

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234105**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419978**

(51) Int.Cl.
A61K 36/185 (2006.01)
B01D 11/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **27.12.2016**

(54) **Sposób przygotowania konopi do ekstrakcji, zwłaszcza przemysłowy sposób
przygotowania suszu wierzchołków i/lub liści konopi
do ekstrakcji zawartych w nich kannabinoidów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
02.07.2018 BUP 14/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2020 WUP 01/20

(73) Uprawniony z patentu:
**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
NOWYCH SYNTEZ CHEMICZNYCH, Puławy, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
EDWARD RÓJ, Puławy, PL
KAZIMIERZ KOZŁOWSKI, Puławy, PL

PL 234105 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania konopi do ekstrakcji, zwłaszcza przemysłowy sposób przygotowania suszu wierzchołków i/lub liści konopi do ekstrakcji zawartych w nich kannabinoidów, obejmujący etapy suszenia konopi a następnie dekarboksylacji kwasów kannabinolowych zawartych w konopiach. Sposób może być stosowany, przy wykorzystaniu jako gaz obojętny azotu, argonu lub ditlenku węgla lub dowolnej ich mieszaniny, do każdej odmiany konopi i przed dowolnym sposobem ekstrakcji, to jest ekstrakcji za pomocą rozpuszczalników organicznych lub ditlenkiem węgla ciekłym lub nadkrytycznym. Sposób jest szczególnie przydatny do przetwarzania dużych mas konopi włóknistych o wysokiej zawartości CBD i niskiej zawartości THC oraz przed ekstrakcją nadkrytycznym ditlenkiem węgla.

Konopie to rodzina roślin konopiowatych, osiągających wysokość 2–5 m, rosnących w różnych częściach świata. Wyróżnia się trzy gatunki konopi: indyjskie (*Cannabis indica* Lam.) nazywane marihuaną, siewne nazywane również włóknistymi (*Cannabis sativa* L.) oraz dzikie (*Cannabis ruderalis* Janisch.), a w każdym gatunku wiele odmian. Uprawia się je głównie w celu pozyskiwania nasion na olej spożywczy lub przemysłowy, łądyg na włókna i jako wypełniacz do wyrobów z tworzyw sztucznych oraz wierzchołków (kwiatów i liści) na narkotyki i/lub leki. W konopiach zidentyfikowano około 300 związków chemicznych, w których wyróżnia się: olejki (seskwiterpeny i terpeny), kannabinoidy, flawonoidy, pigmenty, cukry, chlorofil, tłuszcze, woski, ligninę, pektyny, skrobię i celulozę. Skład chemiczny poszczególnych części tych roślin (łądyg, liści, kwiatów, nasion, korzeni) jest różny i zależny w dużym stopniu od gatunku, odmiany, okresu wzrostu, warunków uprawy (klimat, gleba, nawadnianie, nawożenie), suszenia i przechowywania. Najwięcej kannabinoidów zawiera tak zwany kief, czyli włoski w postaci maleńkich lepkich kryształków pokrywających kwiaty. Konopie są jedyną rośliną, w której, głównie w kwiatostanach i liściach, powstaje związek chemiczny – kwas kannabigerolowy (CBGA), z którego pod wpływem enzymów, tlenu, światła i temperatury powstają jego pochodne kwasowe i obojętne nazywane ogólnie kannabinoidami. Wyodrębniono 85 kannabinoidów, a wśród nich 7 o nazwach: Δ^9 -tetrahydrokannabinol (Δ^9 -THC), Δ^8 -tetrahydrokannabinol (Δ^8 -THC), kannabidiol (CBD), kannabichromen (CBC), kannabigerol (CBG), kannabinol (CBN) i kannabinidiol (CBND), które wykazują szerokie spektrum działania medycznego, to jest leczniczego i/lub narkotycznego. Najbardziej znanym narkotykiem, ale również i lekiem jest THC a najszersze spektrum działania leczniczego ma niepsychoaktywny CBD. CBD i THC są izomerami. Wysoką zawartość THC a niską CBD wykazują konopie indyjskie a wysoką zawartość CBD a niską THC – konopie siewne.

Całkowite usuwanie wilgoci z materiałów roślinnych jest procesem powszechnie znanym polegającym na ich podgrzaniu do temperatury wyższej od temperatury wrzenia wody, zwykle około 105°C i przetrzymaniu przez pewien czas w tej temperaturze.

Dekarboksylacja kwasowych postaci kannabinoidów, czyli kwasów kannabinolowych w konopiach lub ekstraktach z konopi jest endotermiczną reakcją chemiczną, w której następuje ich termiczny rozkład na kannabinoidy obojętne i ditlenek węgla. Z mola kwasu powstaje mol kannabinoidu obojętnego i mol ditlenku węgla. Reakcja ta rozpoczyna się powoli w konopiach bezpośrednio po zbiorze i w trakcie suszenia, nieco szybciej przebiega w czasie ogrzewania do temperatury około 105°C w celu całkowitego usunięcia wilgoci a w temperaturze 140–150°C przebiega z dużą szybkością i praktycznie do końca. Szybka dekarboksylacja polega więc na podgrzaniu surowych konopi lub ekstraktu z konopi do temperatury 110–150°C i przetrzymaniu przez pewien czas w tej temperaturze. Proces wydaje się i jest prosty i szybki w małej skali, ale w skali produkcyjnej, kiedy masa wsadu konopi wynosi kilkadziesiąt kilogramów lub więcej przeponowe dostarczenie ciepła do wnętrza wsadu poprzez przewodzenie, promieniowanie i konwekcję naturalną wymaga bardzo długiego czasu. Niniejszy wynalazek rozwiązuje ten problem.

Znane są „domowe” i laboratoryjne sposoby suszenia i dekarboksylacji w małej skali, w otwartych lub zamkniętych pojemnikach, polegające na przeponowym ogrzewaniu w piekarniku, w suszarce, na łaźni olejowej, na płycie grzewczej lub w tym podobnych urządzeniach. Znana jest również dekarboksylacja w statycznej atmosferze azotu.

Z patentu PL 205945, US 7344736 i EP 1536810 firmy GW Pharma Limited znany jest sposób suszenia i dekarboksylacji konopi przed ich ekstrakcją ciekłym ditlenkiem węgla. W warunkach laboratoryjnych próbki zmielonych konopi o masie 0,25 g szczelnie zamykano w szklanych fiolkach, które ogrzewano w piecu z wymuszonym obiegiem powietrza. W skali pilotowej ogrzewano w zbiornikach porcje 4 kg konopi. Wykazano, że czas dekarboksylacji zdecydowanie wydłuża się wraz ze zwiększa-

niem masy wsadu konopi i że jest on dłuższy dla CBDA niż THCA. Ze zgłoszenia patentowego WO 2016004410 i patentu US 9340475 wynika, że czas dekarboksylacji CBDA w ekstrakcie z konopi w temperaturze 140–150°C może wynosić 10–18 godzin.

Celem wynalazku jest dostarczenie sposobu przygotowania konopi do ekstrakcji, zapewniającego całkowite usunięcie wilgoci (wody), prawie całkowitą dekarboksylację kwasowych kannabinoidów i wyeliminowanie utleniania kannabinoidów podczas ogrzewania konopi w atmosferze gazu obojętnego.

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania konopi do ekstrakcji, zwłaszcza przemysłowy sposób przygotowania suszu wierzchołków i/lub liści konopi do ekstrakcji zawartych w nich kannabinoidów, poprzez ich ogrzewanie w postaci złoża nierozdrobnionego, rozdrobnionego lub granulatu, od temperatury otoczenia do około 150°C. Istota wynalazku polega na tym, że ogrzewanie prowadzi się bezprzeponowo, czyli strumieniem podgrzanego gazu obojętnego przepływającego przez to złożo, przy czym w pierwszym etapie ogrzewania od temperatury otoczenia do około 105°C gaz przed złożem ma temperaturę nie wyższą niż 110°C i po przejściu przez złożo konopi jest wypuszczany do atmosfery a w drugim etapie ogrzewania, to jest od 105°C do około 150°C, gaz przed złożem ma temperaturę nie wyższą niż 160°C i cyrkuluje w obiegu zamkniętym co najmniej do momentu zrównania się temperatury przed i za złożem.

Gaz przepływając przez złożo konopi ogrzewa je a sam się schładza. Temperatura złoża narasta aż do momentu zrównania się z temperaturą gazu przed i za złożem. W pierwszym etapie ogrzewania powstaje niewielkie nadciśnienie wskutek oporów przepływu na złożu konopi i w aparacie, tylko nieco wyższe od atmosferycznego. W drugim etapie samoistnie wytwarza się, narastająco, na skutek powstawania ditlenku węgla w reakcji dekarboksylacji, podgrzewania gazu i jego oporów przepływu w obiegu, ciśnienie osiągające maksymalnie wartość 0,03 MPa za złożem konopi.

Korzystnie gazem obojętnym jest ditlenek węgla lub azot lub argon lub ich dowolna mieszanina, a jego podgrzewanie w obu etapach odbywa się w tym samym wymienniku ciepła.

Szczególnie korzystnym gazem obojętnym jest ditlenek węgla, który ma wyższe molowe ciepło właściwe o około 30% od azotu i o około 80% od argonu.

Natężenie przepływu gazu obojętnego przez złożo konopi korzystnie wynosi 3–15 Nm³/(h × kg konopi). W przypadku zastosowania ditlenku węgla, którego 1 Nm³ waży w przybliżeniu 2 kg, jest to 6–30 kg/(h × kg konopi).

Czas trwania pierwszego i drugiego etapu ogrzewania zależy głównie od natężenia przepływu, temperatury i ciepła właściwego gazu obojętnego, masy aparatury i strat ciepła do otoczenia. Korzystnie pierwszy etap ogrzewania kończy się po około 15 minutach od osiągnięcia temperatury gazu za złożem konopi 105°C, a drugi etap po 20–60 minutach od osiągnięcia temperatury gazu za złożem konopi 150°C.

Korzystnie złożo dodatkowo ogrzewa się przeponowo poprzez ściany aparatu, w którym złożo jest umieszczone.

W czasie pierwszego etapu ogrzewania następuje całkowite usunięcie wilgoci (wysuszenie), równoczesne częściowe usunięcie lotnych olejków (terpenów) i częściowa dekarboksylacja kannabinoidów. W czasie drugiego etapu następuje prawie całkowity rozkład kwasów kannabinolowych na kannabinoidy obojętne i ditlenek węgla, czyli tak zwana dekarboksylacja. Cyrkulacja gazu obojętnego w obiegu zamkniętym zapobiega stratom olejków pozostałych w konopiach po pierwszym etapie ogrzewania oraz stratom odparowywanych kannabinoidów. Dzięki dekarboksylacji i wyeliminowaniu strat kannabinoidów w postaci par można uzyskać wyższą sprawność ich ekstrakcji, nawet powyżej 85%. Kwasowe postaci kannabinoidów są trudne do wyekstrahowania i sprawność ich ekstrakcji zwykle nie przekracza 50%. Ponieważ gorąca para wodna powoduje izomeryzację CBD do THC, to jej usunięcie w pierwszym etapie ogrzewania praktycznie eliminuje izomeryzację CBD do THC w czasie dekarboksylacji i ekstrakcji. Zastosowanie gazu obojętnego jako nośnika ciepła eliminuje utlenianie THC do CBN.

Po etapie dekarboksylacji złożo konopi i całą aparaturę można wychłodzić szybko strumieniem zimnego gazu obojętnego lub pozostawić do samoczynnego wystygnięcia, a następnie wyładować konopie i przekazać je do ekstrakcji znanym rozpuszczalnikiem organicznym lub ditlenkiem węgla ciekłym lub nadkrytycznym. Wychładzanie strumieniem zimnego gazu obojętnego powoduje jednak niewielkie straty olejków i kannabinoidów.

Sposób wg wynalazku został przedstawiony w niżej opisanym przykładzie wykonania oraz na rysunku Fig. 1 przedstawiającym uproszczony schemat technologiczno-aparaturowy zastosowania wynalazku, z gazowym ditlenkiem węgla jako gazem obojętnym.

OPIS APARATURY DO REALIZACJI SPOSOBU WG WYNAŁAZKU

Aparatura składa się z aparatu A, w którym zachodzi usuwanie wilgoci i dekarboksylacja kannabinoidów, podgrzewacza ditlenku węgla E, dmuchawy D, rurociągów, zaworów odcinających Z1–Z3, zaworu bezpieczeństwa Z4, zaworu regulacyjnego ZR oraz aparatury pomiarowej temperatury TRC1, TIR1 i ciśnienia PIR1. Aparat A posiada ciśnieniowy płaszcz 1, zawieszony w kołnierzu kosz 2 z dnem sitowym 3, wypełniony konopiami 4, pokrywę 5 z filtrem 6 oraz płaszcz grzewczy 7. Dmuchawa powinna mieć wydajność $3\text{--}15 \text{ Nm}^3/(\text{h} \times \text{kg konopi})$ i sprzęż odpowiedni do oporów przepływu w całym obiegu. W etapie usuwania wilgoci otwarte są zawory Z1 i Z2 a Z3 jest zamknięty. Gazowy ditlenek węgla dopływa do dmuchawy D i jest przetłaczany do podgrzewacza E, w którym jest podgrzewany do temperatury TRC1 poniżej 110°C . Temperatura ta jest regulowana stopniem otwarcia zaworu regulacyjnego ZR, czyli natężeniem przepływu czynnika grzewczego, którym może być na przykład olej. Podgrzany ditlenek węgla przepływa następnie przez złożę konopi w aparacie A, które się stopniowo ogrzewa i suszy, a ditlenek węgla nasycza wilgocią, parami terpenów i kannaboidów i równocześnie schładza, co można obserwować jako różnicę temperatur między TRC1 i TIR1. W celu zminimalizowania strat ciepła z aparatu A do otoczenia jest on ogrzewany, na przykład parą wodną o odpowiednim ciśnieniu lub elektrycznie. Korzystnie jest jeśli temperatura płaszcza aparatu A jest zbliżona do temperatury TRC1, co istotnie skraca czas nagrzewania złoża konopi. Schłodzony ditlenek węgla w aparacie A wypływa przez otwarty zawór Z2 do atmosfery. Etap usuwania wilgoci trwa do osiągnięcia temperatury ditlenku węgla TIR1 105°C i utrzymania jej około 15 minut. Po zakończonym etapie usuwania wilgoci otwiera się zawór Z3, zamyka zawory Z1 i Z2 oraz podnosi temperaturę ditlenku węgla za podgrzewaczem E, to jest TRC1 do poniżej 160°C . Drugi etap ogrzewania, to jest dekarboksylacji kannabinoidów, odbywa się w zamkniętym obiegu ditlenku węgla i trwa do osiągnięcia temperatury TIR1 około 150°C i utrzymania jej przez 20–60 minut. Na skutek ogrzewania i wydzielania się CO_2 w reakcji dekarboksylacji ciśnienie w aparaturze narasta, co można obserwować na wskaźniku PIR1. Aparatura jest chroniona przed nadmiernym wzrostem ciśnienia przez zawór bezpieczeństwa Z4. Po zakończonym etapie dekarboksylacji wyłącza się dmuchawę D, odcina dopływ czynnika grzewczego do podgrzewacza E, otwiera zawór Z2 i wychładza złożę konopi i aparaturę w sposób naturalny lub strumieniem zimnego ditlenku węgla analogicznie jak podczas usuwania wilgoci.

PRZYKŁAD WYKONANIA SPOSOBU WG WYNAŁAZKU

W przykładzie użyto konopi włóknistych o zawartości 0,906% CBDA i 0,062% CBD, które zostały zmielone i zgranulowane (wyłoczeki o średnicy 6 mm i długości od kilku do kilkunastu mm). Gęstość nasypowa granulatu wynosiła 0,7 kg/l. Początkowy stopień dekarboksylacji, liczony jako stosunek zawartości CBD do sumy zawartości CBD i CBDA przeliczonej na CBD, czyli pomnożonej przez 0,877 wyniósł 13,5%.

Przygotowanie konopi do ekstrakcji wykonano w atmosferze ditlenku węgla, w instalacji doświadczalnej z aparatem A o pojemności kosza 40 l, dmuchawą o wydajności około $300 \text{ m}^3/\text{h}$ i sprzężu 0,16 MPa oraz z olejowym podgrzewaczem E. Aparat A posiadał parowy płaszcz grzewczy, w którym utrzymywano stałą temperaturę, w pierwszym etapie ogrzewania 105°C (ciśnienie 0,13 MPa) a w drugim 145°C (ciśnienie 0,44 MPa). W koszu aparatu A umieszczono 25 kg granulatu konopi. Po nagraniu oleju do temperatury 145°C otwarto zawory Z1 i Z2, zamknięto zawór Z3 i uruchomiono dmuchawę. Temperatura ditlenku węgla za podgrzewaczem E wynosiła początkowo $85\text{--}90^\circ\text{C}$ a po upływie 12 minut osiągnęła 106°C . W tym czasie temperatura ditlenku węgla za złożem konopi wzrosła od 21°C do 73°C . Po następnych 16 minutach temperatura ditlenku węgla przed i za złożem konopi wyrównała się i wynosiła 105°C . Temperaturę tę utrzymano jeszcze przez 12 minut, po czym otwarto zawór Z3 a zamknięto zawory Z1 i Z2 oraz zintensyfikowano ogrzewanie oleju grzewczego aż do osiągnięcia temperatury 185°C . Po 34 minutach temperatura ditlenku węgla przed i za złożem konopi wyrównała się i wynosiła 146°C . W tym czasie nadciśnienie w aparacie A wzrosło do 0,02 MPa. Temperaturę $145\text{--}146^\circ\text{C}$ utrzymano jeszcze 30 minut, po czym wyłączono dmuchawę D, otwarto zawór Z2, zamknięto dopływ oleju do podgrzewacza E i pary do płaszcza grzewczego aparatu A. Całą aparaturę wychłodzono strumieniem zimnego ditlenku węgla, analogicznie jak podczas usuwania wilgoci, aż do osiągnięcia temperatury 45°C za złożem konopi, co trwało 1 h. Schłodzone konopie wyjęto z aparatu A, zważono i oznaczono zawartość CBD i CBDA. Masa konopi wynosiła 22,1 kg, zawartość w nich CBD wynosiła 0,94% a CBDA – 0,015%. Stopień dekarboksylacji, obliczony w ten sam sposób jak w świeżych konopiach, wyniósł 98,6%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przygotowania konopi do ekstrakcji poprzez ich ogrzewanie w postaci złoża nierozdrobnionego, rozdrobnionego lub granulatu, od temperatury otoczenia do około 150°C, **znamienny tym**, że ogrzewanie prowadzi się bezprzeponowo, czyli strumieniem podgrzanego gazu obojętnego przepływającego przez to złożo, przy czym w pierwszym etapie ogrzewania od temperatury otoczenia do około 105°C gaz przed złożem ma temperaturę nie wyższą niż 110°C i po przejściu przez złożo konopi jest wypuszczany do atmosfery a w drugim etapie ogrzewania, to jest od 105°C do około 150°C, gaz przed złożem ma temperaturę nie wyższą niż 160°C i cyrkuluje w obiegu zamkniętym co najmniej do momentu zrównania się temperatury przed i za złożem.
2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że pierwszy etap ogrzewania odbywa się pod ciśnieniem tylko nieco wyższym od atmosferycznego, umożliwiającym wypływ gazu do atmosfery, a drugi – pod samoistnie wytworzonym narastającym ciśnieniem na skutek powstawania ditlenku węgla w reakcji dekarboksylacji kannabinoidów, podgrzewania gazu i jego oporów przepływu w obiegu.
3. Sposób według zastrzeżeń 1 albo 2, **znamienny tym**, że gazem obojętnym jest ditlenek węgla lub azot lub argon, lub ich dowolna mieszanina, a jego podgrzewanie w obu etapach odbywa się w tym samym wymienniku ciepła.
4. Sposób według zastrzeżeń 1–3, **znamienny tym**, że natężenie przepływu gazu obojętnego przez złożo konopi jest wymuszone przez dmuchawę lub inne urządzenie przetłaczające i wynosi 3–15 Nm³/(h × kg konopi).
5. Sposób według zastrzeżenia 4, **znamienny tym**, że gazem obojętnym jest ditlenek węgla, a jego natężenie przepływu przez złożo konopi wynosi 6–30 kg/(h × kg konopi).
6. Sposób według zastrzeżeń 1–5, **znamienny tym**, że czas pierwszego etapu ogrzewania kończy się po około 15 minutach od osiągnięcia temperatury gazu za złożem konopi około 105°C, a drugi etap ogrzewania po 20–60 minutach od osiągnięcia temperatury gazu za złożem konopi około 150°C.
7. Sposób według zastrzeżeń 1–6, **znamienny tym**, że po drugim etapie złożo konopi i aparaturę chłodzi się strumieniem zimnego gazu obojętnego, który po przejściu przez złożo wypuszcza się do otoczenia, analogicznie jak w etapie pierwszym.
8. Sposób wg zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że złożo dodatkowo ogrzewa się przeponowo poprzez ściany aparatu, w którym złożo jest umieszczone.

Rysunek

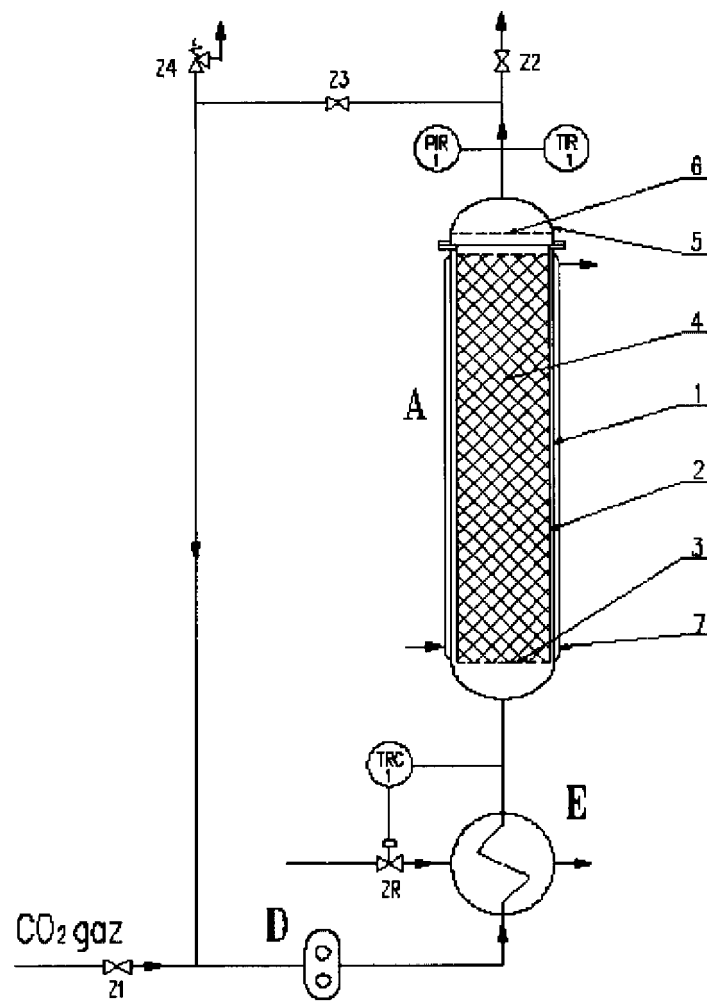


Fig.1