



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 251 361 A1

4(51) C 12 N 1/00
C 12 P 7/64

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 12 N / 292 876 1

(22) 25.07.86

(44) 11.11.87

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Rosahl, Bodo, Dipl.-Ing.; Seidel, Heinz, Dr. rer. nat.; Roethe, Annemarie, Dr. rer. nat.; Roethe, Klaus-Peter, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Gewinnung von Wertstofffraktionen aus Biomassetrockenprodukten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Wertstofffraktionen aus Biomassetrockenprodukten durch Extraktion mittels Gas und einer Selektivkomponente unter überkritischen Bedingungen. Erfindungsgemäß wird das Ausgangsmaterial schrittweise bei unterschiedlichen Temperaturen und/oder Drücken und/oder nach unterschiedlichen spezifischen Durchsatzmengen an Extraktionsmittelgemisch extrahiert. Das Extraktionsmittelgemisch besteht vorzugsweise aus Kohlendioxid und Ethanol. Das Verfahren kann zur Reinigung von mikrobiellen Biomassen auf Basis von Erdölkohlenwasserstoffen und zur gleichzeitigen Gewinnung von Kohlenwasserstoff- und Lipidfraktionen angewendet werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Gewinnung von Wertstofffraktionen aus Biomassetrockenprodukten durch Extraktion mittels Gas und einer Selektivkomponente unter überkritischen Bedingungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ausgangsmaterial mit dem Extraktionsmittelgemisch schrittweise bei unterschiedlichen Temperaturen und/oder Drücken und/oder nach unterschiedlichen spezifischen Durchsatzmengen an Extraktionsmittelgemisch behandelt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Extraktionsmittelgemisch aus einem Gas und einer Selektivkomponente im Masseverhältnis von 50:1 bis 5:1, vorzugsweise innerhalb der Löslichkeitsgrenzen, besteht.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einem ersten Extraktionsschritt durch Extraktion des Ausgangsmaterials mit dem Extraktionsmittelgemisch bei einem Arbeitsdruck des 1,1- bis 5fachen, vorzugsweise des 1,1- bis 2fachen des kritischen Drucks des Gases und einer Arbeitstemperatur im Bereich von der kritischen Temperatur des Gases bis zu 50 K darüber, vorzugsweise 15 bis 40 K darüber, vorwiegend Kohlenwasserstoffe enthaltende Fraktionen abgetrennt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einem zweiten Extraktionsschritt durch Extraktion der vorbehandelten Biomasse mit dem Extraktionsmittelgemisch bei einer um bis zu 40 K, vorzugsweise um etwa 20 K erhöhten Arbeitstemperatur und/oder bei einem erhöhten Arbeitsdruck und/oder mit einer anschließenden, gegenüber dem ersten Extraktionsschritt 1- bis 5fachen, vorzugsweise 1- bis 3fachen spezifischen Durchsatzmenge an Extraktionsmittelgemisch lipidreiche Fraktionen abgetrennt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Wertstofffraktionen aus Biomassetrockenprodukten durch Extraktion mittels Gas und einer Selektivkomponente unter überkritischen Bedingungen. Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere zur Reinigung von mikrobiellen Biomassen auf Basis von Erdölkohlenwasserstoffen und zur gleichzeitigen Gewinnung von Kohlenwasserstoff- und Lipidfraktionen angewendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Auf Erdölkohlenwasserstoffen kultivierte Biomassen enthalten nach der Separation und Trocknung neben den biogenen Zellinhaltsstoffen, insbesondere Proteinen, Kohlehydraten, Nukleinsäuren, Lipiden, Vitaminen und Coenzymen, einen gewissen Anteil der als Substrat eingesetzten Kohlenwasserstoffe. Zur Reinigung derartiger Biomassen sind verschiedene Verfahren zur Fest-Flüssig-Extraktion bekannt, die sich im wesentlichen in der Art der Vorbehandlung der Trockenprodukte vor dem Extraktionsprozeß, in der Auswahl der flüssigen Extraktionsmittel sowie in der Zusammensetzung der Extraktionsmittelgemische unterscheiden. Bei diesem Extraktionsprozeß fällt zwangsweise eine Lipid-Kohlenwasserstoff-Fraktion an, die bei Einsatz von Erdöledestillaten als Substrat als Biolipidextrakt bezeichnet wird.

Die bei der Fest-Flüssig-Extraktion anfallende Lipid-Kohlenwasserstoff-Fraktion enthält als Hauptbestandteile biogene Lipide, insbesondere, Phosphatide, Glyceride, Fettsäuren und Sterole sowie Erdölkohlenwasserstoffe. Die komplexe Zusammensetzung dieser Fraktion erschwert eine effektive direkte Verwertung. Die nachträgliche Gewinnung von Wertstoffen aus komplex zusammengesetzten Lipid-Kohlenwasserstoff-Fractionen ist aufwendig und kostenintensiv.

Nach WP 212746 und WP 214145 sind Verfahren zur Reinigung von Biomassetrockenprodukten und zur Abtrennung von Zellinhaltsstoffen durch Behandlung mit Gasen unter überkritischen Bedingungen bekannt. Nach WP 212746 werden die kohlenwasserstoffhaltigen Trockenprodukte ohne oder mit Befeuchtung einer Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid unterzogen. Hierbei fällt nach Abscheidung der extrahierten Bestandteile aus der beladenen überkritischen Gasphase nur eine komplex zusammengesetzte Lipid-Kohlenwasserstoff-Fraktion an. Gemäß WP 214145 können durch Behandlung der Trockenprodukte mit überkritischen Gasen und einer Selektivkomponente lipophile Zellinhaltsstoffe gewonnen werden. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß eine Gewinnung von Lipidfraktionen unterschiedlicher Zusammensetzung mit Hilfe eines Extraktionsmittelgemisches nicht möglich ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung von Wertstofffraktionen aus Biomassetrockenprodukten, welches eine hohe Biomassequalität gewährleistet und technologisch einfach handhabbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch eine neue technologische Verfahrensführung Wertstofffraktionen aus Biomassetrockenprodukten auf Basis von Erdölkohlenwasserstoffen mittels Hochdruckextraktion unter überkritischen Bedingungen zu gewinnen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst, indem das Ausgangsmaterial mit einem Extraktionsmittelgemisch, bestehend aus einem Gas und einer Selektivkomponente, unter überkritischen Bedingungen schrittweise bei unterschiedlichen Temperaturen und/oder Drücken und/oder nach unterschiedlichen spezifischen Durchsatzmengen an Extraktionsmittelgemisch behandelt wird.

Als gasförmige Komponente können alle physiologisch unbedenklichen Stoffe eingesetzt werden, vorzugsweise wird Kohlendioxid verwendet. Erfindungsgemäß wird dem Gas eine Selektivkomponente im Masseverhältnis von 50:1 bis 5:1, um Zweiphasigkeit während des Extraktionsprozesses zu vermeiden, vorzugsweise innerhalb der Löslichkeitsgrenzen zugemischt. Als Selektivkomponente sind leichtflüchtige, toxikologisch unbedenkliche Flüssigkeiten, beispielsweise Alkohole, Ketone, Ester, Ether und/oder Wasser geeignet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Ethanol. Durch die Selektivkomponente wird die Löslichkeit des Gases für die zu extrahierenden Stoffe so erhöht, daß eine wesentliche Verkürzung der Extraktionszeit sowie eine Verringerung der Durchsatzmenge an Gas möglich ist und bestimmte Wertstoffe, wie Phosphatide, überhaupt erst extrahierbar werden.

Während der Extraktion wird das Biomassetrockenprodukt dem Extraktionsmittelgemisch unter solchen Bedingungen ausgesetzt, daß das Gas hinsichtlich Druck und Temperatur überkritisch ist.

Das Ausgangsmaterial wird im ersten Extraktionsschritt mit dem Extraktionsmittelgemisch bei einem Arbeitsdruck des 1,1- bis 5fachen, vorzugsweise des 1,1- bis 2fachen, des kritischen Drucks des Gases und einer Arbeitstemperatur im Bereich von der kritischen Temperatur des Gases bis zu 50 K darüber, vorzugsweise 15 bis 40 K darüber, behandelt.

Wird im ersten Extraktionsschritt bei einer Temperatur wenig oberhalb der kritischen Temperatur des Gases gearbeitet, so werden 5 bis 10 g Extraktionsmittelgemisch pro g Ausgangsmaterial eingesetzt. Bei Temperaturen von oberhalb 20 K über der kritischen Temperatur des Gases beträgt der spezifische Durchsatz 2 bis 7 g Extraktionsmittelgemisch pro g Ausgangsmaterial. Die mit den Extraktstoffen beladene Phase wird in die Abscheidungsstufe überführt. Die Abscheidung des Extraktes erfolgt in bekannter Weise durch Einstellung unterkritischer Bedingungen. Die Abtrennung der Selektivkomponente aus dem Extrakt wird destillativ vorgenommen. Gas und Selektivkomponente werden in die Extraktionsstufe zurückgeführt.

Im ersten Extraktionsschritt wird erfindungsgemäß aus dem Biomassetrockenprodukt eine vorwiegend Kohlenwasserstoffe enthaltende Fraktion abgetrennt. Der Anteil der Kohlenwasserstoffe beträgt 70 bis 95%. Enthalten sind außerdem geringe Anteile an biogenen Lipiden, vorzugsweise Fettsäuren.

Die Extraktfraktion ist praktisch phosphatidfrei. Die Kohlenwasserstofffraktion kann nach Reinigung mit Hilfe bekannter Verfahren, wie Raffination oder Rektifikation, vorteilhaft eingesetzt werden, beispielsweise als Grundöl- oder Kraftstoffkomponente.

Im zweiten Extraktionsschritt wird die vorbehandelte Biomasse bei einer erhöhten Arbeitstemperatur und/oder einem erhöhten Arbeitsdruck und/oder mit einer weiteren spezifischen Durchsatzmenge an Extraktionsmittelgemisch erneut extrahiert.

Das Extraktionsmittelgemisch hat dabei die gleiche oder eine ähnliche Zusammensetzung wie im ersten Extraktionsschritt. Die Arbeitstemperatur wird um bis zu 40 K, vorzugsweise um etwa 20 K, erhöht. Die Durchsatzmenge an Extraktionsmittelgemisch beträgt gegenüber dem ersten Extraktionsschritt das 1- bis 5fache, vorzugsweise das 1- bis 3fache.

Sie liegt bei einer Arbeitsweise mit Temperaturerhöhung bei 10 bis 20 g pro g Ausgangsmaterial. Wurde von Anfang an bei Temperaturen von oberhalb 20 K über der kritischen Temperatur des Gases extrahiert, so ist in der Regel keine weitere Temperaturerhöhung erforderlich. In diesem Fall wird die vorbehandelte Biomasse mit 5 bis 15 g Extraktionsmittelgemisch pro g Ausgangsmaterial extrahiert.

Im zweiten Extraktionsschritt werden die biogenen Lipide einschließlich der Phosphatide sowie die restlichen Kohlenwasserstoffe aus der Biomasse abgetrennt. Die mit den Extraktstoffen beladene Phase wird analog wie im ersten Extraktionsschritt behandelt. Es fällt eine lipidreiche Fraktion an, die im wesentlichen biogene Phosphatide, Glyceride, Fettsäuren und Sterole enthält. Der Anteil an Kohlenwasserstoffen liegt unter 50%, im allgemeinen zwischen 10 und 30%.

Die lipidreiche Fraktion kann entweder direkt als Wertstoff eingesetzt werden, beispielsweise als biologisch aktiver Wirkstoff in der Agrochemie, oder sie kann mit Hilfe bekannter Verfahren zu Fettsäuren, Phosphatiden und Sterolen aufgearbeitet werden.

Die Entfernung von Resten an Selektivkomponente aus der extrahierten Biomasse kann erforderlichenfalls mit Hilfe bekannter Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann eine Spülphase angeschlossen werden, in der die Biomasse nur von überkritischem Gas durchströmt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren reichen Extraktionszeiten von 1 bis 6 Stunden, vorzugsweise von 2 bis 4 Stunden aus, um die Wertstofffraktion abzutrennen und eine hohe Reinheit der mikrobiellen Biomasse zu gewährleisten.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht insbesondere darin, daß die Wertstofffraktionen aus mikrobiellen Biomassen bei gleichzeitiger Gewährung einer hohen Reinheit der extrahierten Produkte mit einem Extraktionsmittelgemisch von vorgegebener Zusammensetzung bereits in der Extraktionsstufe gewonnen werden können. Das beschriebene Verfahren kann weiterhin zur schrittweisen Abtrennung von unpolaren und polaren lipiphilen Zellinhaltsstoffen aus anderen mikrobiellen Biomassen angewendet werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

43 g einer auf Basis von Erdöldestillat des Siedebereiches von 510 bis 650 K gezüchteten, sprühgetrockneten Biomasse mit einem Gehalt von 6,9% Kohlenwasserstoffen und 12,0% biogenen Lipiden werden in den Extraktionsbehälter gefüllt und 70 min mit einem Gemisch aus 89 Ma.-% CO₂ und 11 Ma.-% Ethanol bei 12 MPa und 318 K extrahiert. Die spezifische Durchsatzmenge an Extraktionsmittelgemisch beträgt 6,5 g/g Einsatzprodukt.

In der Abscheidungsstufe werden 3,2 Extrakt mit einem Gehalt von 75% Kohlenwasserstoffen und 25% Lipiden, überwiegend biogenen Fettsäuren, gewonnen.

Anschließend wird die vorbehandelte Biomasse mit dem gleichen Extraktionsmittelgemisch 150 min bei 12 MPa und 338 K extrahiert. Die spezifische Durchsatzmenge an Extraktionsmittelgemisch beträgt 15 g/g.

In der Abscheidungsstufe fallen 3,0 g Extrakt mit einem Gehalt von 15% Kohlenwasserstoffen und 85% Lipiden an. Der Extrakt enthält 32% Phosphatide.

Die Biomasse hat nach Versuchsende einen Gehalt von 0,35% Kohlenwasserstoffen und 5,2% biogenen Lipiden.

Beispiel 2

43 g Biomassetrockenprodukt gemäß Beispiel 1 werden 40 min mit einem Gemisch aus 91 Ma.-% CO₂ und 9 Ma.-% Ethanol bei 12 MPa und 338 K extrahiert. Die spezifische Menge an Extraktionsmittelgemisch beträgt 3 g/g Einsatzprodukt.

In der Abscheidungsstufe werden 1,0 g Extrakt mit einem Gehalt von 90 % Kohlenwasserstoffen und 10 % Lipiden abgetrennt. Der Extrakt ist phosphatidfrei.

Anschließend wird unter gleichen Bedingungen 120 min mit einer spezifischen Durchsatzmenge an Extraktionsmittelgemisch von 10 g/g extrahiert.

In der Abscheidungsstufe fallen 4,3 g Extrakt mit einem Gehalt von 23 % Kohlenwasserstoffen und 77 % Lipiden an. Der Extrakt enthält 31 % Phosphatide.

Die extrahierte Biomasse hat nach Versuchsende einen Gehalt von 0,32 % Kohlenwasserstoffen und 4,8 % biogenen Lipiden.