

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 392

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C11B 1/10 (2006.01)
C12P 7/64 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-323**
(22) Přihlášeno: **30.04.2013**
(30) Právo přednosti: **30.04.2013 CZ**
(40) Zveřejněno: **09.04.2014**
(Věstník č. 15/2014)
(47) Uděleno: **26.02.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **09.04.2014**
(Věstník č. 15/2014)

(56) Relevantní dokumenty:
Balasubramanian S et al. Oil extraction from *Scenedesmus obliquus* using a continuous microwave system - design, optimization, and quality characterization. *Bioresource Technology*, 2011, 102, 3396-3403.; Lee JY et al. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource Technology*, 2010, 101, S75-S77.; Cheng J et al. Using wet microalgae for direct biodiesel production via microwave irradiation. *Bioresource Technology*, 2013, 131, 531-535.; Du Z et al. Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production. *Bioresource Technology*, 2011, 102, 4890-4896.; Hu Z et al. A study on experimental characteristic of microwave-assisted pyrolysis of microalgae. *Bioresource Technology*, 2012, 107, 487-493..
CN 102994220.

(73) Majitel patentu:
Ústav chemických procesů Akademie věd České republiky, Praha 6, CZ

(72) Původce:
Ing. Jiří Sobek, Ph.D., Bruntál, CZ
Ing. Milan Hájek, CSc., Praha 6, CZ
Ing. Václav Veselý, CSc., Praha 5, CZ
Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc., Praha 4, CZ
Dr. Ing. Vladimír Církva, Praha 6, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Petr Řezáč, CSc., Jihozápadní III 1145/4,
141 00 Praha 4 - Spořilov

(54) Název vynálezu:
Způsob zpracování řas a sinic

(57) Anotace:
Řešení se týká způsobu zpracování řas a sinic pro získání oleje vzniklého narušením jejich buněčné stěny s použitím mikrovlnného záření. Vodná suspenze řas se nejprve upraví přidáním hydrofobního sorbentu v množství 0,5 až 5 % hmotn. a takto upravená suspenze se při tlaku 200 až 2000 kPa zahřeje účinkem mikrovlnného záření na teplotu 105 až 190 °C po dobu 1 až 5 min. Suspenze se následně nechá expandovat a po jejím ochlazení a oddělení rozrušených řas se z vodní vrstvy oddělí sorbent s naadsorbovaným olejem, který se izoluje extrakčním činidlem.

CZ 304392 B6

Způsob zpracování řas a sinic

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu zpracování řas a sinic pro získání oleje vzniklého narušením jejich buněčné stěny s použitím mikrovlnného záření.

10

Dosavadní stav techniky

Řasy, případně sinice, mají velký potenciál pro použití např. v biotechnologii, vzhledem ke své vysoké růstové rychlosti a možnosti průmyslového pěstování v masových suspenzních kulturách, které jsou snadno technicky ovladatelné. Navíc mohou být instalovány i v lokalitách nevhodných pro pěstování vyšších rostlin. Jsou popsány různé metody jejich transformace, jako je mletím podle US 2012/0018556, tlakem, extrakcí, enzymatickou degradací, osmózou apod. včetně genetických přeměn, jak je uvedeno v americkém patentu US 5 661 017.

V současné době je stále větší tlak nahrazovat potraviny a potravinové doplňky přírodními látkami. Vhodné kultury řas mohou produkovat cenné biogenní a nutriční látky, například inhibitory acetylcholinesterázy podle CZ 299 567, které příznivě působí na zdraví lidského organismu, nebo doplňují díky svým nutričním vlastnostem přirozený zdroj žádaných potravinových komponent, například rostlinné oleje podle CZ 302 118. Tyto látky produkují řasy během svého růstu a vegetace a jsou tvořeny uvnitř buněčné stěny a tedy jsou označovány jako intracelulární produkty. Pro jejich efektivní získání je tedy nutné tuto buněčnou stěnu rozrušit tak, aby obsah cenných látek mohl být rychlým a levným způsobem izolován, anebo aby mohly být sinice nebo řasy použity přímo pro výživu zvířat nebo lidí.

Rozrušení buněčné stěny je řešeno například v patentu CZ 299 567, kde lyofilizované řasy jsou homogenizovány mořským pískem a následně třikrát extrahovány. Homogenizace pískem, tj. mechanické rozrušení buněčné stěny řasy nebo sinice, není příliš účinný proces, a proto je také v patentu popsána několikanásobná extrakce, která je finančně nákladná. Literatura uvádí rozrušení buněčné stěny řasy nebo sinice pomocí ultrazvuku viz „Review Disruption of microbial cells for intracelullar products“, Enzyme Microb. Technol. 1986 vol. 8, nebo patent US 5 629 185, dále pomocí vysokého tlaku nebo mechanickým rozrušením podle US 2012/0018556, chemickým a enzymatickým rozrušením buněčné stěny řasy nebo sinice.

Nevýhody jmenovaných metod jsou následující. Při ultrazvukovém rozrušení dochází ke značné spotřebě energie a k nehomogenitě rozrušení buněčné stěny řasy nebo sinice. K nestejnomyšlosti rozrušení buněčné stěny také dochází při využití vysokého tlaku. Chemické rozrušení buněčné stěny je sice vysoce účinné, ale vzhledem k dlouhému působení chemických činidel dochází k degradaci intracelulárního materiálu. Enzymatické rozrušení toto sice z části eliminuje, ale pro jeho použití je nutné sterilizovat celý buněčný obsah a použít poměrně drahé typy enzymů, což je ekonomicky neefektivní.

45

Dalším způsobem rozrušení buněčné stěny, je tzv. metoda hydrodynamické kavitace, která je popsána v US 2010/0151540. Tato metoda je dle popsaného způsobu ekonomicky nevýhodná, protože pro účinnou hydrodynamickou kavitaci musejí být použity velmi zředěné suspenze řas a sinic. Tyto suspenze jsou jen velice těžce oddělitelné, a proto následné operace vyžadují vysoké investiční prostředky a velké provozní náklady na jednotkové množství rozrušených řas.

Jiný způsob rozrušení řas je popsán v patentovém spisu WO 2011/02228 účinkem střídavého působení hypertonického a hypotonického prostředí. Dle patentu jde o poměrně složitou operaci, vysoce nákladnou, s vysokou spotřebou vody a průmyslově jen málo využitelnou. Podobně jako řasy se chovají i sinice.

55

Současné nebo oddělené použití ultrazvuku a mikrovlnného záření je popsáno ve španělském patentu ES 2 304 839 a kanadském patentu CA 2 611 533. Čínské patenty CN 101233939, CN 101016 514, CN 101972622 a japonský patent JP 62138171 popisují využití mikrovlnného záření při získání a přeměně řas pro různé, zejména potravinářské účely. Je zřejmé, že zpracování řas výše uvedenými metodami je zatíženo nevýhodou, zejména v procesu jejich separace.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny ve značné míře způsobem zpracování řas a sinic pro získání oleje vzniklého narušením jejich buněčné stěny s použitím mikrovlnného záření jehož podstata spočívá v tom, že vodná suspenze řas se upraví přidáním hydrofobního sorbentu v množství 0,5 až 5 % hmotn. a takto upravená suspenze se při tlaku 2000 až 200 kPa (2 až 20 barů) zahřeje účinkem mikrovlnného záření na teplotu 105 až 190 °C po dobu 1 až 5 min, načež se suspenze nechá expandovat a po jejím ochlazení a oddělení rozrušených řas se z vodní vrstvy oddělí sorbent s naadsorbovaným olejem, který se izoluje extrakčním činidlem.

Jako extrakční činidlo lze s výhodou použít nepolární uhlovodík a jako hydrofobní sorbent kalcinovaný přírodní materiál ve formě granulátu, expandovaný grafit nebo aktivní uhlí.

Suspenze řas nebo sinic obsahuje od 0,01 až 10 % hmotn. řas nebo sinice ve vodě a je získána po vegetačním období, kdy se živný roztok obsahující řasy nebo sinice odštěďuje, nebo je upraven na pH 9 až 14 pomocí amoniaku, louhu sodného, draselného nebo vápenatého, kdy dojde k flokulaci řas, jejich usazení a následné snadné filtraci. Tímto je možné eliminovat značný objem vody v procesu a získat zkoncentrovanou suspenzi řas nebo sinic.

Účinnost mikrovlnného ohřevu je přímo dána velikostí permitivity materiálu. Zjednodušeně je možno tvrdit, že čím je permitivita materiálu vyšší, tím efektivnější a rychlejší bude jeho ohřev v mikrovlnném poli. Selektivní ohřev je založen na klesající permitivitě vody při vzrůstající teplotě a na zvyšující se permitivitě buněčného materiálu při zvyšující se teplotě. Při ohřevu vody z 20 °C na 100 °C dochází k poklesu permitivity vody až na jednu polovinu. Čím menší je permitivita materiálu, tím méně má materiál schopnost ohřívát se v mikrovlnném poli. U buněčného (intracelulárního) materiálu je situace opačná. Se zvyšující se teplotou jeho permitivita roste. Buněčný materiál je tedy efektivně zahříván při teplotách nad 100 °C, a protože jeho permitivita je vyšší než permitivita vody, dochází k jeho přednostnímu selektivnímu ohřátí. Tím se buněčný materiál přehřívá a dochází tak k rychlému zvýšení tlaku uvnitř buňky.

Suspenze obsahující 0,01 až 10 % hmotn. řas nebo sinic se zahřeje účinkem mikrovlnného záření v rozsahu teplot od 105 do 190 °C za současného zvýšení tlaku 200 až 2000 kPa (od 2 až 20 barů). Ohřev probíhá vysokou rychlostí v celém objemu. Od teploty přesahující 105 °C klesá permitivita vody téměř na jednu třetinu ve srovnání s hodnotou při 20 °C. S klesající permitivitou vody klesá její absorpce mikrovlnného záření tj. schopnost se ohřívát mikrovlnným polem, a současně stoupá absorpce buněčného materiálu, u něhož se permitivita materiálu se zvyšující teplotou zvyšuje. Tím je zaručen účinný selektivní ohřev buněčného materiálu uvnitř buněčné stěny řasy. Při dosažení teploty 105 až 190 °C dojde k expanzi vodné suspenze řas nebo sinic a k vyloučení oleje za současné absorpce vzniklého oleje na hydrofobním sorbentu. Jako účinný sorbent se použije hydrofobní sorbent na olej, jako je např. kalcinovaný přírodní minerál typu Densorb ve formě granulátu nebo expandovaný grafit typu Sorbeum – čistý uhlík, nebo běžně používané aktivní uhlí.

Při expanzi takové suspenze nastává následně efektivní rozrušení buněčné stěny. Expanze e provádí rychlou změnou tlaku tj. rychlým uvolněním tlaku do atmosféry. Suspenze řas nebo sinic je expandována do sběrné nádoby. Při tomto procesu je suspenze účinně chlazená. Tento efekt má

příznivý vliv pro využití řas v potravinářství, neboť řízeným přehřátím buněčného materiálu vznikají látky vhodné pro zdravou výživu.

Mikrovlnný ohřev dle popsaného způsobu separace oleje podle vynálezu je energeticky velmi úsporný, neboť se uspoří 30 až 50 % elektrické energie ve srovnání s klasickými metodami ohřevu. Dále má nespornou výhodu v selektivitě a homogenitě ohřevu celé vsázky a tím eliminaci tvorby přehřátého nánosu řas na stěnách reaktoru. Vzhledem k selektivnímu ohřevu se současným působením tlaku dochází k homogennímu a účinnému rozrušení řas a k separaci oleje aktivním sorbentem.

Příklady provedení vynálezu

15 Příklad 1

Do mikrovlnného tlakového reaktoru se vloží 0,5 kg vodné suspenze řas o složení 1 % hmotn. řas nebo sinic a v přítomnosti 5 g aktivního uhlí se vystaví mikrovlnnému záření o frekvenci 2450 MHz a výkonu 700 W po dobu 1 minuty při teplotě 150 °C a tlaku 1500 kPa (15 barů). Zahřátá suspenze se nechá expandovat do sběrné nádoby, čímž dojde k částečnému ochlazení vsázky následované rozrušením buněčné stěny řas a k separaci oleje povrchovou absorpcí na sorbentu. Absorbovaný olej se izoluje ze sorbentu zahřátím nebo extrakcí.

25 Příklad 2

100 litrů suspenze řas o obsahu 0,01 % hmotn. řas s živným roztokem se vloží do přípravné nádoby a k této suspenzi je přidáván amoniak, dokud se pH nezmění na hodnotu 9,7. Roztok se míchá 10 min a vzniklé flokulované řasy jsou sedimentovány a následně filtrovány. Takto se získá 0,5 kg suspenze řas o obsahu 2 % hmotn. řas, která se po přidání expandovaného grafitu jako sorbentu vloží do mikrovlnného reaktoru a vystaví se mikrovlnnému záření o frekvenci 2450 MHz o výkonu 700 W po dobu 1 minuty při teplotě 170 °C. Zahřátá suspenze se nechá expandovat do sběrné nádoby, čímž dojde k částečnému zchlazení vsázky a účinnému rozrušení řas. Vzniklý olej se extrahuje ze sorbentu nepolárním uhlovodíkem např. hexanem.

Tabulka 1 Vyhodnocení rozrušení buněčné stěny řas

Typ rozrušení řas	Doba rozrušení (min)	Hmotnost suspenze (g)	Koncentrace suspenze (% hmotn. řas)	Rozrušení (%)	Extrahovatelnost (%)
Mechanické mlýnem	30	500	1	30	10
Ultrazvukem	30	500	1	60	40
Tlakem bez mikrovlnného ohřevu	30	500	1	72	53
Tlakem s mikrovlnným ohřevem a následnou expanzí	10	500	1	98	97
Tlakem s mikrovlnným ohřevem a následnou expanzí	10	500	2	98	97

40

- V Tabulce 1 jsou porovnané výsledky různých typů rozrušení řas a extrakcí vzniklého oleje sorbentem. Dobou rozrušení se rozumí následující souhrn operací: ohřev + ochlazení + expanze. Pracovní tlak byl 1500 kPa (15 barů). Z výsledku vyplynulo, že nejefektivnější a nejméně energeticky náročnou metodou je metoda použitá podle vynálezu, tj. získání oleje po rozrušení buněčné stěny řas mikrovlnným ohřevem v součinnosti se sorbentem. V tabulce jsou uvedeny: doba rozrušení, hmotnost suspenze a její koncentrace v hmotnostních procentech vztaženo na řasy. V posledních dvou sloupcích je uvedena účinnost rozrušení v %, která byla vyhodnocena pomocí mikroskopu s UV světlem, kde se detekce provádí pomocí fluorescenčních (nerozrušených) a tmavých (rozrušených) řas počítáním množství těchto řas a jejich porovnáním v odebraném vzorku. Extrahovatelnost je vhodnou metodou, jak zjistit, zda jsou řasy rozrušené a olej uvolněný. Čím větší počet buněčných stěn je rozrušen, tím se lépe řasy zpracovávají. Jako standard byly vzaty řasy, které byly extrahovány v několika cyklech hexanem, byly vysušeny a zváženy až do konstantní váhy.
- Uvedenou metodou se zjistilo, že obsah extrahovatelných látek v řase činí 22 %, což je v tabulce vyjádřeno jako 100 %. Vzorky, uvedené v tabulce po rozrušení buněčné stěny různými metodami byly vysušeny a extrahovány 10 min v hexanu o teplotě 35 °C za stejný čas. Řasy byly následně odstraněny z hexanu filtrací a byly vysušeny. Hexanový roztok byl následně odpařen při sníženém tlaku. Řasy po extrakci byly zváženy a účinnost extrakce byla vyjádřena v % jako extrahovatelnost (Tab. 1).

Průmyslová využitelnost

- Vynález lze využít k výrobě oleje z řas nebo sinic, který má široké použití v potravinářství například pro potravinové doplňky a další výrobky v oblasti zdravé výživy.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zpracování řas a sinic pro získání oleje vzniklého narušením jejich buněčné stěny s použitím mikrovlnného záření, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že vodná suspenze řas se upraví přidáním hydrofobního sorbentu v množství 0,5 až 5 % hmotn. a takto upravená suspenze se při tlaku 200 až 2000 kPa (2 až 20 barů) zahřeje účinkem mikrovlnného záření na teplotu 105 až 190 °C po dobu 1 až 5 min, načež se suspenze nechá expandovat a po jejím ochlazení a oddělení rozrušených řas se z vodní vrstvy oddělí sorbent s naadsorbovaným olejem, který se izoluje extrakčním činidlem.
2. Způsob zpracování řas a sinic podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že jako extrakční činidlo se použije nepolární uhlovodík.
3. Způsob zpracování řas a sinic podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že jako hydrofobní sorbent se použije kalcinovaný přírodní minerál ve formě granulátu, expandovaný grafit nebo aktivní uhlí.

Konec dokumentu
