(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 886029 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 886029

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
A23F 5/20

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **29.12.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.12.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **09.09.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

08.03.1988 US 166748

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **General Foods Corp,** 250 North Street, White Plains, NY 10625, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Katz, Saul Norman,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä kofeiinin poistamiseksi kahvista ylikriittisellä nesteellä

Förfarande för avlägsnande av koffein från keffe medelst en överkritisk vätska

Menetelmä koefiinin poistamiseksi kahvista ylikriittisen nesteen avulla

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää kofeiinin uuttamiseksi vihreistä kahvinpavuista ylikriittisen nesteen avulla. Keksintö käsittää erityisemmin oleellisesti kofeiinivapaan, ylikriittisen nesteen syöttämisen jatkuvasti vihreitä kahvinpapuja sisältävän uuttausastian toiseen päähän ja kofeiinin kuormittaman ylikriittisen nesteen poistamisen jatkuvasti astian vastakkaisesta päästä. Osa pavuista, joista kofeiini on poistettu, syötetään jaksottain pois astiasta samalla kun tuore erä papuja, joista kofeiinia ei ole poistettu, syötetään oleellisesti samanaikaisesti uuttausastiaan. Kofeiini poistetaan sen jälkeen oleellisesti kokonaan kofeiinin kuormittamasta ylikriittisen nesteen virrasta absorptiolaitteessa, jossa vettä virtaa vastakkaiseen suuntaan. Esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä on tehokkaampi ja tuottaa paremmanlaatuista kofeiinitonta kahvia kuin aikaisemmat jaksottaiset menetelmät.

Erilaiset menetelmät kofeiinin poistamiseksi kahvista ovat tällä alalla hyvin tunnettuja. Useimmat tavallisista menetelmistä käsittävät kahvinpapujen turvottamisen ensiksi vedellä ja sen jälkeen kofeiinin uuttamisen orgaanisella liuottimella tai vihreän kahvin liukoisia aineita sisältävällä, mutta kofeiinia niukasti sisältävällä liuoksella, ja itse liuos sen jälkeen saatetaan kosketukseen liuottimen kanssa kofeiinin poistamiseksi siitä. Kummassakin tapauksessa ainakin osa liuotinta joutuu tyypillisesti kosketukseen papujen kanssa jättäen niihin hyvin pieniä ainemääriä. Käyttökelpoisimpia liuottimia ovat halogenoidut hiilivedyt, mutta yhä enemmän on alkanut olla toivottavaa välttää tällaisia liuottimia, jotta saataisiin kahvia, joka on vapaa kaikista liuotintähteistä.

Eräs lupaavampia, vaikkakin kalliita vaihtoehtoisia

menetelmiä on ylikriittisen nesteen, edullisesti ylikriittisen hiilidoksidin käyttäminen kofeiinin uuttamiseksi vihreistä kahvinpavuista. Tällainen menetelmä esitetään Zosel'in nimissä julkaistussa US-patentissa nro 4,260,639, jossa menetelmässä vihreä kahvi saatetaan kosketukseen veden kostuttaman ylikriittisen hiilidioksidin kanssa kofeiinin uuttamiseksi. Kofeiini voidaan absorboida kofeiinin kuormittamasta ylikriittisestä hiilidioksidista kuplittamalla hiilidioksidia vesisäiliön läpi, jolloin mainitun säiliön sisältö korvataan tuoreella vedellä joka neljäs tunti siten kuin Zosel'in nimissä julkaistussa US-patentissa nro 3,806,619 on esitetty. Tällainen talteenottojärjestelmä on kuitenkin erittäin tehoton, koska vesisäiliö ei pysty aikaansaamaan jatkuvaa käyttövoimaa kofeiinin talteenottamiseksi ja säiliön sisällön jaksottaisesta uusimisesta on tuloksena ei-toivottavaa epäjatkuvuutta prosessissa. Vielä eräässä muussa menetelmässä, joka on esitetty Zosel'in nimissä julkaistussa US-patentissa nro 4,247,570, vihreä kahvi sekoitetaan kofeiinia adsorboivan aineen kanssa ennen kahvin ja ylikriittisen nesteen saattamista kosketukseen toistensa kanssa. Sen jälkeen kun kofeiini on uutettu ylikriittisen nesteen avulla, se adsorboidaan sen jälkeen kofeiinia adsorboivan aineen avulla, jolloin eliminoituu tarve erottaa kofeiini erillisenä vaiheena. Aikaisemmat menetelmät ovat jaksottaisia menetelmiä, jotka ovat vähemmän tehokkaita kuin mitä olisivat likimain jatkuvat menetelmät.

Esillä olevan keksinnön eräänä kohteena on aikaansaada lähes jatkuva menetelmä kofeiinin uuttamiseksi vihreistä kahvinpavuista ylikriittisen nesteen avulla.

Toisena kohteena on aikaansaada laadultaan entistä parempaa kahvia, josta kofeiini on poistettu, rajoittamalla ei-kofeiinia olevien kiinteiden aineiden häviötä kofeiinin poiston aikana.

Nyt on huomattu, että keksinnön kohteet voidaan

toteuttaa menetelmällä, jonka mukaan oleellisesti kofeiinivapaata ylikriittistä nestettä syötetään jatkuvasti uuttausastian toiseen päähän ja kofeiinin kuormittamaa ylikriittistä nestettä poistetaan jatkuvasti astian vastakkaisesta päästä. Osa kahvinpavuista, joista kofeiini on poistettu, syötetään jaksottaisesti ulos astian toisesta päästä, johon kofeiinivapaata ylikriittistä nestettä syötetään samalla kun tietty määrä papuja, joista kofeiinia ei ole poistettu, syötetään sisään astian vastakkaisesta päästä. Kofeiinin kuormittama ylikriittinen neste syötetään sen jälkeen vastavirtaperiaatteella toimivaan nesteabsorptiolaitteeseen, jossa kofeiini siirtyy ylikriittisestä nesteestä polaariseen nesteeseen. Tällöin oleellisesti kofeiinivapaa ylikriittinen neste johdetaan takaisin uuttausastiaan.

Kuvio 1 on kaaviomainen kuva, joka esittää uuttausastiaa.

Kuvio 2 on kaaviomainen kuva, joka esittää järjestelmää kofeiinin poistamiseksi vihreästä kahvista uuttausastiassa ja kofeiinin talteenottoa kofeiinin liuottimesta nesteabsorptiolaitteessa.

Esillä olevan keksinnön mukaan kofeiinia uutetaan vihreistä kahvinpavuista ylikriittisen nesteen avulla. Ylikriittinen neste on nestettä, joka on tyypillisesti kaasumaista ympäristön olosuhteissa, ja joka pysytetään lämpötilassa, joka on sen kriittisen lämpötilan yläpuolella, ja paineessa, joka on sen kriittisen paineen yläpuolella. Esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoisia ylikriittisiä nesteitä ovat hiilidioksidi, typpi, typpioksiduuli, metaani, etyleeni, propaani ja propyleeni. Hiilidioksidi, jonka kriittinen lämpötila on 31°C ja kriittinen paine 72,8 ilmakehää, on erityisen edullinen. Hiilidioksidia on runsaasti saatavissa, se on suhteellisen halpaa, ei-räjähtävää ja täysin turvallista käytettäväksi elintarvikkeiden käsittelyssä. Ylikriittisiä nesteitä voidaan

käyttää joko erillisesti tai yhdistelminä, kuten ylikriittisten liuottimien seoksina.

Lisäksi voidaan ylikriittiseen nesteeseen lisätä niin kutsuttua tehostusainetta (enhancer) ylikriittisen nesteen liuotinominaisuuksien parantamiseksi. Käyttökelpoisimpia tehostusaineita ovat alhaisissa tai keskinkertaisissa lämpötiloissa kiehuvat alkoholit ja esterit. Tyypillisiä tehostusaineita ovat metanoli, etanoli, etyyliasetaatti ja näiden kaltaiset. Tehostusaineita voidaan lisätä oleellisesti kofeiinivapaisiin ylikriittisiin nesteisiin niin, että niiden osuudet ovat välillä noin 0,1-20,0 paino-%. Tässä käytettäväksi tarkoitetut tehostusaineet eivät tyypillisimmin ole ylikriittisiä nesteitä esitetyissä työskentelyolosuhteissa, vaan sitä vastoin tehostusaineet yksinkertaisesti liuotetaan ylikriittiseen nesteeseen parantamaan sen liuotinominaisuuksia.

Yhdessä suoritusmuodossa yhdistetään valittu tehostusaine oleellisesti kofeiinivapaan ylikriittisen nesteen kanssa esitetyissä määräsuhteissa ennen ylikriittisen nesteen syöttämistä uuttausastiaan. Vaihtoehtoisessa tapauksessa syötetään oleellisesti kofeiinivapaa ylikriittinen neste uuttausastiaan ilman tehostusainetta. Tehostusaine johdetaan sen jälkeen uuttausastiaan ja tällä tavoin yhdistetään ylikriittiseen nesteen kohdassa, jossa ylikriittinen neste on edennyt pylvään läpi matkan, joka on sen pituuden neljäsosan ja kolmasosan välillä. Tällä tavoin työskenneltäessä pavut tulevat jossain määrin pestyksi tehostusainevapaalla ylikriittisellä nesteellä tehostusaineen mahdollisen jäännöksen poistamiseksi kahvinpavuista.

Tässä käytettäväksi tarkoitetut uuttausastiat ovat sellaisia, että niillä aikaansaadaan vihreiden kahvinpapujen ja ylikriittisen nesteen välinen tehokas kosketus ja että ne kykenevät kestämään ylikriittisten nesteiden käytön yhteydessä kehittyneet tarpeelliset kohotetut paineet. Edullinen uuttausastia on pitkäomainen kolonni, jonka pituus

on 4-10 kertaa sen halkaisija, joten vihreät kahvinpavut pysytetään kerroksena ylikriittisen nesteen kulkiessa sen läpi. Uuttausastia, erityisesti pitkänomainen kolonni, on tyypillisimmin pystyasennossa, joten painovoima saadaan avuksi papujen saamiseksi siirtymään astian läpi.

Mikäli ylikriittistä nestettä käyttävä uuttausmenetelmä on vastavirtaan tapahtuva, niin astian se pää, josta kahvinpavut, joista kofeiini on poistettu, syötetään ulos, on myös se astian pää, johon oleellisesti kofeiinivapaa ylikriittinen neste syötetään, ja astian se pää, johon vihreä kahvi, josta kofeiinia ei ole poistettu, syötetään sisään, on myös se pää, josta kofeiinin kuormittama neste johdetaan pois. Pystysuoran pitkänomaisen astian ollessa kysymyksessä on edullista syöttää osa kahvista, josta kofeiini on poistettu, ulos astian pohjalta niin, että vihreän kahvin liikettä kolonnin läpi edistävä painovoima tulee parhaiten käytetyksi hyväksi. Vihreän kahvin muodostaman kerroksen siirtyminen astian läpi saa alkunsa vihreän kahvin erien jaksottaisesta ulossyöttämisestä ja sisäänsyöttämisestä. Kun osa vihreästä kahvista, josta kofeiini on poistettu, syötetään jaksottain ulos, saa kahvikerroksen paino mainitun kerroksen siirtymään alaspäin, jolloin kolonnin yläosaan muodostuu tyhjä tila, jonka täyttää kahvierä, josta kofeiinia ei ole poistettu ja joka samanaikaisesti syötetään astiaan. Hyötyvaikutuksena on uuttausastiaan syötetyn vihreän kahvin eteneminen alaspäin kolonnin läpi, jonka jälkeen kahvi, josta kofeiini on poistettu, syötetään lopuksi ulos. Luonnollisestikaan ei ole välttämätöntä sijoittaa kolonnia pystysuoraksi eikä syöttää vihreätä kahvia, josta kofeiinia on poistettu, ulos astian pohjalta, mutta tällainen järjestelmä on sopivin, erityisesti ottaen huomioon vihreiden kahvinpapujen syöttämisen sisään ja ulos.

Käytettyjen korkeiden paineiden vuoksi toteutetaan kahvin syöttö sisään ja ulos jaksottaisesti helpoimmin

käyttämällä väliin sovitettuja paineastioita, niin kutsuttuja puskulaatikoita. Puskulaatikot ovat vain pienempiä painelaatikoita, joiden tilavuus on suunnilleen sama kuin jaksottain sisään ja ulos syötettyjen kahvierien, ja puskulaatikot on eristetty molemmista päistään venttiileillä, tyypillisesti palloventiileillä. Puskulaatikko on välittömästi sekä uuttausastian ylä- ja alapuolella ja kumpikin on sen kanssa yhteydessä yhden venttiilin kautta. Ennen jaksoittaisen sisään- ja ulossyötön ajankohtaa ylempi puskulaatikko (pystysuoran, pitkänomaisen astian käsittävässä suoritusmuodossa) täytetään toivotulla tilavuudella papuja, joka puskulaatikko sen jälkeen eristetään. Jäljelle jäävä tyhjä tila puskulaatikossa täytetään sen jälkeen ylikriittisellä nesteellä paineen kohottamiseksi samaksi kuin se, jota ylläpidetään uuttausastiassa. Kun jaksottaisen sisään- ja ulossyötön ajankohta on käsillä, avataan venttiili, joka yhdistää alemman ja muutoin tyhjän puskulaatikon uuttausastiaan. Samoin avataan venttiili, joka yhdistää ylemmän puskulaatikon ja uuttausastian toisiinsa, jolloin kahvi, josta kofeiinia ei ole poistettu, siirtyy uuttausastiaan. Sen jälkeen suljetaan molemmat venttiilit. Ylempi puskulaatikko on oleellisesti tyhjä lukuunottamatta pientä määrää ylikriittistä nestettä. Alempi puskulaatikko sisältää kahvia, josta kofeiini on poistettu, sekä jonkin verran ylikriittistä nestettä. Ylikriittinen neste alemmassa puskulaatikossa voidaan laskea säilytysastiaan tai ylempään puskulaatikkoon ennen papujen tyhjentämistä siitä kalliin nesteen tallettamista varten. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää sen tyyppisiä pyöriviä sulkulaitteita, joita tunnetusti käytetään paineastioissa, sujuvamman, helpommin automatisoidun toiminnan aikaansaamiseksi. Tällaiset pyörivät sulkulaitteet pyrkivät kuitenkin olemaan mekaanisesti monimutkaisia, niiden alkukustannukset ovat suuret ja ne yleensä vaativat enemmän kunnossapitoa.

Vihreitä kahvinpapuja olevan erän, josta kofeiini

on poistettu, syöttäminen ulos ja papuja, josta kofeiinia ei ole poistettu, olevan erän syöttäminen sisään suoritetaan jaksottaisesti jäljempänä esitetyn aikajakson jälkeen. Jaksottaisesti ulos syötetty papuerä, josta kofeiini on poistettu, on edullisimmin välillä 5 - 33 tilavuus-% uuttausastiassa olevasta vihreästä kahvista. Vastaavasti astiaan jaksottaisesti syötetty kahvinpapuerä, josta kofeiinia ei ole poistettu, mitoitetaan kahvikerroksen tilavuuden mukaan. Papumäärä, kerroskorkeutena ilmoitettuna, joka vastaa ulossyötettyä papuerää, josta kofeiini on poistettu, syötetään samanaikaisesti pitkänomaisen astian vastakkaiseen päähän, yleensä yläpäähän. Jos esimerkiksi 15 tilavuus-% vihreästä kahvikerroksesta syötetään ulos, syötetään samanaikaisesti astiaan vastavaa 15 tilavuus-%:n määrä vihreitä kahvinpapuja, joista kofeiinia ei ole poistettu.

Yksityiskohtaiset toimintaolosuhteet suhteutetaan luonnollisestikin kysymyksessä olevan järjestelmän kokoonpanon mukaan, mutta keksintö saatetaan toteutumaan niin, että tuotanto maksimoituu aikaansaamalla riittävä kofeiinin poisto vihreistä pavuista, joista tyypillisesti toivotaan saaduksi uutetuksi vähintään 97 % alkuaan pavuissa olevasta kofeiinista. Kaksi muita tärkeämpää toimintaolosuhdetta ovat ylikriittisen nesteen painosuhde kahviin ja kahvipapujen jaksottaisen ulos- ja sisäänsyöttämisen taajuus. On olemassa kilpailevia tarkoitusperiä optimaalisen painosuhteen valinnassa. On luonnollisestikin edullista käyttää mahdollisimman pieni määrä ylikriittistä nestettä käyttökustannusten minimoimiseksi. Riittämättömän nestemäärän käyttö huonontaa kuitenkin tuotantokykyä ja kohottaa kofeiinin kuormittaman ylikriittisen nesteen kofeiinikonsentraation sen maksimaalisesti saavutettavissa olevalle tasolle ennen kuin saavutetaan toivottu kofeiininpoistotaso, jolloin eliminoituu kokonaiskäyttövoimaa kofeiinin uuttamiseksi vihreistä kahvinpavuista. On todettu, että yli-

kriittisen nesteen painosuhde kahviin on edullisimmin välillä 30 - 100 kg ylikriittistä nestettä/kg astian läpi kulkenutta kahvia.

Jaksottaisen sisään- ja ulossyöttämisen taajuus on myös tärkeä toimintaolosuhde kofeiininpoistotehon kannalta. On toivottavaa maksimoida tuotantokyky, mutta on myös tärkeätä uuttaa toivottu määrä kofeiinia pavuista ja sen vuoksi ulos- ja sisäänsyötön taajuus täytyy tasapainottaa näiden tarkoitusperän välillä. Edullisin taajuus riippuu kysymyksessä olevasta järjestelmästä, mutta on todettu, että kahvinpapuerät, joista kofeiini on oleellisesti poistettu, syötetään sopivasti ulos taajuudella, joka on välillä joka 10. - joka 120. minuutti. Katsottaessa, että vihreän kahvinpapuerän, josta kofeiinia ei ole poistettu, syöttäminen sisään on edullisimmin tapahtuva samanaikaisesti papujen ulossyöttämisen kanssa, on myös papuerien, joista kofeiinia ei ole poistettu, sisäänsyötön taajuus välillä joka 10.- joka 120. minuutti. Vihreiden kahvinpapujen kokonaisviipymisaika uuttausastiassa järjestetään jaksottaisen ulos- ja sisäänsyötön taajuuden avulla samalla kun lisäksi otetaan huomioon jaksottaisesti ulos- ja sisäänsyötetyn erän suuruus. Jos 15 tilavuus-% pitkänomaisen kolonnin tilavuudesta syötetään ulos (ja vastaava erä syötetään sisään) joka 54. minuutti, niin tällöin papujen kokonaisviipymisaika astiassa on 6 tuntia. Edellä esitettyjen rajojen puitteissa on vihreiden kahvinpapujen kokonaisviipymisaika pitkänomaisessa astiassa välillä noin 2 - 13 tuntia.

Uuttausastiassa ylläpidetyt lämpötila ja paine ovat lisäksi tärkeitä toiminnan muuttujia, koska sekä lämpötilan että paineen täytyy olla kriittisten vakioiden yläpuolella ylikriittisen nesteen aikaansaamiseksi. Vaikkakaan ei ole olemassa mitään vastaavaa ylärajaa lämpötilalle tai paineelle, ei lämpötila saa olla niin korkea, että se vahingoittaa papujen laatua, eikä paine niin korkea, että se vaatii liian kalliin laitteiston. Vihreät pavut ovat herk-

keiä lämpötilan vaikutuksille, jolloin erityyppisillä pavuilla on vaihtelevanasteiset sietokyvyt kohotetulle lämpötilalle. Noin yli 100°C:n lämpötila saattaa huonontaa joidenkin vihreätä tyyppiä olevan papujen makua. Vaikkakin kofeiinin poiston nopeutta edistää suhteellisen korkea lämpötila, niin ei ole kuitenkaan toivottavaa syöttää ylikriittistä nestettä astiaan juuri kriittisessä lämpötilassa. On edullista pysyttää lämpötila uuttausastiassa välillä noin 70°C - 140°C, ja edullisempaa pysyttää lämpötila välillä noin 80°C - 100°C riippuen vihreiden papujen lämpötilansietokyvystä. Astiassa vallitseva paine täytyy pysyttää vähintään kriittisessä paineessa ylikriittisen nesteen aikaansaamiseksi. On kauan ollut tunnettua, että paineen suurentaminen suurentaa ylikriittisen nesteen liuotuskykyä. Tyypillisesti noin 400 ilmakehässä saavutetaan piste, jossa suurentunut liuotuskyky ei puolusta tällaisten paineiden ylläpitämisen aiheuttamia suurentuneita kustannuksia.

Voi olla toivottavaa tuoda kosteutta järjestelmään kofeiinin poiston helpottamiseksi. Vihreät kahvinpavut, joista kofeiinia ei ole poistettu, voidaan kostuttaa ennen papujen syöttämistä uuttaustastian läpi, mikä seikka tekee papujen sisältämän kofeiinin liukoiseksi tehden siten liukoiseksi tehdyn kofeiinin helpommin uutettavaksi. Pavut, joista kofeiinia ei ole poistettu, kostutetaan tyypillisesti välillä noin 25 - 30 paino-% olevaan kosteuspitoisuuteen. Lisäksi voidaan oleellisesti kofeiinivapaa ylikriittinen neste kyllästää vedellä ennen sen syöttämistä uuttausastiaan. Tällainen ylikriittisen nesteen kyllästäminen vastaa tyypillisesti välillä noin 1 - 3 paino-% olevaa vesipitoisuutta. Kofeiininpoistokyky paranee tällöin tuotaessa järjestelmään kosteutta.

Esillä olevan keksinnön mukaan on todettu, että ylikriittisellä nesteellä suoritetaan kofeiininpoistovaiheen vastavirtaan tapahtuva käsittely saavuttaa parannetun kofeiininpoistovaikutuksen ja tekee mahdolliseksi laadul-

taan parannetun kofeiinittoman kahvin valmistuksen verrattuna aikaisempiin järjestelmiin. Ylikriittisen nesteen saattamisesta kosketukseen kofeiinia sisältävien vihreiden kahvinpapujen kanssa on tuloksena kofeiinin jakautuminen nesteen ja papujen kesken järjestelmän malliin katsomatta. On luonnollisestikin toivottavaa saada mahdollisimman paljon kofeiinia jakautumaan pavuista nesteeseen. Mainittua jakautumista rajoittaa kuitenkin kofeiinin suhteellinen liukoisuus ylikriittiseen nesteeseen sen liukoisuuteen nähden vihreisiin kahvinpapuihin. Jakaantumiskerroin voidaan laskea kokeellisten mittausten perusteella määrätyssä olosuhdeyhdistelmässä, jolloin mainittu jakaantumiskerroin määritetään kofeiinin konsentraationa ylikriittisessä nesteessä jaettuna kofeiinin konsentraatiolla vihreissä kahvinpavuissa tasapainopisteessä. Olosuhteita, jotka yleensä vaikuttavat jakaantumiskertoimeen, ovat lämpötila, paine ja vihreiden papujen kosteuspitoisuus. Vihreille kahvinpavuille kofeiinin liuottimena käytetyn ylikriittisen CO_2:n jakaantumiskertoimen on laskettu olevan 0,026 noin 25°C:n lämpötilassa, noin 250 baarin paineessa ja vihreiden papujen kosteuspitoisuuden ollessa noin 35-40 paino-%.

On todettu, että esillä olevan keksinnön mukainen jatkuva, vastavirtaan toimiva järjestelmä tarjoaa suunnattomia etuja aikaisempiin jaksottaisiin järjestelmiin verrattuna, koska kofeiinin kuormittama ylikriittinen neste, juuri ennen sen poistumista uuttausastiasta, saatetaan tällöin kosketukseen tuoreiden vihreiden kahvinpapujen kanssa, joissa on vihreän kahvin luontaisesti esiintyvä kofeiininpitoisuus. Luontaisesti esiintyvä kofeiinipitoisuus vaihtelee riippuen niiden vihreiden papujen tyypistä, joista kofeiini poistetaan. Esimerkiksi Robusta-laatua olevissa kahvilajeissa on tyypillisesti kofeiinipitoisuus noin 2,0 paino-%, kun taas Kolumbian kahvilaaduissa on tyypillisesti noin 1,1 paino-% kofeiinia. Koska poistuva ylikriittinen neste on kosketuksessa tuoreiden vihreiden

papujen kanssa, suurenee kofeiinikonsentraatio poistuvassa ylikriittisessä nesteessä asymptoottiseen raja-arvoonsa asti tai lähelle sitä riippuen kofeiinin jakaantumiskertoimesta kysymyksessä olevalle nesteelle. On todettu, että vastavirtaan tapahtuvaa operaatiota käytettäessä on uuttauskolonnista poistuvassa ylikriittisessä nesteessä kofeiinikonsentraatio tyypillisesti vähintään 50 % maksimaalisesti saavutettavissa olevasta kofeiinikonsentraatiosta ja edullisesti vähintään 70 % maksimaalisesti saavutettavissa olevasta kofeiininkonsentraatiosta, jolloin maksimaalisesti saavutettavissa oleva kofeiinikonsentraatio määritellään jakaantumiskertoimen ja vihreässä kahvissa, josta kofeiini poistetaan, luontaisesti esiintyvän kofeiinipitoisuuden avulla. Tällainen korkea kofeiinikonsentraatio on hyvin toivottava, koska se kuvastaa tehokasta kofeiinipoistojärjestelmää ja se tekee mahdolliseksi kofeiinin tehokkaan talteenoton ylikriittisestä nesteestä arvokkaana sivutuotteena.

Koska jaksottaisessa järjestelmässä kofeiini jakaantuu sitä sisältävistä vihreistä kahvinpavuista, laskee kuitenkin ylikriittiseen nesteeseen saatavissa oleva maksimaalinen kofeiinipitoisuus huomiota herättävästi. Tällöin tarvitaan paljon suurempi määrä ylikriittistä nestettä jaksottaisessa järjestelmässä verrattuna esillä olevan keksinnön mukaiseen vasavirtauuttausjärjestelmään saman kofeiinipoistoasteen saavuttamiseksi. Esimerkiksi 97 %:n suuruisen kofeiinin poistamisen aikaansaamiseksi vihreästä kahvista ylikriittisellä hiilidioksidilla tarvitaan noin 33 kertaa niin paljon hiilidioksidia kofeiinin poistamiseksi pavuista jaksottaisessa järjestelmässä verrattuna esillä olevan keksinnön mukaiseen vasavirtaperiaatteella toimivaan järjestelmään. Lisäksi keksinnön mukaisesta vastavirtauuttausjärjestelmästä poistuvan, kofeiinin kuormittaman ylikriittisen hiilidioksidin kofeiinikonsentraatio, mainitun uuttausjärjestelmän käsittäessä Mild -laatua ole-

via kahvinpapuja, on suuruusluokkaa 280 miljoonasosaa verrattuna jaksottaiseen järjestelmään, jossa hiilidioksidin kofeiininpitoisuus sen poistuessa on noin 8 miljoonasosaa. Tämä keksinnön mukaisella vastavirtauuttauksella saavutettu suurentunut kofeiinikonsentraatio on erityisen merkittävä kofeiinin tehokkaan talteenoton aikaansaamiseksi ylikriittisestä nesteestä.

Useita kofeiininpoistomenetelmiä tunnetaan tällä alalla. Kofeiinin kuormittama ylikriittinen neste johdetaan esimerkiksi absorboivan kerroksen, kuten aktiivihiiltä olevan kerroksen, läpi kofeiinin absorboimiseksi. Vaihtoehtoisesti voidaan kofeiini ottaa talteen alentamalla kofeiinin kuormittaman ylikriittisen nesteen painetta sekä kofeiinin että mahdollisesti käytetyn tehostusaineen saattamiseksi erottuman saostumalla. On kuitenkin todettu, että ylikriittiset nesteet eivät ole täysin selektiivisiä kofeiinille, vaan ne pikemminkin tyypillisesti uuttavat sekä ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita että kofeiinia. Esimerkiksi ylikriittinen hiilidioksidi uuttaa tyypillisesti ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita ja kofeiinia, ei-kofeiinia olevien kiinteiden aineiden painosuhteen kofeiinin ollessa välillä noin 1,5:1 - 3:1. Jos tällöin ylikriittinen hiilidioksidi uuttaa kofeiinia vihreästä kahvista sen kofeiinikonsentraation kohottamiseksi arvoon 220 miljoonasosaa, niin mainittu neste sisältää myös noin 300-600 miljoonasosaa ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita. On todettu, että kaksi edellä selostettua menetelmää kofeiinin talteenottamiseksi, nimittäin absorptio ja paineen alentaminen, eivät ota selektiivisesti talteen kofeiinia. Sitä vastoin ei-kofeiinia olevat kiinteät aineet, jotka ovat tärkeitä kahvin maun laadulle, joutuvat pois ylikriittisestä nesteestä kofeiinin kanssa kofeiinin talteenoton aikana.

Esillä olevan keksinnön mukaan johdetaan kofeiininuuttausastiasta poistettua, kofeiinin kuormittamaa ylik-

riittistä nestettä jatkuvasti vastavirtaan toimivaan nesteabsorptiolaitteeseen. Jatkuvatoimiset, vastavirtaperiaatteella toimivat nesteabsorptiojärjestelmät ovat epäkäytännöllisiä ja epätaloudellisia käytettäviksi aikaisemmissa, ylikriittisistä nestettä käyttävissä kofeiininpoistojärjestelmissä, koska jaksottaisesti toimivasta uuttauslaitteesta poistuu kofeiinin kuormittama ylikriittistä nestettä, jonka kofeiinikonsentraatio on alhainen. Vastavirtaan toimiva absorptiolaite ei kuitenkaan ole ainoastaan tehokas ja taloudellinen käytettynä esillä olevassa keksinnössä, vaan on lisäksi todettu, että polaariset nesteet osoittavat oivallista selektiivisyyttä kofeiinin suhteen, kun ne saatetaan kosketukseen kofeiinin kuormittamien, ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita sisältävien ylikriittisten nesteiden kanssa. Kun oleellisesti kofeiinivapaa ylikriittinen neste poistuu absorptiolaitteesta, sisältää se sellaisenaan tyypillisesti lähes saman määrän ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita kuin tullessaan absorptiolaitteeseen. Jos tämä neste johdetaan takaisin kofeiininuuttausastiaan, ei se tällöin uuta mitään mitattavissa olevaa määrää ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita vihreistä pavuista, joista sen jälkeen poistetaan kofeiinia. Tästä on seurauksena, että esillä olevan keksinnön avulla saadut pavut, joista kofeiini on poistettu, ovat maultaan paremmanlaatuisia. Lisäksi saadaan esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän avulla eliminoiduksi saantohäviö, joka yleensä liittyy ei-kofeiinia olevien kiinteiden aineiden häviöön.

Keksinnön mukaan nesteabsorptiolaite toimii ylikriittisissä olosuhteissa. Absorptiolaitteessa vallitsevat lämpötila ja paine ovat tyypillisesti samoja tai hyvin lähellä samoja kuin lämpötila- ja paineolosuhteet uuttausastiassa. Kuten edellä esitettiin, vaihtelevat kriittinen paine ja lämpötila käytetystä nesteestä riippuen. Absorptiolaiterakenne katsotaan olevan tavallisten ammattimiesten hyvin tuntemia. Absorptiolaitteessa käytetään tyypillisesti

täytöstä, joka on valittu tällä alalla helposti saatavissa olevista materiaaleista. Yleensä saatetaan polaarinen neste kosketukseen ylikriittisen nesteen kanssa ylikriittisen nesteen painosuhteen polaariseen nesteeseen ollessa välillä noin 5:1 - 25:1 ja tyypillisesti välillä 10:1 - 20:1. Vesi on edullinen polaarinen neste käytettäväksi esillä olevan keksinnön mukaisessa jatkuvatoimisessa vastavirta-absorptiolaitteessa. On edullista, että keksinnön mukainen polaarinen neste poistaa vähintään 90 paino-% kofeiinin kuormittaman ylikriittisen nesteen sisältämästä kofeiinista ja edullisemmin enemmän kuin 95 % kofeiinin painosta.

Keksintöä kuvataan lähemmin piirustuksiin viitaten. Kuvio 1 esittää erästä kofeiinin uuttausastian edullista suoritusmuotoa. Jatkuvuus-olosuhteissa uuttausastia 5 on vihreiden kahvinpapujen muodostaman kerroksen täyttämä. Oleellisesti kofeiinivapaata ylikriittistä nestettä syötetään uuttausastian toiseen päähän 6 ja kofeiinia sisältävää ylikriittistä nestettä poistetaan uuttaussäiliön toisesta päästä 4. Vihreätä kahvia lisätään jaksottaisesti venttiilin 1 kautta puskulaatikkoon 2. Venttiilit 3 ja 7 avataan samanaikaisesti jaksottain vihreän kahvin syöttämiseksi puskulaatikosta 2 uuttausastian toiseen päähän 4 ja vihreitä kahvinpapuja olevan erän, josta kofeiini on oleellisesti poistettu, poistamiseksi uuttausastian toisesta päästä 6 puskulaatikkoon 8. Venttiilit 3 ja 7 suljetaan sen jälkeen. Tämän jälkeen avataan venttiili 9 vihreän kahvin, josta kofeiini on oleellisesti poistettu, syöttämiseksi ulos puskulaatikosta 8. Lisää vihreätä kahvia lisätään venttiilin 1 kautta puskulaatikkoon 2 ja prosessi toistetaan.

Kuvio 2 on kaaviomainen esitys keksinnön mukaisesta kofeiininpoistojärjestelmästä, jossa vihreätä kahvia 12 syötetään uuttausastiaan 10 ja tästä poistetaan vihreätä kahvia 14, josta kofeiini on poistettu. Oleellisesti kofeiinivapaata ylikriittistä nestettä syötetään vastavirtaan vihreiden papujen suhteen virtauksena 16 uuttausas-

tiaan ja poistetaan kofeiinin kuormittamana nestevirtana 18. Kofeiinin kuormittama virta 18 syötetään sen jälkeen vesiabsorptiolaitteeseen 20 ja se poistuu oleellisesti kofeiinivapaana ylikriittisenä nestevirtana 16. Vettä syötetään vastavirtaan virtana 22 vesiabsorptiolaitteeseen ja se poistuu kofeiinia sisältävänä virtana 24.

Esimerkki 1

Pitkänomainen paineastia, jonka korkeus oli noin 5 kertaa sen halkaisija, panostettiin 100 %:isella kolumbialaista olevalla vihreällä kahvilla, joka oli etukäteen kostutettu noin 30-40 paino-%:n kosteuspitoisuuteen. Paineastia sisälsi noin 54,5 kg vihreätä kahvia. Paineastian pohjalle syötettiin jatkuvasti oleellisesti kofeiinivapaata ylikriittistä hiilidoksidia, jonka paine oli noin 250 ilmakehää ja lämpötila noin 130°C. Hiilidoksidi uutti kofeiinia ja ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita vihreästä kahvista siirtyessään ylöspäin paineastian läpi. Kofeiinin kuormittama ylikriittistä hiilidioksidia, joka sisälsi myös ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita, poistui jatkuvasti paineastian yläpäästä. Joka 19. minuutti syötettiin noin 10 tilavuus-% kahvikerroksesta astian pohjalla olevaan puskulaatikkoon samalla kun sama tilavuusmäärä etukäteen kostutettua Kolumbialaista laatua olevaa kahvia syötettiin samanaikaisesti etukäteen täytetystä astian yläpäässä olevasta puskulaatikosta paineastian yläpäähän. Vihreän kahvin kokonaisviipymisaika paineastiassa oli noin 3 tuntia. Ylikriittisen hiilidioksidin painosuhde kahviin oli noin 50 kg hiilidioksidia/kg kahvia.

Kofeiinin jakaatumiskerroin ylikriittiselle hiilidioksidille ja vihreille kahvinpavuille on mitattu olevan noin 0,026 näissä työskentelyolosuhteissa. Keskimääräinen kofeiininkonsentraatio kolumbialaista Milds-laatua olevalle kahville on noin 1,22 paino-% kiinteäainepohjalta laskettuna tai noin 1,08 paino-% sellaisenaan. Tällöin maksimaalisesti saavutettavissa oleva kofeiinikonsentraatio ylikriittisessä hiilidioksidissa on noin 280 miljoonasosaa.

Paineastian yläpäästä poistuvalla, kofeiinin kuormittamalla ylikriittisellä hiilidioksidilla todettiin kofeiinikonsentraation olevan noin 200 miljoonasosaa, eli noin 71 % maksimaalisesti saavutettavissa olevasta kofeiinikonsentraatiosta. Kofeiinin kuormittaman ylikriittisen hiilidioksidin todettiin myös sisältävän noin 350 miljoonasosaa ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita. Astian pohjalla olevasta, puskulaatikosta poistetusta kahvista todettiin, että siitä oli poistettu ainakin 97 % kofeiinista.

Esimerkki 2

Esimerkistä 1 saatua, kofeiinin kuormittamaa ylikriittistä hiilidoksidia syötettiin jatkuvasti absorptiolaitteen pohjalle, jonka halkaisija oli 10,9 cm, korkeus 12,9 m ja täytöksen korkeus 9,75 m. Hiilidioksidia syötettiin nopeudella 612,9 kg/tunti. Vettä syötettiin absorptiolaitteen yläpäähän nopeudella 49,9 - 54,5 kg/tunti. Absorptiolaite toimi noin 250 ilmakehän paineessa ja noin 130°C:n lämpötilassa. Seuraava taulukko kuvaa veden osoittamaa oivallista selektiivisyyttä kofeiinin suhteen, jolloin kofeiinin puhtaudeksi saadaan noin 88 %.

Taulukko

	Nopeus (kg/tunti)	Kofeiinia kons. (miljoonasosia)	Ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita kons. (miljoonasosia)
absorptiolaitteeseen syötetty CO_2	612,9	200	348
absorptiolaitteesta poistettu CO_2	612,9	19	332
absorptiolaitteeseen syötetty vettä	49,9-54,5	0	171*
absorptiolaitteesta poistettu vettä	49,9-54,5	2,450	340*

* Sisältää 171 miljoonasosaa ei-kofeiinia olevia, veden kovuudesta johtuvia kiinteitä aineita.

Absorptiolaitteesta poistuva, oleellisesti kofeiinivapaa ylikriittinen hiilidioksidi johdettiin takaisin esimerkin 1 mukaiseen uuttausastiaan. Vihreitä kahvinpapuja, joista kofeiini oli poistettu ja jotka oli valmistettu palauttamalla takaisin kiertoon oleellisesti kofeiiniton hiilidioksidi, joka sisälsi ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita, käytettiin kahvijuoman (A) valmistamiseen. Vertailuna käytettyä kahvijuomaa (B) valmistettiin samanlaisista pavuista, joista kofeiini oli poistettu ylikriittisellä hiilidioksidilla ja jotka olivat oleellisesti vapaat hiilidioksidista ja ei-kofeiinia olevista kiinteistä aineista. Tämä ylikriittinen hiilidioksidivirta oli kulkenut aktiivihiilikerroksen läpi, joka oli adsorboinut kofeiinin ja ei-kofeiinia olevat kiinteät aineet esimerkin 1 menetelmällä valmistetusta kofeiinin kuormittamasta ylikriittisestä hiilidioksidivirrasta. Kahvinmaistaja-asiantuntioiden ryhmä arvosteli kahvijuoman A maultaan laadullisesti paremmaksi verrattuna kahvijuomaan B. Kahvijuoman A parantunut maun laatu johtui takaisin kiertoon palautetussa hiilidioksidissa ei-kofeiinia olevien kiinteiden aineiden läsnäolosta, mikä esti arvokkaiden, makuun vaikuttavien yhdisteiden erottumisen pois vihreistä pavuista kofeiinin poistamisen aikana.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kofeiinin uuttamiseksi vihreästä kahvista, t u n n e t t u siitä, että

a) syötetään jatkuvasti oleellisesti kofeiinivapaata, ylikriittistä hiilidioksidia, joka sisältää ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita ja on veden kyllästämä, pitkänomaisen, oleellisesti pystysuoran uuttoastian alapäähän, jossa astiassa on vihreitä kahvinpapuja, joiden kosteuspitoisuus on 25 - 50 paino-%, ylikriittinen hiilidioksidi ja vihreät kahvinpavut saatetaan mainitussa uuttoastiassa jatkuvasti vastavirtaan tapahtuvaan kosteukseen toistensa kanssa kofeiinin uuttamiseksi kahvista ylikriittiseen hiilidioksidiin, ja ylikriittistä hiilidioksidia, joka sisältää kofeiinia ja ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita, poistetaan jatkuvasti uuttoastian yläpäästä;

b) osa astiassa olevista kahvinpavuista poistetaan uuttoastian alapäästä, poistetun osan käsittäessä kahvinpapuja, joista kofeiini on poistettu;

c) jäljellä olevat kahvinpavut saatetaan liikkumaan alaspäin uuttoastiassa sellaisessa määrässä, joka vastaa oleellisesti uuttoastiasta poistetun kahvin määrää, josta kofeiini on poistettu;

d) kosteita, vihreitä kahvinpapuja, joiden kosteuspitoisuus on 25 - 50 %, syötetään mainitun uuttoastian yläpäähän määrässä, joka vastaa oleellisesti uuttoastiasta poistettujen kahvinpapujen määrää, joista kofeiini on poistettu;

e) uuttoastiassa vallitseva lämpötila pidetään välillä 80 - 140°C;

f) uuttoastian yläpäästä poistettu, kofeiinia ja ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita sisältävä ylikriittinen hiilidioksidi syötetään absorptiolaitteeseen;

g) ylikriittinen hiilidioksidi, joka sisältää kofeiinia ja ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita, saate-

taan jatkuvasti vastavirtauksessa tapahtuvaan kosketukseen absorptiolaitteessa olevan veden kanssa lämpötilassa ja paineessa, jotka ovat oleellisesti samat kuin uuttoastiassa, niin että ylikriittisen hiilidioksidin sisältämä kofeiini saadaan oleellisesti kokonaan uutetuksi, mutta niin, ettei uuteta siitä mitään huomattavaa määrää mainituista ei-kofeiinia olevista kiinteistä aineista;

h) kofeiinin kuormittama vesi poistetaan absorptiolaitteesta;

i) ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita sisältävä, oleellisesti kofeiinivapaa ylikriittinen hiilidioksidi poistetaan mainitusta absorptiolaitteesta;

j) ei-kofeiinia olevia kiinteitä aineita sisältävä, oleellisesti kofeiinivapaa ylikriittinen hiilidioksidi palautetaan takaisin vaiheen (A) uuttoastian alapäähän; ja

k) toistetaan jaksottaisesti vaiheet (b), (c) ja (d) samalla kun suoritetaan vaiheet (a) ja (e) - (j) kofeiinin uuttamiseksi mainituista vihreistä kahvinpavuista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (a) kofeiinikonsentraatio uuttoastian yläpäästä poistetussa ylikriittisessä hiilidioksidissa on vähintään 50 % maksimaalisesti saatavissa olevasta kofeiinikonsentraatiosta, jolloin mainittu maksimaalisesti saatavissa oleva kofeiinikonsentraatio määritellään kofeiinin jakaantumiskertoimen avulla mainitulle ylikriittiselle hiilidioksidille.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu kofeiinikonsentraatio on vähintään 70 % mainitusta maksimista.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitusta uuttoastiasta poistettujen ja siihen syötettyjen kahvinpapujen määrä on välillä noin 5 - 33 tilavuus-% uuttoastian sisältämien kahvinpapujen tilavuudesta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kahvinpapujen poistaminen uuttoas-

tiasta ja kahvinpapujen syöttäminen siihen suoritetaan taajuudella, joka on välillä noin joka 10. minuutti - joka 120. minuutti.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ylikriittisen hiilidioksidin painosuhde kahvinpapuihin on välillä 30 - 100 kg ylikriittistä hiilidioksidia/kg kahvia.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kahvinpapujen poistaminen uuttoastiasta ja kahvinpapujen syöttäminen siihen suoritetaan puskulaatikkojen kautta.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään lisäksi tehostusainetta mainittuun kofeiinivapaaseen ylikriittiseen hiilidioksidiin ennen ylikriittisen hiilidioksidin syöttämistä uuttoastiaan.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa (g) vähintään 90 % kofeiinista ja alle 5 % ei-kofeiinia olevista kiinteistä aineista saatetaan siirtymään ylikriittisestä hiilidioksidista veteen.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että otetaan lisäksi kofeiini talteen absorptiolaitteesta poistetusta, kofeiinin kuormittamasta vedestä.

KOFEIINIA SISÄLTÄVÄÄ
KAHVIA SISÄÄN

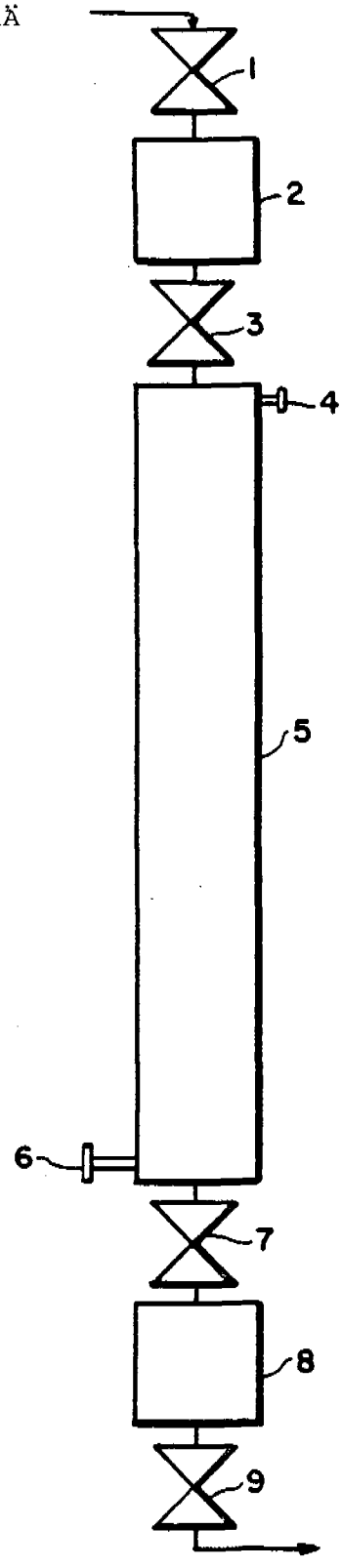


FIG.1

OLEELLISESTI KOFEII-
NITONTA KAHVIA ULOS

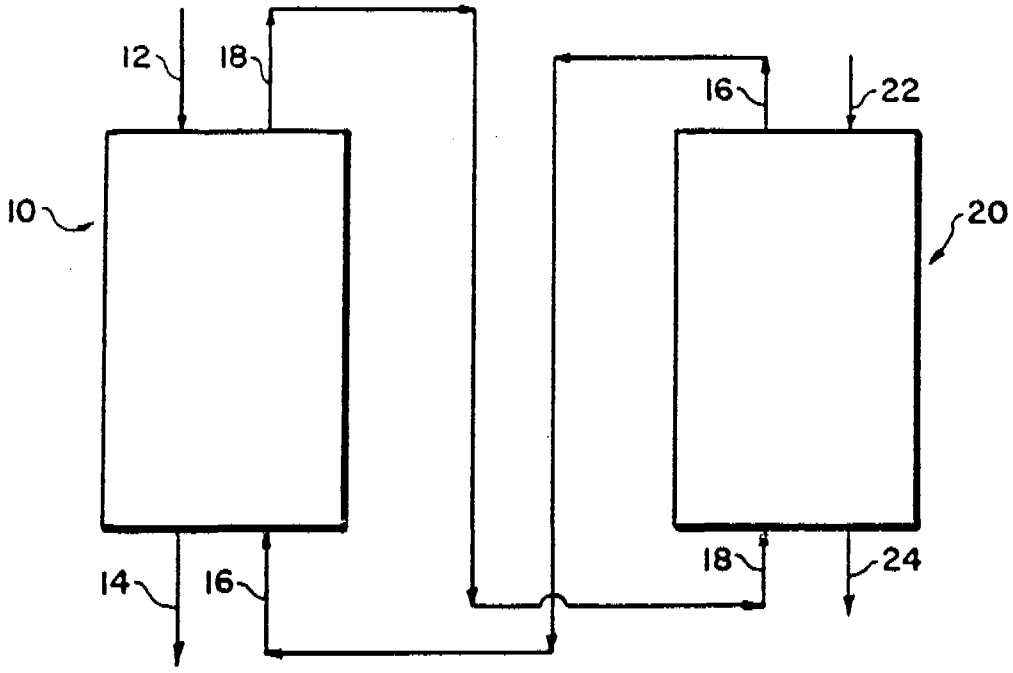


FIG.2

PATENTTI-JA REKISTERIHALLITUS
PATENTTIOSASTO

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAK.NRO	LUOKKA	TUTKIJA	TUTKIMUSTUL. SAATU	
			EP	US
886029	A23F 5/20	MT	X	X

TUTKITUT LUOKAT	TUTKITUT MAAT													TUTK. KESK. *)
	FI	SE	NO	DK	CH	DE	WO	EP	GB	US				
A23F 1/04, 1/10, 5/20, 5/22	X	X	X	X										

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
1) US A 4 260 639	A23P 1/00	
2) US A 4364965	A23F 5/20	
3) SE B 386 812	A23F 1/10	
4) DE A1 3445 502	A23F 5/20	
5) EP A1 10636	C07D 473/12	
6) US A 3806619	A23f 1/10	
7)		
8)		
9)		

*) TUTKIMUS KESKEYTETTY ESTEEN LÖYTYMISEN TAKIA

KÄÄNNÄ!