical carbon dioxide fractionation of bio-crude produced by hydrothermal liquefaction of pinewood. *J. Supercrit. Fluids* 149: 97-109, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.04.001>

Montesantos, N., Pedersen, T.H., Nielsen, R.P., Rosendahl, L.A., Maschietti, M. (2019b). High-Temperature Extraction of Lignocellulosic Bio-Crude by Supercritical Carbon Dioxide. *Chem. Eng. Trans.* 74: 26-29, <https://doi.org/10.3303/CET1974134>

Montesantos, N. und Maschietti, M. (2020). Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Lignocellulosic Bio-Oils: The Potential of Fuel Upgrading and Chemical Recovery. *Energies* 13: 1600, <https://doi.org/10.3390/en13071600>

Moriyoshi, T., Kita, T., Uosaki, Y. (1993). Static Relative Permittivity of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide up to 30 MPa. *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 97: 589-596, <https://doi.org/10.1002/bbpc.19930970409>

Mudraboyina, B.P., Fu, D., Jessop, P.G. (2015). Supercritical fluid rectification of lignin microwave-pyrolysis oil. *Green Chem.* 17: 169-172, <https://doi.org/10.1039/c4gc01433b>

Mukhopahyay, M. (2000). *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*. CRC Press, Boca Raton.

Murwanashyaka, J.N., Pakdel, H., Roy, C. (2001). Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil. *Sep. Purif. Technol.* 24: 155-165, [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00225-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00225-2)

Naik, S., Goud, V.V., Rout, P. K., Dalai, A. K. (2010). Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from wheat–hemlock biomass. *Bioresour. Technol.* 101: 7605-7613, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.024>

Nogueira, J.M.F. (1996). Refining and Separation of Crude Tall-Oil Components. *Sep. Sci. Technol.* 31: 2307-2316. <https://doi.org/10.1080/01496399608001049>

Oasmaa, A. und Czernik, S. (1999). Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils-State of the Art for the End Users. *Energy Fuels* 13: 914-921, <https://doi.org/10.1021/ef980272b>

Oasmaa, A. und Kuoppala, E. (2003). Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. *Energy Fuels* 17: 1075–1084, <https://doi.org/10.1021/ef030011o>

Oasmaa, A., Korhonen, J., Kuoppala, E. (2011). An approach for stability measurement of wood-based fast pyrolysis bio-oils. *Energy Fuels* 25: 3307–3313, <https://doi.org/10.1021/ef2006673>

Pandey, M.P. und Kim, C.S. (2010). Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chem. Eng. Technol.* 34: 29-41, <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>

Patel, R.N., Bandyopadhyay, S., Ganesh, A. (2011a). Extraction of cardanol and phenol from bio-oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction. *Energy* 36: 1535-1542, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.01.009>

Patel, R.N., Bandyopadhyay, S., Ganesh, A. (2011b). A simple model for super critical fluid extraction of bio oils from biomass. *Energy Convers. Manag.* 52: 652-657, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.07.043>

Patwardhan, P.R., Brown, R.C., Shanks B.H. (2011). Product Distribution from the Fast Pyrolysis of Hemicellulose. *ChemSusChem* 4: 636-643, <https://doi.org/10.1002/cssc.201000425>

Pérez, E., Tuck, C.O., Poliakoff, M. (2018). Valorisation of lignin by depolymerisation and fractionation using supercritical fluids and conventional solvents. *J. Supercrit. Fluids* 133: 690-695, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.033>

Rout P.K., Naik M.K., Naik S.N., Goud V.V., Das, L.M., Dalai, A. K. (2009). Supercritical CO₂ Fractionation of Bio-oil Produced from Mixed Biomass of Wheat and Wood Sawdust. *Energy Fuels* 23: 6181-6188, <https://doi.org/10.1021/ef900663a>

Roškar, V., Dombro, R.A., Prentice, G.A., Westgate, C.R., McHugh, M. (1992). Comparison of the dielectric behavior of mixtures of methanol with carbon dioxide and ethane in the mixture-critical and liquid regions. *Fluid Phase Equilibr.* 77: 241-259, [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85106-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)85106-1)

Rowell, R. (1984). *The Chemistry of Solid Wood*. American Chemical Society, Washington D.C.

Rudyk, S., Hussain, S., Spirov, P. (2013). Supercritical extraction of crude oil by methanol and ethanol-modified carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 78: 63–69, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.03.006>

Rudyk, S. und Spirov, P. (2014). Upgrading and extraction of bitumen from Nigerian tar sand by supercritical carbon dioxide. *Appl. Energy*. 113: 1397-1404, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.076>

Sen, A.D., Anicich, V.G., Arakelian, T., (1992). Dielectric constant of liquid alkanes and hydrocarbon mixtures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25: 516-521, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/25/3/027>

Shafizadeh, F., McGinnis, G.D., Philpot, C.W. (1972). Thermal-Degradation of Xylan and Related Model Compounds. *Carbohydr. Res.* 25: 23-33, [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)82742-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)82742-1)

Shen, D.K. und Gu, S. (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresour. Technol.* 100: 6496-6504, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>

Sixta, H., Potthast, A., Krottschek, A.W. (2006). Chemical Pulping Processes. In: Sixta, H. (2006). *Handbook of Pulp*. Wiley-VCH, Weinheim, S. 109-509.

Sovová, H., Kučera, J., Jež J. (1994). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—II. Extraction of grape oil. *Chem. Eng. Sci.* 49: 415–420, [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87013-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87013-6)

Sovová, H. (1994). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves. *Chem. Eng. Sci.* 49: 409-414, [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87012-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87012-8)

Sukhbaatar, B., Steele, P.H., Kim, M.G. (2009). Use of Lignin Separated from Bio-Oil in Oriented Strand Board Binder Phenol-Formaldehyde Resins. *Bioresources* 4: 789–804, <https://doi.org/10.15376/biores.4.2.789-804>

Taghipour, A., Ramirez, J.A., Brown, R.J., Rainey, T.J. (2019). A review of fractional distillation to improve hydrothermal liquefaction biocrude characteristics; future outlook and prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 115: 109355, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109355>

Theobald, A., Arcella, D., Carere, A., Croera, C., Engel, K.H., Gott, D., Gurtler, R., Meier, D., Pratt, I., Rietjens, I.M.C.M., Simon, R., Walker, R. (2012). Safety assessment of smoke flavouring primary products by the European Food Safety Authority. *Trends Food Sci. Technol.* 27: 97–108. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.06.002>.

Tyrer, D. (1910). Solubilities below and above the critical temperature. *J. Chem. Soc.* 97: 621-632.

van de Beld, L., Florijn, J., Holle, E. (2013). The use of pyrolysis oil and pyrolysis oil derived fuels in diesel engines for CHP applications. *Appl. Energy* 102: 190–197, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.047>

Verres, T. (1994). Sample preparation by supercritical fluid extraction for quantification A model based on the diffusion-layer theory for determination of extraction time. *J. Chromatogr. A* 668: 285–291, [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)80117-7](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)80117-7)

Wang, S.R., Go, Y.L., Liu, Q., Yao, Y., Guo, Z.G., Luo, Z.Y., Cen, K.F. (2009). Separation of bio-oil by molecular distillation. *Fuel Process. Technol.* 90: 738-745, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.02.005>

Wang, J., Cui, H., Wie, S., Zhuo, S., Wang, L., Li, Z., Yi, W. (2010). Separation of Biomass Pyrolysis Oil by Supercritical CO₂ Extraction, *SGRE* 1: 98-107, <https://doi.org/10.4236/sgre.2010.12015>

Wei, Y., Lei, H., Wang, L., Zhu, L., Zhang, X., Liu, Y., Chen, S., Ahring, B. (2014). Liquid–Liquid Extraction of Biomass Pyrolysis Bio-oil. *Energy Fuels* 28: 1207–1212, <https://doi.org/10.1021/ef402490s>

Yang, X., Lyu, H., Chen, K., Zhu, X., Zhang, S., Chen, J. (2014). Selective Extraction of Bio-oil from Hydrothermal Liquefaction of *Salix psammophila* by Organic Solvents with Different Polarities through Multistep Extraction Separation. *Bioresources* 9: 5219-5233, <https://doi.org/10.15376/biores.9.3.5219-52330>

Zabelkin, S., Grachev, A., Fayzrakhmanova, G., Makarov, A., Bashkirov, V. (2016). Application of the water-insoluble pyrolysis oil fraction as an organic binder. *Constr. Build. Mater.* 102: 59–64, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.164>

Zhang, X.S., Yang, G.X., Jiang, H., Liu, W.J., Ding, H.S. (2013). Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-pyrolysis. *Sci. Rep.* 3: 1120, <https://doi.org/10.1038/srep01120>

Zheng, J.L. und Wie, Q. (2011). Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation. *Biomass Bioenergy* 35: 1804-1810, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.006>

Zosel, K. (1973). Process for the decaffeination of coffee, Patentnummer US4260639A.

Publikationen

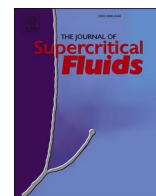
1. Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., Appelt, J. (2023). Process optimization and extraction of acids, syringols, guaiacols, phenols and ketones from beech wood slow pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide at different densities. *J. Supercrit. Fluids* 199: 105937, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105937>
2. Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., Appelt, J. (2024). Production of phenolic-rich slow pyrolysis liquid extracts by supercritical carbon dioxide fractionation. *Holzforschung* 78: 657-672, <https://doi.org/10.1515/hf-2024-0039>
3. Möck, D.M.J., Kühn, L.M., Appelt, J. (2025). Supercritical carbon dioxide extraction of crude tall oil: an alternative upgrading approach. *Holzforschung* 79: 434-444, <https://doi.org/10.1515/hf-2024-0126>
4. Möck, D.M.J. und Appelt, J. (2026). Fractionation of beech wood pyrolysis liquids with CO₂. *Holzforschung* 80: 148-160, <https://doi.org/10.1515/hf-2025-0088>

Process optimization and extraction of acids, syringols, guaiacols,
phenols and ketones from beech wood slow pyrolysis liquids
with supercritical carbon dioxide at different densities

Dennis Marvin Janek Möck, Christiane Riegert, Silke Radtke, Jörn Appelt

The Journal of Supercritical Fluids, 2023, 199:105937

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105937>



Process optimization and extraction of acids, syringols, guaiacols, phenols and ketones from beech wood slow pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide at different densities

D.M.J. Möck^{*}, C. Riegert, S. Radtke, J. Appelt

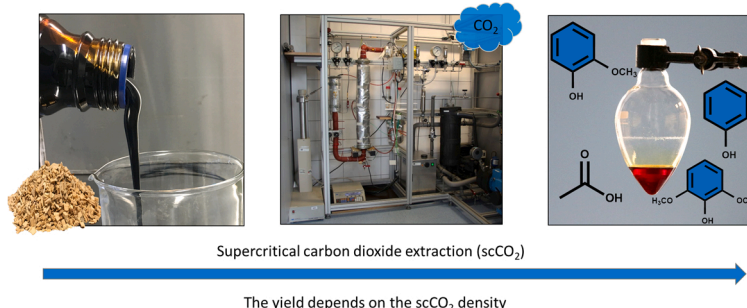
Johann Heinrich von Thünen Institute, Federal Research Institute for Rural Areas, Forestry and Fisheries, Institute of Wood Research, Haidkrugsweg 1, 22885 Barsbüttel, Germany

HIGHLIGHTS

- Optimization of scCO_2 extraction process to enable stable process parameters.
- Optimization of the separation system to minimize losses.
- Usability raise of slow pyrolysis liquid, a charcoal by-product.
- Slow Pyrolysis liquid is rich in guaiacols, syringols, ketones, esters and acids.
- Use of different scCO_2 densities and investigation on the extract composition.

GRAPHICAL ABSTRACT

Process optimization and extraction of acids, syringols, guaiacols, phenols and ketones from beech wood slow pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide at different densities



ARTICLE INFO

Keywords:

Supercritical carbon dioxide extraction
Supercritical carbon dioxide densities
Beech wood
Slow pyrolysis liquid
Process optimization

ABSTRACT

In order to enhance the usability of beech wood slow pyrolysis liquid, an optimization of the extraction process with supercritical carbon dioxide (scCO_2) has been carried out. The main goals were to minimize losses and to stabilize the extraction parameters. Different designs of extraction vessels were used to accelerate the extraction and to facilitate the extraction of slow pyrolysis liquids on silica gel as well as in its liquid state. The slow pyrolysis liquid was extracted at different scCO_2 densities and temperatures. The densities were approx. 355 and 725 kg/m^3 at 313.15 and 333.15 K respectively. A high density is the primary factor in increasing the extraction yield. An elevated temperature at high density level further increased the yields. The distribution of GC-MS detectable compounds of the extracts changed distinctly, resulting in an increase of syringols and a decrease of acids, ketones and furans during extraction.

^{*} Corresponding author.

E-mail address: dennis.moeck@thuenen.de (D.M.J. Möck).

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105937>

Received 16 January 2023; Received in revised form 31 March 2023; Accepted 2 April 2023

Available online 4 April 2023

0896-8446/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The liquefaction of wood and non-food biomass has a high potential to substitute petrochemical products, and therefore could be a driving force for the transition to a green economy [1]. Pyrolysis liquids are produced as a by-product during the charcoal production and approx. 51 million tons of charcoal are produced worldwide per year [2]. In the industrial process the amount of generated pyrolysis liquids is about 30 % of the raw material feed [2]. Currently, they are mainly burned or used as smoke flavor [3]. These “slow pyrolysis liquids” (SPL) are a heterogeneous mixture of more than 100 valuable chemicals, such as phenols, guaiacols, syringols, ketones, esters, furans, sugars and acids and they have a relative low water content of less than 5 % [4].

The substances originate from the pyrolytic decomposition of cellulose, hemicellulose and lignin found in wood. During the decomposition of lignin, phenols, syringols and guaiacols are formed [5]. One potential application is the substitution of petrochemical based phenol in the adhesives industry. Furthermore, guaiacol could be used for the production of vanillin and syringols and guaiacols are currently used as flavors and in the pharmaceutical industry [6,7].

During the pyrolytic decomposition of cellulose and hemicellulose components such as sugars, ketones, esters, furans and acids are formed [8,9]. Especially, acetic acid can be found in high amounts in pyrolysis liquids (up to 17wt. % [4]), which is used in a variety of ways in the industry and households.

Besides, significant amounts of high molecular weight substances are formed especially during slow pyrolysis due to the slow heating rate and long residence time [10].

With regard to a material utilization a separation of these chemical substances is of importance. Therefore, different methods like liquid-liquid extraction [11,12], distillation [13] and steam distillation [7] have been tested to separate pyrolysis liquids. Unfortunately, it is difficult to distillate pyrolysis liquids with high temperatures (above 373.15 K) due to massive coking [14]. However, supercritical carbon dioxide (scCO₂) is a promising alternative for the gentle extraction of liquified wood [4,12,15–17]. Elsewhere, the extraction of SPL [4,12], fast pyrolysis liquid [4,12,15] and hydrothermal liquefaction biocrude [16] with scCO₂ was performed. An overview of existing literature concerning scCO₂ fractionation of bio-oils is given in [18] and [19]. For the extraction of SPL, yields of about 40–52wt. % are reported [4,12]. The extracts had a much lower viscosity and a reddish color in comparison to the feed [4].

At temperatures above 304.15 K and a pressure above 7.38 MPa, CO₂ is present in the supercritical state and in general has a solvent power similar to toluene [20] or n-hexane [21]. ScCO₂ is a good solvent for nonpolar low molecular weight molecules, whereas high molecular weight molecules are typically poorly soluble [20]. Large industrial applications of scCO₂ are decaffeination as well as the production of flavors and essential oils from plants [22,23].

An increase in solvent power with higher scCO₂ density and higher temperatures for multiple substances occurring in SPL like phenol [24, 25], acetic acid [26] and guaiacol [27] are reported and a profound accumulation of solubility data is available elsewhere [18]. Furthermore, the solvent power of scCO₂ can be changed by the addition of cosolvents [28–32]. Besides, there are more parameters affecting the extraction like the matrix of the feed. For example, the milling of seeds accelerates the extraction and increases the yield [33]. Furthermore, operating the extraction in downflow mode (flow in direction of the gravity) was described as advantageous compared to the upflow mode (flow against the gravity) [33].

A comprehensive overview of literature and the influence of different parameters on the extraction of vegetables is given elsewhere [34]. The main advantages of scCO₂ as a solvent are [35]:

- good availability and low price
- non-flammability

- non-toxicity and it is a “Generally Recognized As Safe” (GRAS) compound
- possibility of tuning the solubility by density
- easy removal and good recyclability

As beech wood SPL is a mixture of over one hundred different substances [4], the prediction of its solubility in scCO₂ is difficult.

Nonetheless, its low critical temperature makes scCO₂ a good alternative solvent for thermolabile substances like SPL. For pine wood bio-oil (produced by rotating cone technology) a decrease of acids and ketones over time in the scCO₂ extracts were observed [15]. Elsewhere, for pine wood bio-oil (produced by hydrothermal liquefaction) a trend of the extraction of lower molecular weight substances at the beginning followed by the extraction of higher molecular weight substances was described [16].

From a technical point of view, scCO₂ extraction requires an advanced high-pressure technology and relevant knowledge. Known problems are the massive swelling and thereby damaging of conventional sealing materials like fluorocarbons, hydrocarbons, silicone and nitrile [36,37]. Therefore, the thermodynamics of the process must be studied carefully to avoid difficulties with the extract separation, the backpressure valve and the high-pressure pump. As many extraction units are designed for solids, an adsorption of liquids on carriers like silica gel or activated carbon was reported [4,12,15]. The type of adsorption materials and their loadings had an impact on the extraction and higher yields for the use of SiO₂ instead of activated charcoal were reported for the extraction of pyrolysis liquids [12,15]. Another challenge is the occurrence of high losses during the scCO₂ extraction of bio-oils. Losses between 12–25 wt. % [4], 15.8–28.9wt. % [12] and 5.5–14wt. % [15] were reported for the adsorbed extraction of pyrolysis liquids and losses between 6 % and 15 % [38] for the extraction of bio-crudes produced by hydrothermal liquefaction. It is assumed that the losses are due to the high volatility of some of the substances in the extracts.

In this work the extraction process of biomass-derived SPL was optimized to minimize losses in the separation system and stabilize the scCO₂ flow. The extraction plant was adapted for the extraction of liquids without utilization of an adsorbent material. This was an important step towards a reconstruction of the currently discontinuous extraction plant into a future continuous extraction plant. Therefore, different extraction vessel designs were developed and tested. This enabled a comparison of the yields of an adsorbed (silica gel) with a liquid SPL extraction. In order to investigate how the composition of the chemical substances such as syringols, guaiacols, ketones, acids and phenols changes in the extracts over the extraction time the influence of a high and a low density (approx. 355 and 725 kg/m³) of the scCO₂ at two different temperatures (313.15 K; 333.15 K) on the extraction yield and the composition (GC-MS/FID) of the SPL extracts were investigated.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The slow pyrolysis liquid (SPL) was provided by the beech charcoal manufacturer profFagus GmbH (Bodenfelde, Germany). The SPL occurs as a by-product and is available in different viscosities. For the experiments with adsorbed SPL, silica gel 60 (0.2–0.5 mm) from Carl Roth GmbH was used. The first two sets of experiments were conducted with an old low viscosity fraction (kinematic viscosity: 91 mm²/s at 293.15 K) from 2013. The old SPL was extracted beforehand with ethyl acetate by the manufacturer to remove sugars and water from the SPL. The ethyl acetate was then removed from the old SPL by distillation. A profound characterization of the old SPL was documented elsewhere [4,12].

The extraction at different densities and temperatures (third set of experiments) was carried out with a non-extracted fresh low viscosity fraction (kinematic viscosity: 1101 mm²/s at 293.15 K) produced in

autumn 2021 (Fig. 1). The water content was determined by Karl Fischer Titration with 1.0 % for the old SPL and 3.9 % for the fresh SPL. The density was 1163 kg/m³ for the old and 1204 kg/m³ for the fresh SPL.

For the extraction, CO₂ (99.5 %, 50 l bottle with dip-tube) purchased from Linde AG (Pullach, Germany) was used. The density data for CO₂ were taken from [39].

2.2. Supercritical CO₂ extraction plant and extraction parameters

Three different sets of experiments were carried out with a laboratory plant from HDT Sigmar Mothes GmbH (Fig. 2) to investigate the influence of the scCO₂ flow (set 1), the design of the extraction vessel (set 2) and the density of the scCO₂ (set 3). The first two sets were carried out in singleton and the third set in duplicate. The electric heaters of the extraction plant were switched on 30 min before the start of the experiment in order to achieve the desired extraction temperature. Afterwards, the extraction vessel filled with the SPL was loaded into the extraction chamber, which was then pressurized for 5–10 min. After reaching the desired pressure, the electric back-pressure valve opened and the continuous extraction started. Afterwards the extractor was depressurized through the back-pressure valve for about 30–45 min and the resulting extracts were collected separately. Other authors have also worked on this plant and therefore more detailed descriptions of the setup are published elsewhere [3,4,12,15].

After the first two sets of experiments a few modifications were made (indicated in red in Fig. 2) in order to reduce the loss of extracts and to generate a more stable scCO₂ flow. In a previous work [3], it was discovered that higher CO₂ flows lead to higher extract losses due to evaporation and atomization. To minimize these losses, wash bottles and filters were used [3]. In this work a different separation system (23–27, Fig. 2) was used (Fig. 2 and Fig. 3). The idea behind this system was to cool and slow down the off-gas flow by passing it through 2 mm glass beads, thus providing a high surface for condensation of the extracts. Since the condensed extracts can drop into a 22 ml vial and by this are moved out of the CO₂ flow, the losses can be minimized due to evaporation.

The first set of experiments aimed at investigating the influence of the CO₂ flow (q_{scCO_2}) on the extraction yield and the losses. Therefore, 22.2 g of old SPL was mixed with 27.8 g silica gel and the mixture was filled in a stainless-steel mesh basket (I.). Then the adsorbed SPL was



Fig. 1. Fresh slow pyrolysis liquid.

extracted for 4 h at 20 MPa, 333.15 K ($\rho_{\text{scCO}_2} = 723.7 \text{ kg/m}^3$) and different average CO₂ flows (10.5, 11.1, 15.7 g/min). The extract was collected hourly and the electric heating jacket of the back-pressure valve (18, Fig. 2) was heated to 473.15 K. However, the temperature of the off-gas flow was not measured at this point.

The second set of experiments investigated four different designs of extraction vessels (Fig. 4 and Fig. 5) to enable the extraction of liquid and silica gel adsorbed SPL with different scCO₂ perfusions through the vessels. Technical drawings of the vessels are available in the [Supplementary Information](#).

Vessel I. is a stainless-steel mesh basket filled with the adsorbed SPL. A part of the scCO₂ can flow past the adsorbed SPL in the gap between the mesh and the extraction chamber. An extraction from the outside to the inside of the filled mesh is assumed (illustrated by the blue arrows in Fig. 4, vessel I.). Vessel II. is a tube with a mesh cap and a sealing in the gap between the vessel and the extraction chamber. This setup forces the scCO₂ through the adsorbed SPL, whereby an acceleration of the extraction compared to vessel I. is supposed. Vessel III. and IV. are stainless steel tubes equipped with a plug and a double tubed tube to redirect the scCO₂ through the liquid SPL. The difference between vessel III. and IV. is their volume. Resulting in different void volumes between the SPL and the back-pressure valve. With lower vessel volume the exchange rate of fresh scCO₂ rises at the same flow.

The different vessels were inserted in the original extraction chamber.

Vessels I. and II. were used for the extraction of 22.2 g old SPL adsorbed on 27.8 g silica gel, vessels III. and IV. were designed for a direct liquid extraction (22.2 g old SPL). The extraction conditions were 20 MPa, 333.15 K ($\rho_{\text{scCO}_2} = 723.7 \text{ kg/m}^3$) and the electric heating jacket of the back-pressure valve was again heated to 473.15 K. It was attempted to generate an average CO₂ flow of 11 g/min and the extraction time was 2 h for vessel IV. and 4 h for vessel I., II. and III. The extraction time at vessel IV. was shortened to 2 h due to the decision to stop the extraction after achieving a yield in the range of 60–70 wt%. The extracts were collected every hour for vessel I. and every 30 min for vessel II., III. and IV.

Since the volume of the vessels differs, the residence time for the scCO₂ in the vessels varies. The exact volume of the extraction vessels was determined by volumetric measurement with water and the residence time was calculated with Eq. (1).

$$t = \frac{V}{q_{\text{scCO}_2} \rho_{\text{scCO}_2}}$$

$$t = \text{residence time for the scCO}_2 \text{ in the vessel (min)} \quad (1)$$

$$V = \text{volume of the extraction vessel (cm}^3\text{)}$$

$$q_{\text{scCO}_2} = \text{scCO}_2 \text{ flow (g/min)}$$

$$\rho_{\text{scCO}_2} = \text{scCO}_2 \text{ density (g/cm}^3\text{)}$$

Eq. (1). Calculation of the residence time of the scCO₂ in the vessels.

The third set of experiments investigated the influence of the scCO₂ densities at different temperatures on the extraction yield and the GC-MS detectable composition of extractives. Therefore, the extraction vessel III. and 50 g fresh SPL were used in the modified scCO₂ plant with a scCO₂ flow of 5 g/min. The densities were 723.7 kg/m³ (20 MPa), 357.8 kg/m³ (11 MPa) at 333.15 K and 353.9 kg/m³ (8.5 MPa), 731.2 kg/m³ (12.5 MPa) at 313.15 K, respectively. The new integrated back-pressure valve heating was regulated to an off-gas temperature between 278.15 and 288.15 K, the added off-gas cooling to 273.35 K and the heating of the CO₂ bottle to 305.15 K. The extraction time was 4 h and the extracts were collected hourly.

The amounts of extracts at all sets were determined with a VWR LPW-2103i (d= 1 mg, max 2100 g) scale. The term “extracts” in the mass balances contains the amount of all collected extracts including the

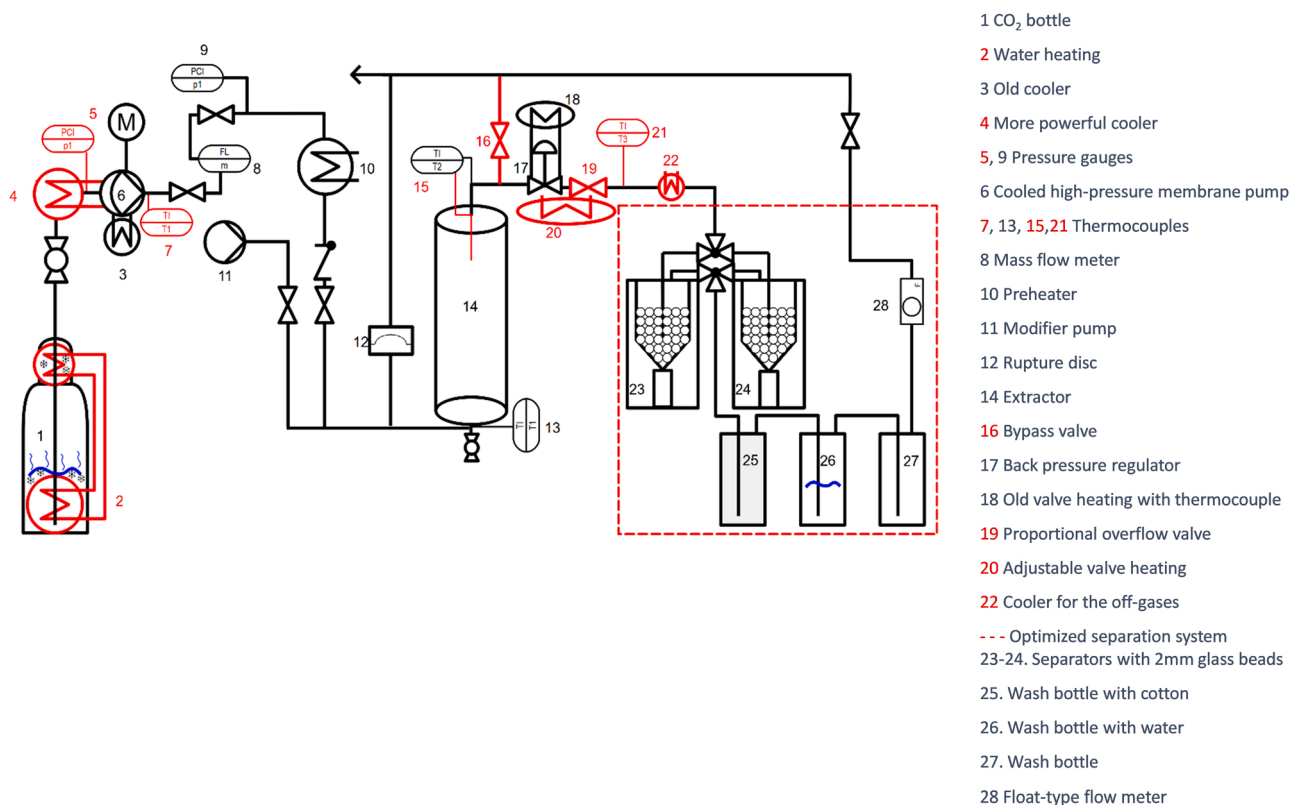


Fig. 2. Modified (red colored) scCO₂ plant (P&ID), original set-up (black) based on [3]. (For interpretation of the modifications marked in red, the reader is referred to the web version of this article)

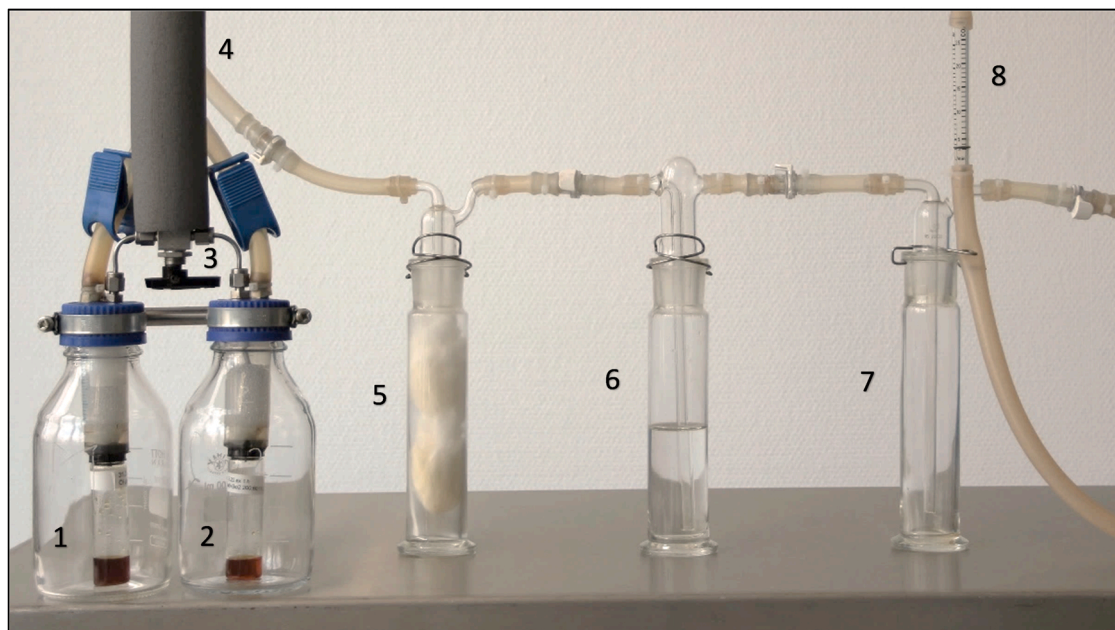


Fig. 3. Optimized separation system (1, 2 Separators with 2 mm glass beads, 3 Ball valve, 4 Cooled off-gas tube, 5 Wash bottle with cotton, 6 Wash bottle with water, 7 Wash bottle, 8 Float-type flow meter).

amount of extracts during the pressure release and the remaining extracts in the tubes of the separation systems.

2.3. GC-MS/FID characterization

The fresh SPL, the extracts and the residues from the third set of

experiments were characterized by GC-MS/FID analysis using an Agilent HP6890 gas chromatograph with an Agilent HP5972 mass spectrometer and flame ionization detector. Approx. 100 mg of sample was mixed with acetone containing 203.44 µg/ml fluoranthene as internal standard in a ratio of 50 mg sample/ml acetone. MS signal was used for the identification and the FID signal for the quantification. Mass Finder 4

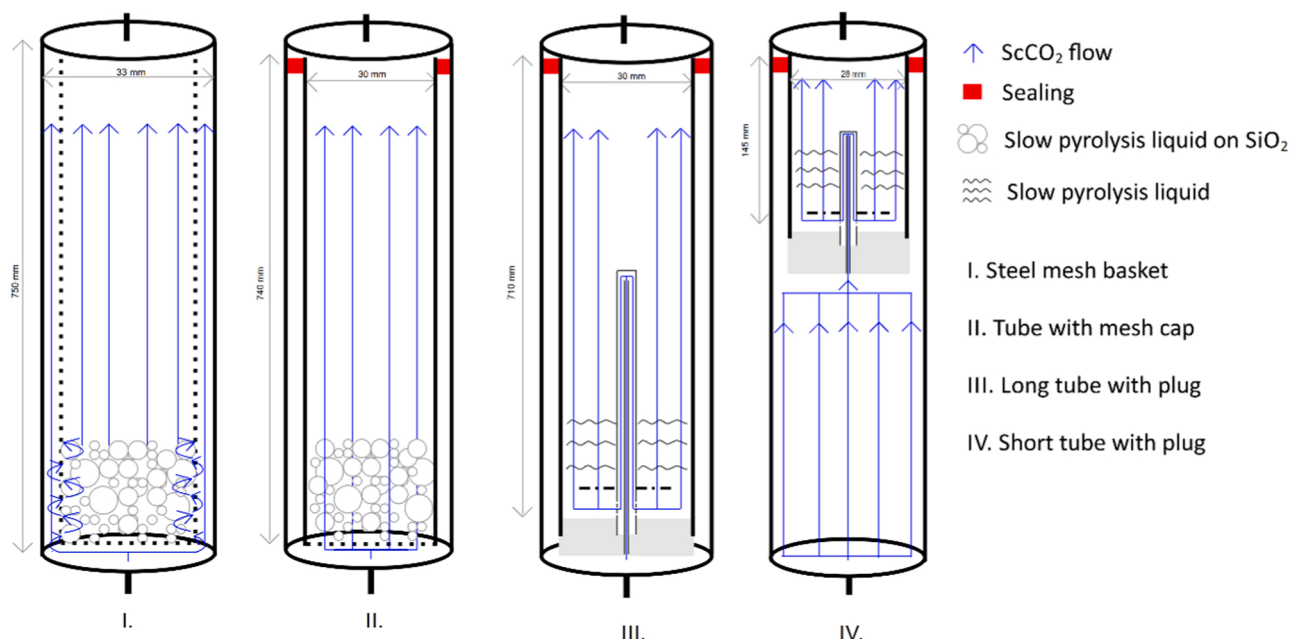


Fig. 4. Different extraction vessels for a liquid and adsorbed (SiO_2 , 0.2–0.5 mm) SPL extraction.



Fig. 5. Different extraction vessels (I. = Steel mesh basket, II. = Tube with mesh cap, III. = Long Tube with plug, IV. = Short Tube with plug).

was used for the evaluation of the chromatograms. The identification of the substances was carried out by an in-house developed library and NIST 2011. The identification of most substances was validated against standards and the response factor of the FID was calibrated with these standards. For the remaining substances, the response factor was estimated using similar substance response factors. In Table 1 the calibrated substances are marked. Further calibration data (calibration points, R-squared values, concentration ranges, producer of the standards, CAS,

purity) are given in the [Supplementary Information](#).

A more profound description of the measurement parameters, like the oven program, the column and the carrier gas are made elsewhere [4]. The fresh SPL consists out of 47.0 wt. % GC-MS detectable substances. All in all, 124 compounds were identified. For a simplified evaluation the surveyed number was limited to the 44 most frequently occurring substances, which represent 90.2 % of the GC-MS detectable part. Table 1 shows the amount of the 44 substances in fresh SPL as well as for the old SPL as they are reported elsewhere [4]. The old SPL consists of 51 wt. % GC-MS detectable substances and 102 identified substances [4].

3. Results and discussion

3.1. Extraction of adsorbed SPL with different scCO_2 flow rates and the influence on the losses

The first set of experiments investigated the influence of different average scCO_2 flows ($q_{\text{mscCO}_2} = \emptyset 10.5, \emptyset 11.1, \emptyset 15.7$ g/min) on the extraction of adsorbed SPL on silica gel (vessel I.). The mass balance is presented in Fig. 6 and the extraction yield over time in Fig. 7. The extracts had a translucent orange color (Fig. 8). All yields refer to the feed including water.

The highest yield of extract (67.5 wt. %) was collected at an average scCO_2 flow of 15.7 g/min.

Nevertheless, the amount of the residue (29.7 wt. %) at an average flow of 15.7 g/min is close to the amount at the average flow of 10.5 g/min (32.4 wt. %). The similar amounts of residues indicate a similar amount of extracted substances and consequently the differences in the collected extract yields are mainly based on losses. The highest losses (13.1 wt. %) are observed at the average scCO_2 flow of 10.5 g/min. At higher flows the losses decrease to 3.6 wt. % ($\emptyset 11.1$ g/min) and 2.8 wt. % ($\emptyset 15.7$ g/min), respectively. Elsewhere [3] similar losses (about 13 wt. %) were reported during the extraction of adsorbed SPL at 20 MPa, 333.15 K ($\rho_{\text{scCO}_2} = 723.7$ kg/m³) and a flow of 10 g/min. Furthermore, the reported amount of residue was about 34 wt. % which is in line with the collected data [3]. Nevertheless, an increase of losses at higher flows due to evaporation and atomization has previously been observed [3]. Other authors used wash bottles immersed in a cold bath for the collection of extracts obtained by scCO_2 extraction of biocrudes

Table 1

The 44 most frequently occurring compounds in fresh crude SPL representing 90 % of the total GCMS detectable components, RF = response factor, c = calibrated against standards, e = estimated, * additional information on the quantities of these substances in the old crude SPL as reported elsewhere [4].

No.	RF	Compound	Substance group	Fresh SPL GC-MS detectable part (wt. %)	Old SPL * [4] GC-MS detectable part (wt. %)
1	e	Galactose derivat	Sugars	5.4	-
2	c	Acetic acid	Acids	5.4	1.4
3	c	Anhydro-β-D-glucopyranose, 1,6- (Levoglucozan)	Sugars	3.3	-
4	c	Syringol	Syringols	3.1	2.2
5	c	Syringol, 4-methyl-	Syringols	2.5	1.2
6	c	Propionic acid	Acids	2.2	3.9
7	c	Acetol (Hydroxypropanone)	Nonaromatic Ketones	1.8	5.6
8	c	Syringol, 4-ethyl-	Syringols	1.7	0.7
9	e	Syringol, 4-(1-propenyl)-, trans	Syringols	1.5	0.3
10	c	Cyclopenten-3-one, 2-hydroxy-1-methyl-1-	Nonaromatic Ketones	1.3	2.3
11	e	Dianhydro-α-D-glucopyranose, 1,4:3,6-	Sugars	1.1	-
12	c	Guaiacol	Guaiacols	0.9	2.1
13	c	Guaiacol, 4-methyl-	Guaiacols	0.9	1.5
14	c	Guaiacol, 4-propenyl- (trans) (Isoeugenol)	Guaiacols	0.7	-
15	c	Syringol, 4-propyl-	Syringols	0.7	0.7
16	c	Guaiacol, 4-ethyl-	Guaiacols	0.7	0.6
17	e	Anhydrosugar unspecific spectrum	Sugars	0.6	-
18	e	Anhydrosugar unspecific spectrum	Sugars	0.6	-
19	c	Butyrolactone, γ-	Furans	0.6	-
20	e	Syringyl acetone	Syringols	0.5	0.3
21	c	Furaldehyde, 2-	Furans	0.5	3.8
22	c	Maltol (Pyran-4-one, 3-Hydroxy-2-methyl-4 H-)	Pyrans	0.5	-
23	c	Cresol, m-	Lignin derived Phenols	0.5	0.3
24	c	Syringol, 4-allyl-	Syringols	0.5	0.2
25	c	Butanone, 1-hydroxy-2-	Nonaromatic Ketones	0.4	0.3
26	c	Furanone, 2(5 H)-	Furans	0.4	0.9
27	e	Syringol, 4-(1-propenyl)-, cis	Syringols	0.4	0.1
28	c	Phenol	Lignin derived Phenols	0.4	0.9
29	c	Furaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-, 2-	Furans	0.3	0.5
30	c	Cresol, o-	Lignin derived Phenols	0.3	0.4
31	c	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)- (Acetoguaiacone)	Guaiacols	0.3	0.1
32	c	Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-2-	Nonaromatic Ketones	0.3	0.5
33	c	Acetosyringone	Syringols	0.3	0.2
34	e	Lactone derivative (unspecific spectrum)	Furans	0.3	-
35	c	Propan-2-one, 1-acetyloxy-	Nonaromatic Ketones	0.2	6
36	c	Guaiacyl acetone	Guaiacols	0.2	0.2
37	e	Furan-2-one, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl-	Furans	0.2	-

Table 1 (continued)

No.	RF	Compound	Substance group	Fresh SPL GC-MS detectable part (wt. %)	Old SPL * [4] GC-MS detectable part (wt. %)
38	c	Guaiacol, 4-propenyl-cis (Isoeugenol)	Guaiacols	0.2	0.2
39	c	Ethylene glycol	Nonaromatic Alcohols	0.2	-
40	e	Propiosyringone	Syringols	0.2	0.1
41	c	Syringaldehyde	Syringols	0.2	0.1
42	c	Cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-	Nonaromatic Ketones	0.2	0.4
43	c	Guaiacol, 4-propyl-	Guaiacols	0.2	0.1
44	e	Butan-2-one, 1-(acetyloxy)-	Nonaromatic Ketones	0.2	1.9
Total				42.4	40.0

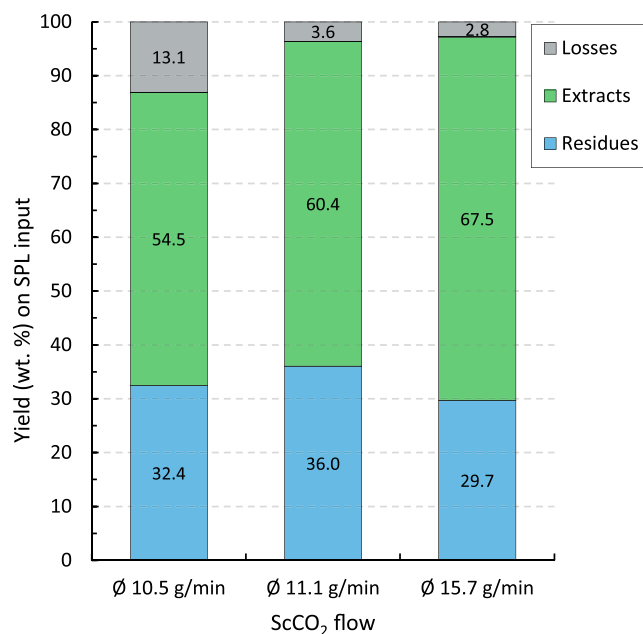


Fig. 6. Extraction yields of adsorbed old SPL (22.2 g) at different scCO₂ flows ($q_{m\text{scCO}_2} = \emptyset 10.5, \emptyset 11.1, \emptyset 15.7 \text{ g/min}$), $\rho_{\text{scCO}_2} = 723.7 \text{ kg/m}^3$ (20 MPa, 333.15 K), 4 h, vessel I.

(hydrothermal liquefaction) [16,38]. The reported losses varied between 6.0 % and 15.4 % at a cold bath temperature of 278.15 K [38] and 6.5–12 % at 263.15 K [16]. For the extraction of the biocrudes, a maximum yield of 53.4 % [16] was reported. The maximum yield is 14.1 p.p below the highest values of the extraction of SPL. For the extraction of wheat-hemlock fast pyrolysis bio-oil a maximum yield of 20.7 % was reported [40]. Compared to the yield of the SPL extraction, the yield of wheat-hemlock fast pyrolysis bio-oil extraction is much lower. This could be attributed to the high water content of the wheat-hemlock bio-oil (45 %) [40].

Based on the results, the new separation system enables the use of higher flow rates and thereby reduces the losses. In the used setup the back-pressure valve was heated by a heating jacket to 437.15 K (18, Fig. 2). The temperature of the heating jacket was measured inside and regulated accordingly. However, the heat power and the temperature of the off-gas were not measured during the first and second set. Further experiments revealed that the off-gas temperature decreases at higher flow rates due to the Joule-Thomson effect. Lower off-gas temperatures reduce the evaporation of the extracts and thus lower the losses.

For the extraction process of adsorbed SPL, the broken and intact cell

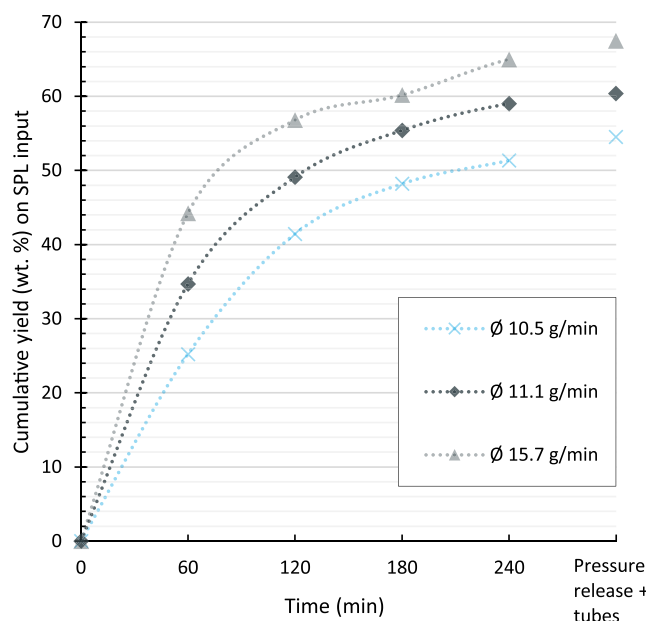


Fig. 7. Extraction yield over time of old adsorbed SPL (22.2 g) at different scCO_2 flows ($q_{\text{scCO}_2} = \emptyset$ 10.5, $\emptyset$ 11.1, $\emptyset$ 15.7 g/min), $\rho_{\text{scCO}_2} = 723.7 \text{ kg/m}^3$ (20 MPa, 333.15 K), 4 h, vessel I.

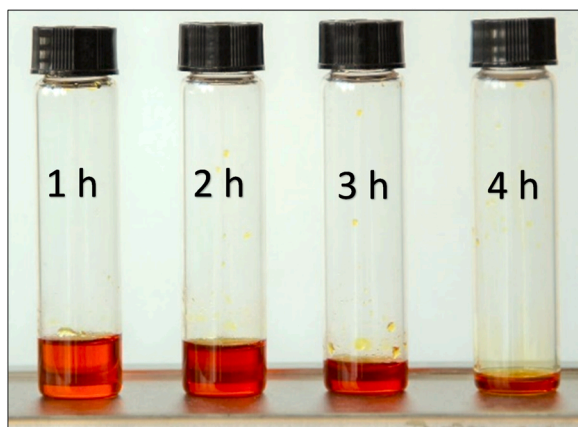


Fig. 8. Hourly collected extracts of adsorbed old SPL after 1–4 h, $\rho_{\text{scCO}_2} = 723.7 \text{ kg/m}^3$ (20 MPa, 333.15 K), vessel I.

(BIC) model can be assumed [3]. At the beginning, there is an almost constant dissolution-controlled extraction rate (CER) followed by a falling extraction rate (FER) which then merge in the diffusion-controlled (DC) period [15,41,42]. In the diffusion-controlled period, only small amounts of extracts are generated at the same CO_2 usage. For a comparison of the extraction yields, it is recommended to keep the losses as low as possible and the compared yields should be obtained in the same extraction period (CER, FER or DC).

In the experiments carried out, the extraction time could be shortened at higher CO_2 flows to obtain the same yields as at lower flows. During the first 60 min the extractions were in the dissolution-controlled extraction period. At an average flow of 15.7 g/min a yield of 44.2 wt. % (10.4 g extracts/kg CO_2) was obtained in 60 min, at an average flow of 11.1 g/min a yield of wt. % (11.6 g extracts/kg CO_2) and at an average flow of 10.5 g/min a yield of 25.2 wt. % (8.9 g extracts/kg CO_2). This indicates that a high flow is disadvantageous for the yield related to the extract to CO_2 ratio (Vapor Phase Loading). One reason for this could be the reduced contact time at higher flows. It is assumed that after 60 min the Vapor Phase Loading (VPL) at an average flow of 10.5 g/min is

smaller than at the higher flows due to the higher losses during extraction.

From an economic point of view, it is advisable to stop the extraction during the period of the falling extraction rate [43]. Moreover, when considering the use of higher flows to reduce the extraction time and increase productivity, the higher costs of recirculating the CO_2 due to a lower VPL should be considered.

3.2. Extraction of SPL with different extraction vessels

The second set of experiments investigated the influence of the design and volume of the extraction vessel (EVV). In addition, the difference between an extraction of adsorbed SPL and an extraction of liquid SPL was examined. The measured vessel volume and the resulting residence time for the scCO_2 to flow through the vessels at a theoretical flow of 10 g/min and two different densities are presented in Table 2.

The residence time for the scCO_2 decreases with lower vessel volume and lower scCO_2 density. The shortest duration (2.8 min) is reached with vessel IV. at a density of 357.8 kg/m^3 , the longest time (45.4 min) is reached at vessel I. at a density of 723.7 kg/m^3 . The duration between vessel II. and III. differs only by 3.7 and 1.8 min

Elsewhere, scCO_2 extraction was proposed as a simultaneous process of dissolving the solute in scCO_2 and flushing the dissolved solute out of the extraction chamber [44]. Thereby, the void volume of the extraction chamber has a direct influence on the flushing out and a smaller void volume decreases the time for flushing out the extracts [44]. Accordingly, shorter residence times result in faster flushing out of the dissolved substances from the extraction vessel. Assuming that no substances are dissolved during the pressurization and disregarding the change in vessel volume due to the filling of the feed, the first extracts would theoretically be flushed out of vessel IV. after 5.6 min, while it would take 34.2 min of extraction time at vessel III. at a flow rate of 10 g/min and a scCO_2 density of 723.7 kg/m^3 . Consequently, in the dissolution-controlled extraction rate the same extraction yield with vessel III. would theoretically be reached 28.6 min later than with vessel IV.

The mass balances of the SPL extractions with different extraction vessels are presented in Table 3 and the yield over time in Fig. 9. Vessels I. and II. were used for adsorbed SPL extraction and vessels III. and IV. for liquid SPL extraction. All yields refer to the feed including water. The extracts were collected hourly at vessel I. (data from set 1), whereas at vessel II., III., and IV the extracts were collected every 30 min. This was done in order to receive more data points for a better resolution of the yield over time chart. The extraction time at vessel IV was shortened to 2 h due to the decision to stop extraction after an achieved yield in the range of 60–70 wt. %.

The highest amount of extracts (71.4 wt. %) were collected with the extraction vessel III. (liquid SPL, $\text{EVV} = 473 \text{ cm}^3$). The lowest amount (60.4 wt. %) was collected with vessel I. (adsorbed SPL, $\text{EVV} = 627 \text{ cm}^3$).

The amount of the collected extracts and of the remaining residue at vessel II. (adsorbed SPL, $\text{EVV} = 523 \text{ cm}^3$) were quite similar to the

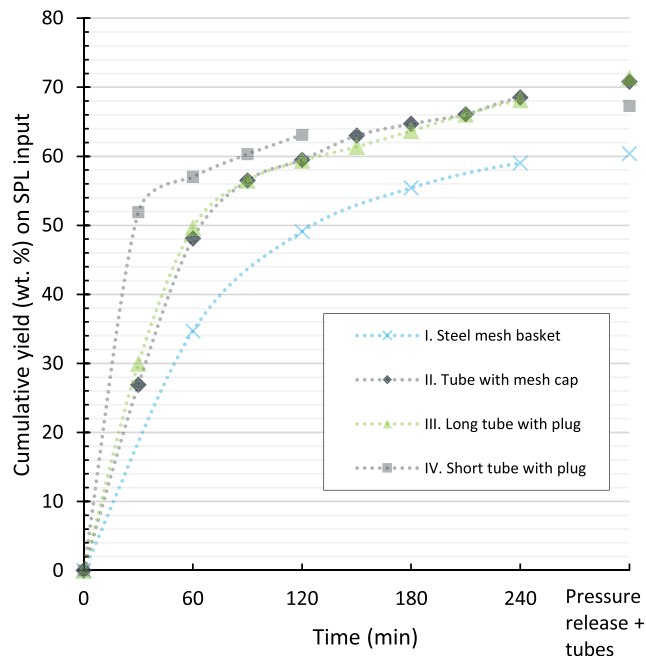
Table 2

Calculated residence time of the extraction vessels at a scCO_2 flow of 10 g/min and two different densities (723.7 kg/m^3 and 357.8 kg/m^3).

Extraction vessel	Volume (cm^3)	Residence time (min) $\rho_{\text{scCO}_2} = 723.7 \text{ kg/m}^3$	Residence time (min) $\rho_{\text{scCO}_2} = 357.8 \text{ kg/m}^3$
I. (Steel mesh basket)	627	45.4	22.4
II. (Tube with mesh cap)	523	37.9	18.7
III. (Long tube with plug)	473	34.2	16.9
IV. (Short tube with plug)	78	5.6	2.8

Table 3Mass balance of the extraction of 22.2 g adsorbed and liquid old SPL at 20 MPa and 333.15 K ($\rho_{scCO_2} = 723.7 \text{ kg/m}^3$) with different extraction vessels.

Extraction vessel	Time(h)	q_{mscCO_2} Ø g/min	Extracts (wt. %)	Residue (wt. %)	Losses (wt. %)	CO ₂ amount (g)
I. (adsorbed SPL)	4	11.1	60.4	36.0	3.6	2675
II. (adsorbed SPL)	4	11.3	70.8	27.2	2.1	2704
III. (liquid SPL)	4	11.1	71.4	27.5	1.1	2673
IV. (liquid SPL)	2	9.8	67.3	32.1	0.6	1172

**Fig. 9.** Extraction yield over time with different extraction vessels, $\rho_{scCO_2} = 723.7 \text{ kg/m}^3$ (20 MPa, 333.15 K), 22.2 g SPL, $q_{mscCO_2} = 9.8\text{--}11.3 \text{ g/min}$, old SPL.

amounts at vessel III. (liquid SPL, $EVV = 473 \text{ cm}^3$). The difference between the extraction yields was only about 0.7 p.p. These two vessels have a very similar EVV and due to the similar extraction yield the vessel design seems to be the determining factor for the use of liquid or on silica gel adsorbed SPL.

Furthermore, the forced perfusion and smaller EVV (523 cm^3) at vessel II. (tube with mesh cap) increased the yield of about 10.4 p.p. compared to vessel I. (steel mesh, $EVV = 627 \text{ cm}^3$).

The losses at all experiments are low and vary between wt. % (vessel I.) and 0.6 wt. % (vessel IV.).

The different extraction periods (CER, FER, DC) in the yield over time graphs (Fig. 9) are strongly influenced by the used extraction vessel. Fig. 9 shows a much higher slope of the CER for vessel IV. than at the other vessels and the FER period starts already after 30 min. It is assumed that this is caused by the much smaller EVV at vessel IV., because at a smaller EVV the void volume decreases and the void volume has a direct influence on the flushing out of the dissolved solute [44]. While 51.9 wt. % of extracts were collected during the extraction with vessel IV. (liquid SPL, $EVV = 78 \text{ cm}^3$), only 29.9 wt% of extracts were collected with vessel III. (liquid SPL, $EVV = 473 \text{ cm}^3$) within the first 30 min

After 60 min 49.7 wt. % of extracts were collected with vessel III. and this yield is very close to the yield of vessel IV. after 30 min (51.9 wt. %). This supports the previous assumption that a smaller EVV accelerates the flushing out of the dissolved solutes. However, it must also be assumed that with a small void volume and high flow rates an additional entrainment of the extracts could happen. An entrainment at high flows during the dynamic solubility measurement in $scCO_2$ was also described

as problem elsewhere [21].

Table 4. presents the different VPLs based on the cumulative yield over time.

Table 4 and Fig. 9 shows a correlation between the yield over time and the VPL. For example, after 30 min, the VPL for vessel IV. is 39.5 g extracts/kg $scCO_2$, whereas it is only 20.0 g extracts/kg $scCO_2$ for vessel III. and 17.6 g extracts/kg $scCO_2$ for vessel II. With further extraction the VPLs approach a value of approx. 5 g extracts/kg $scCO_2$. If the extraction with vessel IV. were carried out for 4 h, the VPL would also approach 5 g extracts/kg $scCO_2$. With a further extraction in the DC period, the VPLs would decrease gradually. Therefore, when comparing the VPLs, the extraction period (CER, FER, DC) and the used extraction vessel must be considered.

The comparison of the liquid SPL extraction at vessel III. ($EVV = 473 \text{ cm}^3$) with the adsorbed SPL (SiO_2) extraction at vessel II. ($EVV = 523 \text{ cm}^3$) shows similar trends in the yield over time graphs (Fig. 9). Therefore, the liquid SPL extraction can effectively be used as an alternative for an adsorbed SPL extraction. Other reported adsorbent systems for the $scCO_2$ extraction of liquids are activated charcoal [15] and towels [28]. However, using activated carbon as carrier instead of SiO_2 was reported to have negative effects on the yield [15].

It is assumed that the smaller EVV and decreased residence time at vessel IV. (78 cm^3 , 5.6 min) accelerate the extraction. Therefore, it is important to keep the vessel volume as small as possible in order to accelerate the extraction process.

However, it must be considered that liquid SPL can foam during the extraction and the pressure release and therefore space is needed. The foaming was observed after the extraction during the opening of the extraction chamber. The residues had different consistencies as presented in Fig. 10. Due to the used silica gel in vessel I. and II. the residue was powdery and the residue in the extraction vessel IV. was tarlike. The residue in extraction vessel III. was a porous solid and needed to be removed mechanically from the tube. The porous solid residue suggests foaming even during the extraction. However, all residues were soluble in acetone and ethanol.

3.3. Modifications of the $scCO_2$ extraction plant

After the first two sets of experiments and further investigations it was realized that due to the Joule-Thomson effect the off-gas temperature (measured by thermocouple 21, Fig. 2) and hence the losses due to evaporation depend on the flow rate. At low flow rates (about 5 g/min) the off-gas temperature is approximately 318.15 K, whereas at higher flow rates (15 g/min) the temperature can decrease down to 253.15 K. At even higher flow rates a blockage of the back-pressure valve due to the formation of dry ice can occur. Furthermore, at flow rates below 11 g/min at 20 MPa the used needle valve worked in a pulsed mode. This means that the electric back-pressure valve closed completely for a few seconds and then opened again a little for a few seconds, because the valve needle was designed for higher flows at a pressure of 20 MPa.

In order to reduce the losses due to vaporization at low CO_2 flows for the third set of experiments modifications were made (colored red in Fig. 2). A proportional relief valve (19, Fig. 2) that opens at approx. 8 MPa was mounted behind the back-pressure valve to enable a usage without pulsation and to distribute the cooling of the Joule-Thomson effect on two valves.

Furthermore, an adjustable valve heating (20, Fig. 2) was installed to

Table 4

Obtained VPLs with different extraction vessels depending on the extraction time.

Time (min)	Vapor Phase Loading (g extracts/ kg CO ₂)								Pressure release + tubes
	30	60	90	120	150	180	210	240	
Vessel I.	-	11.6	-	8.2	-	6.2	-	4.9	5.0
Vessel II.	17.6	15.7	12.3	9.7	8.3	7.1	6.2	5.6	5.8
Vessel III.	20.0	16.6	12.6	9.9	8.2	7.1	6.3	5.7	5.9
Vessel IV.	39.5	21.6	15.2	12.0	-	-	-	-	12.8

**Fig. 10.** Residues after the extraction of old SPL (I. + II. Adsorbed SPL, 4 h, III. Liquid SPL, 4 h, IV. Liquid SPL, 2 h).

regulate the temperature of the off-gases to 278–288 K. Additionally a double tubed cooling system (22, Fig. 2) was installed to cool the off-gases permanently down to 273.15 K.

Since it was very difficult to achieve a constant CO₂ flow frequently corrections of the pump stroke were needed. The formation of condensation water on the CO₂ bottle valve during the experiments indicates that the CO₂ bottle cools down at the lower part (1, Fig. 11) and at the outlet valve at the top (2, Fig. 11). The cooling down at the valve is based on the Joule-Thomson effect and the cooling down at the bottom is caused by the cooling from the evaporation of the liquid CO₂. In the CO₂ bottle liquid and gaseous CO₂ exist in a certain ratio. During usage, liquid CO₂ is forced to evaporate and cools down. This leads to a decrease in pressure and thereby to a decreased flow rate of the pump. With decreased filling of the CO₂ bottle, these effects intensify, because there is less liquid CO₂ to compensate the cooling.

Since the installed cooling (3, Fig. 2) unit was not able to keep the temperature of the pump at a constant level during the experiment, the pump warmed up due to the heat of compression and the waste heat of the electric motor.

As the density of CO₂ is dependent on pressure and temperature, an increase in temperature leads to a lower density and consequently to a lower discharge of the pump and so to an even further decrease of CO₂ flow. These effects result in a changing flow rate and moreover could

**Fig. 11.** Water heated CO₂ bottle (1) and valve (2).

even stop the CO₂ flow completely.

To solve these problems for the third set of experiments a water heating (2, Fig. 2) at the valve and the lower part of the CO₂ bottle (Fig. 11) was installed as well as a more powerful cooling (4, Fig. 2) of the pump. For a better monitoring a pressure gauge (5, Fig. 2) was installed ahead and the temperature (7, Fig. 2) was measured directly behind the high pressure pump. With these modifications it was possible to adjust a constant CO₂ flow.

3.4. Extractions at different scCO₂ densities

The third set of experiments investigated the influence of the scCO₂ density on the extraction yield and the GC-MS detectable composition of the SPL extracts and the residues.

For these experiments, vessel III. was selected and the flow was set to 5 g/min. In addition, the amount of SPL was increased to 50 g to ensure that the extraction was in the dissolution-controlled period during the

extraction time of 4 h. The mass balances are presented in Fig. 12 and the yield over time chart is shown in Fig. 13. All yields refer to the feed including water.

The amounts of extracts at the lower densities of approx. 355 kg/m^3 are very similar with 11.6 wt% at 313.15 K and 11.2 wt% at 333.15 K. Thus, an increase in temperature did not lead to an increase in the extraction yield. However, a temperature increase at higher densities (731.2 kg/m^3 and 723.7 kg/m^3) increased the yield from 29.5 wt% at 313.15 K to 35.6 wt% at 333.15 K, respectively.

All in all, the rise of density lead to a distinct increase of the extraction yield at the same scCO_2 consumption. Furthermore, the losses were below 5 wt. % in all experiments.

The graphs of the lower densities in the yield over time chart (Fig. 13) show a very similar trend and confirm the assumption that a rise in temperature alone does not have a positive effect on the extraction yield at lower density. However, increasing the temperature at higher density resulted in an increase of the extraction rate. In other studies, solubility data for common bio-oil compounds such as phenol, guaiacol, vanillin, eugenol, cresol and acetic acid were recalculated in relation to the dependence of scCO_2 density and temperature [18,19]. In general, the solubilities increase exponentially as densities increase. Increasing the temperature at constant density increases the growth rate of the exponential growth. Therefore, a distinct increase in yield can be observed with an increase in temperature at high density.

At low densities, most substance solubilities are in the beginning of the exponential growth curve and therefore the solubility is less increased by an increase in temperature.

After 4 h and use of 1200 g scCO_2 the yields were 25.5 wt. % (scCO_2 density = 731.2 kg/m^3 at 313.15 K) and 30.8 wt. % (scCO_2 density = 723.7 kg/m^3 at 333.15 K). Calculated with respect to the applied mass of the SPL (50 g) this means a VPL of 10.6 g extracts/kg scCO_2 at 313.15 K and 12.8 g extracts/kg scCO_2 at 333.15 K, respectively. At lower density only 3.9 g extracts/kg scCO_2 at 313.15 K and 3.6 g extracts/kg scCO_2 at 333.15 K were collected in 4 h.

Many VPL data for the extraction of bio-oils from various authors were collected elsewhere [19]. The VPLs range from 0.7 to 99.7 g extracts/kg scCO_2 [19]. Therefore, the VPL values obtained in this study fall within the typical range for bio-oil extraction with scCO_2 . In another study, a yield of about 52 wt. % was achieved for the extraction of 80 g SPL at 333.15 K, 20 MPa over 6 h with 3.6 kg scCO_2 [4]. The extraction

was stopped during the falling extraction rate. This corresponds to a VPL of 11.6 g extracts/kg scCO_2 , which is in line with the collected data at high density.

The GC-MS detectable composition of the SPL, the extracts and the extracts obtained during the pressure release are given in Fig. 14. The major substance groups present in the SPL are syringols (11.3 wt. %), sugars (10.0 wt. %), acids (6.2 wt. %), ketones (4.0 wt. %), guaiacols (3.6 wt. %) and small amounts of pyrans and phenols.

The composition of the extracts changes distinctly over the time. Generally, the amount of syringols increases while the amounts of acids, ketones and furans decrease during the extraction. This effect is best seen at the scCO_2 density of 731.2 kg/m^3 at 313.15 K. The amount of syringols increases from 13.8 to 25.0 wt. %, while the amount of acids decreases from 11.5 to 4.2 wt. %. Additionally, the sugars are poorly extracted and therefore become enriched in the residue.

The decrease of acid and ketone content over time during the extraction of pine wood bio-oils (produced by rotating cone technology) was also described elsewhere [15]. There, the sugars also mainly remained in the residue [15]. However, compared to the SPL, in the pine wood bio oil were no syringols [15]. Furthermore, the separation over time of pine wood bio-oil produced by hydrothermal liquefaction was investigated elsewhere [16]. It was observed that substances with a lower molecular weight are typically extracted first [16]. This could be a reason for the high amounts of acids in the beginning and an increase in syringols over time. For example, acetic acid (5.4 wt. % in crude SPL) has a molecular weight of 60.1 g/mol whereas syringol (3.3 wt. % in crude SPL) has a molecular weight of 154.2 g/mol.

Moreover, the solubilities of the substances contained in SPL vary widely in scCO_2 . For instance, at a scCO_2 density of 200 kg/m^3 and a temperature of 353.2 K, acetic acid has a calculated mole fraction solubility in scCO_2 that is about 17 times higher than for guaiacol [18].

However, the solubility of substances in scCO_2 can be altered by the adding of modifiers such as methanol or ethanol [28]. Therefore, it must be assumed that the numerous substances present in SPL influence each others' solubility in the scCO_2 , which makes it difficult to predict the extract composition. All in all, the results obtained suggest that a lower temperature of 313.15 K and a high density (731.2 kg/m^3) are more favorable than a higher temperature of 333.15 K or low densities for the fractionation of SPL over time.

4. Conclusion

Supercritical CO_2 is an effective solvent for the extraction of acids, syringols, guaiacols, phenols and ketones out of crude beech wood slow pyrolysis liquids. At the used extraction plant the discharge of the pump is strongly influenced by the density-temperature-pressure dependence of CO_2 and therefore must be observed and controlled carefully to enable a consistent flow. The losses of extracts due to evaporation are dependent on the off-gas temperature and can be decreased by using the cooling of the Joule-Thomson effect and an advanced valve heating regulation with an additional off-gas cooling. The new separation system as presented in this study enabled a decrease of losses below 5 wt. %. Moreover, the use of different extraction vessels showed that a liquid SPL extraction can be as effective as an adsorbed (silica gel) extraction. Additionally, the yield can be increased by optimizing the scCO_2 flow through the extraction material and a decrease of the void volume accelerates the extraction drastically. Furthermore, the presented extraction vessels enable a simple way to extract liquids in an extraction chamber originally designed for solids.

The use of higher density and temperature accelerates the extraction and increases the yields. The amount of syringols increases and the amounts of acids, ketones and furans decrease during the extraction. At the tested parameters this effect is best seen at a high density and low temperature. This made it possible to produce extracts with 13.8 wt. % syringols and 11.5 wt. % acids at the beginning compared to extracts with 25.0 wt. % syringols and only 4.2 wt. % acids at the end of the

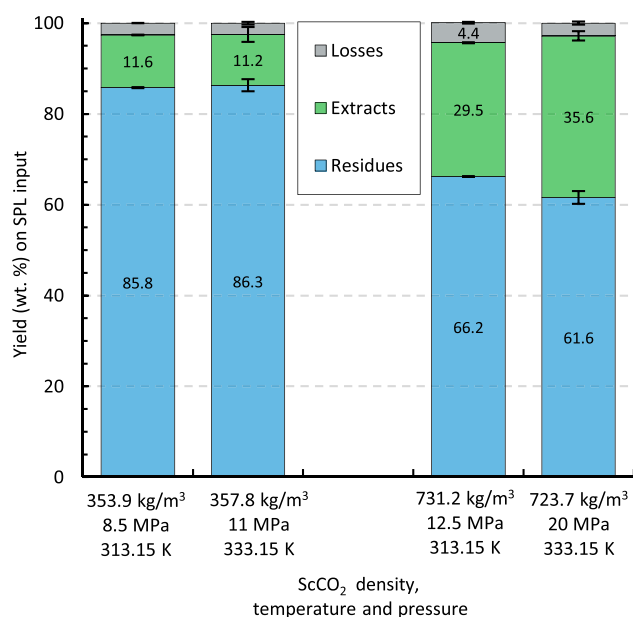


Fig. 12. Mass balances of the extraction of fresh SPL with different scCO_2 densities (vessel III, 50 g liquid fresh SPL, $q_{\text{mscCO}_2} = 5 \text{ g/min}$).

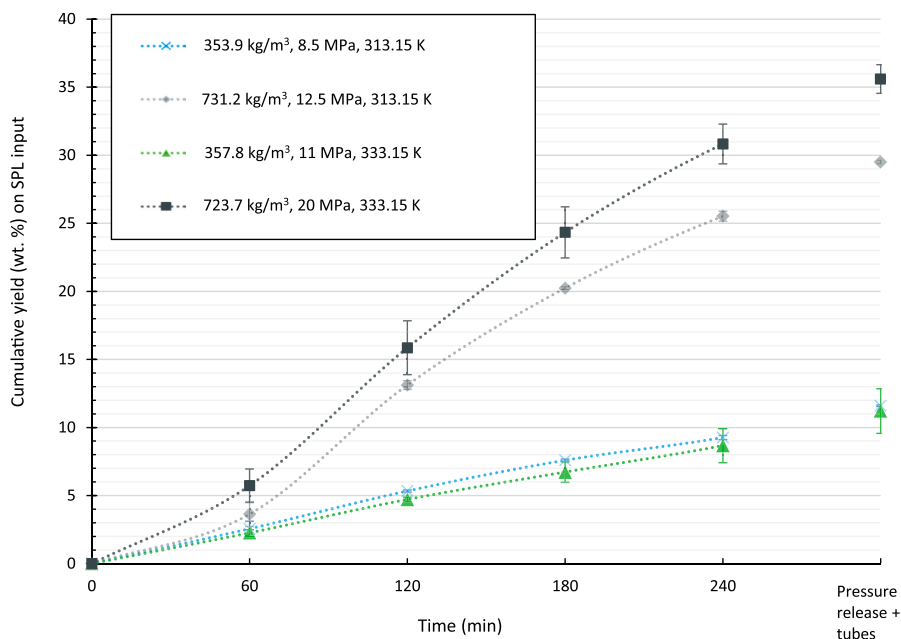


Fig. 13. Yield over time chart of the extraction of fresh SPL with different scCO₂ densities (vessel III., 50 g liquid fresh SPL, $q_{\text{scCO}_2} = 5 \text{ g/min}$).

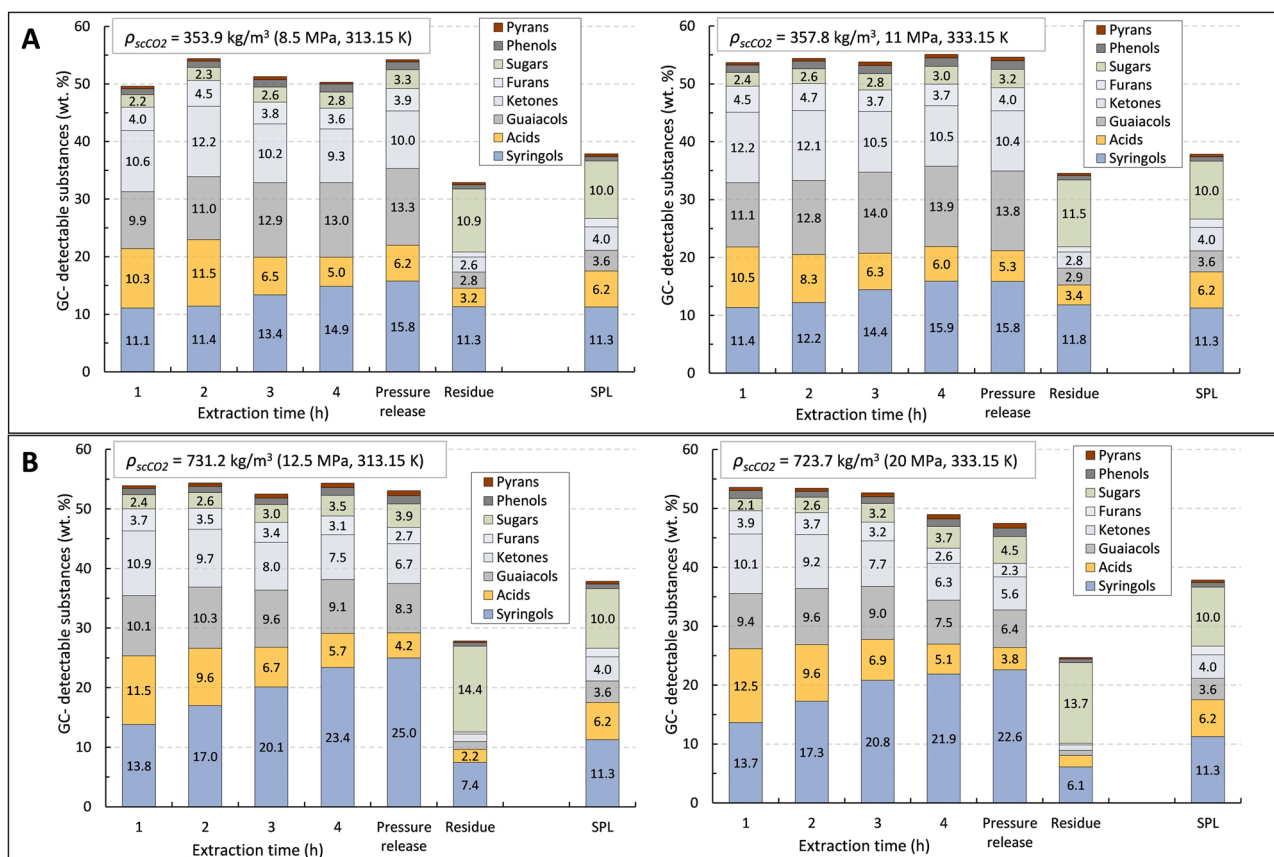


Fig. 14. GC-MS detectable composition of fresh SPL, the residues and the extracts at different extraction conditions (vessel III., 50 g liquid fresh SPL, $q_{\text{scCO}_2} = 5 \text{ g/min}$), A = low density at 313.15 K and 333.15 K, B = high density at 313.15 K and 333.15 K.

extraction.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial

interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgement

The authors want to thank the proFagus GmbH for providing the slow pyrolysis liquids. Many thanks go to Martin Bellmann for the support in creating the technical drawings. Furthermore, thanks go to the Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. for the financial support (funding number:2220HV017C) of the research project “Bio-Plas4Paper”, in which the presented data were generated.



Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.supflu.2023.105937](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105937).

References

- [1] S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 578–597, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>.
- [2] H. Hofbauer, M. Kaltschmidt, F. Keil, D. Meier, J. Welling, Pyrolyse, in: M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 3., aktualisierte und erweiterte Auflage, Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2016, 1183–1265 (1867).
- [3] Y. Feng, Fractionation of Pyrolysis Liquids with Supercritical Carbon Dioxide, University of Hamburg (2018) (Doctoral thesis) 114.
- [4] Y. Feng, D. Meier, Extraction of value-added chemicals from pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113 (2015) 174–185, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.009>.
- [5] M.P. Pandey, C.S. Kim, Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2010) 29–41, <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>.
- [6] B. Kaur, D. Chakraborty, Biotechnological and molecular approaches for vanillin production: a review, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 169 (2013) 1353–1372, <https://doi.org/10.1007/s12010-012-0066-1>.
- [7] J.N. Murwanashyaka, H. Pakdel, C. Roy, Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil, *Sep. Purif. Technol.* 24 (2001) 155–165, [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00225-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00225-2).
- [8] D.K. Shen, S. Gu, The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 6496–6504, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>.
- [9] P.R. Patwardhan, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose, *ChemSusChem* 4 (2011) 636–643, <https://doi.org/10.1002/cssc.201000425>.
- [10] G. Baumbach, H. Hartmann, I. Höfer, H. Hofbauer, T. Hülsmann, M. Kaltschmitt, V. Lenz, U. Neuling, T. Nussbaumer, I. Obernberger, A.-L. Wilk, F. Winter, Grundlagen der thermochemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe, 579–814 in: M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 3., aktualisierte und erweiterte Auflage, Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2016, 1183–1265 (1867).
- [11] M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, C. Roy, Characterization of bio-oils in chemical families, *Biomass Bioenergy* 31 (2007) 222–242, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.02.006>.
- [12] Y. Feng, D. Meier, Comparison of supercritical CO₂, liquid CO₂, and solvent extraction of chemicals from a commercial slow pyrolysis liquid of beech wood, *Biomass Bioenergy* 85 (2016) 346–354, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.12.027>.
- [13] X.-S. Zhang, G.-X. Yang, H. Jiang, W.-J. Liu, H.-S. Ding, Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-pyrolysis, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1120, <https://doi.org/10.1038/srep01120>.
- [14] A. Oasmaa, S. Czernik, Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end users, *Energy Fuels* 13 (1999) 914–921, <https://doi.org/10.1021/ef980272b>.
- [15] Y. Feng, D. Meier, Supercritical carbon dioxide extraction of fast pyrolysis oil from softwood, *J. Supercrit. Fluids* 128 (2017) 6–17, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.04.010>.
- [16] N. Montesantos, R.P. Nielsen, M. Maschietti, Upgrading of nondewatered nondemetalized lignocellulosic biocrude from hydrothermal liquefaction using supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 6141–6153, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06889>.
- [17] W. Maqbool, K. Dunn, W. Doherty, N. McKenzie, D. Cronin, P. Hobson, Extraction and purification of renewable chemicals from hydrothermal liquefaction bio-oil using supercritical carbon dioxide: a techno-economic evaluation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 5202–5214, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05366>.
- [18] W. Maqbool, P. Hobson, K. Dunn, W. Doherty, Supercritical carbon dioxide separation of carboxylic acids and phenolics from bio-oil of lignocellulosic origin: understanding bio-oil compositions, compound solubilities, and their fractionation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 3129–3144, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04111>.
- [19] N. Montesantos, M. Maschietti, Supercritical carbon dioxide extraction of lignocellulosic bio-oils: the potential of fuel upgrading and chemical recovery, *Energies* 13 (2020) 1600, <https://doi.org/10.3390/en13071600>.
- [20] J.A. Hyatt, Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 5097–5101, <https://doi.org/10.1021/J000200A016>.
- [21] R.B. Gupta, J.-J. Shim, *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide*, CRC Press, Boca Raton, 2007, p. 909.
- [22] A. Capuzzo, M.E. Maffei, A. Occhipinti, Supercritical fluid extraction of plant flavors and fragrances, *Molecules*, 18 (2013) 7194–7238, <https://doi.org/10.3390/molecules18067194>.
- [23] E. Reverchon, Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products, *J. Supercrit. Fluids* 10 (1997) 1–37, [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(97\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(97)00014-4).
- [24] J. García-González, M.J. Molina, F. Rodríguez, F. Miranda, Solubilities of phenol and pyrocatechol in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 918–921, <https://doi.org/10.1021/je0003795>.
- [25] R.A. Van Leer, E. Paulaitis, Solubilities of phenol and chlorinated phenols in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 257–259, <https://doi.org/10.1021/je60086a020>.
- [26] A. Bamberger, G. Sieder, G. Maurer, High-pressure (vapor+liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K, *J. Supercrit. Fluids* 17 (2000) 97–110, [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00054-6).
- [27] M.-J. Lee, C.-F. Kou, J.-W. Cheng, H.-m. Lin, Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide with 1,2-dimethoxybenzene, 2-methoxyphenol, or p-cresol at elevated pressures, *Fluid Ph. Equilibria* 162 (1999) 211–224, [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00183-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00183-1).
- [28] S. Rudyk, S. Hussain, P. Spirov, Supercritical extraction of crude oil by methanol- and ethanol- modified carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 78 (2013) 63–69, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.03.006>.
- [29] J.M. Walsh, G.D. Ikononou, M. Donohue, Supercritical phase behavior: the entrainer effect, *Fluid Phase Equilib.* 33 (1987) 295–314, [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)85042-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)85042-2).
- [30] M.P. Ekart, K.L. Bennett, S.M. Ekart, G.S. Gurdial, C.L. Liotta, C.A. Eckert, Cosolvent interactions in supercritical fluid solutions, *AIChE J.* 39 (1993) 235–248, <https://doi.org/10.1002/aic.690390206>.
- [31] V. Roška, R.A. Dombro, G.A. Prentice, C.R. Westgate, M.A. McHugh, Comparison of the dielectric behaviour of mixtures of methanol with carbon dioxide and ethane in the mixture-critical and liquid regions, *Fluid Phase Equilib.* 77 (1992) 241–259, [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85106-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)85106-1).
- [32] M.L. Jeong, D.J. Chesney, Investigation of modifier effects in supercritical CO₂ extraction from various solid matrices, *J. Supercrit. Fluids* 16 (1999) 33–42, [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00015-7](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00015-7).
- [33] H. Sovová, J. Kučera, J. Jež, Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—II. Extraction of grape oil, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 415–420, [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87013-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87013-6).
- [34] M.M.R. de Melo, A.J.D. Silvestre, C.M. Silva, Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: applications, trends and future perspectives of a convincing green technology, *J. Supercrit. Fluids* 92 (2014) 115–176, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.007>.
- [35] S.P. Nalawade, F. Picchioni, L.P.B.M. Janssen, Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: processing aspects and applications, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 19–43, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.08.002>.
- [36] O.M. Davies, J.C. Arnold, S. Sulley, The mechanical properties of elastomers in high-pressure CO₂, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 417–422, <https://doi.org/10.1023/A:1004442614090>.
- [37] L. Ansaloni, B. Alcock, T.A. Peters, Effects of CO₂ on polymeric materials in the CO₂ transport chain: a review, *Int. J. Greenh. Gas Control* 94 (2020), 102930, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102930>.
- [38] N. Montesantos, T.H. Pedersen, R.P. Nielsen, L. Rosendahl, M. Maschietti, Supercritical carbon dioxide fractionation of bio-crude produced by hydrothermal liquefaction of pinewood, *J. Supercrit. Fluids* 149 (2019) 97–109, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.04.001>.
- [39] S. Anwar, J.J. Carrol, *Carbon Dioxide Thermodynamic Properties Handbook*, Second Edition, Scrivener Publishing, Beverly, 2016, 577.
- [40] S. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from wheat-hemlock biomass, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7605–7613, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.024>.
- [41] H. Sovová, Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 409–414, [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87012-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87012-8).

- [42] Z. Huang, X.-h Shi, W.-j Jiang, Theoretical models for supercritical fluid extraction, *J. Chromatogr. A* 1250 (2012) 2–26, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.032>.
- [43] J.M. del Valle, Extration of natural compounds using supercritical CO₂: going from the laboratory to the industrial application, *J. Supercrit. Fluids* 96 (2015) 180–199, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.10.001>.
- [44] T. Verres, Sample preparation by supercritical fluid extraction for quantification A model based on the diffusion-layer theory for determination of extraction time, *J. Chromatogr. A* 668 (1994) 285–291, [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)80117-7](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)80117-7).

Production of phenolic-rich slow pyrolysis liquid extracts by supercritical carbon dioxide fractionation

Dennis Marvin Janek Möck, Christiane Riegert, Silke Radtke, Jörn Appelt

Holzforschung, 2024, 78: 657-672

<https://doi.org/10.1515/hf-2024-0039>

Wood Technology/Products

Dennis Marvin Janek Möck*, Silke Radtke, Christiane Riegert and Jörn Appelt

Production of phenolic-rich slow pyrolysis liquid extracts by supercritical carbon dioxide fractionation

<https://doi.org/10.1515/hf-2024-0039>

Received May 3, 2024; accepted October 8, 2024;

published online November 18, 2024

Abstract: To produce biogenic phenolic-rich liquids, which could be of great interest to the adhesive, wood preservation and coating industry, beech wood slow pyrolysis liquid (SPL) was extracted with supercritical CO₂ (scCO₂). To this end, a scCO₂ extraction plant was extended with a separation unit with three separators. A stepwise depressurisation of the scCO₂ in the separators enabled various fractions of the extracted SPL, with differing compositions, to be collected. During depressurisation, the density of the scCO₂ (724 kg/m³–2 kg/m³) and, thus, the solubilities of the extracted substances in scCO₂ were reduced in three separators. At a density of 261 kg/m³ in the second separator, extracts with a content of up to 41.1 wt.% GC-detectable monomeric phenolic substances were produced. At lower scCO₂ densities in the subsequent separator, the proportion of better scCO₂-soluble substances, such as acids, ketones and furans, increased in the extracts.

Keywords: beech wood; phenolic extracts; slow pyrolysis liquid; supercritical carbon dioxide extraction

1 Introduction

The concept of the European Green Deal from 2019 aims to achieve climate neutrality by 2050 (European Commission 2019). This requires a search for alternatives to petrochemicals. Bio-oils from non-food biomasses and bioresources can be a source for chemicals from renewable raw materials. Typical liquefiable non-food biomasses and bioresources

include materials such as wood (Mohan et al. 2006), algae (Durak and Aysu 2016; Ma et al. 2023), organic waste (Cabrera and Labatut 2021) and pulp mill lignin (Arturi et al. 2017). Non-food biomasses and bioresources do not compete with food production. Large amounts of non-food biomass are produced as by-products or residues in agriculture and forestry and are therefore suitable for the production of chemicals from renewable raw materials. Biomass can be converted into bio-oil with various thermochemical processes such as hydrothermal liquefaction (HTL) and pyrolysis. During the slow pyrolysis process occurring in industrial charcoal production, about 30 wt.% of slow pyrolysis liquids (SPL) are formed based on the dry feedstock biomass (Hofbauer et al. 2016). These are mainly burnt, used as smoke flavouring, and for acetic acid production (Feng 2018). As SPL is a commercially available by-product and therefore does not need to be produced separately, it is promising for the production of chemicals based on renewable raw materials. The annual amount of charcoal produced worldwide is estimated to be around 51 million tons per year (Hofbauer et al. 2016), offering a high growth potential for SPL production and availability. However, most of the charcoal (about 90 %) is produced in developing and emerging countries, and the amount of illegally produced charcoal from protected forests is unknown (Hofbauer et al. 2016). The SPL from charcoal production has a low water content (under 5 %) and consists of more than 100 different chemicals (Feng and Meier 2015). The chemicals are formed during the thermal decomposition of lignin, hemicellulose and cellulose under the absence of atmospheric oxygen. Phenols, guaiacols (methoxy phenols) and syringols (dimethoxy phenols) originate from the thermally decomposed lignin. A monomeric phenolic substance content of 12.6 wt.% (phenols: 2.0 wt.%, guaiacols: 5.1 wt.%, syringols: 5.5 wt.%) has been reported in the literature for beechwood SPL (Feng and Meier 2015). The monomeric phenolic compounds present a great opportunity for the adhesive and varnish industries. They offer an alternative based on renewable raw materials as a potential option alongside petrochemical phenol, frequently used in phenolic formaldehyde resins and

*Corresponding author: Dennis Marvin Janek Möck, Institute of Wood Science, Chemical Wood Technology, University of Hamburg, Haidkrugsweg 1, 22885 Barsbüttel-Willinghusen, Germany, E-mail: dennis.marvin.janek.moeck@studium.uni-hamburg.de

Silke Radtke, Christiane Riegert and Jörn Appelt, Johann Heinrich von Thünen Institute, Federal Research Institute for Rural Areas, Forestry and Fisheries, Institute of Wood Research, Haidkrugsweg 1, 22885 Barsbüttel, Germany

coatings. In one study, 30 % of petrochemical phenol was already successfully replaced by a lignin-based pyrolysis oil with a content of 31.9 % monomeric phenolic compounds in plywood production (Karthäuser et al. 2024). A new application for the phenolic substances from SPL could be in the development of coatings, e.g., in plasma polymerization, where various biogenic materials have been successfully used for their hydrophobic or antimicrobial properties (Loesch-Zhang et al. 2023). Especially precursors containing a large amount of unsaturated C=C double bonds, as present in the phenolic fraction of SPL, are expected to show good structural retention (Mertens et al. 2019). In the literature, plasma polymerisation has already been used to produce very thin solvent-free hydrophobic coatings based on vegetable oils (Bellmann et al. 2024). Other applications for the phenolic components from SPL could be in wood preservation (Lourençon et al. 2016), flavouring (Kaur and Chakraborty 2013) and the pharmaceutical industry (Murwanashyaka et al. 2001; Pandey and Kim 2010). Acids, sugars, ketones, esters, and furans are formed from cellulose and hemicellulose, which could be of potential interest for the chemical industry (Patwardhan et al. 2011; Shen and Gu 2009).

The slow heating rate and extended residence time during slow pyrolysis lead to the formation of significant amounts of high molecular weight substances (Baumbach et al. 2016). This in turn leads to high viscosity and dark black colour of the SPL. Therefore, separating the monomeric phenolic substances from the high molecular weight components and enriching them would be promising for more valuable usage.

In the literature, the application of methods like liquid-liquid extraction (Amen-Chen et al. 1997; Feng and Meier 2016; Hu et al. 2018; Wei et al. 2014; Yang et al. 2014) and different kinds of distillations (Capunitan and Capareda 2013; Guo et al. 2010; Wang et al. 2009; Zhang et al. 2013; Zheng and Wie 2011) for the fractionation of bio-oils have been reported. However, liquid-liquid extraction often requires petroleum-based solvents and additional separation of the solvent from the extract (Hu et al. 2018; Montesantos et al. 2019a). Since bio-oils are thermolabile, temperatures above 100 °C can lead to increased polymerisation and degradation of the contained substances and thus make the distillation and fractionation of the low-volatile components particularly difficult (Bridgwater 2012; Oasmaa and Czernik 1999; Taghipour et al. 2019).

A gentle alternative is the extraction of bio-oils with supercritical CO₂ (scCO₂). This method has been increasingly used again in recent years (Chan et al. 2018; Cheng et al. 2016; Feng and Meier 2017; Maqbool et al. 2019; Möck et al. 2023; Montesantos et al. 2020; Mudraboyina et al. 2015). CO₂ reaches the supercritical state at pressures above 7.38 MPa

and temperatures from 304.15 K (Gupta and Shim 2007). The properties of scCO₂ are between those of gas and a liquid. The viscosity is like the viscosity of gases, and the density and solvation power can be similar to liquid organic solvents. The density depends on pressure and temperature and increasing the density increases solvation power (Gupta and Shim 2007). Therefore, the solvation power can be controlled by the density, and due to its quadrupole moment, the polarity of scCO₂ is between a weakly polar and a non-polar solvent (Clifford 1999). Further, scCO₂ has some distinct advantages compared to liquid solvent extraction. During depressurisation, the CO₂ returns to a gaseous state and can be separated easily from the extract. Furthermore, CO₂ is non-toxic, chemically stable, non-flammable, cheap and an environmentally friendly solvent (Clifford 1999).

In two reviews (Maqbool et al. 2017; Montesantos and Maschietti 2020), the scCO₂-solubilities of various substances found in bio-oils were discussed. Solubilities vary significantly among substances with different polarities and molecular weights and are strongly dependent on the density of scCO₂. Therefore, in one of the reviews (Maqbool et al. 2017), the fractionation of bio-oils using separators in which the density is gradually reduced by pressure reduction was proposed. At constant temperatures in the separators, this method is also described as isothermal decreasing pressure profiling and can be used to fractionate polymers (Clifford 1999; Hunter and Richards 1948; McHugh and Krukoniš 1994). Additionally, this method can be used for the fractionation of scCO₂ extracts from biomass, and it has already been successfully employed for the fractionation of waxes from maize stover (Attard et al. 2015). According to current knowledge, this promising method has only once been used for bio-oils in a modified way to fractionate an HTL bio-oil with high water content. Two separators were used in this study, and the parameters were chosen so that only water and catechol precipitated in the first separator (Maqbool et al. 2019).

Based on the solubility data (Maqbool et al. 2017; Montesantos and Maschietti 2020), the method of isothermal decreasing pressure profiling appears promising for the production of phenolic-rich SPL extracts.

Phenolic compounds like phenol and guaiacol show a strong increase in solubility at scCO₂ densities above 350 kg/m³ (Montesantos and Maschietti 2020), while high molecular weight substances are generally poorly soluble in scCO₂ (Hyatt 1984). Therefore, it is assumed that the phenolic substances will precipitate during the pressure reduction at a scCO₂ density around 350 kg/m³.

This study aims to produce phenolic-rich extracts from beech wood SPL, which could be of great interest to the adhesive, varnish and wood preservative industries. The produced extracts will be further used for plasma coatings in an

upcoming work. Therefore, an existing scCO_2 extraction system was extended with two additional pressure separators to fractionate a beech wood SPL using the isothermal decreasing pressure profiling method at scCO_2 densities between 2 kg/m^3 and 724 kg/m^3 . To avoid a possible polymerisation of the thermolabile SPL, scCO_2 -extraction and -fractionation were carried out at 333.15 K . The extracts were analysed by GC-MS/FID to verify and quantify the production of phenolic-rich fractions.

2 Materials and methods

2.1 Materials

The used SPL (Figure 1) was produced by proFagus GmbH (Bodenfelde, Germany) in Autumn 2021 and is a commercially available by-product (condensate of the flue gases) of

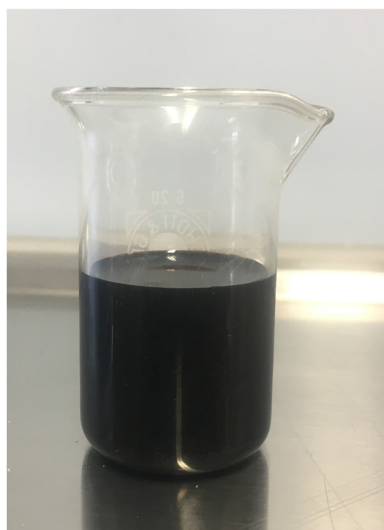


Figure 1: Crude beech wood slow pyrolysis liquid.

beech wood charcoal production by the retort procedure. The SPL can be obtained in different viscosities from the manufacturer. A low viscosity fraction was used for the experiments. The CO_2 (99.5 %, Linde AG, Pullach, Germany) for the extraction was taken from a 50 L dip-tube bottle. The data for the density of the CO_2 were obtained from literature (Anwar and Carrol 2016).

2.2 Supercritical CO_2 extraction plant

The plant can be divided into the extraction unit (Figure 2A) and the separator unit (Figure 2B). The extraction unit is a modified laboratory plant from HDT Sigma Mothes GmbH. Liquid CO_2 from a dip tube bottle (Figure 2A; 1) is compressed with a high-pressure pump (Figure 2A; 2) and heated (Figure 2A; 5) to reach a supercritical state. The flow of the scCO_2 was controlled by the pump stroke and measured by a Coriolis mass flow meter (RHM 015 G NT, Rheonik Messtechnik GmbH). Furthermore, the flow of the gaseous CO_2 after the separators was measured by a float-type flow meter (JAS, EAN 4033072009851) to exclude leakages in the separator unit. The scCO_2 is fed into the extraction chamber at the bottom and flows up through the extraction vessel filled with SPL (50 g). The extraction chamber has an inner length of 750 mm and an internal diameter of 33 mm (volume = 641 cm^3). The inserted vessel, which was filled with SPL, has an inner diameter of 30 mm, a length of 710 mm, a volume of 473 cm^3 , and weighs 748.2 g. The vessel is sealed with a plug (PTFE) equipped with a double-walled tube to enable the extraction of liquids. The extraction unit and vessel used (Vessel III) are described in more detail elsewhere (Möck et al. 2023).

The separator unit (Figure 3) was installed for this study and consists of the following parts:

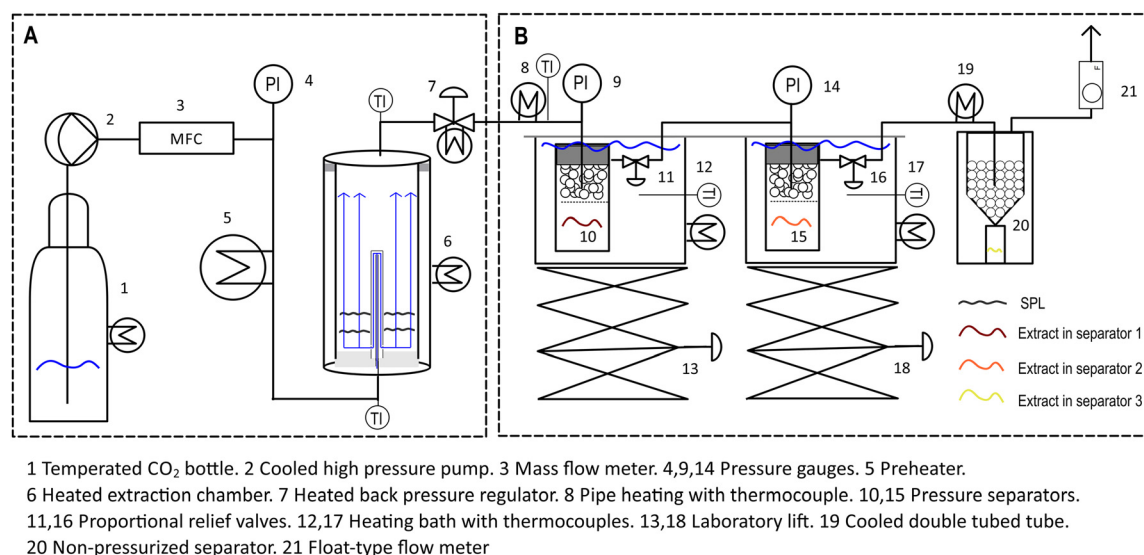


Figure 2: Flow diagram of the scCO_2 extraction unit (A) and separation unit (B).

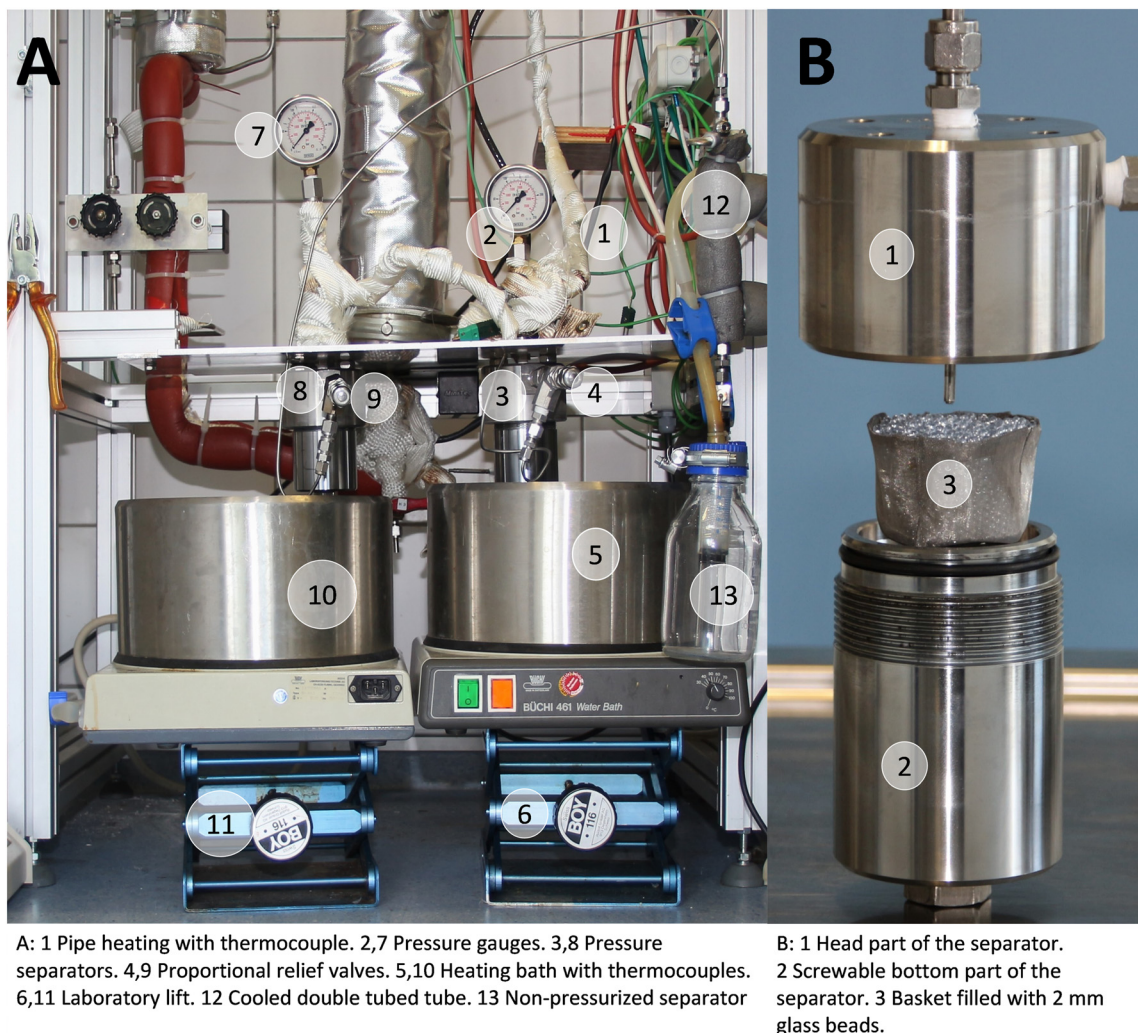


Figure 3: Separation unit with extraction unit in the background (A); screwed open separator with basket filled with 2 mm glass beads (B).

- Two screwable pressure separators (microfilter GmbH, Type -Nr. 16003, 97 ml, 0–25 MPa, 258.15–473.15 K) (Figure 2B; 10, 15) filled with 2 mm glass beads (Figure 3B; 3)
- One non-pressurized separator (Figure 2B; 20)
- Two heating baths (Büchi 461 Water Bath) (Figure 2B; 12, 17)
- Two proportional relief valves (SS-6R3A-MM, Swagelok Company) (Figure 2B; 11, 16)
- Two pressure gauges (WIKA CL1.6, 0–25 MPa) (Figure 2B; 9, 14)
- One isolated pipe heating (Figure 2B; 8).

The pressure separators (microfilter GmbH, Type No. 16003) have a volume of 97 ml, an inner height of 70 mm, and an inner diameter of 40 mm. Baskets filled with 2 mm glass beads (Figure 3B; 3) were inserted into the upper part

of the separators (30 mm), to provide a large surface area for the condensation of the extract. The screwable part of one separator, together with the glass beads and the basket, weighs 1,434.5 g. The scCO_2 extract mixture was guided by a tube into the middle of the basket, and the precipitated extract was collected in the bottom part of the separator. The pressure separators and proportional relief valves were submerged entirely in the heating baths (333.15 K) to achieve a uniform temperature distribution and compensation of the cooling by the Joule-Thomson effect in the valves. A pipe heating (set to 333.15 K) was also installed between the extraction unit and the separation unit to avoid cooling of the connection tube. For the non-pressurized separator, a glass bottle with a glass bead insert, which removed the extract out of the CO_2 flow into a 22 ml vial, and a double tubed cooling system (set to 273.15 K) (Figure 2B; 19;20) were used.

2.3 Extraction and separation parameters

The extraction parameters were 20 MPa, 333.15 K, 4 h and a CO₂ flow of 5 g/min. This corresponds to a scCO₂ density of 724 kg/m³. An amount of 50 g of SPL was extracted with 1.2 kg of scCO₂, which corresponds to a solvent-to-feed ratio of 24. The heaters were turned on 30 min before the start of the extraction to reach the desired temperature. Then, the extraction vessel filled with SPL was loaded in the extraction chamber, and the pressurisation started. The extraction time of 4 h began at 20 MPa, and the back-pressure regulator (Figure 2A; 7) opened, whereby the separators got pressurised. The pressure in the separators was set manually with relief valves and monitored with pressure gauges. At a deviation of about 0.25 MPa from the setpoint, the pressure was readjusted via the relief valves. After the extraction, the plant was slowly depressurised with a CO₂ flow of about 5–10 g/min to prevent the entrainment of extracts. The amount of SPL, residue and extracts were weighed with a VWR LPW-2103i ($d = 1$ mg, max 2,100 g) scale weighing the extraction vessel and the screwable part of the separators.

The densities in the two pressurised separators were changed stepwise to investigate the influence of the density (535–173 kg/m³) on the fractionation. The density in the non-pressurized separator ($\rho_{\text{CO}_2} = 2$ kg/m³) could not be changed. The three separators were arranged in four

different density combinations according to Figure 4. In the following, the four different combinations are referred to as Experiment 1–4 (Ex.1–Ex.4) and the first separator is abbreviated to S1, the second to S2 and the third to S3. The scCO₂ density of 358 kg/m³ was chosen as the midpoint density for all experiments, as the solubility in scCO₂ of many phenolic substances (phenol, guaiacol, vanillin) drops drastically in this density region. Therefore, in one of the two pressurised separators, the density was set to 358 kg/m³ for all experiments. Using the other pressurised separator, the precipitation of the extract was studied stepwise at densities above (535 kg/m³, 434 kg/m³) and below (261 kg/m³, 173 kg/m³) the midpoint density of 358 kg/m³. Each experiment was performed in duplicate, and the results are presented as average values with the range.

2.4 Calculation of the yield and the vapour phase loading (VPL)

The yield in each separator (Y_{S1} , Y_{S2} , Y_{S3}) was calculated by dividing the mass of collected extract by the mass of SPL charged, according to Equation 1. The cumulative yield was calculated by summing the individual yields. The total cumulative yield of each experiment was calculated according to Equation 2.

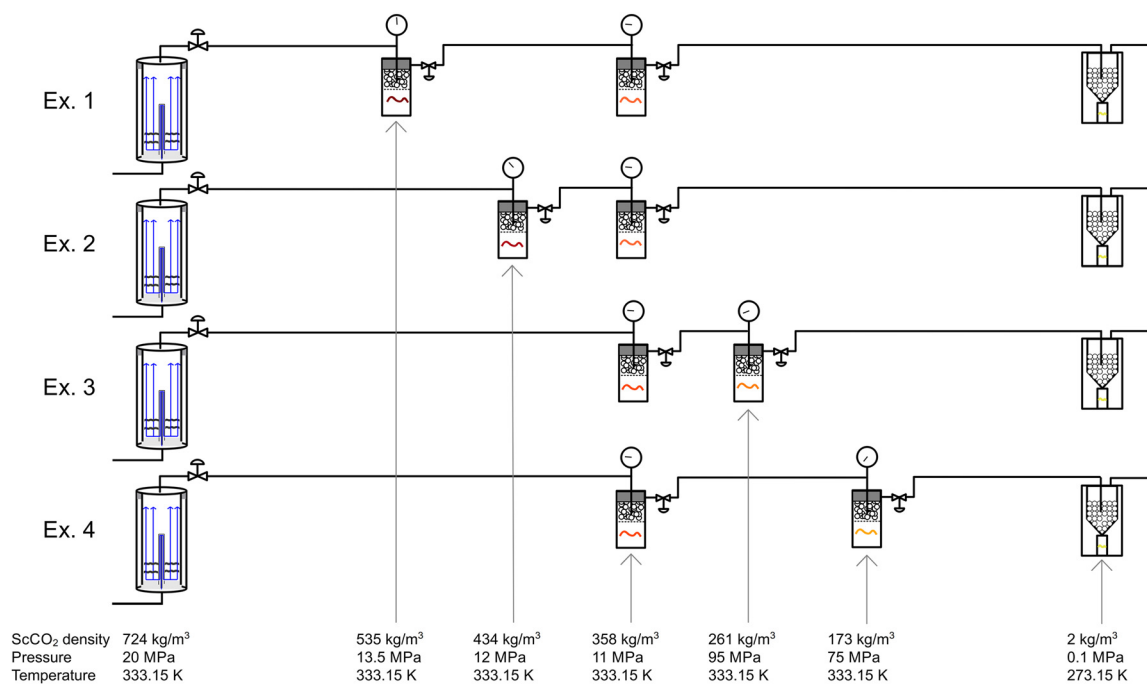


Figure 4: Schematic illustration of the parameters (pressure, temperature, scCO₂ density) in the separators and the extraction vessel for the experiments (Ex.1 – Ex.4).

$$Y_n = \frac{100 \times M_{En}}{M_{SPL}}$$

$$Y_n = \text{Yield in S1, S2 or S3 (wt.\%)} \quad (1)$$

$$M_{En} = \text{Mass of extract in S1, S2 or S3 (g)}$$

$$M_{SPL} = \text{Mass of SPL feed (g)}$$

Equation 1: Calculation of the yield in the separators

$$Y_T = Y_{S1} + Y_{S2} + Y_{S3}$$

$$Y_T = \text{Total cumulative yield of S1, S2 and S3 (wt.\%)} \quad (2)$$

$$Y_{S1} = \text{Yield in S1 (wt.\%)}$$

$$Y_{S2} = \text{Yield in S2 (wt.\%)}$$

$$Y_{S3} = \text{Yield in S3 (wt.\%)}$$

Equation 2: Calculation of the total cumulative yield.

The CO₂ densities of 358 kg/m³ and 2 kg/m³ were present in all four separator combinations. Therefore, the cumulative yields presented in Figure 7 for these two densities were calculated according to Equation 3 ($\rho_{CO_2} = 2 \text{ kg/m}^3$) and Equation 4 ($\rho_{scCO_2} = 358 \text{ kg/m}^3$). For the other densities, the cumulative yields of the individual experiments were used in Figure 7.

$$Y_{Ex.1-4} = \frac{Y_{Ex.1} + Y_{Ex.2} + Y_{Ex.3} + Y_{Ex.4}}{4}$$

$$Y_{Ex.1-4} = \text{Average total cumulative yield} \quad (3)$$

$$Y_{Ex.1} = \text{Total cumulative yield of Ex.1}$$

$$Y_{Ex.2} = \text{Total cumulative yield of Ex.2}$$

$$Y_{Ex.3} = \text{Total cumulative yield of Ex.3}$$

$$Y_{Ex.4} = \text{Total cumulative yield of Ex.4}$$

Equation 3: Calculation of the average total cumulative yield ($\rho_{CO_2} = 2 \text{ kg/m}^3$).

$$Y_{Cum.m} = \frac{Y_{Ex.1S1} + Y_{Ex.1S2} + Y_{Ex.2S1} + Y_{Ex.2S2} + Y_{Ex.3S1} + Y_{Ex.4S1}}{4}$$

$$Y_{Cum.m} = \text{Average cumulative yield at the scCO}_2 \text{ density of } 358 \text{ kg/m}^3 \quad (4)$$

$$Y_{Ex.1S1} = \text{Yield in Ex.1,S1}$$

$$Y_{Ex.1S2} = \text{Yield in Ex.1,S2}$$

$$Y_{Ex.2S1} = \text{Yield in Ex.2,S1}$$

$$Y_{Ex.2S2} = \text{Yield in Ex.2,S2}$$

$$Y_{Ex.3S1} = \text{Yield in Ex.3,S1}$$

$$Y_{Ex.4S1} = \text{Yield in Ex.4,S1}$$

Equation 4: Calculation of the average cumulative yield at the scCO₂ density of 358 kg/m³.

Compared to solubility, which indicates the maximum amount of substance that can be dissolved, vapour phase loading (VPL) indicates how many grams of the extract can be extracted with 1 kg of CO₂. The VPL is usually lower than the solubility, as the solvent is not completely saturated over the entire extraction process. Therefore, the VPL is suited for a

practical valuation of extraction efficiency. When using multiple separators, the amount of dissolved extract in the scCO₂ decreases after each separator. The VPL decreases as the scCO₂ passes through the separators, behaving in opposite to the cumulative yield (see Figure 7). The VPLs at the different CO₂ densities were calculated based on the cumulative yields in Figure 7 according to Equation 5. The amount of CO₂ used was 1.2 kg and 50 g SPL were charged for extraction.

$$VPL = \frac{(Y_{Ex.1-4} - Y_{Cum.}) \times M_{Feed}}{M_{CO_2}}$$

$$VPL = \text{Vapour phase loading} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) \quad (5)$$

$$Y_{Ex.1-4} = \text{Average total cumulative yield (wt.\%)}$$

$$Y_{Cum.} = \text{Cumulative yield (wt.\%)}$$

$$M_{Feed} = \text{Mass of used SPL (g)}$$

$$M_{CO_2} = \text{Mass of used CO}_2 \text{ (kg)}$$

Equation 5: Calculation of the vapour phase loading.

To calculate how much of the monomeric phenolic substances were extracted from the SPL and how the yield was distributed in the respective separators, Equation 6 was used. The mass fractions of the monomeric phenolic substances were determined using gas chromatography.

$$Yp_n = \frac{Y_n \times \omega p_n}{\omega p_{SPL}}$$

$$Yp_n = \text{Yield of monomeric phenolic substances in S1, S2 or S3 (wt.\%)} \quad (6)$$

$$Y_n = \text{Yield in S1, S2 or S3 (wt.\%)}$$

$$\omega p_n = \text{Mass fraction of monomeric phenolic substances in S1, S2 or S3 (wt.\%)}$$

$$\omega p_{SPL} = \text{Mass fraction of monomeric phenolic substances in the SPL (wt.\%)}$$

Equation 6: Calculation of the yield of monomeric phenolic substances.

2.5 GC-MS/FID

The extracts, the residue and the SPL were characterised by GC-MS/FID measurements. An Agilent HP6890 gas chromatograph, an Agilent HP5972 mass spectrometer (MS) and a flame ionisation detector (FID) were used. Fluoranthene was used as internal standard and 203 µg were dissolved in one ml acetone ($\beta = 203 \text{ µg/ml}$). The ratio of the sample to acetone with internal standard was 50 mg sample/ml. The injection volume was 1 µl with an injection split of 1:15 and the injection temperature was 523.15 K. The carrier gas was helium with a flow of 2 ml/min. A fused silica Varian VF-1701ms (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm) column was used for separation. The oven was held constant at

318 K for 4 min after injection and then heated to 553 K with 3 K min^{-1} . At 553 K, the temperature was held for 20 min. The quantification was done with the FID, and the qualification with the MS signal. Mass Finder 4, NIST and a library developed in-house were used for evaluation. The evaluation was limited to the 44 most frequent substances in the used SPL, which represent 90 % of the GC-detectable part. This method has already been used in a previous publication (Möck et al. 2023). Most of the substances (33) were calibrated against standards. For the remaining 11 substances, the same response factors as for similarly calibrated chemical substances were used.

2.6 Dynamic viscosity

The dynamic viscosities of the SPL and the extracts were measured with an Anton Paar MCR 302 Rheometer. The dynamic viscosities were determined at 296.65 K. The values of the dynamic viscosities are given at a shear rate of 100 s^{-1} , as the extracts and SPL behaved like Newtonian fluids in the shear rate region of $20\text{--}3,000 \text{ s}^{-1}$. In some cases, viscosity reduction was observed at higher shear rates.

2.7 Water content

The Water content of the SPL was determined by Karl Fischer titration (Titro Line Alpha, Schott AG). Therefore, 40 mg of SPL was dissolved in Hydranal Methanol Rapid (Honeywell Fluka™, Seelze, Germany) and under stirring, Hydranal Composite 2 (Honeywell Fluka™, Seelze, Germany) was added by titration.

2.8 Density

The density of the SPL and the extracts were determined with a calibrated Gilson Microman M100 by weighting a volume of 100 μl with a Mettler Toledo XSE205 DualRange ($d = 0.01 \text{ mg}$, max 81 g) at 293.15 K. This method was chosen due to the small sample quantity in some cases.

3 Results and discussion

3.1 Characterisation of the SPL

The SPL had a dark black colour, a pungent smell of wood smoke and a dynamic viscosity of $1,050 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ at 296.65 K, giving it viscous flow behaviour at room temperature. The water content was determined by Karl Fischer titration to be 4.1 wt.% and the density was determined to

Table 1: GC-detectable composition of the SPL; c = calibrated against standards, # = response factor based on a similar chemical substance; bold values = proportion of a substance group in the SPL.

Compounds	wt.%	Calibration
Total monomeric phenolic compounds	15.7	
Phenols	1.1	
Phenol	0.3	c
Cresol, o-	0.2	c
Cresol, m-	0.7	c
Guaiacols (methoxy phenols)	3.7	
Guaiacol	0.8	c
Guaiacol, 4-methyl-	0.8	c
Guaiacol, 4-ethyl-	0.6	c
Guaiacol, 4-propyl-	0.1	c
Guaiacol, 4-propenyl- cis (Isoeugenol)	0.2	c
Guaiacol, 4-propenyl-(trans) (Isoeugenol)	0.6	c
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)- (acetoguaiacone)	0.3	c
Guaiacyl acetone	0.2	c
Syringols (dimethoxy phenols)	10.9	
Syringol	3.1	c
Syringol, 4-methyl-	2.3	c
Syringol, 4-ethyl-	1.5	c
Syringol, 4-allyl- and Syringol, 4-propyl-	1.1	c
Syringol, 4-(1-propenyl)-, cis	0.3	#
Syringol, 4-(1-propenyl)-, trans	1.4	#
Syringaldehyde	0.2	c
Acetosyringone	0.2	c
Propiosyringone	0.1	#
Syringyl acetone	0.5	#
Sugars	10.5	
Galactose derivate	4.9	#
Anhydro- β -D-glucopyranose, 1,6- (Levoglucozan)	3.4	c
Anhydrosugar unknown (unspecific spectrum)	0.6	#
Anhydrosugar unknown (unspecific spectrum)	0.5	#
Dianhydro- α -D-glucopyranose, 1,4:3,6-	1.0	#
Acids	6.2	
Acetic acid	4.4	c
Propionic acid	1.8	c
Nonaromatic ketones	4.1	
Acetol (hydroxypropanone)	1.5	c
Butanone, 1-hydroxy-2-	0.4	c
Propan-2-one, 1-acetyloxy-	0.2	c
Butan-2-one, 1-(acetyloxy)- (NIST MQ 92)	0.1	#
Cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-	0.1	c
Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-2-	1.3	c
Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-2-	0.5	c
Furans	1.6	
Furanone, 2(5H)-	0.4	c
Furaldehyde, 2-	0.4	c

Table 1: (continued)

Compounds	wt.%	Calibration
Furaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-, 2-	0.2	c
Furan-2-one, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl-	0.2	#
Butyrolactone, γ -	0.5	c
Lactone derivative (unspecific spectrum)	0.3	#
Pyrans	0.4	
Maltol (pyran-4-one, 3-hydroxy-2-methyl-4H-)	0.4	c
Nonaromatic alcohols	0.1	
Ethylene glycol	0.1	c
Total	38.7	

c, calibrated against standards; #, response factor based on a similar chemical substance; bold values, proportion of a substance group in the SPL.

be $1,183 \text{ kg/m}^3$. The GC-detectable composition is shown in Table 1. The SPL consists of 15.7 wt.% monomeric phenolic compounds, which are composed of 1.1 wt.% phenols, 3.7 wt.% guaiacols and 10.9 wt.% syringols. The other GC-detectable main components are 10.5 wt.% sugars, 6.2 wt.% acids and 4.1 wt.% ketones. Using gas chromatography, 38.7 wt.% of the SPL was characterized. It is assumed that the remaining fraction consists of high molecular weight substances, as high amounts are formed during slow pyrolysis (Baumbach et al. 2016). The composition corresponds largely to the SPL used in a previous publication (Möck et al. 2023), as it was taken from the same batch.

3.2 Colours and dynamic viscosities of the obtained extracts

The obtained extracts had different colours and viscosities, as presented in Figure 5.

At the scCO_2 density of 535 kg/m^3 (Ex.1, S1), the obtained extract was dark red and had a noticeably higher viscosity than in the other separators. With decreasing scCO_2 density in the separators, the colour changed from orange to shiny yellow in the third separator ($\rho_{\text{CO}_2} = 2 \text{ kg/m}^3$). Consequently, the colour depends on the density inside the separator. According to other studies, red-orange colours have also been reported for scCO_2 extracts of SPL (Feng 2018; Feng and Meier 2015; Feng and Meier 2016; Möck et al. 2023), pinewood flash pyrolysis bio-oil (Feng and Meier 2017), wheat-hemlock fast pyrolysis bio-oil (Naik et al. 2010; Rout et al. 2009) and HTL bio-crude from pinewood (Montesantos 2020; Montesantos et al. 2019a; Montesantos et al. 2019b). Further, the colour intensity changed over the

extraction time (Feng and Meier 2017; Montesantos et al. 2019a; Montesantos et al. 2019b), and an HTL bio-crude extract became darker by increasing the scCO_2 density (Montesantos 2020). The different colours are the first sign for changing extract compositions in the separators.

The densities of the extracts range between $1,183 \text{ kg/m}^3$ and $1,068 \text{ kg/m}^3$. Whereby the density of the extracts decreases with decreasing scCO_2 densities in the separators. The densities are in the region of reported densities for pyrolysis oil which were up to $1,200 \text{ kg/m}^3$ (Elliot et al. 2017).

The dynamic viscosities of the extracts decrease with decreasing scCO_2 density. At the highest density in the separator (535 kg/m^3 ; Ex.1, S1), the highest dynamic viscosity was measured with $1,240 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ and is even higher than that of the SPL ($1,050 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). The slight increase in dynamic viscosity is attributed to an enrichment of high molecular weight components in the first separator and an extraction of high soluble substances with a lower viscosity into the next separators. In Figure 8, it is evident that the GC-detectable fraction for this extract is lower (34.3 wt.%) compared to that of the SPL (38.7 wt.%).

The extract from the third separator of Experiment 4 (non-pressurised) had the lowest dynamic viscosity with $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. The density in the preceding separators had a direct influence on the viscosities. It is assumed that high molecular weight substances are separated in the preceding separators, which would otherwise increase the viscosities. Thus, adjusting the separator parameters makes it possible to vary viscosities. The viscosity adjustment could be very valuable for further processing of the extracts. For example, it has been reported that a too-high viscosity could be disadvantageous for the precursor deposition during plasma polymerisation and a precursor with a dynamic viscosity of $43.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (293.15 K) achieved good results (Bellmann et al. 2024). In terms of viscosity, the extract with a dynamic viscosity of $45 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (Ex.2, S2) is therefore best suited for this application.

3.3 Mass balances

The mass balances, the residues in the extraction vessel and the yields in each separator of the four separator combinations are presented in Figure 6. In Experiment 1, in the first separator, 4.7 wt.% (Ex.1, S1; $\rho_{\text{scCO}_2} = 535 \text{ kg/m}^3$), in the second separator 12.9 wt.% (Ex.1, S2; $\rho_{\text{scCO}_2} = 358 \text{ kg/m}^3$) and in the third separator 9.9 wt.% (Ex.1, S3; $\rho_{\text{CO}_2} = 2 \text{ kg/m}^3$) of extracts were collected, respectively. Cumulatively, 27.6 wt.% of extracts were collected in the three separators, 11.8 wt.% were lost in the process and the residue in the

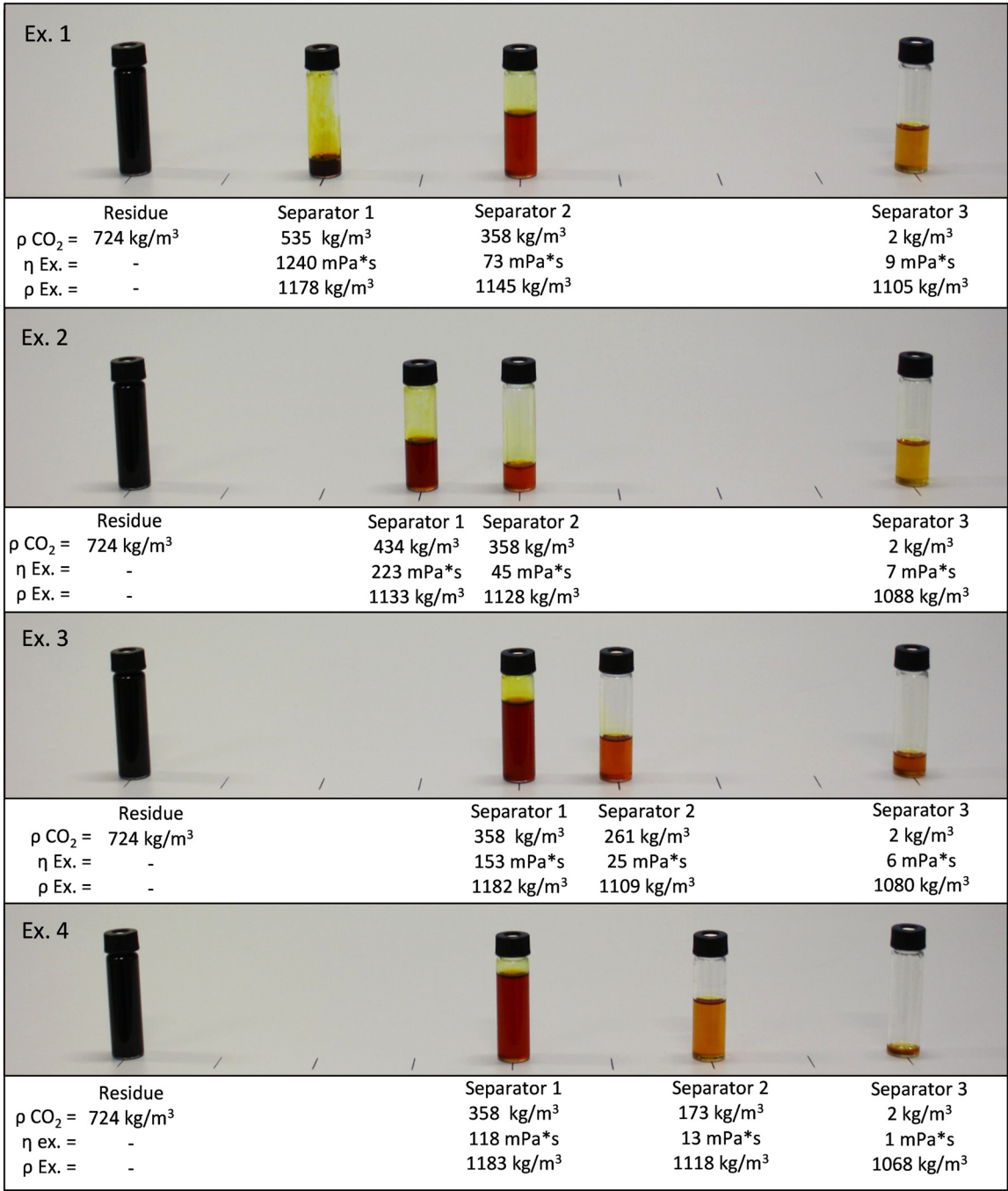


Figure 5: Colours, dynamic viscosities (η), and density (ρ) of the obtained extracts; three separators with different scCO_2 densities.

extraction vessel was 60.7 wt.%. In Experiment 2, the density in the first separator (Ex.2, S1; $\rho_{\text{scCO}_2} = 434 \text{ kg/m}^3$) was lower than in Experiment 1 (Ex.1, S1; $\rho_{\text{scCO}_2} = 535 \text{ kg/m}^3$) and therefore the yield increased to 11.3 wt.%. Cumulatively, 17.0 wt.% of extracts were collected with the first two separators at Experiment 2, comparable to the cumulative

amount of the first two separators at Experiment 1 (17.6 wt.%). The amounts of extracts in the third separator (Ex.1, S3, Ex.2, S3; $\rho_{\text{CO}_2} = 2 \text{ kg/m}^3$) were 9.9 wt.% for Experiment 1 and 9.0 wt.% for Experiment 2 and, thus, are closely together. The losses, however, are similar, with Experiment 2 having losses of 11.5 wt.%.

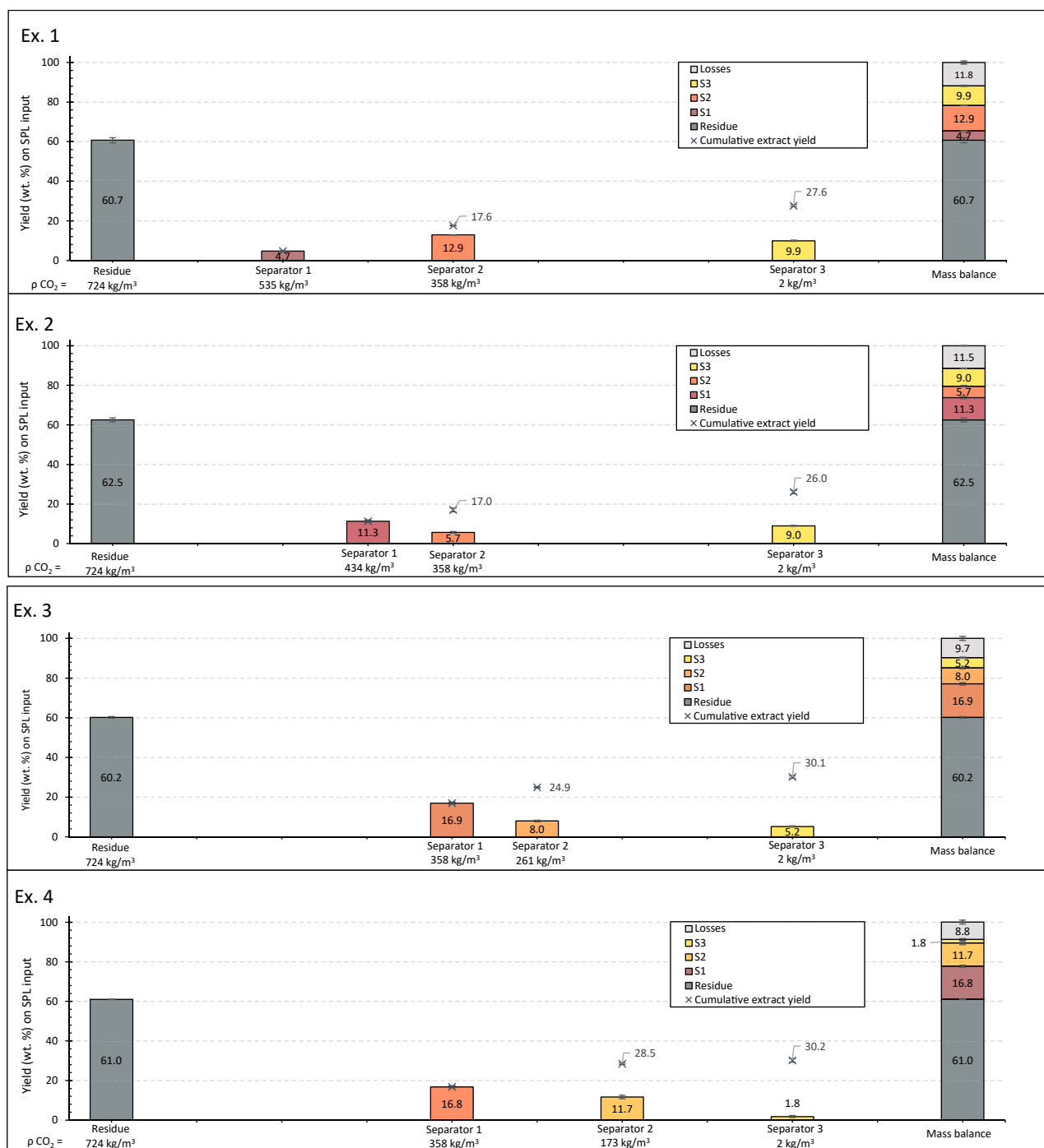


Figure 6: Mass balances of the obtained extracts at the four different separator combinations (Ex.1 – Ex.4); extraction condition: 20 MPa, 333.15 K, 50 g SPL, scCO₂ flow of 5 g/min; three separators (S1, S2, S3) with different scCO₂ densities and different pressures; temperature in separator 1 and separator 2 = 333.15 K; temperature in separator 3 = 273.15 K.

In Experiments 3 and 4, the densities in the first separator were 358 kg/m³ and thus have the same density values as the second separator in Experiments 1 and 2. The yields for the first separator were 16.9 wt.% for Experiment 3 and 16.8 wt.% for Experiment 4 and thus are in line with the cumulative yields of the first two separators in

Experiment 1 (17.6 wt.%) and Experiment 2 (17.0 wt.%). In Experiment 3, 8.0 wt.% of extract was collected with the second separator (Ex.3, S2; $\rho_{\text{scCO}_2} = 261 \text{ kg/m}^3$) and 5.2 wt.% with the third separator (Ex.3, S3; $\rho_{\text{CO}_2} = 2 \text{ kg/m}^3$). Together with the first separator (16.9 wt.%) this is a cumulative yield of 30.1 wt.%, which aligns with the cumulative yield for

Experiment 4 (30.3 wt.%). Compared to the cumulative yields of Experiment 1 (27.6 wt.%) and Experiment 2 (26.0 wt.%), the cumulative yields are slightly higher. It is assumed that this is attributed to higher losses in Experiment 1 (11.8 wt.%) and Experiment 2 (11.5 wt.%) than in Experiment 3 (9.7 wt.%) and Experiment 4 (8.8 wt.%). In Experiments 1 and 2 more extract was collected in the third separator, in which the CO_2 is gaseous and during the expansion, the atomisation and evaporation of extracts could be favoured resulting in higher losses. However, the losses are in line with reported losses for the scCO_2 extraction of bio-oils, which range between 4.3 % and 24.5 % (Feng 2018; Feng and Meier 2015; Feng and Meier 2016; Feng and Meier 2017; Montesantos et al. 2019a; Montesantos et al. 2019b; Montesantos et al. 2020). A significant portion of the mass balance is allocated to the residue, comprising approximately 60 wt.% after extraction. It is assumed that the residue largely consists of high molecular weight components, as large amounts are formed during slow pyrolysis (Baumbach et al. 2016) and these are poorly extractable with supercritical CO_2 (Hyatt 1984). Potential uses for the residue include the production of activated carbon or renewable charcoal. Additionally, the residue could be used for energy generation, as SPL has predominantly been used for this purpose to date (Feng 2018).

3.4 Vapour phase loading (VPL) of the scCO_2 with SPL extract

The VPL describes the amount of extract (g) which can be extracted with one kg of CO_2 . Taking the residue into account, it can be determined how much extract was

extracted from the SPL without the losses. Between 37.5 wt.% and 39.8 wt.% were extracted from the 50 g SPL (18.8–19.9 g extracts). Related to the amount of used CO_2 (1,200 g), this results in a calculated VPL of 15.7–16.6 g extracts/kg scCO_2 without losses. The VPLs are in the range of given literature data for the extraction of bio-oils. VPLs between 0.7 and 99.7 g extracts/kg scCO_2 have been reported in a review elsewhere (Montesantos and Maschietti 2020). The wide range of the VPL is due to the dependence of the VPL to the bio-oil composition, the extraction plant design, and the extraction conditions (temperature, pressure, extraction time). Furthermore, the water content of the feed, and whether the reported data are provided on a water-free basis, has a significant influence on the VPL. Figure 7 shows the average cumulative extract yields in the separators of the four separator combinations and the resulting VPLs as a function of the scCO_2 density. Along the x-axis, the density decreases, parallel to its reduction in the separators, and therefore, the left y-axis (cumulative yield) intersects the x-axis at the density of 724 kg/m^3 (density in the extraction vessel). On the left y-axis, the average cumulative yield with the range of the precipitate extracts, and on the right y-axis, the calculated VPLs (based on the average cumulative yield) are given.

Between the density of 535 and 173 kg/m^3 , the cumulative yield increases almost linearly with density decrease in the separators. In the density range of 173 kg/m^3 to 2 kg/m^3 , the average cumulative yield is not increased. This could be because the CO_2 in the third separator was gaseous and not in a supercritical state anymore. Furthermore, the overall cumulative yield of all three separators varies to a greater extent. The main reason for the variations are the previously discussed differing amounts of losses.

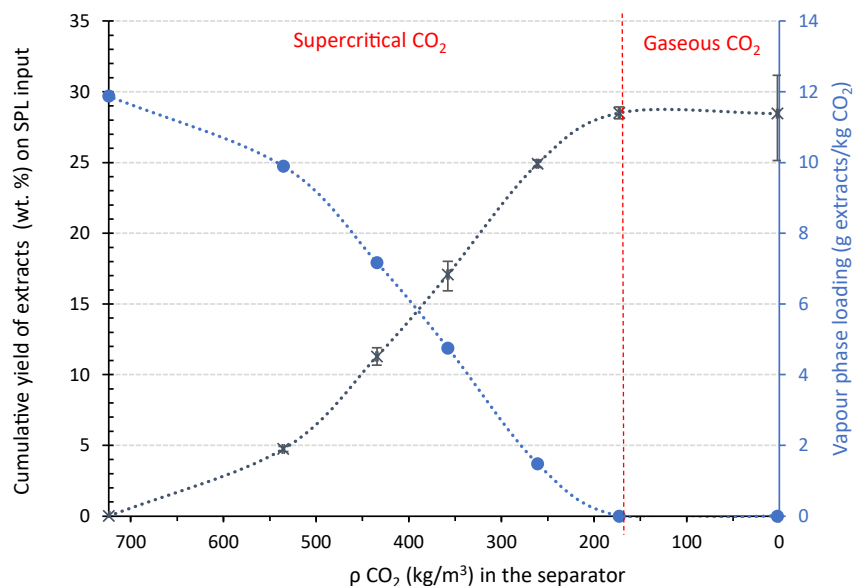


Figure 7: Average cumulative yield and vapour phase loading in relation to the density in the separators.

Based on the yield, it would be advantageous for an industrial process to reduce the pressure to only to a density of 172.8 kg/m^3 (75 MPa, 333.15 K) and then recompress and recycle the CO_2 . This approach would save heating energy required to compensate the Joule-Thomson effect and recompression work.

The VPLs behave in the opposite way as the cumulative yield of extracts, and indicate how much extract is dissolved at the given scCO_2 density. Therefore, the VPLs in the separators increase with increasing scCO_2 density, with a maximum value of 9.9 g extracts/kg scCO_2 at a scCO_2 density of 535 kg/m^3 .

In a previous work (Möck et al. 2023), the extraction of SPL with different scCO_2 densities and temperatures was investigated. The yield of extracting 50 g SPL with a scCO_2 density of 358 kg/m^3 at 333.15 K (11 MPa, 1,200 g scCO_2 , 5 g/min) was 11.2 wt.% (Möck et al. 2023). This is a VPL of 4.7 g extracts/kg scCO_2 and is in accordance with the VPL in the separator at this density.

3.5 GC-MS/FID

The extracts were analysed by GC-MS/FID to verify the production of monomeric phenolic-rich extracts and to examine their composition. The SPL consists of the following main GC-detectable substance groups: syringols (10.9 wt.%), sugars (10.5 wt.%), acids (6.2 wt.%), ketones (4.1 wt.%), guaiacols (3.7 wt.%), furans (1.6 wt.%) and pyrans (0.4 wt.%). It is assumed that the remaining non-GC detectable portion consists of high molecular weight substances, as high amounts are produced during slow pyrolysis (Baumbach et al. 2016). Further, high amounts of high molecular weight substances were detected in SPL using GPC (Feng and Meier 2015). The compositions of the extracts vary depending on the applied scCO_2 densities, as suggested by the colours and viscosities, and the results are presented in Figure 8.

The extract with the highest mass fraction of monomeric phenolic substances was achieved at the third experiment in separator two (Ex.3, S2; $\rho_{\text{scCO}_2} = 261 \text{ kg/m}^3$) with 41.1 wt.% monomeric phenolic compounds. This extract consisted of 26.6 wt.% syringols, 13.0 wt.% guaiacols and 1.5 wt.% phenols. Furthermore, 8.0 wt.% ketones, 4.3 wt.% acids, 3.3 wt.% sugars, 3.2 wt.% furans and small amounts of pyrans were found. Overall, 60.8 wt.% of the extract was GC-detectable. Extracts with a similar high mass fraction of monomeric phenolic substances were achieved in the first and second experiments. In Experiment 2 in separator two (Ex.2, S2; $\rho_{\text{scCO}_2} = 358 \text{ kg/m}^3$), the extract consisted of 40.7 wt.% monomeric phenolic

substances and in Experiment 1 in Separator two (Ex.1, S2; $\rho_{\text{scCO}_2} = 358 \text{ kg/m}^3$) of 39.1 wt.%. These two extracts were very similar in composition and differed from the extract with the highest mass fraction of monomeric phenolic compounds (Ex.3, S2; $\rho_{\text{scCO}_2} = 261 \text{ kg/m}^3$) by a higher proportion of syringols and a lower proportion of guaiacols. The highest mass fraction of syringols was found at the scCO_2 density of 358 kg/m^3 with 29.9 wt.% (Ex.2, S2). Meanwhile, the highest mass fraction of guaiacols was in the non-pressurized third separator with 16.6 wt.% (Ex.4, S3).

In addition to the enrichment of monomeric phenolic substances, an enrichment of sugars in the residue and acids, ketones and furans in the third non-pressurised separator was observed in all experiments. For example, the extract in Experiment 3 in the non-pressurised third separator contained 15.1 wt.% ketones and 8.5 wt.% acids and 7.0 wt.% furans.

The overall mass fraction of GC-detectable substances increased with decreasing scCO_2 density in the separators. At the highest density in the separator ($\rho_{\text{scCO}_2} = 535 \text{ kg/m}^3$; Ex.1, S1), the mass fraction of GC-detectable substances was only 34.3 wt.% and was thereby lower than in the SPL (38.7 wt.%). In the subsequent separators of experiment 1, the GC-detectable mass fraction increases up to 58.0 wt.% in the third non-pressurized separator. In Experiments 3 and 4, the density in the first separator was 358 kg/m^3 each. Compared to separator two at Experiments 1 and 2 (Ex.1, S2; Ex.2, S2; $\rho_{\text{scCO}_2} = 358 \text{ kg/m}^3$), the overall GC-detectable mass fraction was lower with 46.4 wt.% for Experiment 3 and 48.2 wt.% for Experiment 4. This is attributed to the separation of high molecular weight substances (non-GC-detectable) in the first separators at Experiments 1 and 2, thereby increasing the proportion of GC-detectable substances in the subsequent separators. High molecular weight substances are typically poorly soluble in scCO_2 (Hyatt 1984), and therefore, increased precipitation is assumed when there is a reduction in scCO_2 density. This assumption is supported by literature where this separation method (isothermal decreasing pressure profiling) is used to fractionate polymers (Clifford 1999; McHugh and Krukonis 1994).

Overall, the scCO_2 densities in the separators greatly influence the extract compositions. Further, the density in a preceding separator influences the composition of the extracts in the next separator. At high scCO_2 densities, extracts with high mass fractions of sugars and syringols, and at low scCO_2 densities in subsequent separators, extracts with high mass fractions of acids, ketones, and guaiacols can be gained. This is attributed to the different solubilities of the substances in scCO_2 . For example, at 333.15 K, vanillin, which belongs to the guaiacols, has a solubility of 1.8 g/kg scCO_2

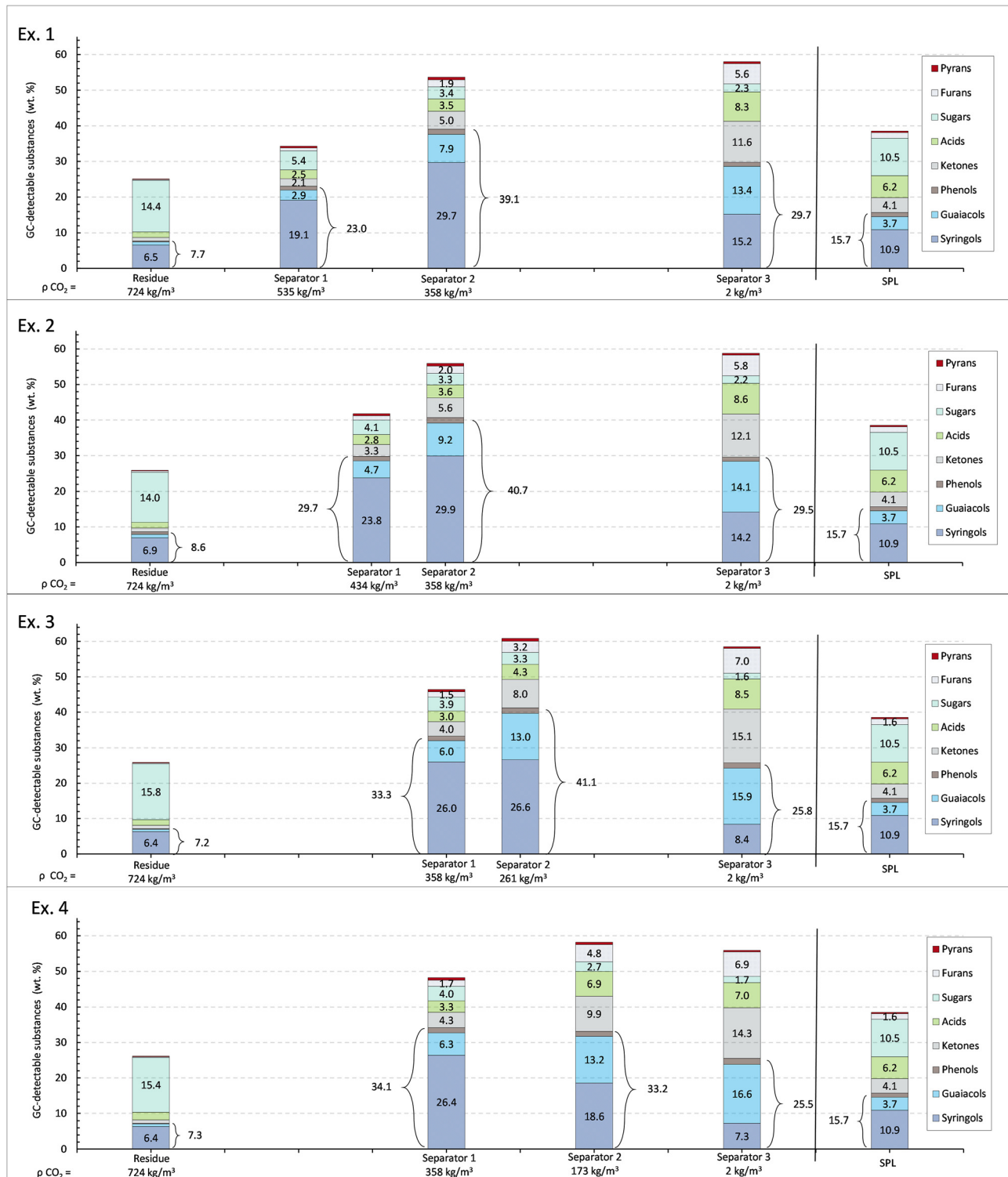


Figure 8: Depiction of the GC-detectable composition of the extracts, the residues, the SPL extracts and the total content of monomeric phenolic substances.

at a scCO_2 density of approx. 357 kg/m^3 , and the solubility increases to 15.8 g/kg scCO_2 at a density of 724 kg/m^3 (calculated on literature data (Škerget et al. 2005)). Acetic acid has a

much higher solubility with 35.3 g/kg at a scCO_2 density of 235 kg/m^3 at 333.15 K (Bamberger et al. 2000). Thus, during the density reduction in the separators, higher proportions of

Table 2: Yield of monomeric phenolic substances in the separators (S1, S2, S3) and the residue.

Yield of monomeric phenolic substances (wt.%)							
Ex.1	29.8	(S1)	(S2)	(S3)			
		6.9	32.1	18.7			
Ex.2	34.2	(S1)	(S2)	(S3)			
		21.4	14.8	16.9			
Ex.3	27.6	(S1)	(S2)	(S3)			
		35.8	20.9	8.5			
Ex.4	28.4	(S1)	(S2)	(S3)			
		36.5	24.7	2.9			
ρ_{scCO_2} (kg/m ³)	Residue	535	434	358	261	173	2

substances with a higher solubility are carried to the next separator, whereas substances with a lower solubility precipitate. In the literature, it was described that the extract composition also changes over the extraction time due to the different solubilities (Feng and Meier 2017; Möck et al. 2023; Montesantos et al. 2020). An increase in syringols and a decrease of ketones, furans and acids over time was described for the extraction of beech wood SPL (Möck et al. 2023). Thus, a very small fraction with up to 34.7 wt.% of monomeric phenolic compounds was produced. However, the fractionation based on the pressure of the separators is better controllable and more suitable for an upcoming continuous process.

Besides the mass fraction of monomeric substances, the yield was calculated based on the initial mass fraction of monomeric phenolic substances in the SPL (Table 2).

In the residue, between 27.6 wt.% and 34.2 wt.% of the monomeric phenolic substances remain and were not extracted. The yield varies widely in the separators, ranging from 2.9 wt.% (Ex.4, S3) to 36.5 wt.% (Ex.4, S1). In terms of the yield, it would therefore be most beneficial to operate the first separator at a density of 357.8 kg/m³, even though this extract does not have the highest mass fraction of monomeric phenolic substances (34.1 wt.%) the yield was the highest (36.5 wt.%). For the production of extracts with a high yield and a high mass fraction of monomeric phenolic compounds, the separator combination of Ex.1 is recommended, as in the second separator, the yield of monomeric phenolic compounds is 32.1 wt.%, and the extract consists of 39.1 wt.% monomeric phenolic substances.

4 Conclusions

The scCO₂ extraction of beech wood SPL with subsequent fractionation in separators using the isothermal decreasing pressure profiling method is promising for producing

phenolic-rich extracts. The setup presented in this work with two pressure separators and one non-pressurised separator enabled a simple extension of an existing scCO₂ extraction plant for better separation of extract fractions. The composition of the extracts can be altered using different scCO₂ densities in the three combined separators. Hence, the extract composition depends on the density in the previous separator. At a high density in the first separator, extracts can be produced with high proportions of syringols, sugars, and non-GC-detectable substances. In contrast, extracts with high proportions of GC-detectable substances, such as ketones and acids, can be produced at low scCO₂ densities in the subsequent separators. The separation of phenolic substances from high molecular weight substances, acids and ketones for further processing in the adhesive, wood preservation and coating industry is particularly interesting. While the original SPL contained only 15.7 wt.% of phenolic substances, the extract's highest proportion was 41.1 wt.% (26.6 wt.% syringols, 13.0 wt.% guaiacols, 1.5 wt.% phenols) and was achieved at a scCO₂ density of 261 kg/m³ (Ex.3, S2). If the goal is to achieve high yields of monomeric phenolic substances, it is advisable to operate the first separator at a density of 357.8 kg/m³, as the yield of monomeric phenolic substances in this case was 36.5 wt.% (Ex.4, S1), based on the monomeric phenolic substances contained in the SPL. Furthermore, the viscosity of the extracts can be adjusted by different separator combinations. The enriched extracts will be further used in an upcoming work for plasma coating of glass and paper.

Acknowledgements: The authors express their gratitude to proFagus GmbH for supplying the slow pyrolysis liquid. Thanks go to Dr. Andreas Geißler and the Forschungsstiftung der Papierindustrie for the measurements of the dynamic viscosity.

Research ethics: Not applicable.

Informed consent: Not applicable.

Author contributions: The authors have accepted responsibility for the entire content of this manuscript and approved its submission.

Use of Large Language Models, AI and Machine Learning Tools: ChatGPT 3.5 and DeepL were used to improve language.

Conflict of interest: The authors state no conflict of interest.

Research funding: This research was funded by the Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (Federal Ministry of Food and Agriculture, grant number: 2220HV017C). The presented data were acquired in the research project "BioPlas4Paper".

Data availability: The raw data can be obtained on request from the corresponding author.

References

- Amen-Chen, C., Pakdel, H., and Roy, C. (1997). Separation of phenols from Eucalyptus wood tar. *Biomass Bioenergy* 13: 25–37.
- Anwar, S. and Carrol, J.J. (2016). *Carbon dioxide thermodynamic properties handbook*, 2nd ed. Scrivener Publishing, Beverly.
- Arturi, K.R., Strandgaard, M., Nielsen, R.P., Søgaard, E.G., and Maschietti, M. (2017). Hydrothermal liquefaction of lignin in near-critical water in a new batch reactor: influence of phenol and temperature. *J. Supercrit. Fluids* 123: 28–39.
- Attard, M.A., Theeuwes, E., Gomez, L.D., Johansson, E., Dimitriou, I., Wright, P.C., Clark, J.H., McQueen-Mason, S.J., and Hunt, A.J. (2015). Supercritical extraction as an effective first-step in a maize stover biorefinery. *RSC Adv.* 5: 43831–43838.
- Bamberger, A., Sieder, G., and Maurer, G. (2000). High-pressure (vapor+liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. *J. Supercrit. Fluids* 17: 97–110.
- Baumbach, G., Hartmann, H., Höfer, I., Hofbauer, H., Hülsmann, T., Kaltschmitt, M., Lenz, V., Neuling, U., Nussbaumer, T., Obernberger, I., et al. (2016). Grundlagen der thermo-chemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe. In: Kaltschmitt, M., Hartmann, H., and HofbauerIII, H. (Eds.). *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren. 3. aktualisierte und erweiterte Auflage*. Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 579–814.
- Bellmann, M., Loesch-Zhang, A., Möck, D.M.J., Appelt, J., Geissler, A., and Viöl, W. (2024). Hydrophobic glass and paper coatings based on plasma polymerized vegetable oils using a novel atmospheric pressure plasma concept. *Plasma Process. Polym.* 21: 2300224.
- Bridgwater, A.V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 38: 68–94.
- Cabrera, D.V. and Labatut, R.A. (2021). Outlook and challenges for recovering energy and water from complex organic waste using hydrothermal liquefaction. *Sustain. Energy Fuels* 5: 2201–2227.
- Capunitan, J.A. and Capareda, S.C. (2013). Characterization and separation of corn stover bio-oil by fractional distillation. *Fuel* 112: 60–73.
- Chan, Y.H., Yusup, S., Quitain, A.T., Chai, Y.H., Uemura, Y., and Loh, S.K. (2018). Extraction of palm kernel shell derived pyrolysis oil by supercritical carbon dioxide: evaluation and modeling of phenol solubility. *Biomass Bioenergy* 116: 106–112.
- Cheng, T., Han, Y., Zhang, Y., and Xu, C. (2016). Molecular composition of oxygenated compounds in fast pyrolysis bio-oil and its supercritical fluid extracts. *Fuel* 172: 49–57.
- Clifford, T. (1999). *Fundamentals of supercritical fluids*. Oxford University Press, Oxford.
- Durak, H. and Aysu, T. (2016). Thermochemical liquefaction of algae for bio-oil production in supercritical acetone/ethanol/isopropanol. *J. Supercrit. Fluids* 111: 179–198.
- Elliot, D.C., Meier, D., Oasmaa, A., van de Beld, B., Bridgwater, A.V., and Marklund, M. (2017). Results of the International Energy Agency Round Robin on fast pyrolysis bio-oil production. *Energy Fuels* 31: 5111–5119.
- European Commission (2019). Communication from the Commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions the European Green Deal. Report COM (2019) 640 final, European Commission.
- Feng, Y. (2018). *Fractionation of pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide*, Doctoral thesis. University of Hamburg, Hamburg.
- Feng, Y. and Meier, D. (2015). Extraction of value-added chemicals from pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113: 174–185.
- Feng, Y. and Meier, D. (2016). Comparison of supercritical CO₂, liquid CO₂, and solvent extraction of chemicals from a commercial slow pyrolysis liquid of beech wood. *Biomass Bioenergy* 85: 346–354.
- Feng, Y. and Meier, D. (2017). Supercritical carbon dioxide extraction of fast pyrolysis oil from softwood. *J. Supercrit. Fluids* 128: 6–17.
- Guo, X.J., Wang, S.R., Guo, Z.G., Liu, Q.A., Luo, Z.Y., and Cen, K.F. (2010). Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation. *Appl. Energy* 87: 2892–2898.
- Gupta, R.B. and Shim, J.-J. (2007). *Solubility in supercritical carbon dioxide*. CRC Press, Boca Raton.
- Hofbauer, H., Kaltschmitt, M., Keil, F., Meier, D., and Welling, J. (2016) Pyrolyse. In: Kaltschmitt, M., Hartmann, H., and HofbauerIII, H. (Eds.). *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren. 3. aktualisierte und erweiterte Auflage*. Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 1183–1265.
- Hu, H.S., Wu, Y.L., and De Yang, M. (2018). Fractionation of bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of microalgae by liquid-liquid extraction. *Biomass Bioenergy* 108: 487–500.
- Hunter, E. and Richards, R.B. (1948). Fractionation of polymeric ethylene, application no. 2457238.
- Hyatt, J.A. (1984). Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents. *J. Org. Chem.* 49: 5097–5101.
- Karthäuser, J., Raskop, S., Slabohm, M., and Militz, H. (2024). Modification of plywood with phenol–formaldehyde resin: substitution of phenol by pyrolysis cleavage products of softwood kraft lignin. *Eur. J. Wood Prod.* 82: 309–319.
- Kaur, B. and Chakraborty, D. (2013). Biotechnological and molecular approaches for vanillin production: a review. *Appl. Biochem. and Biotechnol.* 169: 1353–1372.
- Loesch Zhang, A., Geissler, A., and Biesalski, M. (2023). Plasma polymerization of biogenic precursors. *Plasma Process. Polym.* 20: 1–23.
- Lourenço, T.V., Mattos, B.D., Cademartori, P.H.G., and Magalhães, W.L.E. (2016). Bio-oil from a fast pyrolysis pilot plant as antifungal and hydrophobic agent for wood preservation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 122: 1–6.
- Ma, X., Li, Z., Yang, Q., Wu, R., Ben, H., and Wu, J. (2023). Microwave-assisted two-stage hydrothermal liquefaction of Spirulina to produce high-quality bio-oil with low-carbon ketones. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 171: 105955.
- Maqbool, W., Hobson, P., Dunn, K., and Doherty, W. (2017). Supercritical carbon dioxide separation of carboxylic acids and phenolics from bio-oil of lignocellulosic origin: understanding bio-oil compositions, compound solubilities, and their fractionation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56: 3129–3144.
- Maqbool, W., Dunn, K., Doherty, W., McKenzie, N., Cronin, D., and Hobson, P. (2019). Extraction and purification of renewable chemicals from hydrothermal liquefaction bio-oil using supercritical carbon dioxide: a techno-economic evaluation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58: 5202–5214.
- McHugh, M.A. and Krukonis, V.J. (1994). *Supercritical fluid extraction principles and practice*, 2nd ed. Butterworth-Heinemann, Boston.
- Mertens, J., Baneton, J., Ozkan, A., Pospisilova, E., Nystén, B., Delcorte, A., and Reniers, F. (2019). Atmospheric pressure plasma polymerization of

- organics: effect of the presence and position of double bonds on polymerization mechanisms, plasma stability and coating chemistry. *Thin Solid Films* 671: 64–76.
- Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., and Appelt, J. (2023). Process optimization and extraction of acids, syringols, guaiacols, phenols and ketones from beech wood slow pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide at different densities. *J. Supercrit. Fluids* 199: 105937.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Jr., and Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels* 20: 848–889.
- Montesantos, N. (2020). *Valorization of lignocellulosic biocrudes by supercritical carbon dioxide extraction*, Ph.D. thesis. Aalborg University, Aalborg.
- Montesantos, N. and Maschietti, M. (2020). Supercritical carbon dioxide extraction of lignocellulosic bio-oils: the potential of fuel upgrading and chemical Recovery. *Energies* 13: 1600.
- Montesantos, N., Pedersen, T.H., Nielsen, R.P., Rosendahl, L.A., and Maschietti, M. (2019a). Supercritical carbon dioxide fractionation of bio-crude produced by hydrothermal liquefaction of pinewood. *J. Supercrit. Fluids* 149: 97–109.
- Montesantos, N., Pedersen, T.H., Nielsen, R.P., Rosendahl, L.A., and Maschietti, M. (2019b). High-temperature extraction of lignocellulosic bio-crude by supercritical carbon dioxide. *Chem. Eng. Trans.* 74: 26–29.
- Montesantos, N., Nielsen, R.P., and Maschietti, M. (2020). Upgrading of nondewatered nondemetallized lignocellulosic biocrude from hydrothermal liquefaction using supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59: 6141–6153.
- Mudraboyina, B.P., Fu, D., and Jessop, P.G. (2015). Supercritical fluid rectification of lignin microwave-pyrolysis oil. *Green Chem.* 17: 169–172.
- Murwanashyaka, J.N., Pakdel, H., and Roy, C. (2001). Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil. *Sep. Purif. Technol.* 24: 155–165.
- Naik, S., Goud, V.V., Rout, P.K., and Dalai, A.K. (2010). Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from wheat–hemlock biomass. *Bioresour. Technol.* 101: 7605–7613.
- Oasmaa, A. and Czernik, S. (1999). Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end users. *Energy Fuels* 13: 914–921.
- Pandey, M.P. and Kim, C.S. (2010). Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chem. Eng. Technol.* 34: 29–41.
- Patwardhan, P.R., Brown, R.C., and Shanks, B.H. (2011). Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose. *ChemSusChem* 4: 636–643.
- Rout, P.K., Naik, M.K., Naik, S.N., Goud, V.V., Das, L.M., and Dalai, A.K. (2009). Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from mixed biomass of wheat and wood sawdust. *Energy Fuels* 23: 6181–6188.
- Shen, D.K. and Gu, S. (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresour. Technol.* 100: 6496–6504.
- Škerget, M., Čretnik, L., Knez, Ž., and Škrinjar, M. (2005). Influence of the aromatic ring substituents on phase equilibria of vanillins in binary systems with CO₂. *Fluid Phase Equil.* 231: 11–19.
- Taghipour, A., Ramirez, J.A., Brown, R.J., and Rainey, T.J. (2019). A review of fractional distillation to improve hydrothermal liquefaction biocrude characteristics; future outlook and prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 115: 109355.
- Wang, S.R., Go, Y.L., Liu, Q., Yao, Y., Guo, Z.G., Luo, Z.Y., and Cen, K.F. (2009). Separation of bio-oil by molecular distillation. *Fuel Process. Technol.* 90: 738–745.
- Wei, Y., Lei, H., Wang, L., Zhu, L., Zhang, X., Liu, Y., Chen, S., and Ahring, B. (2014). Liquid–liquid extraction of biomass pyrolysis bio-oil. *Energy Fuels* 28: 1207–1212.
- Yang, X., Lyu, H., Chen, K., Zhu, X., Zhang, S., and Chen, J. (2014). Selective extraction of bio-oil from hydrothermal liquefaction of *Salix psammophila* by organic solvents with different polarities through multistep extraction separation. *Bioresources* 9: 5219–5233.
- Zhang, X.S., Yang, G.X., Jiang, H., Liu, W.J., and Ding, H.S. (2013). Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-pyrolysis. *Sci. Rep.* 3: 1120.
- Zheng, J.L. and Wie, Q. (2011). Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation. *Biomass Bioenergy* 35: 1804–1810.

Supercritical carbon dioxide extraction of crude tall oil:
an alternative upgrading approach

Dennis Marvin Janek Möck, Laura Melina Kühn, Jörn Appelt

Holzforschung, 2025, 79: 434-444

<https://doi.org/10.1515/hf-2024-0126>

Wood Chemistry

Dennis Marvin Janek Möck, Laura Melina Kühn and Jörn Appelt*

Supercritical carbon dioxide extraction of crude tall oil: an alternative upgrading approach

<https://doi.org/10.1515/hf-2024-0126>

Received January 2, 2025; accepted May 2, 2025;

published online June 2, 2025

Abstract: Crude tall oil contains many valuable chemicals such as fatty acids and terpenes which can be used for the production of bio-based plastics, adhesives and paints. In addition to the widely used vacuum distillation process, crude tall oil can also be upgraded using supercritical CO₂ (scCO₂) extraction. However, research on the extraction of crude tall oil with scCO₂ is still very limited. The main factors influencing scCO₂ extraction are temperature, scCO₂ density and the contact time between scCO₂ and the feedstock. The influence of temperature and contact time was therefore investigated in this study. Extraction vessels with different volumes and different scCO₂ flows were used for this purpose. Increasing the temperature at the same scCO₂ density is decisive for increasing the yield. The yield decreases if the contact time is too low, as the scCO₂ cannot be fully saturated. GC-MS/FID analysis of the extracts and the residue shows a change in the extract composition over time and an enrichment of fatty acids in the extract and of diterpenoids in the residue.

Keywords: fatty acids; supercritical fluid extraction (SFE); crude tall oil; terpenes; upgrading

1 Introduction

Crude tall oil is an important by-product of pulping, however, it is not produced directly during the pulping of

softwood. The tall oil soap must be separated from the black liquor obtained through kraft pulping and acidified to produce the crude tall oil fraction. The fraction can be further cleaned and refined for final utilization (Aryan and Kraft 2021; Mäki et al. 2021). In the separation and refining processes, the yield of crude tall oil, made from softwood trees like pine and spruce and sometimes birch, varies greatly in some cases. This can be influenced by the geographical origin as well as the tree type, the freshness as well as the harvesting time of the wood (Aryan and Kraft 2021; Sandermann 1960). Crude tall oil generally consists to a large extent of resin acids, fatty acids as well as neutral and therefore unsaponifiable substances (Kirk and Othmer 1969). Crude tall oil is mainly produced on site at pulp mills. Here it can contribute to the provision of process energy and, with additional refining, to the generation of additional income. However, the global potential for the use of crude tall oil is limited and is estimated at around 2.6 million tons according to a 2017 study. Around 67 % of this potential is currently produced (1.75 million tons), 80 % of which is refined by distillation (1.4 million tons). This means that there is an excess potential of 850.000 tons, which is reduced to 250.000 tons when all existing distillation capacities are utilized (Peters and Stojcheva 2017). The availability of crude tall oil is strongly linked to the development of the market for chemical softwood pulping (Mäki et al. 2021). Another study concludes that a four times higher added value can be achieved for crude tall oil available in the EU, if it is used for the production of chemicals instead of biodiesel. The competition between the use for chemicals and for fuels leads to an increase in the price of the feedstock (Rajendran et al. 2016).

There are four main uses for crude tall oil. Firstly, it is used as a process energy carrier during pulping. It can also be used as a raw material for biodiesel production or as an additive for fossil oil and phosphate extraction. For all material uses, crude tall oil is generally fractionated by means of vacuum distillation (approx. 80 % of crude tall oil) (Peters and Stojcheva 2017). Vacuum distillation typically yields five fractions (Nogueira 1996). In these fractions, the compositions of fatty acids, resin acids, and neutral components vary (Nogueira 1996). An alternative to vacuum

Article note: This article is related to a presentation held by the authors at the 17th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP 2024), Turku, Finland, August 26–30, 2024.

***Corresponding author: Jörn Appelt**, Institute of Wood Research, Johann Heinrich von Thünen Institute, Federal Research Institute for Rural Areas, Forestry and Fisheries, Haidkrugsweg 1, 22885 Barsbüttel, Germany, E-mail: joern.appelt@thuenen.de

Dennis Marvin Janek Möck and Laura Melina Kühn, Department of Biology, Faculty of Mathematics, Informatics and Natural Science, Institute of Wood Science, University of Hamburg, Hamburg, Germany

distillation could be the extraction of crude tall oil with supercritical CO₂ (scCO₂). Above the critical point (304.15 K, 7.38 MPa), CO₂ enters the supercritical state (Gupta and Shim 2007). In the supercritical state, on the one hand the fluid cannot be separated into a liquid and a gas phase either by an increase in pressure or an increase in temperature (Andrews 1869) and on the other hand, the fluid has a viscosity similar to a gas and the density can reach that of a liquid. The density can be increased by an isothermal increase in pressure or an isobaric reduction in temperature. In addition to temperature, density is a decisive factor for the solvation power (Gupta and Shim 2007). In general, the solvation power of scCO₂ is between that of a weakly polar and non-polar solvent (Clifford 1999). Contrary to a liquid solvent, the dependence of solvation power on density is an important property to control the extraction process. Furthermore, after extraction the CO₂ passes into the gas phase during depressurisation, can thus be recycled and no solvent needs to be distilled from the extract. Due to these special properties and the low critical temperature, scCO₂ is particularly suitable for the extraction of thermolabile and non-polar substances. In comparison to vacuum distillation, the main advantage of scCO₂ extraction is the gentle extraction at low temperatures. However, scCO₂ extraction requires expensive high-pressure systems, and together with the energy costs for generating the pressure, scCO₂ extraction is often only economically viable for high-value applications (Attard et al. 2015; Wang and Weller 2006). Crude tall oil contains many thermolabile substances with high boiling points, and therefore a high vacuum must be used during distillation to prevent polymerization, which also leads to high energy costs (Nogueira 1996). Resin acids and fatty acids have already been successfully extracted from pine bark by using scCO₂ (Barbini et al. 2021). This makes scCO₂ a promising solvent for the extraction of crude tall oil, as has been shown in previous works (Harvala et al. 1987; Min and Tao 2004). Harvala et al. (1987) observed an increase in the solubility of crude tall oil in scCO₂ with an increase in temperature and density. In addition to density and temperature, the design of the extraction plant plays an important role in scCO₂ extraction. During scCO₂ extraction, the solute is dissolved and then flushed out of the extraction vessel (Verres 1994). The unfilled volume above the feed (headspace volume) has a particular influence on the flushing out of the extract, as the dissolved extract must flow through this volume (Verres 1994). During the extraction of pyrolysis oil, for example, a faster flushing out of the extract was observed with reduction in vessel volume (Möck et al. 2023). The extraction temperature, the scCO₂ density, and the accessibility of the feed have an influence on the dissolution (Clifford 1999). For example, the yield was increased when

the accessibility was enlarged by grinding grape seeds (Sovová et al. 1994) and during the extraction of pyrolysis oil, the yield was higher when SiO₂ was used as carrier instead of activated carbon (Feng and Meier 2017). If the scCO₂ flow is too high, full saturation cannot be achieved because the contact time is too short to reach equilibrium. This phenomenon is especially observed in the determination of solubility using the dynamic method (Gupta and Shim 2007). Furthermore, during the extraction of pyrolysis oils, a changing extract composition was observed over the extraction time, depending on the solubility and molecular weight of the substances (Feng and Meier 2017; Montesantos et al. 2020).

This study investigates the influence of various parameters on the scCO₂ extraction of crude tall oil. To examine the effect of temperature, the crude tall oil was extracted at 313.15 K and 333.15 K under nearly identical scCO₂ densities (724 and 731 kg/m³). To explore the impact of the contact time between tall oil and scCO₂, extraction vessels with different volumes and scCO₂ flows were used. Furthermore, the extracts were characterized throughout the extraction process with GC-MS/FID.

2 Materials and methods

2.1 Materials

Crude tall oil was provided by the pulp and paper producer Kemira Oyj (Figure 1). The crude tall oil had a highly viscous and crumbly consistency. It was dark brown in colour and had an unpleasant odour. The water content was determined by Karl Fischer titration to 2.0 wt.% and the density was 1,001 kg/m³ at 293.15 K. CO₂ (99.5 %) was obtained from Linde AG in 50 L dip-tube bottles and the CO₂ density was taken from literature data (Anwar and Carrol 2016) based on the pressure and temperature.

2.2 Supercritical CO₂ extraction plant

An extraction plant from HDT Sigmar Mothes GmbH was used for the supercritical CO₂ extraction of the crude tall oil. The plant has already been used in modified ways for the extraction of pyrolysis liquids (Feng and Meier 2015, 2016, 2017; Möck et al. 2023). A simplified schematic structure is shown in Figure 2 and a more detailed structure is published in another study (Möck et al. 2023).

The liquid CO₂ was compressed using a high-pressure pump (Figure 2; 2) and supercritical state was reached by heating (Figure 2; 5). The scCO₂ flow was measured using a Coriolis mass flow meter (Figure 2; 3) and adjusted via the



Figure 1: Crude tall oil produced by Kemira Oyi.

pump stroke. The scCO_2 flowed through the extraction vessels (Figure 3), which were inserted into the heated extraction chamber. Two different extraction vessels (G1 and G2, Figure 3) with different volumes were used. The extraction vessels were inserted so that they were flush with the top of the extraction chamber. The vessels consist of stainless-steel tubes with an inner diameter of 30 mm. The vessels were sealed with a special plug. The plug was made out of PTFE and a stainless-steel tube that redirected the scCO_2 into the crude tall oil. The vessels, the plug and the assumed flow of scCO_2 through the vessels are shown in Figure 3. Vessel G1

has a volume of 473 cm^3 and a length of 710 mm. Vessel G2 has a smaller volume of 185 cm^3 and a length of 252 mm.

After filling in the crude tall oil, the upper 2–3 cm of the extraction vessels were stuffed with filter cotton to prevent undissolved tall oil from being discharged and thereby blocking the valve. It is assumed that mixing between scCO_2 and tall oil occurs in the entire volume of the extraction vessel due to the scCO_2 flow. Thereby, the headspace volume, i.e. the unfilled volume above the tall oil, has an influence on the contact time between scCO_2 and crude tall oil. The contact time is also dependent on the density of the scCO_2 and the scCO_2 flow. The initial contact time at the start of extraction can be calculated using Equation (1). During extraction, the headspace volume increases due to the discharge of extract, which slowly increases the contact time between scCO_2 and tall oil.

$$t_{i.c.} = \frac{HV_i}{\frac{q_{\text{scCO}_2}}{\rho_{\text{scCO}_2}}}$$

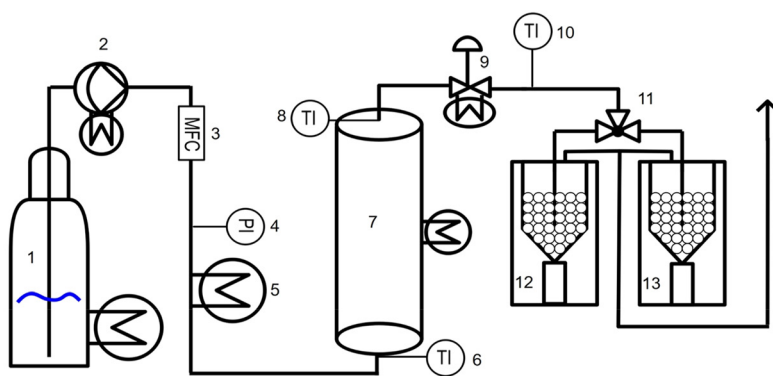
$t_{i.c.}$ = Initial contact time between scCO_2 and tall oil (min)

HV_i = Initial headspace volume (cm^3)

q_{scCO_2} = scCO_2 flow (g/min)

ρ_{scCO_2} = scCO_2 density (g/cm^3) (1)

The scCO_2 and dissolved extract were depressurised to atmospheric pressure via a heated backpressure valve (Figure 2; 9). The CO_2 was separated from the extract in a separator system consisting of two bottles with an insert filled with 2 mm glass beads and a 22 ml vial. The use of a three-way valve made it possible to switch between the two separators and thus enable a simple sampling during extraction. A more detailed description of the separator system has been described by Möck et al. (2023).



1 Temperated CO_2 dip-tube bottle. 2 Cooled high pressure pump. 3 Mass flow meter. 4 Pressure gauge. 5 Preheater. 6, 8, 10 Thermocouple. 7 Heated extraction chamber. 9 Heated back pressure regulator. 11 Three-way valve. 12, 13 Separators

Figure 2: Flow scheme of scCO_2 extraction plant (simplified).

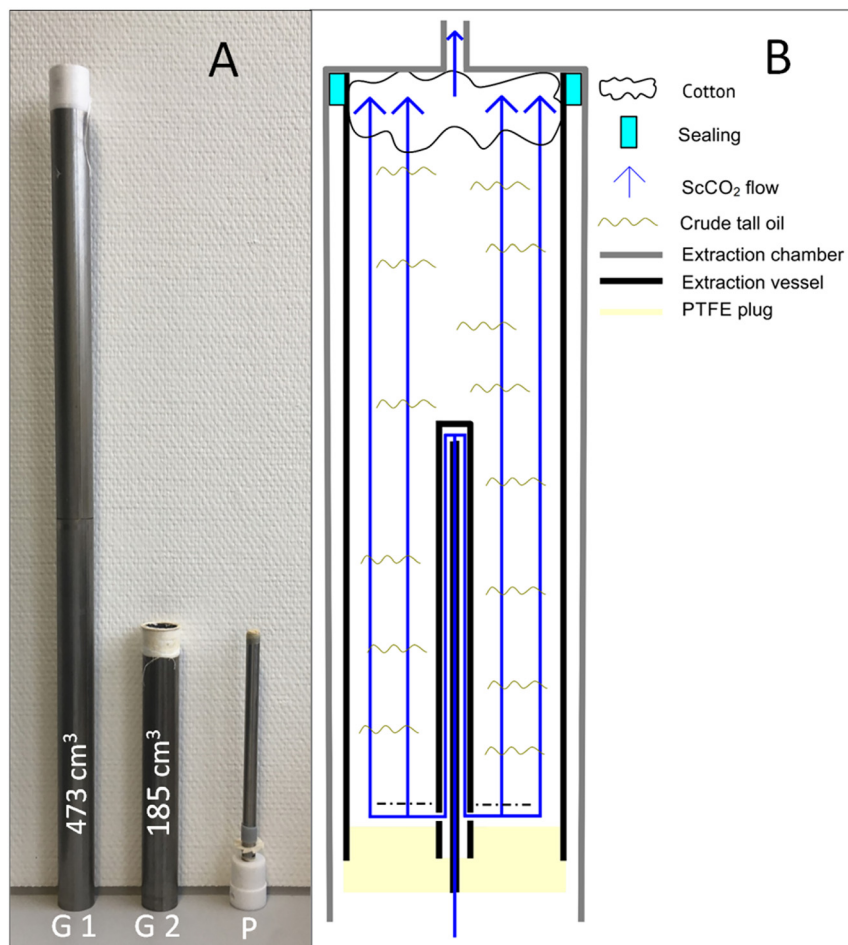


Figure 3: Extraction vessels and theoretical flow of the scCO_2 through the vessels (G1 = vessel G1, G2 = vessel G2, P = plug for redirecting the scCO_2).

2.3 Supercritical CO_2 extraction parameters

Before extraction, the tall oil was homogenised for about 30 min by a rolling board mixer. The extraction of 50 g crude tall oil in the preheated extraction plant was carried out using the two vessels G1 and G2 at two different pressure-temperature combinations. After filling the crude tall oil, the headspace volume, i.e. the unfilled vessel volume above the crude tall oil, was 423 cm^3 for vessel G1 and 135 cm^3 for vessel G2. The temperatures were 313.15 K and 333.15 K and the pressures (12.5 MPa and 20 MPa) were chosen so that similar scCO_2 densities were achieved (724 and 731 kg/m^3). The extractions were carried out over 4 h with a CO_2 flow of 5 g/min at a solvent to feed ratio of 24 g/g. The resulting contact times between tall oil and scCO_2 are 61.3 min at 333.15 K and 61.8 min at 313.15 K for vessel G1. For vessel G2, the contact times were 19.5 min at 333.15 K and 19.8 min at 313.15 K.

In addition, 13.4 g tall oil were extracted with vessel G2 at scCO_2 density of 724 kg/m^3 (20 MPa, 333.15 K) with a significantly lower contact time of 8.3 min and a much

higher solvent to feed ratio of 269 g/g. The CO_2 flow was 15 g/min and the extraction time was 4 h. The headspace volume was 172 cm^3 . In total five extractions were carried out in duplicate and the parameters are summarized in Table 1.

2.4 Calculation of the yield, losses and vapor phase loading

A VWR LPW-2103i scale was used for weighing. The residue was determined by weighing the extraction vessel before and after extraction. The amount of extracts collected was determined by weighing the bottle in the separator system, including the insert filled with glass beads. The yield was calculated according to Equation (2).

$$Y = \frac{M_{\text{ex}} \times 100}{M_{\text{feed}}}$$

$$Y = \text{Yield (wt.\%)}$$

$$M_{\text{ex}} = \text{Mass of extract (g)}$$

$$M_{\text{feed}} = \text{Mass of crude tall oil feed (g)}$$

(2)

Table 1: Parameters of crude tall oil scCO₂ extraction.

Extraction	1	2	3	4	5
Vessel	G1	G1	G2	G2	G2
Vessel volume (cm ³)	473	473	185	185	185
Headspace volume (cm ³)	423	423	135	135	172
Contact time (min)	61.3	61.8	19.5	19.8	8.3
Pressure (MPa)	20	12.5	20	12.5	20
Temperature (K)	333.15	313.15	333.15	313.15	333.15
ScCO ₂ density (kg/m ³)	724	731	724	731	724
Amount of feed (g)	50	50	50	50	13.4
Amount of CO ₂ (g)	1,200	1,200	1,200	1,200	3,600
CO ₂ flow (g/min)	5	5	5	5	15
Solvent to feed ratio (g/g)	24	24	24	24	269
Extraction time (h)	4	4	4	4	4

The vapour phase loading (VPL) indicates how much extract was extracted from the feed with one kg of CO₂. The VPL was calculated according to Equation (3).

$$\text{VPL} = \frac{M_{\text{ex.}}}{M_{\text{CO}_2}}$$

$$\text{VPL} = \text{Vapour phase loading} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) \quad (3)$$

$$M_{\text{ex.}} = \text{Mass of tall oil extract (g)}$$

$$M_{\text{CO}_2} = \text{Mass of used CO}_2 \text{ (kg)}$$

2.5 GC-MS/FID

The crude tall oil, the extracts and the residues were characterised by GC-MS/FID. In order to measure the fatty acid content, the samples were methylated online with trimethylsulfonium hydroxide (TMSH). Approximately 15 µl of sample was mixed with dichloromethane to obtain a concentration of 2.5 mg/ml. To 1 ml of this solution 100 µl of a mixture of acetone and fluoranthene (2,000 mg/ml) and 100 µl of TMSH was added. The samples were analysed using an Agilent 6890 GC equipped with an MS 7959 C detector (MSD), FID, and a VF 5-ms column. The exact parameters are given in Table 2.

The evaluation was carried out using Massfinder 4 and NIST. The FID signal was used for quantification. The response factors of α -pinene, camphene, δ -3-carene, palmitic acid, linoleic acid, oleic acid and stearic acid were calibrated against standards. The response factor of the remaining substances was estimated based on the substance group. The amounts of methylated substances were back calculated to the unmethylated state. A chromatogram of the tall oil with the identified peaks is included in the Supplementary material.

Table 2: GC-MS/FID parameters.

GC system	Agilent 6890 with MS (5975 C)/FID
Column	VF 5-ms, 60 m, 0.25 mm, 0.25 µm
Injection temperature	573.15 K
Start temperature	328.15 K for 4 min
Heating rate 1	3 K/min till 478.15 K
Isothermal heating	13 min at 478.15 K
Heating rate 2	3 K/min till 598.15 K
Split	15:1
FID	
H ₂ flow	40 ml/min
Synthetic air flow	450 ml/min
N ₂ flow	45 ml/min
Temperature	553.15 K
Sampling rate	20 Hz
MSD	
Ionisation	EI, 70 eV
<i>m/z</i> range	19–550
Transfer line	553.15 K

3 Results and discussion

3.1 GC-MS/FID characterisation of the crude tall oil

The crude tall oil consists mainly of diterpenoids (70.5 wt.%) and fatty acids (25.0 wt.%). The fatty acids consist of oleic acid (8.9 wt.%), linoleic acid (8.2 wt.%) palmitic acid (2.1 wt.%), stearic acid (0.5 wt.%), behenic acid (0.5 wt.%) and small amounts of lignoceric acid (0.3 wt.%). In addition, five fatty acids (4.6 wt.%) are detected, but they could not be clearly identified. The diterpenoids consist mainly of abietic acid (30.6 wt.%), dehydroabietic acid (11.4 wt.%), palustric acid (8.6 wt.%), neoabietic acid (7.9 wt.%) and sandaracopimaric acid (6.5 wt.%). Furthermore, small amounts of monoterpenes (2.6 wt.%) and benzenes (<0.5 wt.%) are detected in the tall oil. The GC-MS/FID detectable composition of the substances in the crude tall oil is compared with the composition of the residue after extraction in Table 3.

Nogueira and Pereira (1995) were able to detect 37.5 wt.% fatty acids and 49.4 wt.% resin acids, which mainly consist of diterpenoids, in tall oil. In comparison, in the tall oil used herein, the content of resin acids is lower and the content of fatty acids is higher. Since tall oil is based on a natural product, changes in the composition are normal. The types of trees used, origin, storage and the pulping process all have an influence on the composition (Panda 2013; Sandermann 1960).

3.2 Influence of the temperature and extraction vessel on the yield

In contrast to the crude tall oil, the extract has a pleasant odour of pine and is cloudy yellow to transparent yellow and has a much lower viscosity, similar to that of rapeseed oil. The cloudy colouration of the extract did not occur in all samples and disappeared towards the end of the extraction time. Figure 4 shows two tall oil scCO₂ extracts.

The extraction curves of the extraction of 50 g crude tall oil with vessel G1 and G2 at 313.15 K and 333.15 K are shown in Figure 5.

Temperature is an important factor in increasing the yield at the same scCO₂ density. The highest yield (12.4 wt.%) is achieved at 333.15 K with vessel G1. At 313.15 K, the yield with vessel G1 is 8.2 wt.% and therefore is 4.2 % points lower than at 333.15 K. In addition to the temperature, the extraction vessel used and thus the contact time between scCO₂ and crude tall oil also have an influence. This can be seen particularly at the lower temperature of 313.15 K. The yield for vessel G2 (contact time = 19.5 min) at 313.15 K is only 3.8 wt.% and so 4.4 % points lower than for vessel G1 (contact time = 61.3 min). The VPLs of the collected extract are between 5.2 and 1.6 g extract/kg scCO₂, with the highest VPL achieved with vessel G1 at 333.15 K and the lowest with vessel G2 at 313.15 K. The VPLs are as follows.

- G1, 333.15 K, 20 MPa, 724 kg/m³: 5.2 g extract/kg scCO₂
- G2, 333.15 K, 20 MPa, 724 kg/m³: 4.1 g extract/kg scCO₂
- G1, 313.15 K, 12.5 MPa, 731 kg/m³: 3.4 g extract/kg scCO₂
- G2, 313.15 K, 12.5 MPa, 731 kg/m³: 1.6 g extract/kg scCO₂

Harvala et al. (1987) determined the solubility of crude tall oil in scCO₂ at 313.15 K and 323.15 K at different densities. The solubility at 313.15 K and 10 MPa ($\rho_{\text{scCO}_2} = 629 \text{ kg/m}^3$) was about 0.6 g extract/kg scCO₂ and increased to about 3.4 g extract/kg scCO₂ at 150 MPa and 313.15 K ($\rho_{\text{scCO}_2} = 780 \text{ kg/m}^3$). At 323.15 K the solubility was about 4.8 g extract/kg scCO₂ at a pressure of 20 MPa ($\rho_{\text{scCO}_2} = 784 \text{ kg/m}^3$). The VPLs determined in this study with vessel G1 are in a similar range to the given values.

Extraction with scCO₂ is a combination of dissolving and flushing out the extract (Verres 1994) and if the flow rates are too high, the contact time of the scCO₂ is too short to create an equilibrium (Gupta and Shim 2007). Consequently, it is assumed that the contact time between scCO₂ and crude tall oil in vessel G2 is not sufficient to create an equilibrium and therefore the VPL/yield is lower than with vessel G1.

The cumulative extraction curves obtained with vessel G1 are almost linear after a scCO₂ consumption of 300 g, respectively an extraction time of 60 min, is reached. The extraction curves of vessel G2, on the other hand, are almost

Table 3: Comparison of the substances contained in the residue with those contained in crude tall oil; extraction with solvent to feed ratio of 269 g/g crude tall oil [333.15 K; vessel G2 ($V = 185 \text{ cm}^3$, $L = 252 \text{ mm}$); $q_{\text{mscCO}_2} = 15 \text{ g/min}$; 13.4 g crude tall oil], bold values = proportion of a substance group.

RT (min)	Compounds	Crude tall oil wt.% (range)	Residue wt.% (range)
	Fatty acids	20.4 (0.63)	14.3 (0.36)
59.91	Palmitic acid	2.1 (0.03)	1.7 (0.03)
68.25	Linoleic acid	8.2 (0.29)	5.4 (0.19)
68.86	Oleic acid	8.9 (0.29)	6.3 (0.20)
70.37	Stearic acid	0.5 (0.02)	<0.1 (<0.01)
88.31	Behenic acid	0.5 (0.00)	0.5 (0.04)
94.243	Lignoceric acid	0.3 (0.01)	0.3 (0.02)
	Unknown fatty acids	4.6 (0.13)	2.9 (0.07)
62.99	Unknown fatty acid 1	0.3 (0.02)	<0.1 (<0.01)
67.13	Unknown unsaturated fatty acid 1	1.6 (0.05)	0.9 (0.03)
69.03	Unknown unsaturated fatty acid 2	0.4 (0.01)	0.08 (0.01)
74.29	Unknown unsaturated fatty acid 3	1.3 (0.039)	0.2 (0.02)
78.47	Unknown unsaturated fatty acid 4	1.1 (0.03)	1.0 (0.03)
	Diterpenoids	70.5 (0.32)	82.6 (2.99)
77.01	Sandaracopimaric acid	6.5 (0.34)	7.2 (0.36)
77.87	Pimara-8 (14),15-dien-18-oic acid	1.5 (0.04)	1.6 (0.03)
80	Isopimaric acid	3.9 (0.01)	4.5 (0.27)
80.61	Palustric acid	8.6 (0.19)	9.9 (0.16)
81.61	Dehydroabietic acid	11.4 (0.29)	13.2 (0.32)
83.65	Abietic acid	30.6 (0.44)	36.4 (1.53)
85.45	Neoabietic acid	7.9 (0.21)	9.8 (0.64)
	Triterpenes	0.2 (0.01)	Not detectable
96.28	Squalene	0.2 (0.01)	Not detectable
	Sesquiterpenes	<0.1 (0.01)	Not detectable
44.529	α -Muuroleone	<0.1 (0.01)	Not detectable
	Monoterpenes	2.6 (0.04)	Not detectable
17.1	α -Pinene	1.8 (0.01)	Not detectable
18.03	Camphene	<0.1 (<0.01)	Not detectable
19.52	β -Pinene	<0.1 (<0.01)	Not detectable
21.14	δ -3-Carene	0.6 (<0.01)	Not detectable
22.25	ν -Limonene	0.1 (0.02)	Not detectable
25.21	Terpinolene	<0.1 (<0.01)	Not detectable
	Benzenes	<0.5	Not detectable
28.24	Benzene, 1,2-dihydroxy-(Catechol)	<0.1 (<0.01)	Not detectable
77.11	<i>trans</i> -3,5-Dihydroxystilbene	0.2 (0.02)	Not detectable
	Total	98.4 (0.46)	101.1 (5.32)

linear from the beginning. After the consumption of 300 g scCO₂, the yield obtained with vessel G2 at 333.15 K (2.3 wt.%) is even higher than that of vessel G1 at 333.15 K (1.8 wt.%). It is assumed that the lower headspace volume of vessel G2

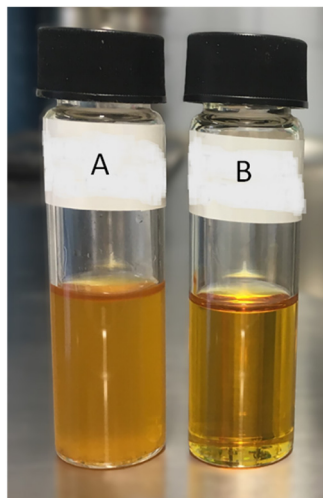


Figure 4: Tall oil scCO_2 extracts obtained with vessel G1 at 333.15 K ($\rho_{\text{scCO}_2} = 724 \text{ kg/m}^3$; $q_{\text{mscCO}_2} = 5 \text{ g/min}$; 50 g crude tall oil; 4 h extraction time; A = cloudy yellow extract after 3 h, B = transparent yellow extract after 4 h).

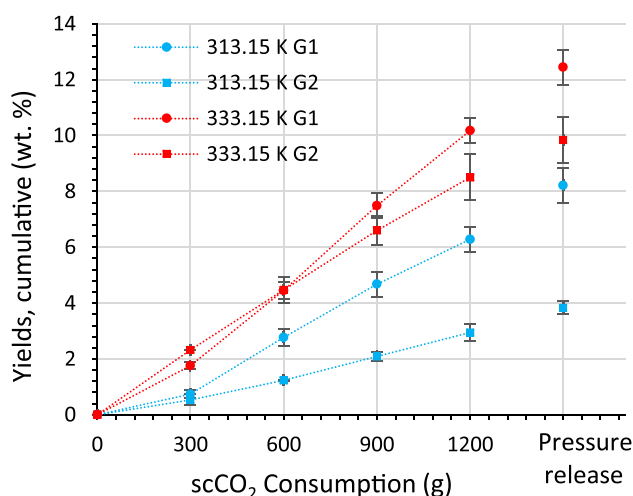


Figure 5: Extraction curves of the extraction of 50 g crude tall oil with vessel G1 and G2 at 313.15 K and 333.15 K over 4 h at a scCO_2 flow of 5 g/min.

(135 cm^3) leads to faster flushing out of the dissolved extract at the beginning compared to vessel G1. Furthermore, it is assumed that as soon as the scCO_2 and crude tall oil are mixed in the higher headspace volume of vessel G1 (423 cm^3), the longer contact time provides the higher yields.

During scCO_2 extraction of natural substances, there is generally a decrease in yield after an almost linear extraction curve and from that the less accessible or soluble substances are extracted (Sovová 1994). From an economic point of view, it is advisable to continue extraction as long as the yield increases linearly with extraction time (del Valle 2015).

Since the extraction curves obtained herein are almost linear, it can be assumed that even higher yields can be achieved if the extraction is continued.

After depressurisation, it was noticed that in the residue a high amount of CO_2 is dissolved. This resulted in a negative loss and the formation of bubbles in the residue. A decrease in the weight of the residue over several days was observed.

3.3 GC-MS/FID characterization of the extracts

The produced extracts are analysed by GC/MS-FID after an online methylation to evaluate the distribution of different substance classes due scCO_2 -extraction. Five different substance groups are found in the crude tall oil and the extracts as well: free fatty acids (linoleic acid, oleic acid), high volatile monoterpenes (α -pinen, δ -3-carene), diterpenoids (abietic acid, palustic acid), benzenes and unknown fatty acids (see Figure 6). As shown before, the total yield of different substance groups varies with the influence of temperature and the volume of extraction vessel. In general, the total yield of extractives increases with extraction temperature. The influence of time during extraction is not as pronounced as the influence of extraction temperature. At higher extraction temperature (333.15 K), independent on vessel volume, higher amounts of GC-detectable extractives, especially free fatty acids and diterpenoids are found. At the first sampling after 1 h (333.15 K, vessel G1) an extractive composition showing mainly free fatty acids (28.1 wt.%), diterpenoids (34.7 wt.%) and monoterpenes (17.5 wt.%) is found. Compared to crude tall oil, the proportion of monoterpenes and free fatty acids increases, while the proportion of diterpenoids decrease. These amount decreases from 70.5 wt.% to 34.7 wt.% (333.15 K, vessel G1, 1 h). The composition shifts with increasing extraction time towards a relative increase in the proportion of free fatty acids and diterpenoids. The amount of free fatty acids increases from 28.1 wt.% (1 h) to 34.4 wt.% (4 h) and the amount of diterpenoids from 34.7 wt.% (1 h) to 43.3 wt.% (4 h), respectively (333.15 K, vessel G1). In contrast, the proportions of volatile monoterpenes decrease successively as the extraction time increases. The amounts decrease from 17.5 wt.% after 1 h to 5.3 wt.% after 4 h extraction time (333.15 K, vessel G1). The extracts after the pressure release differ only slightly in composition from the extracts obtained during extraction. The residue found after extraction is again very similar to the crude tall oil with a high proportion of diterpenoids (85.3 wt.%) and lower proportions of free fatty acids (20.4 wt.%) and monoterpenes (0.4 wt.%) (333.15 K, vessel

G1). The extraction temperature has only a minor influence on this distribution of the named fractions. Although a reduction in temperature causes a slight decrease in the overall yield of the extracts, the composition does not change essentially.

This behaviour can also be observed when using the extraction vessel G2 (see Figure 6b). The composition of the extracts is shifted in favour of free fatty acids and monoterpenes. The proportion of diterpenoids decreases. Furthermore, the behaviour during the extraction time is approximately the same, whereby the proportion of free fatty acids and high volatile monoterpenes also increases in vessel G2 compared to the crude tall oil. The amount of diterpenoids decreases in the same manner. With increasing extraction time, the amount of diterpenoids decreases as well. In contrast to vessel G1, the proportion of diterpenoids does not increase during the extraction time at 333.15 K but remains the same.

In principle, the distribution of extractable substances over the extraction time shows a similar pattern to the extraction of comparable intermediate products from technical wood processing. In comparison, the scCO₂ extraction of beech wood slow pyrolysis liquids also produces a characteristic composition of the extracts obtained at different densities or temperatures and extraction times. This also revealed the substance-specific dependence of solubility on scCO₂ density. When extracting crude tall oil and pyrolysis oil, it can be seen that the low molecular weight components are extracted first and the proportion of higher molecular weight substances increases as the extraction time increases. In addition, high molecular weight substances or components with a low solubility in scCO₂ remain in the residue (Möck et al. 2023). In the case of crude tall oil, the high molecular weight compounds have already been separated off due to further processing during the kraft process and are therefore no longer found during extraction. The occasional overestimation of the substance amounts, which is particularly noticeable in the quantification of residues, may be caused by assumed response factors in the quantification of the individual substances. Small individual deviations can quickly add up to larger deviations and ultimately lead to a content of over 100 wt.%. As no standards are available for many tall oil-specific substances, it is still only possible to work with similar substances with similar retention behaviour.

Compared to vacuum distillation, the scCO₂ extraction used in this study does not achieve as distinct a separation into different substance fractions. According to Nogueira (1996), vacuum distillation results in a tall oil fatty acids fraction containing at least 90 wt.% fatty acids. In contrast, the maximum fatty acid content in the scCO₂ extracts

reaches only 45.0 wt.% (333.15 K, vessel G1, pressure release). In vacuum distillation, different temperatures are used for separation. In the experiments conducted in this study, extraction was performed in a very low scCO₂ density range (724–731 kg/m³). To achieve better fractionation, future work will involve the use of separators with varying scCO₂ densities, as proposed by Harvala et al. (1987) and applied by Möck et al. (2024) for the fractionation of pyrolysis liquids. Another option for improved fractionation could be multi-stage extraction using different densities and cosolvents, as demonstrated by Barbini et al. (2021) for the extraction of pine bark.

3.4 Maximising the yield by increasing the solvent to feed ratio

In order to find out the maximum amount that can be extracted from the tall oil and at what point the amount of dissolved extract decreases, an extraction with a significantly higher solvent to feed ratio of 269 (g/g) was carried out with vessel G2 at 333.15 K. For this purpose, the amount of tall oil used (13.4 g) was reduced compared to the previous experiments and the CO₂ flow was increased to 15 g/min. Figure 7 shows the yields and VPLs of the extraction.

By increasing the solvent to feed ratio, the yield increases up to 57 wt.%. However, the VPLs are between 1.7 g extract/kg scCO₂ and 2.2 g extract/kg scCO₂ and are thus only about half as high as in the previous experiments using a lower solvent to feed ratio. The VPL increases to 2.2 g extract/kg scCO₂ up to a scCO₂ consumption of 1.2 kg and then decreases to 2.0 g extract/kg scCO₂. The slight decrease in the VPLs suggests that far more extract can be extracted from the crude tall oil before a significant decrease in the extraction curve occurs. By increasing the scCO₂ flow to 15 g/min, the contact time is only 8.3 min. In the previous experiment with the same vessel, the contact time was 19.5 min and was thus more than twice as high. Based on the results, it is assumed that the contact time between crude tall oil and scCO₂ is crucial for an effective extraction. The residue was analysed by GC-MS/FID to find out which substances are preferentially extracted and which accumulate in the residue. Table 3 compares the substances contained in the residue with those in the crude tall oil.

In comparison, the content of fatty acids (including unknown fatty acids) decreases from 25.0 wt.% in crude tall oil to 17.2 wt.% in the residue. Monoterpenes and benzenes are no longer detectable in the residue. The proportion of diterpenoids in the residue is 82.6 wt.% compared to 70.5 wt.% in crude tall oil. The substance with the highest proportion in the residue is abietic acid, at 36.4 wt.%. In

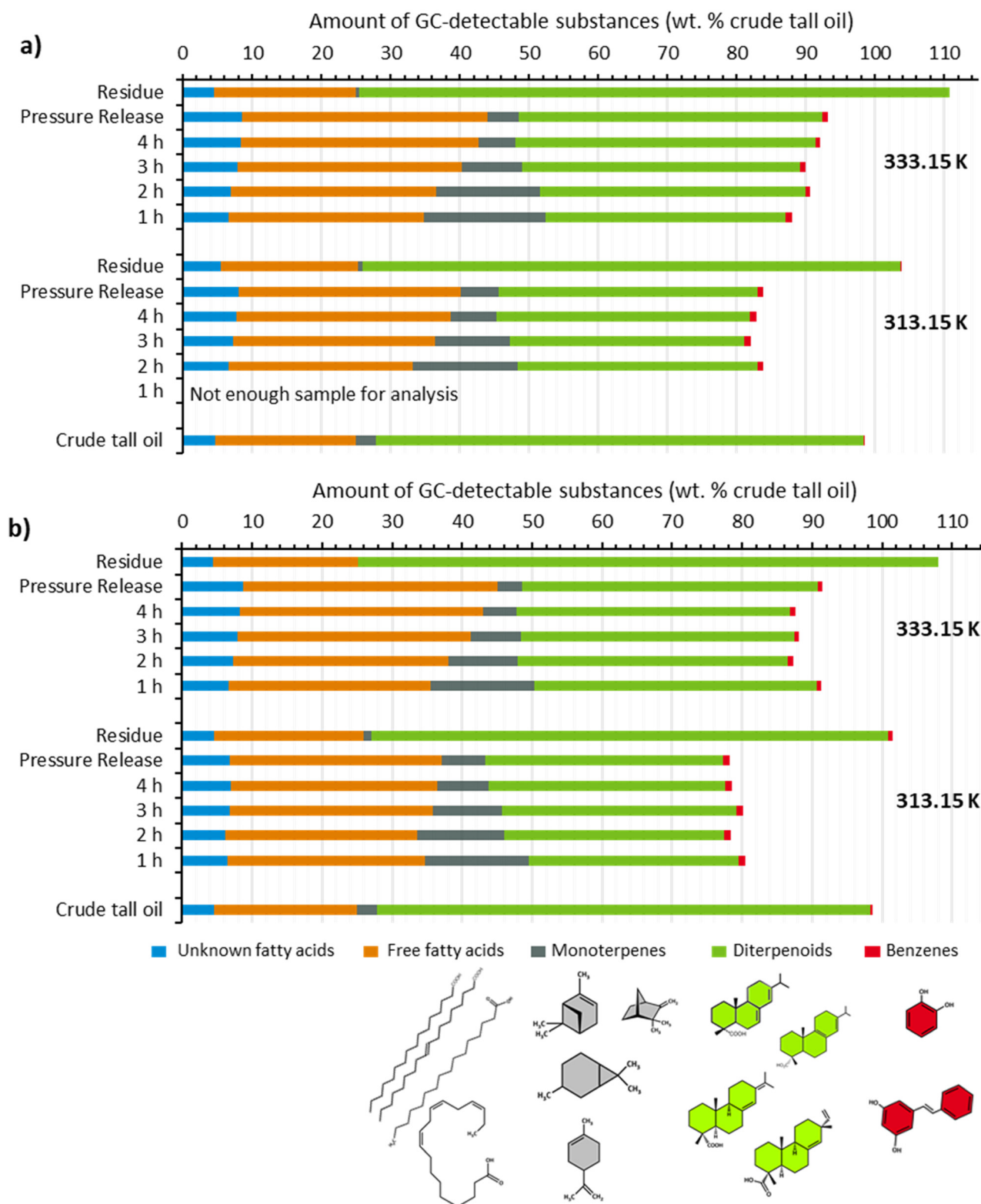


Figure 6: Depiction of the GC-detectable compounds of crude tall oil fractions after scCO_2 extraction at certain sampling times, pressure release and residue in dependence of extraction temperature and extraction vessel: (a) extraction with vessel G1 ($V = 473 \text{ cm}^3$, $L = 710 \text{ mm}$), (b) extraction with vessel G2 ($V = 185 \text{ cm}^3$, $L = 252 \text{ mm}$).

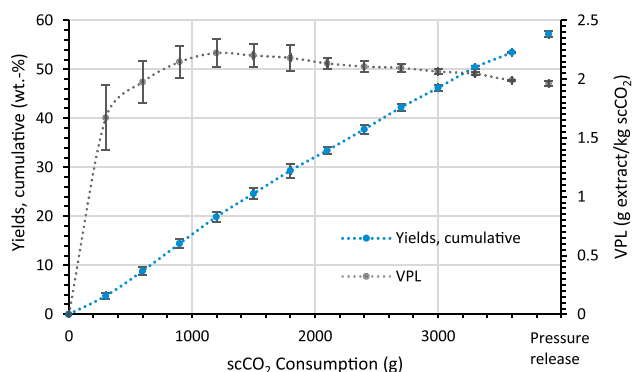


Figure 7: Yield and VPL of an extraction with a solvent to feed ratio of 269 g/g crude tall oil (333.15 K; vessel G2 ($V = 185 \text{ cm}^3$, $L = 252 \text{ mm}$); $q_{\text{mscCO}_2} = 15 \text{ g/min}$; 13.4 g crude tall oil).

crude tall oil, abietic acid accounts for 30.6 wt.%. Consequently, there is a slight enrichment of diterpenoids in the residue. In the residue, no monoterpenes are present, as these have significantly higher solubility compared to fatty acids. For instance, α -pinene already has a solubility of 53.5 g/kg scCO_2 at a scCO_2 density of 358 kg/m³ at 333.15 K (Maheshwari et al. 1992). In contrast, the solubility of oleic acid at 333.15 K and a density of 730 kg/m³ is only 7.6 g/kg scCO_2 (Akgün et al. 1999). The higher solubility of monoterpenes thus results in their preferential extraction. For diterpenoids no solubility data could be found. However, as an enrichment occurs in the residue, it can be assumed that their solubility is lower than that of the fatty acids and monoterpenes.

4 Conclusions

Crude tall oil can be successfully separated with scCO_2 into different fractions consisting of fatty acids, monoterpenes and diterpenoids. The resulted scCO_2 extract had a yellowish colour and a much lower viscosity compared to the dark brown high viscous crude tall oil. In the extractions carried out in this study, the extraction time is, in addition to the extraction temperature, crucial for increasing the yield. For the same scCO_2 density, the yield increases both when the extraction temperature is increased and when the extraction time is extended. With a larger headspace volume or a lower scCO_2 flow, the contact time can be extended. The dissolved amount of extract per kg scCO_2 was roughly doubled in this study by extending the time from 19.8 min to 61.8 min (vessel G2, 313.15 K, 12.5 MPa). Depending on the extraction time, there is a focus on higher volatile components such as free fatty acids and monoterpenes at the beginning of the extractions. As the

extraction time increases, the composition of the extracts shifts towards diterpenoids. The majority of the diterpenoids remain in the residue, while the proportions of monoterpenes and free fatty acids are in some cases greatly reduced. Compared to vacuum distillation, the scCO_2 extraction used in this study results in a less pronounced separation into different fractions. However, scCO_2 extraction is very gentle and can be performed at low temperatures. Moreover, there is great potential for further research and optimizations.

Acknowledgments: The authors wish to thank the Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. for the financial support of the research project “BioPlas4Paper”, Kemira Oyj for providing the crude tall oil and Silke Radtke for the technical support.

Research ethics: Not applicable.

Informed consent: Not applicable.

Author contributions: The authors have accepted responsibility for the entire content of this manuscript and approved its submission.

Use of Large Language Models, AI and Machine Learning Tools: ChatGPT 3.5 and DeepL were used to improve language.

Conflict of interest: The authors state no conflict of interest.

Research funding: This research was funded by the Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (Federal Ministry of Food and Agriculture, grant number: 2220HV017C). The presented data were acquired in the research project “BioPlas4Paper”.

Data availability: The raw data can be obtained on request from the corresponding author.

References

- Akgün, M., Akgün, N.A., and Dinçer, S. (1999). Phase behaviour of essential oil components in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 15: 117–125.
- Andrews, T. (1869). On the continuity of the gaseous and liquid states of matter. *Philos. Trans. R. Soc.* 159: 575–590.
- Anwar, S. and Carrol, J.J. (2016). *Carbon dioxide thermodynamic properties handbook*, 2nd ed. Scrivener Publishing, Beverly.
- Aryan, V. and Kraft, A. (2021). The crude tall oil value chain: global availability and the influence of regional energy policies. *J. Clean. Prod.* 280: 124616.
- Attard, T.M., McElroy, C.R., and Hunt, A.J. (2015). Economic assessment of supercritical CO_2 extraction of waxes as part of a maize stover biorefinery. *Int. J. Mol. Sci.* 16: 17546–17564.
- Barbini, S., Jaxel, J., Karlström, K., Rosenau, T., and Potthast, A. (2021). Multistage fractionation of pine bark by liquid and supercritical carbon dioxide. *Bioresour. Technol.* 341: 125862.

- Clifford, T. (1999). *Fundamentals of supercritical fluids*. Oxford University Press, Oxford.
- del Valle, J.M. (2015). Extraction of natural compounds using supercritical CO₂: going from the laboratory to the industrial application. *J. Supercrit. Fluids* 96: 180–199.
- Feng, Y. and Meier, D. (2015). Extraction of value-added chemicals from pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113: 174–185.
- Feng, Y. and Meier, D. (2016). Comparison of supercritical CO₂, liquid CO₂, and solvent extraction of chemicals from a commercial slow pyrolysis liquid of beech wood. *Biomass Bioenergy* 85: 346–354.
- Feng, Y. and Meier, D. (2017). Supercritical carbon dioxide extraction of fast pyrolysis oil from softwood. *J. Supercrit. Fluids* 128: 6–17.
- Gupta, R.B. and Shim, J.-J. (2007). *Solubility in supercritical carbon dioxide*. CRC Press, Boca Raton.
- Harvala, T., Alkio, M., and Komppa, V. (1987). Extraction of tall oil with supercritical carbon dioxide. *Chem. Eng. Res. Des.* 65: 386–389.
- Kirk, R.E., and Othmer, D.R. (Eds.) (1969). *Encyclopedia of chemical technology*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Maheshwari, P., Nikolov, Z.L., White, T.M., and Hartel, R. (1992). Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69: 1069–1076.
- Mäki, E., Saastamoinen, H., Melin, K., Matschegg, D., and Pihkola, H. (2021). Drivers and barriers in retrofitting pulp and paper industry with bioenergy for more efficient production of liquid, solid and gaseous biofuels: a review. *Biomass Bioenergy* 148: 106036.
- Min, Z. and Tao, Z. (2004). A study on extraction of tall oil by using supercritical carbon dioxide. *J. Nanjing Univ. Nat. Sci.* 28: 65–67.
- Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., and Appelt, J. (2023). Process optimization and extraction of acids, syringols, guaiacols, phenols and ketones from beech wood slow pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide at different densities. *J. Supercrit. Fluids* 199: 105937.
- Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., and Appelt, J. (2024). Production of phenolic-rich slow pyrolysis liquid extracts by supercritical carbon dioxide fractionation. *Holzforschung* 78: 657–672.
- Montesantos, N., Nielsen, R.P., and Maschietti, M. (2020). Upgrading of nondewatered nondemetallized lignocellulosic biocrude from hydrothermal liquefaction using supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59: 6141–6153.
- Nogueira, J.M.F., Pereira, J.L.C., and Sandra, P. (1995). Chromatographic methods for the analysis of crude tall-oil. *J. High Resol. Chromatogr* 18: 425–432.
- Nogueira, J.M.F. (1996). Refining and separation of crude tall-oil components. *Sep. Sci. Technol.* 31: 2307–2316.
- Panda, H. (2013). *Handbook on tall oil rosin production, processing and utilization*. Asia Pacific Business Press Inc., Dehli.
- Peters, D. and Stojcheva, V. (2017). *Crude tall oil low ILUC risk assessment: comparing global supply and demand. Report*. ECOFYS, Available at: <https://www.upmbiofuels.com/siteassets/documents/other-publications/ecofys-crude-tall-oil-low-iluc-risk-assessment-report.pdf> (Accessed 24 February 2025).
- Rajendran, V.K., Breitreuz, K., Kraft, A., Maga, D., and Font-Brucart, M. (2016). *Analysis of the European crude tall oil industry: environmental impact, socio-economic value & downstream potential*. Final report, Fraunhofer Institute for Environmental, Safety and Energy Technology UMSICHT, Available at: https://circulareconomy.europa.eu/platform/sites/default/files/eu_cto_added_value_study_fin_0.pdf (Accessed 24 February 2025).
- Sander mann, W. (1960). *Naturharze, Terpent inöl, Tallöl: Chemie und Technologie*. Springer-Verlag, Berlin.
- Sovová, H., Kučera, J., and Jež, J. (1994). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – II. Extraction of grape oil. *Chem. Eng. Sci.* 49: 415–420.
- Sovová, H. (1994). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – I. Modelling of extraction curves. *Chem. Eng. Sci.* 49: 409–414.
- Verres, T. (1994). Sample preparation by supercritical fluid extraction for quantification. A model based on the diffusion-layer theory for determination of extraction time. *J. Chromatogr. A* 668: 285–291.
- Wang, L. and Weller, C.L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends Food Sci. Technol.* 17: 300–312.

Supplementary Material: This article contains supplementary material (<https://doi.org/10.1515/hf-2024-0126>).

Fractionation of beech wood pyrolysis liquids with supercritical and gaseous CO₂

Dennis Marvin Janek Möck, Jörn Appelt

Holzforschung, 2026, 80: 148-160

<https://doi.org/10.1515/hf-2025-0088>

Wood Technology/Products

Dennis Marvin Janek Möck* and Jörn Appelt

Fractionation of beech wood pyrolysis liquids with supercritical and gaseous CO₂

<https://doi.org/10.1515/hf-2025-0088>

Received July 10, 2025; accepted December 4, 2025;

published online December 29, 2025

Abstract: The utilization of slow pyrolysis liquids occurring during charcoal production is limited due to their high content of acids (e.g., acetic acid) and high molecular weight substances. Supercritical carbon dioxide (scCO₂) extraction is an effective method to separate low and high molecular weight substances. Gaseous CO₂ is capable of removing acetic acid, which is present in significant quantities in slow pyrolysis liquids of wood. In this study, a two-step process was applied to upgrade beech wood slow pyrolysis liquid by removing high molecular weight substances and acids. First, high molecular weight substances and sugars were separated from the beech wood pyrolysis liquid using scCO₂ extraction. Then, the contents of acids and ketones in the scCO₂ pyrolysis liquid extract were reduced through treatment with gaseous CO₂. This method led to the production of an extract with a low content of acids (1.2 wt. %) and a high content of monomeric phenolic compounds (33.7 wt. %). This upgraded extract has the potential to serve as a promising bio-based raw material for the production of phenolic resins, which are extensively utilized in the wood product industry.

Keywords: slow pyrolysis liquid; bio-oil; supercritical carbon dioxide extraction; subcritical CO₂

1 Introduction

During industrial production of charcoal, approximately 30 wt. % of the dry wood mass is converted into slow pyrolysis liquid (SPL) (Hofbauer et al. 2016). SPL contains various substances, such as phenols, syringols, guaiacols,

acids, furans, and ketones (Feng and Meier 2015). The acidic fraction largely consists of acetic acid and propionic acid (Feng and Meier 2015; Möck et al. 2023) and contains a high proportion of high molecular weight substances, which are formed during the slow pyrolysis process (Baumbach et al. 2016). Feng and Meier (2015) characterized a beechwood SPL with gas chromatography using a mass spectrometer and flame ionization detector (GC/MS-FID) and Karl Fischer titration. The SPL had a water content of 1.13 wt. %, and 51 wt. % were detectable by GC/MS-FID. The uncharacterized portion was assumed to consist of high molecular weight substances. The main components of the characterized SPL were acids (6.6 wt. %), ketones (22.2 wt. %), and monomeric phenolic substances (12.6 wt. %).

Despite its many components, the utilization of SPL is currently limited to burning for energy production or using it as a smoke flavoring (Feng 2018). New research indicates that SPL components could have more promising applications. The monomeric phenolic substances, in particular, seem to be interesting for the wood products industry because they can be used to produce phenolic resins (Karthäuser et al. 2024; Sukhbaatar et al. 2009) as well as for wood preservation (Lourençon et al. 2016). However, processing pyrolysis liquids is complicated. The high proportion of high molecular weight components can lead to high viscosity (Meier 2016), and the high acid content can cause corrosion issues. Pyrolysis liquids are also thermolabile, complicating processing, distillation and storage at high temperatures (Czernik et al. 1994). Therefore, separating high molecular weight substances and acids is advisable for further processing.

Pyrolysis liquids have been fractionated by using liquid-liquid extraction (Amen-Chen et al. 1997; Feng and Meier 2016; Wei et al. 2014) and distillation (Capunitan and Capareda 2013; Guo et al. 2010; Zheng and Wei 2011). A suitable alternative for separating high molecular weight substances is extraction with supercritical CO₂ (scCO₂). When the critical point (7.38 MPa, 304.15 K) (Gupta and Shim 2007) is exceeded, CO₂ enters a supercritical state. It acquires a viscosity similar to that of a gas, and its density can reach that of a liquid. Density is the main factor for the solvation power, and in general, scCO₂ has the polarity of a non-polar solvent.

*Corresponding author: Dennis Marvin Janek Möck, Johann Heinrich von Thünen Institute, Federal Research Institute for Rural Areas, Forestry and Fisheries, Institute of Wood Research, Haidkrugsweg 1, 22885 Barsbüttel, Germany, E-mail: dennis.moeck@thuenen.de

Jörn Appelt, Johann Heinrich von Thünen Institute, Federal Research Institute for Rural Areas, Forestry and Fisheries, Institute of Wood Research, Haidkrugsweg 1, 22885 Barsbüttel, German

However, depending on the parameter, it can shift to the polarity of a weakly polar solvent (Clifford 1999). Non-polar, low molecular weight organic substances exhibit high solubility in scCO₂, with solubility generally decreasing with increasing molecular weight. The majority of organic substances with a high molecular weight demonstrate minimal solubility in scCO₂ (Mukhopadhyay 2000).

Pyrolysis liquids have been extracted with scCO₂ in numerous studies (Chan et al. 2018; Cheng et al. 2016; Feng and Meier 2015, 2016, 2017; Möck et al. 2023, 2024; Mudraboyina et al. 2015; Naik et al. 2010; Rout et al. 2009; Wang et al. 2010). There, an enrichment of monomeric phenolic substances, ketones and acids was observed in the extract (Feng and Meier 2015; Möck et al. 2023). The non-polar and high molecular weight substances remained in the residue. One study reported solid, black, tar-like residues (Möck et al. 2023). Another study found that the acid content increased from 6.6 wt. % in the pyrolysis liquid to 9.5 wt. % in the extract (Feng and Meier 2015). Additionally, the extracts darkened during storage, indicating instability.

Sometimes significant losses were observed during the scCO₂ extraction of pyrolysis liquids and oils from hydrothermal liquefaction (Feng and Meier 2015, 2016, 2017; Montesantos et al. 2019). These losses are assumed to be due to the entrainment of the atomized extract during pressure release and due to the high solubility of some volatile substances in gaseous CO₂ (Möck et al. 2023). Examining the solubility curves of two typical components of pyrolysis liquids, guaiacol and acetic acid (Figure 1), reveals that acetic acid has a significantly higher solubility in gaseous CO₂ compared to guaiacol at 353.15 K. Its solubility increases as density decreases. This is attributed to the decrease in pressure that occurs during the reduction of density in the gaseous state. At lower pressures, the solubility of substances is primarily determined by their vapor pressure (Foster et al. 1991).

The solubility of volatile substances in the gaseous state increases with rising temperatures. Therefore, using hot gaseous CO₂ might potentially be feasible for separating substances with high solubility from substances with low solubility. This approach would be similar to distillation, and when combined with scCO₂ extraction, it could offer the advantage of separating disruptive, high molecular weight substances. Furthermore, it could be easily integrated into an scCO₂ extraction plant. Despite these promising prospects, hot gaseous CO₂ in combination with supercritical CO₂ extraction has not yet been utilized for the fractionation of pyrolysis liquids.

This study aimed first of all to extract a slow pyrolysis liquid with scCO₂ in order to separate high molecular weight substances. In the second step, the content of substances

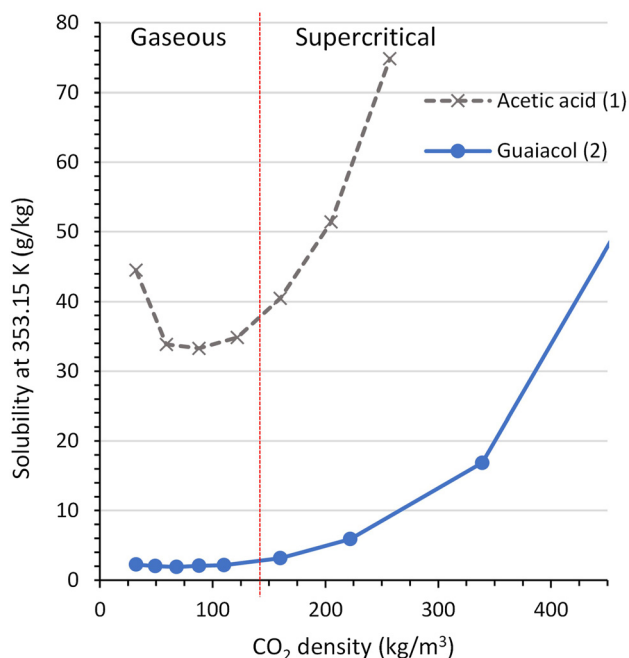


Figure 1: Solubility of acetic acid and guaiacol in function of CO₂ at densities between 0 and 500 kg/m³ and 353.15 K (1 = based on data from Bamberger et al. 2000; 2 = based on data from Lee et al. 1999).

highly soluble in gaseous CO₂ should be reduced by hot gaseous CO₂, while substances less soluble in gaseous CO₂ should be enriched in the extract. Therefore, fractionation was investigated by using two experimental setups. In the first setup, beech wood SPL was extracted with scCO₂, and the decompression valve was heated during pressure release. This allowed temperatures of up to 333.15 K in the gaseous CO₂. The second setup involved dosing a previously produced scCO₂ SPL extract into hot gaseous CO₂ and gradually cooling it from 353.15 K to 283.15 K in five vials. Fractionation was investigated by characterizing the composition of the extracts and the SPL via GC/MS-FID. Also, density, viscosity, and water content were determined.

2 Materials and methods

2.1 Materials

The beech wood SPL (Figure 2) used in setup 1 was supplied by proFagus GmbH (Bodenfelde, Germany). The extract used in setup 2 was obtained from the same SPL and produced as described in Möck et al. (2023) (chapter 3.4) with a scCO₂ density of 724 kg/m³. There, a single extract was collected during the extraction process. The extraction conditions were as follows: 20 MPa, 333.15 K, flow = 5 g scCO₂/min, 25 g SPL, 4 h.



Figure 2: Beech wood SPL used for scCO₂ extraction in setup 1.

2.2 Setup 1: supercritical CO₂ extraction with different off-gas temperatures

Off-gas is a mixture of gaseous CO₂ and the extract formed during depressurization after scCO₂ extraction. The influence of off-gas temperature on extract composition and loss was investigated. For this, a scCO₂ extraction system from HDT Sigmar Mothes GmbH (Wildau, Germany) (setup 1) was used. The system is illustrated schematically in Figure 3. Liquid CO₂ was compressed by using a high-pressure pump (Figure 3; 2) and heating (Figure 3; 5) brought it into the supercritical state. Then the scCO₂ flowed through the extraction vessel (Figure 3; 6), which was filled with liquid SPL, and was depressurized via the heated back pressure regulator valve (Figure 3; 7). The extraction vessel had a volume of 185 cm³. A second heated valve (Figure 3; 8) distributed the cooling during decompression, allowing the off-gas to be heated up to 333.15 K. The off-gas flowed into an insulated vial (60 cm³) (Figure 3; 11) filled with 2 mm glass beads to collect the extract. A thermocouple located in the vial (Figure 3; 10) controlled the heating of the second valve, which allowed the temperature of the off-gas to be adjusted. The extraction plant had been used in previous studies with modified configurations (Feng and Meier 2015, 2016, 2017; Möck et al. 2023, 2024). A more detailed description can be found in Möck et al. (2023).

Extractions were carried out at three different off-gas temperatures (333.15 K, 313.15 K, 293.15 K). The extraction parameters were as follows: 12 MPa, 313.15 K, $\rho_{\text{scCO}_2} = 731 \text{ kg/m}^3$, 25 g SPL, flow = 5 g scCO₂/min, 4 h. Extractions were carried out in duplicate and the system's leak-tightness was

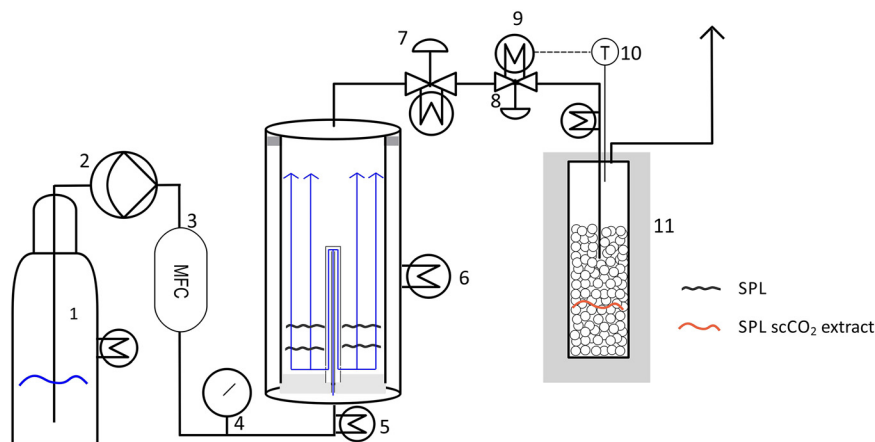
verified using a Gas Alert Micro 5 IR (Honeywell International Inc., Charlotte, USA).

2.3 Setup 2: fractionation of SPL extract with hot gaseous CO₂

Setup 2 used five tempered vials (353.15 K, 333.15 K, 313.15 K, 293.15 K, 283.15 K) for fractionating the SPL extract with gaseous CO₂. Figure 4 shows a scheme and Figure 5 an image of setup 2. The SPL extract, produced by scCO₂ extraction, was pumped at a rate of 0.025 g/min into a heated (353.15 K) gaseous CO₂ flow of 2.5 g/min. A syringe pump (Teledyne ISCO, Model 500 D, Lincoln, USA) and two connected 24 ml syringes were used for pumping (Figure 5, C). The syringe pump filled the first syringe with ethanol, which pressed the SPL extract out of the second syringe. The SPL extract was not pumped directly by the pump because the use of syringes made it possible to easily weigh the amount of SPL extract pumped. In order to maximize the contact surface area between the CO₂ and the SPL extract, the SPL extract was pumped into a tube filled with cotton. Preheated CO₂ (353.15 K) flowed through the cotton-filled tube and then through five vials containing 2 mm glass beads, gradually reducing the temperature of the mixture of CO₂ and SPL extract from 353.15 K to 283.15 K. The vials were immersed in either a heated or cooled water bath, and thermocouples measured the temperature of the water and the CO₂ inside the vials. The first three vials were heated using magnetic stirrers with hotplates. The fourth vial was cooled with water, and the fifth vial with crushed ice and water. The tubes between the vials were isolated with aluminum foil. Prior to pumping the SPL extract, the vials and CO₂ flow were heated at the target temperature for 30 min. Four hours were allotted for pumping SPL extract into the CO₂ flow, during which 6 g of extract were pumped into 600 g of CO₂ (ratio 1:100). Then, the vials and the syringe filled with SPL extract were weighed using a VWR LPW-2103i (d = 1 mg, max 2,100 g) (Avantor Inc., Radnor, USA) scale. Fractionation was carried out in duplicate, and the leak-tightness of setup 2 was verified using a Gas Alert Micro 5 IR (Honeywell International Inc., Charlotte, USA).

2.4 GC-MS/FID

The SPL and the extracts were analyzed by GC-MS/FID. The setup consisted of an Agilent HP6890 gas chromatograph (Agilent Technologies, Inc., California, USA) equipped with a flame ionization detector (FID) and an Agilent HP5972 mass spectrometer (MS). Helium was used as the carrier gas at a



1 Tempered CO₂ bottle. 2 Cooled high pressure pump. 3 Mass flow meter. 4 Pressure gauge. 5 Preheater. 6 Heated extraction chamber. 7 Heated back pressure regulator. 8 Proportional relief valve. 9 Thermocouple regulated heating. 10 Thermocouple. 11 Isolated vial filled with glass beads.

Figure 3: Flow diagram of the scCO₂ extraction system used for SPL extraction in setup 1 (extraction parameters: 12.5 MPa, 313.15 K, pscCO₂ = 731 kg/m³, 4 h, flow = 5 g scCO₂/min, 25 g SPL).

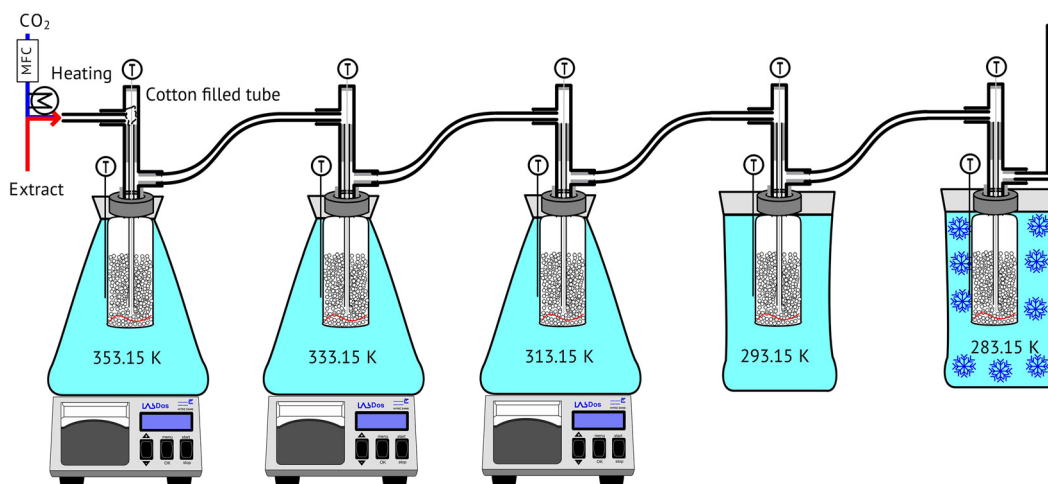


Figure 4: Flow diagram of the gaseous fractionation system in setup 2 used for the fractionation of the SPL scCO₂ extract at different temperatures (fractionation parameters: 353.15 K, 333.15 K, 313.15 K, 293.15 K, 283.15 K, 4 h, flow = 2.5 g CO₂/min and 0.025 g extract/min; T= thermocouple, MFC = mass flow controller).

flow rate of 2 ml/min. A silica-fused column (Varian VF-1701 ms, 60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) was used for separation. The temperature program was as follows: 318 K constant for 4 min, heating to 553 K (3 K/min), constant for 20 min at 553 K. Fluoranthene in acetone (β =203 μ g/ml) was used as the internal standard because it is not present in the SPL. Additionally, the retention time of fluoranthene does not overlap with those of other compounds contained in the SPL, thus preventing peak interference. The proportion of the sample to acetone with internal standard solution was 50 mg of sample per ml of internal standard solution. To

achieve this, 150 mg of the sample was weighed into a 7 ml vial by using a Gilson Microman pipette with M100 tip (Gilson Inc., Middleton, USA) and an XSE205 Dualrange balance (Mettler-Toledo International Inc., Columbus, USA). Then, 3 ml of the internal standard solution were pipetted with a Microman pipette with M1000 tip (Gilson Inc., Middleton, USA). The sample was dissolved by shaking. One milliliter of the solution was withdrawn with a disposable syringe and transferred through a 0.45 μ m regenerated cellulose filter into a 2 ml GC vial. One microliter was injected with a split ratio of 1:15 and an injection temperature of 523.15 K. Based

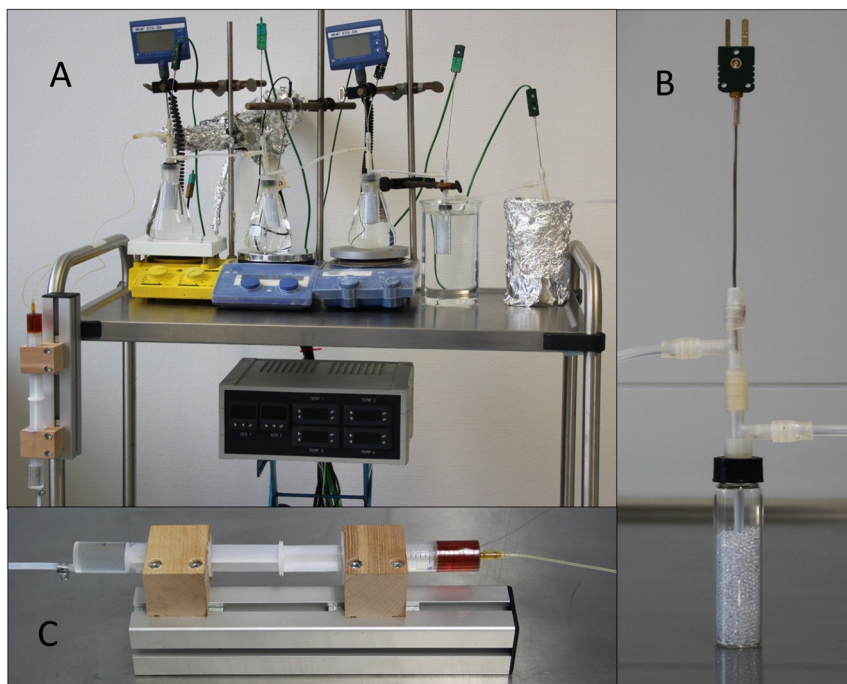


Figure 5: Images of the gaseous fractionation system (setup 2) used for fractionation of the SPL scCO₂ extract at different temperatures (fractionation parameters: 353.15 K, 333.15 K, 313.15 K, 293.15 K, 283.15 K, 4 h, flow = 2.5 g CO₂/min and 0.025 g extract/min: (A) assembled setup 2; (B) vial with glass beads and thermocouple; (C) syringes for extract pumping).

on the MS signal the substances were qualified with Mass Finder 4 and the FID signal was used for quantification. In the SPL, 117 substances were detected, some in small amounts. Therefore, the chromatogram was evaluated only for the 44 substances with the highest proportions. These 44 substances represent approximately 90 % of the GC-detectable portion of the SPL, and 33 of these substances were calibrated against standards. The remaining substances were evaluated using an estimated response factor based on chemically similar substances. This method has been used in two previous studies (Möck et al. 2023, 2024). There was a strong overlap of peak areas for the substances syringol, 4-allyl-, and syringol, 4-propyl-. Since these substances have the same response factor, they were reported together. In cases of minor overlap of peak areas, the course of the peak was estimated for integration. The chromatograms of the SPL and the scCO₂ extract are provided in the Supplementary Material. Additional information on the standards used including concentration range, calibration points, R-squared values, producer, purity, and CAS number is provided based on Möck et al. (2023).

2.5 Water content

The water content of the SPL and the scCO₂ extract used was measured by Karl Fischer titration as described in Möck et al. (2024). For this, a Titroline Alpha titrator (Schott AG, Mainz, Germany) was used. Forty milligrams of the sample

were dissolved under stirring in anhydrous Hydranal Methanol Rapid (Honeywell Fluka™, Seelze, Germany). Then, Hydranal Composite 2 (Honeywell Fluka™, Seelze, Germany) was automatically dosed until all the water present in the sample was consumed. Each ml of water required 0.5 ml of Hydranal Composite 2 (Honeywell Fluka™, Seelze, Germany). The amount of water in the sample was calculated based on the titrated volume of Hydranal Composite 2. The titration endpoint was determined using a double platinum electrode.

2.6 Kinematic viscosity

The kinematic viscosity of the SPL and the scCO₂ extract used was determined at 298.15 K using an automatic lead time measuring system from Schott Geräte GmbH (CT62, AVS 350, AVS/S) (Mainz, Germany) in accordance with DIN 51 562 (Deutsches Institut für Normung e.V. 1999). The Ubbelohde viscometer MII/1050741 was used to measure the SPL, and the Ubbelohde viscometer MIC/1033959 was used to measure the scCO₂ extract.

2.7 Density

The density of the SPL and scCO₂ extract was measured using a 10 ml Isolab Boro 3.3 pycnometer (Isolab Laborgeräte GmbH, Eschau, Germany) and a METTLER AT261 DeltaRange

analytical scale (Mettler Toledo, Columbus, USA) at 293.15 K. To determine the density of the sample, the exact volume of the pycnometer was measured using water, and its empty mass was weighed. Then the pycnometer was filled with the sample and weighed again. The density was calculated by dividing the mass of the sample by the volume of the pycnometer.

2.8 Calculation of the vapor phase loading

Vapor phase loading (VPL) indicates the number of grams of the extract dissolved in one kilogram of CO₂. The VPL was calculated for gaseous and supercritical CO₂ using the following equation:

$$\text{VPL} = \frac{m_{\text{ex.}}}{m_{\text{CO}_2}}$$

$$\text{VPL} = \text{vapor phase loading} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right)$$

$m_{\text{ex.}}$ = mass of extract (g)

m_{CO_2} = mass of gaseous or supercritical CO₂ (kg)

3 Results and discussion

3.1 Characterization of the SPL and scCO₂ extract used for setup 2

The SPL used in setup 1 was dark black, had a high kinematic viscosity of 1,101 mm²/s at 293.15 K and a water content of 4.09 %. Its density was 1,204 kg/m³ at 293.15 K. The SPL scCO₂ extract used in setup 2 had a kinematic viscosity of 21.6 mm²/s at 293.15 K and a density of 1,117 kg/m³ at 293.15 K. The water content of the scCO₂ extract was only 1.67 %. The colour of the scCO₂ extract was dark red. Table 1 shows the GC-detectable composition of the SPL and the scCO₂ extract used in setup 2.

With GC-MS/FID it was possible to characterize 37.2 wt. % of the SPL and 56.6 wt. % of the scCO₂ extract. Since most high molecular weight substances are poorly soluble in scCO₂ (Mukhopadhyay 2000), the majority of these were separated during the extraction, thereby enriching the low molecular weight substances in the scCO₂ extract. For instance, the proportion of acids increased from 5.9 wt. % to 10.0 wt. %, non-aromatic ketones from 4.0 wt. % to 9.0 wt. % and syringols from 10.5 wt. % to 19.4 wt. %, respectively. Since scCO₂ is a non-polar solvent, the sugar content decreased from 10.1 wt. % in SPL to 2.4 wt. % in the scCO₂ extract.

Table 1: GC-detectable composition of the SPL used in setup 1 and the scCO₂ extract used setup 2.

Substance	SPL (wt. %)	ScCO ₂ extract (wt. %) used for setup 2
Acids	5.9	10.0
Acetic acid	4.1	7.0
Propionic acid	1.8	2.9
Nonaromatic ketones	4.0	9.0
Acetol (hydroxypropanone)	1.4	3.0
Butanone, 1-hydroxy-2-	0.3	0.9
Propan-2-one, 1-acetyloxy-	0.2	0.7
Butan-2-one, 1-(acetyloxy)-(NIST MQ 92)	0.1	0.3
Cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-	0.1	0.4
Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-2-	1.3	2.6
Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-2-	0.5	1.0
Furans	1.6	4.2
Furanone, 2(5H)-	0.4	0.9
Furaldehyde, 2-	0.4	1.0
Furaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-, 2-	0.2	0.4
Furan-2-one, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl-	0.2	0.7
Butyrolactone, γ-	0.4	1.3
Lactone derivative (unspecific spectrum)	0.3	0.3
Pyrans	0.4	0.7
Maltol (pyran-4-one, 3-hydroxy-2-methyl-4H-)	0.4	0.7
Lignin derived phenols	1.1	1.6
Phenol	0.3	0.5
Cresol, o-	0.1	0.5
Cresol, m-	0.7	0.6
Guaiacols (methoxy phenols)	3.5	9.3
Guaiacol	0.8	2.4
Guaiacol, 4-methyl-	0.8	2.3
Guaiacol, 4-ethyl-	0.6	1.7
Guaiacol, 4-propyl-	0.1	0.5
Guaiacol, 4-propenyl-cis (Isoeugenol)	0.2	0.4
Guaiacol, 4-propenyl-(trans) (Isoeugenol)	0.6	1.5
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-(acetoguaiacone)	0.2	0.1
Guaiacyl acetone	0.2	0.3
Syringols (dimethoxy phenols)	10.5	19.4
Syringol	3.0	5.8
Syringol, 4-methyl-	2.2	4.5
Syringol, 4-ethyl-	1.5	3.2
Syringol, 4-allyl- and syringol, 4-propyl-	1.1	2.5

Table 1: (continued)

Substance	SPL (wt. %)	scCO ₂ extract (wt. %) used for setup 2
Syringol, 4-(1-propenyl)-, cis	0.3	0.6
Syringol, 4-(1-propenyl)-, trans	1.3	2.0
Syringaldehyde	0.2	0.1
Acetosyringone	0.2	0.2
Propiosyringone	0.1	0.1
Syringyl acetone	0.5	0.4
Sugars	10.1	2.4
Anhydrosugar unknown (unspecific spectrum)	4.8	1.2
Anhydro-β-D-glucopyranose, 1,6- (levoglucosan)	3.3	0.0
Anhydrosugar unknown (unspecific spectrum)	0.6	0.0
Anhydrosugar unknown (unspecific spectrum)	0.5	0.0
Dianhydro-α-D-glucopyranose, 1,4:3,6-	1.0	1.2
Nonaromatic alcohols	0.1	–
Ethylene glycol	0.1	–
Total	37.2	56.6

3.2 Extraction with different CO₂ off-gas temperatures (experimental setup 1)

In order to investigate how different off-gas temperatures influence the losses and compositions of the extracts during decompression to atmospheric pressure, SPL (25 g) was extracted with supercritical CO₂ (flow = 5 g/min, 1,200 g) at three off-gas temperatures (293.15 K, 313.15 K, 333.15 K). A mass loss was observed when comparing the initial mass to the mass of extracts and residues. The losses consist of small amounts of extract remaining in the valves and tubing of the extraction system, and of substances that are not separated in the separator and are carried out with the gaseous CO₂. Figure 6 shows the mass balances as the mean of the duplicates, with the error bars indicating the range.

The loss at 293.15 K was 9.5 wt. %. As the off-gas temperature increased, the loss raised with 15.3 wt. % at 313.15 K and 27.2 wt. % at 333.15 K. Due to the increased loss, the amount of collected extract decreased from 29.6 wt. % (at 293.15 K) to 11.1 wt. % (at 333.15 K). The residues ranged between 61.0 wt. % and 62.6 wt. %. Based on the residues, the VPL without losses was calculated between 7.8 and 8.1 g extract/kg scCO₂. The VPL is highly dependent on the feed used and on the extraction parameters. In a review the range of VPLs for the extraction of bio-oils varied widely, from 0.7 to 99.7 g extract/kg of scCO₂ (Montesantos and Maschietti

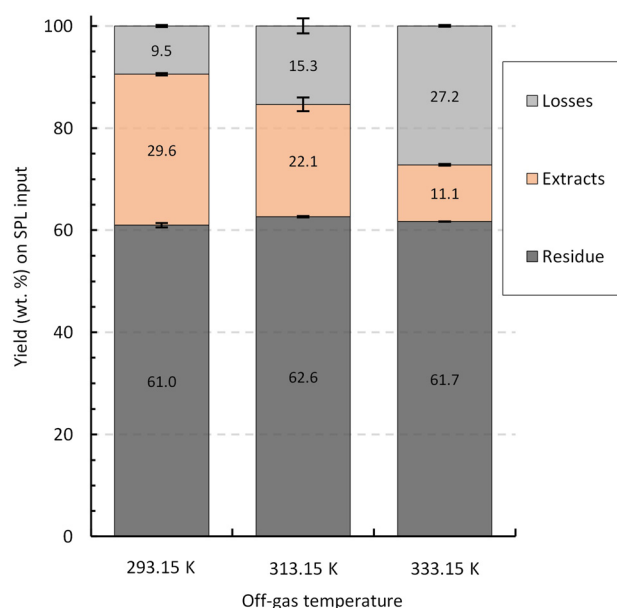


Figure 6: Influence of off-gas temperature on losses during scCO₂ extraction of SPL in setup 1 (extraction parameters: 12.5 MPa, 313.15 K, pscCO₂ = 731 kg/m³, 4 h, flow = 5 g scCO₂/min, 25 g SPL).

2020). According to Montesantos and Maschietti (2020), the VPL can be increased by raising both the density of scCO₂ and the temperature at constant density. This is also supported by the solubility curves of acetic acid and guaiacol (see Figure 1). Due to the strong dependence of the VPL on process parameters and feed material, it is advisable to make comparisons under similar extraction conditions. A similar VPL of 10.6 g extract/kg scCO₂ for the extraction of SPL at the same extraction temperature and pressure but with a lower solvent-to-feed ratio of 24 was reported (Möck et al. 2023). In the experiments conducted with setup 1, the solvent-to-feed ratio was 48. The slightly lower VPL observed in setup 1 suggests that increasing the solvent-to-feed ratio results in a reduction of the overall yield. This can be attributed to the decreasing amount of easily soluble compounds in the feed during extraction, so that toward the end of the process, the scCO₂ no longer provides such a high extraction efficiency. Using the loss values, the amount of extract remaining in the heated off-gas after depressurisation (VPL of the off-gases) was calculated as 2.9 g extract/kg CO₂ at 293.15 K, 3.2 g extract/kg CO₂ at 313.15 K and 5.7 g extract/kg CO₂ at 333.15 K. This indicates that, as the off-gas temperature increased, the solubility of the extract in the gaseous CO₂ increased. A previous study shows that the losses were reduced to less than 5 wt. % by cooling the off-gas temperature to 273 K, which corresponded to a VPL of the off-gases of less than 2 g extract/kg scCO₂ (Möck et al. 2023). The VPL in the experiments conducted with setup 1 was 2.9 g extract/kg scCO₂. It

can therefore be assumed that a further decrease in the off-gas temperature would lead to an even lower VPL, thereby reducing the losses caused by extract components dissolved in the off-gas. Furthermore, cooled water baths were used in other studies to cool the collection vessels and thereby reduced losses (Montesantos et al. 2019, 2020).

The SPL, the residue and the extracts produced at different off-gas temperatures were characterized using GC-MS/FID to investigate the effect of off-gas temperature on the extract composition. Figure 7 shows the composition as the mean of duplicates, with error bars indicating the range. As not all compounds are detectable by GC, the columns do not sum up to 100 wt. %.

The scCO₂ extraction enriched the extracts with syringols, guaiacols, ketones, acids, furans, phenols, and pyrans. By increasing the off-gas temperature the amount of substances detectable by GC decreased. Whereas at 293.15 K, the content was 57.7 wt. %, it was 44.7 wt. % at 333.15 K. This suggests that in gaseous CO₂ well-soluble substances were removed from the extract, resulting in an enrichment of non-detectable or high molecular weight substances in the scCO₂ extract. Poorly soluble sugars and high molecular weight substances largely remained in the residue. The high proportion of residues can be attributed to the fact that slow pyrolysis produces large amounts of high molecular weight substances (Baumbach et al. 2016), which are poorly soluble in scCO₂ (Mukhopadhyay 2000). Possible applications for the high molecular weight components of the residue include the production of activated carbon or energetic use. The sugars present in significant amount in the residue,

especially levoglucosan, which is a platform chemical in the chemical industry could also be utilized for the production of biopolymers, biofuels, surfactants, and pharmaceuticals (Itabaiana Jr et al. 2020).

Increasing the off-gas temperature particularly affected the content of acids and ketones. At an off-gas temperature of 293.15 K, the extract consisted of 6.8 wt. % acids and 8.1 wt. % ketones. As the off-gas temperature increased, the acid content decreased to 2.9 wt. % at 313.15 K, dropping further to 1.8 wt. % at 333.15 K. The ketone content decreased from 8.1 wt. % at 293.15 K to 5.9 wt. % at 313.15 K and then to 3.2 wt. % at 333.15 K. In contrast, the syringol content first increased with the rise in off-gas temperature and then decreased slightly. It was 22.7 wt. % at 293.15 K, 26.7 wt. % at 313.15 K and 26.4 wt. % at 333.15 K. This is due to the reduction in acids and ketones, which increased the mass fraction of syringols. A similar behavior was observed for guaiacols. Their content decreased significantly from 10.1 wt. % at 313.15 K to 7.1 wt. % at 333.15 K off-gas temperature. The shift in extract composition was due to different solubilities in gaseous CO₂. For example, acetic acid has a solubility of 44.5 g/kg in gaseous CO₂ at 0.21 MPa and 353.15 K (based on data from Bamberger et al. 2000). Guaiacol, on the other hand, has a solubility of only 2.3 g/kg under similar conditions (353.15 K, 0.20 MPa) (based on data from Lee et al. 1999).

Using supercritical CO₂ extraction in combination with a hot off-gas temperature reduced the proportions of acids and ketones in the extract. Because these extracts contain high proportions of monomeric phenolic compounds, they are promising for the production of phenol resins and for wood

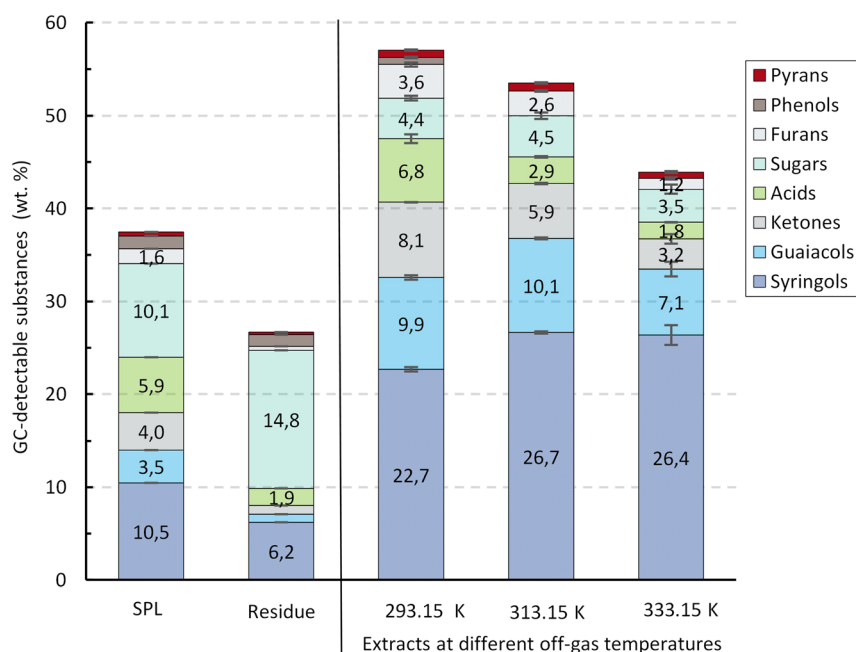


Figure 7: GC-detectable composition of the residues, the SPL and the scCO₂ extracts obtained at different off-gas temperatures in setup 1 (extraction parameters: 12.5 MPa, 313.15 K, pscCO₂ = 731 kg/m³, 4 h, flow = 5 g scCO₂/min, 25 g SPL).

preservation (Karthäuser et al. 2024; Lourençon et al. 2016; Sukhbaatar et al. 2009).

In order to capture as much of the extract as possible, it was essential to maintain the off-gas temperature as low as feasible. In industrial processes, scCO₂ is not usually expanded to atmospheric pressure, but rather depressurized into the subcritical state in a pressure separator. This allows CO₂ to be recycled with reduced compression work. Future work would benefit from using a pressure separator to decrease pressure only to the CO₂ density at which the solubility of the contained substances is minimized. For acetic acid, this CO₂ density is approximately 100 kg/m³ (based on data from Bamberger et al. 2000; see Figure 1). The extract obtained under these conditions would still contain a high proportion of acids and ketones. To further reduce the content of acids and ketones, the extract collected in the pressure separator could be transferred into a hot CO₂ gas stream, where the solubility of acids and ketones is maximized. This would enable their separation as demonstrated in experimental setup 2.

3.3 Fractionation of SPL extract with hot gaseous CO₂ (experimental setup 2)

Setup 1 showed that especially the content of acids and ketones in the extract can be reduced by using higher temperatures during the depressurization of the CO₂. Setup 2 investigated whether the extract could be fractionated by adding it to a hot, gaseous CO₂ stream at atmospheric pressure and using separators at different temperatures. For this, an SPL scCO₂ extract was pumped (0.025 g/min) into a hot CO₂ stream (2.5 g/min) and passed through five vials. The temperature in the vials gradually decreased from 353.15 K to 283.15 K, and five different fractions were collected. The colors of the fractions ranged from dark red (353.15 K) to orange (333.15 K) to shiny yellow (313.15 K, 293.15 K) to almost colorless (283.15 K). Figure 8 shows the extract and its

different fractions. Figure 9 shows the amount of extract collected in the five vials as the average of the duplicates, with error bars indicating the range.

The majority of the extract was collected in the first vial (353.15 K), accounting for 60.2 wt. % of the feed. At 333.15 K, 9.3 wt. % was collected in the second vial and at 313.15 K, 7.0 wt. % was collected in the third vial. Upon further cooling, 9.1 wt. % was collected in the fourth vial (293.15 K), and an additionally 4.2 wt. % was collected in the fifth vial at 283.15 K. The total loss was 10.3 wt. %. Therefore, it can be assumed, that at a CO₂ temperature of 283.15 K, some volatile substances were carried out by the CO₂ gas stream.

Subtracting the cumulative yield from the amount of pumped extract gives the amount of extract in the CO₂ gas stream at each temperature. Furthermore, using this value and the amount of used CO₂ (600 g), the VPL of the gaseous CO₂ was calculated (Table 2).

The amount of extract in the gaseous CO₂ decreased as the temperature in the five vials decreased. The amount varied from 2.4 g at 353.15 K to 0.6 g at 283.15 K. Consequently, 2.4 g of extract dissolved in 0.6 kg hot gaseous CO₂ at 353.15 K. This corresponded to a VPL of 4.0 g extract/kg CO₂. When cooled to 333.15 K, 30.5 wt. % (1.8 g extract) of the SPL extract remained dissolved in the CO₂, yielding a VPL of 3.1 g extract/kg CO₂. As the temperature decreased further, the amount of extract dissolved in the gaseous CO₂ decreased to a VPL of 1 g extract/kg CO₂ at 283.15 K. Compared to setup 1, the VPL at 333.15 K in setup 2 was significantly lower (setup 1: 5.7 g extract/kg CO₂; setup 2: 3.1 g extract/kg CO₂). During decompression in setup 1, there was an atomization of the extract leading to the assumption that either the atomized extract was carried out or the extract dissolved better in the gaseous CO₂ due to the atomization. Moreover, in setup 2, extract separation occurred in the first vial, indicating that the gaseous CO₂ was no longer fully saturated in the second vial. The five different fractions in the vials were analyzed by GC-MS/FID. Figure 10 shows the composition of the scCO₂ extract, the five fractions and the SPL as the mean of

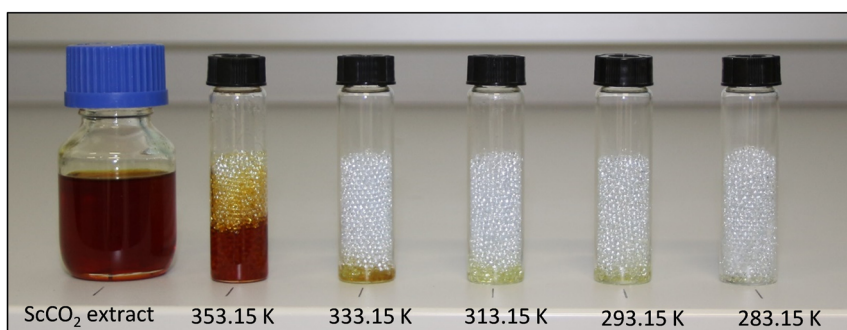


Figure 8: Image of the scCO₂ extract and the five fractions obtained during subsequent gaseous CO₂ fractionation at different temperatures in setup 2 (fractionation parameters: 353.15 K, 333.15 K, 313.15 K, 293.15 K, 283.15 K, 4 h, flow = 2.5 g CO₂/min and 0.025 g extract/min).

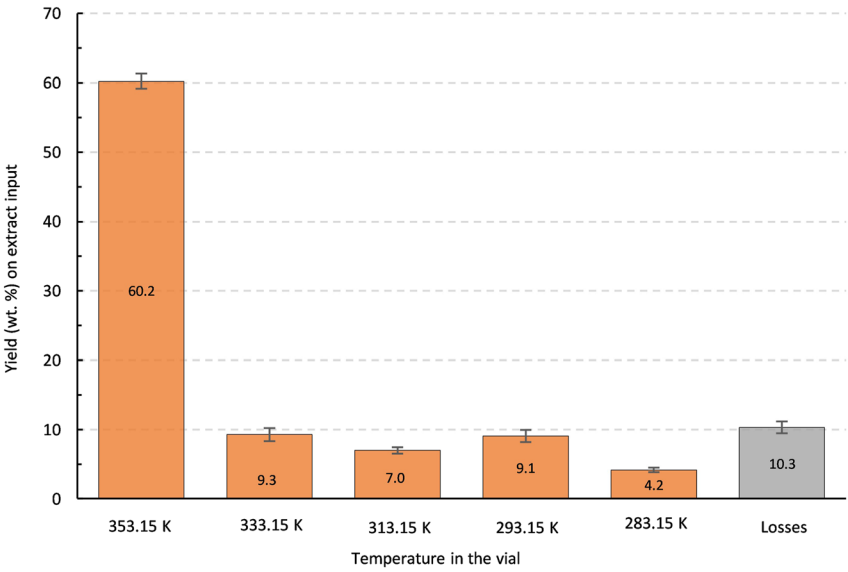


Figure 9: Yield of the five SPL scCO₂ extracts obtained during subsequent gaseous CO₂ fractionation at different temperatures in the vials in setup 2 (fractionation parameters: 353.15 K, 333.15 K, 313.15 K, 293.15 K, 283.15 K, 4 h, flow = 2.5 g CO₂/min and 0.025 g extract/min).

Table 2: Cumulative yield, extract amounts in the gaseous CO₂ and VPL in the five vials during subsequent CO₂ fractionation of the SPL scCO₂ extract at different temperatures in setup 2 (fractionation parameters: 353.15 K, 333.15 K, 313.15 K, 293.15 K, 283.15 K, 4 h, flow = 2.5 g CO₂/min and 0.025 g extract/min).

Vial	1	2	3	4	5
Temperature	353.15 K	333.15 K	313.15 K	298.15 K	283.15 K
Cumulative yield in the vials (g)	3.6	4.2	4.6	5.1	5.4
Amount of extract in gaseous CO ₂ (g)	2.4	1.8	1.4	0.9	0.6
VPL (g extract/kg CO ₂)	4.0	3.1	2.4	1.4	1.0

duplicates, with error bars indicating the range. As not all compounds are detectable by GC, the columns do not sum up to 100 wt. %.

During scCO₂ extraction, the main part of the high molecular weight substances and sugars contained in the SPL were not extracted. This resulted in an enrichment of syringols (19.4 wt. %), guaiacols (9.3 wt. %), ketones (9.0 wt. %), acids (10.0 wt. %), and furans (4.2 wt. %) in the scCO₂ extract. The total proportion of GC-detectable substances was 37.2 wt. % in the SPL and 56.6 wt. % in the scCO₂ extract. In the first vial (353.15 K), the GC-detectable amount was only 42.8 wt. %, which is lower than in the scCO₂ extract. This decrease is attributed to the removal of substances that are highly soluble in gaseous CO₂, which increased the proportion of high molecular weight substances that are not GC-detectable but still soluble in scCO₂. In subsequent vials, the amount of GC-detectable substances increased, which indicates a lower proportion of non-detectable high molecular weight substances.

Through fractionation with heated gaseous CO₂, the amount of acids was reduced to 1.2 wt. % in the first vial

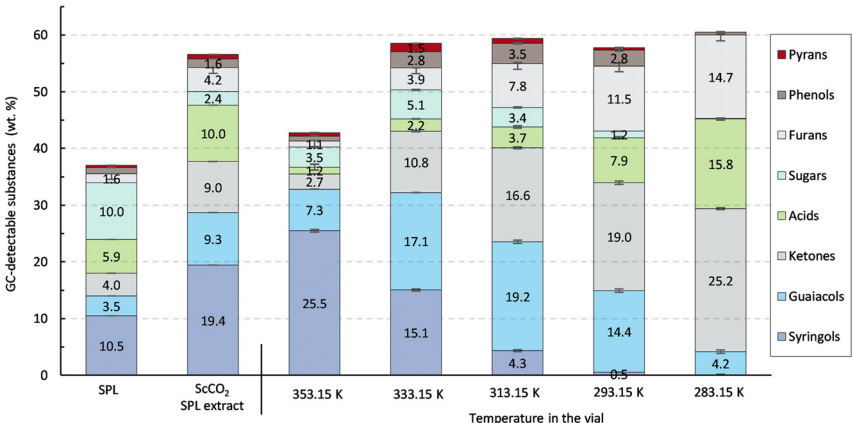


Figure 10: GC-detectable composition of SPL, the scCO₂ SPL extract, and the five SPL scCO₂ extracts obtained during subsequent gaseous CO₂ fractionation at different temperatures in setup 2 (fractionation parameters: 353.15 K, 333.15 K, 313.15 K, 293.15 K, 283.15 K, 4 h, flow = 2.5 g CO₂/min and 0.025 g extract/min).

(353.15 K). The amount of ketones decreased to 2.7 wt. %, while the amount of syringols increased to 25.5 wt. %. As the gaseous CO₂ in the vials was cooled further, the syringol content gradually decreased while the content of ketones, acids, and furans increased. No syringols were detected in the extract of the last vial (283.15 K). However, high amounts of ketones (25.2 wt. %), acids (15.8 wt. %), and furans (14.7 wt. %) were present. Initially, the guaiacol content increased before decreasing, reaching its highest concentration (19.2 wt. %) in the extract of the third vial at 313.15 K. The overall content of monomeric phenolic substances (guaiacols, syringols, phenols) was 15.1 wt. % in the SPL and 30.3 wt. % in the scCO₂ extract. The content of monomeric phenolic substances in the five vials varied between 33.7 wt. % (353.15 K) and 4.7 wt. % (283.15 K). Fractionation with hot gaseous CO₂ slightly increased the content of monomeric phenolic substances while drastically reducing the content of acids and ketones in the extract. Another study produced scCO₂ extracts with up to 41.1 wt. % monomeric phenolic substances using pressure separators (Möck et al. 2024). However, the content of acids was 4.3 wt. %, and the content of ketones was 8.0 wt. %. Extracts with low acid and ketone content could be promising for producing phenol resins and preserving wood (Karthäuser et al. 2024; Lourençon et al. 2016; Sukhbaatar et al. 2009). Further purification processes, such as distillation, can be used to obtain bio-based platform chemicals from extracts with high levels of acids and ketones. These chemicals can be used to produce biopolymers, etching agents, or solvents (Murali et al. 2017).

3.4 Limitations and outlook

Due to the limited heating capacity, the temperature of the off-gas in setup 1 was restricted to 333.15 K, and the temperature of the gaseous CO₂ in setup 2 was restricted to 353.15 K. Higher temperatures showed to improve the separation of acids and ketones. Therefore, future research should explore using higher temperatures to enhance separation efficiency. Setup 2 experienced losses amounting to 10.8 wt. %, they are suspected to be due to volatile substances carried away with the gaseous CO₂. Since the cooling capacity was limited to 283.15 K, applying colder cooling stages could reduce these losses and facilitate further investigation. In setup 1, the ratio of CO₂ to extract could not be controlled or varied. Setup 2 tested a ratio of 1:100 (extract to CO₂). Future studies should vary this ratio and examine its influence on fractionation to provide valuable insights. Additionally, the extract in setup 2 remained in the vials throughout the experiment, thus allowing for prolonged contact with CO₂. It would be beneficial to investigate

whether effective fractionation can be achieved with short contact times between the extract and hot, gaseous CO₂. Furthermore, combining pressure separators with hot CO₂ fractionation appears promising for producing extracts with high concentrations of monomeric phenolic substances and low concentrations of ketones and acids. These extracts could be valuable to the adhesive industry as an alternative to petrochemical, phenol-based fractions. One possible applications of the residue could be the production of activated carbon, while sugars could be utilized as bio-based platform chemicals. Additional processing of fractions rich in acids and ketones may be employed to convert them into viable bio-based platform chemicals.

4 Conclusions

ScCO₂ extraction of SPL effectively separates high molecular weight substances and yields extracts with high concentrations of acids, ketones, and monomeric phenolic substances. This study investigated two setups to further fractionate the extracts obtained from scCO₂ extraction using gaseous CO₂. In setup 1, gaseous CO₂ was heated directly during the depressurization of the scCO₂, connecting the fractionation step with the extraction process. The specific temperature of the gaseous CO₂ influenced the amount of losses and the composition of the extract. As the temperature increased, so did the loss, and the amount of substances that were well soluble in gaseous CO₂ decreased. Losses reached 27.2 wt. % at a CO₂ temperature of 333.15 K. Through additional fractionation with hot gaseous CO₂, the proportion of acids and ketones in the extract decreased drastically, while the content of monomeric phenolic substances increased slightly.

In setup 2, the scCO₂ extraction was separated from the fractionation using gaseous CO₂. A previously obtained SPL extract was pumped into hot gaseous CO₂ and subsequently cooled down in five vials. This process yielded an extract containing 33.7 wt. % monomeric phenolic compounds, with only 1.2 wt. % acids and 2.7 wt. % ketones. Reducing the amount of acids and ketones is an important step for a further utilization of the extracts. The monomeric phenolic substances, in particular, could be of interest to the adhesive industry because they offer the potential to replace petrochemical phenol in widely used phenol-formaldehyde resins. Future work, plans to integrate fractionation with hot, gaseous CO₂ into an scCO₂ extraction plant connected with a pressure separator. This integration aims to produce extracts with higher concentrations of monomeric phenolic substances and lower amounts of acids and ketones.

Acknowledgments: Thanks go to proFagus GmbH for providing the slow pyrolysis liquid. Special thanks to Christiane Riegert and Silke Radtke for technical support.

Research ethics: Not applicable.

Informed consent: Not applicable.

Author contributions: The authors have accepted responsibility for the entire content of this manuscript and approved its submission.

Use of Large Language Models, AI and Machine Learning

Tools: ChatGPT 3.5 and DeepL were used to improve language.

Conflict of interest: The authors state no conflict of interest.

Research funding: This research was funded by the Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (Federal Ministry of Food and Agriculture, grant number: 2220HV017C).

Data availability: The raw data can be obtained on request from the corresponding author.

References

- Amen-Chen, C., Pakdel, H., and Roy, C. (1997). Separation of phenols from Eucalyptus wood tar. *Biomass Bioenergy* 13: 25–37.
- Bamberger, A., Sieder, G., and Maurer, G. (2000). High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. *J. Supercrit. Fluids* 17: 97–110.
- Baumbach, G., Hartmann, H., Höfer, I., Hofbauer, H., Hülsmann, T., Kaltschmitt, M., Lenz, V., Neuling, U., Nussbaumer, T., Obernberger, I., et al. (2016). Grundlagen der thermo-chemischen Umwandlung biogener Festbrennstoffe. In: Kaltschmitt, M., Hartmann, H., and Hofbauer III, H. (Eds.). *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 3. aktualisierte und erweiterte Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 579–814.
- Capunitan, J.A. and Capareda, S.C. (2013). Characterization and separation of corn stover bio-oil by fractional distillation. *Fuel* 112: 60–73.
- Chan, Y.H., Yusup, S., Quitain, A.T., Chai, Y.H., Uemura, Y., and Loh, S.K. (2018). Extraction of palm kernel shell derived pyrolysis oil by supercritical carbon dioxide: evaluation and modeling of phenol solubility. *Biomass Bioenergy* 116: 106–112.
- Cheng, T., Han, Y., Zhang, Y., and Xu, C. (2016). Molecular composition of oxygenated compounds in fast pyrolysis bio-oil and its supercritical fluid extracts. *Fuel* 172: 49–57.
- Clifford, T. (1999). *Fundamentals of supercritical fluids*. Oxford University Press, Oxford.
- Czernik, S., Johnson, D.K., and Black, S. (1994). Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass Bioenergy* 7: 187–192.
- Deutsches Institut für Normung e.V. (1999). *Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter Teil 1: Bauform und Durchführung der Messung*, (DIN 51562-1).
- Feng, Y. (2018). *Fractionation of pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide, Doctoral thesis*. University of Hamburg, Hamburg.
- Feng, Y. and Meier, D. (2015). Extraction of value-added chemicals from pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113: 174–185.
- Feng, Y. and Meier, D. (2016). Comparison of supercritical CO₂, liquid CO₂, and solvent extraction of chemicals from a commercial slow pyrolysis liquid of beech wood. *Biomass Bioenergy* 85: 346–354.
- Feng, Y. and Meier, D. (2017). Supercritical carbon dioxide extraction of fast pyrolysis oil from softwood. *J. Supercrit. Fluids* 128: 6–17.
- Foster, N.R., Gurdial, G.S., Yun, J.S.L., Liong, K.K., Tilly, K.D., Ting, S.S.T., Singh, H., and Lee, J.H. (1991). Significance of the crossover pressure in solid-supercritical fluid phase equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30: 1955–1964.
- Guo, X.J., Wang, S.R., Guo, Z.G., Liu, Q.A., Luo, Z.Y., and Cen, K.F. (2010). Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation. *Appl. Energy* 87: 2892–2898.
- Gupta, R.B. and Shim, J.-J. (2007). *Solubility in supercritical carbon dioxide*. CRC Press, Boca Raton.
- Hofbauer, H., Kaltschmitt, M., Keil, F., Meier, D., and Welling, J. (2016). Pyrolyse. In: Kaltschmitt, M., Hartmann, H., and Hofbauer III, H. (Eds.). *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 3. aktualisierte und erweiterte Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 1183–1265.
- Itabaiiana Jr, I., do Nascimento, M.A., de Souza, R.O.M.A., Dufour, A., and Wojcieszak, R. (2020). Levoglucosan: a promising platform molecule? *Green Chem.* 22: 5859–5880.
- Karthäuser, J., Raskop, S., Slabohm, M., and Militz, H. (2024). Modification of plywood with phenol–formaldehyde resin: substitution of phenol by pyrolysis cleavage products of softwood kraft lignin. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 82: 309–319.
- Lee, M.J., Kou, C.-F., Cheng, J.-W., and Lin, H.-M. (1999). Vapor–liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide with 1,2-dimethoxybenzene, 2-methoxyphenol, or p-cresol at elevated pressures. *Fluid Phase Equilib.* 162: 211–224.
- Lourençon, T.V., Mattos, B.D., Cademartori, P.H.G., and Magalhães, W.L.E. (2016). Bio-oil from a fast pyrolysis pilot plant as antifungal and hydrophobic agent for wood preservation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 122: 1–6.
- Meier, D. (2016). Schnelle pyrolyse. In: Kaltschmitt, M., Hartmann, H., and Hofbauer III, H. (Eds.). *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 3. aktualisierte und erweiterte Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 1196–1223.
- Möck, D.M.J., Riegert, C., Radtke, S., and Appelt, J. (2023). Process optimization and extraction of acids, syringols, guaiacols, phenols and ketones from beech wood slow pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide at different densities. *J. Supercrit. Fluids* 199: 105937.
- Möck, D.M.J., Radtke, S., Riegert, C., and Appelt, J. (2024). Production of phenolic-rich slow pyrolysis liquid extracts by supercritical carbon dioxide fractionation. *Holzforschung* 78: 657–672.
- Montesantos, N. and Maschietti, M. (2020). Supercritical carbon dioxide extraction of lignocellulosic bio-oils: the potential of fuel upgrading and chemical recovery. *Energies* 13: 1600.
- Montesantos, N., Pedersen, T.H., Nielsen, R.P., Rosendahl, L.A., and Maschietti, M. (2019). Supercritical carbon dioxide fractionation of bio-crude produced by hydrothermal liquefaction of pinewood. *J. Supercrit. Fluids* 149: 97–109.
- Montesantos, N., Nielsen, R.P., and Maschietti, M. (2020). Upgrading of nondewatered nondemetallized lignocellulosic biocrude from hydrothermal liquefaction using supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59: 6141–6153.

- Mudraboyina, B.P., Fu, D., and Jessop, P.G. (2015). Supercritical fluid rectification of lignin microwave-pyrolysis oil. *Green Chem.* 17: 169–172.
- Mukhopadhyay, M. (2000). *Natural extracts using supercritical carbon dioxide*. CRC Press, Boca Raton.
- Murali, N., Srinivas, K., and Ahring, B.K. (2017). Biochemical production and separation of carboxylic acids for biorefinery applications. *Fermentation* 3: 22.
- Naik, S., Goud, V.V., Rout, P.K., and Dalai, A.K. (2010). Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from wheat–hemlock biomass. *Bioresour. Technol.* 101: 7605–7613.
- Rout, P.K., Naik, M.K., Naik, S.N., Goud, V.V., Das, L.M., and Dalai, A.K. (2009). Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from mixed biomass of wheat and wood sawdust. *Energy Fuel.* 23: 6181–6188.
- Sukhbaatar, B., Steele, P.H., and Kim, M.G. (2009). Use of lignin separated from bio-oil in oriented strand board binder phenol-formaldehyde resins. *Bioresources* 4: 789–804.
- Wang, J., Cui, H., Wie, S., Zhuo, S., Wang, L., Li, Z., and Yi, W. (2010). Separation of biomass pyrolysis oil by supercritical CO₂ extraction. *SGRE* 1: 98–107.
- Wei, Y., Lei, H., Wang, L., Zhu, L., Zhang, X., Liu, Y., Chen, S., and Ahring, B. (2014). Liquid–liquid extraction of biomass pyrolysis bio-oil. *Energy Fuel.* 28: 1207–1212.
- Zheng, J.L. and Wie, Q. (2011). Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation. *Biomass Bioenergy* 35: 1804–1810.
-
- Supplementary Material:** This article contains supplementary material (<https://doi.org/10.1515/hf-2025-0088>).