



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4328/84

(51) Int.Cl.⁵ A 23 F 5/22

(22) Indleveringsdag: 11 sep 1984

(41) Alm. tilgængelig: 14 apr 1985

(44) Fremlagt: 21 okt 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 okt 1983 US 541498

(71) Ansøger: *GENERAL FOODS CORPORATION; 250 North Street; White Plains; New York 10625, US

(72) Opfinder: David Christopher *Hinman; US, Fouad Zaki *Saleeb; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Fremgangsmåde til de koffeineret af en vandig kaffeekstrakt**

(56) Fremdragne publikationer

(57) **Sammendrag:** 4328-84

En vandig kaffeekstrakt de koffeineret med et behandlet aktiviseret carbon. Det aktiverede carbon brines først i kontakt med en ethylcelluloseopløsning for at adsorbere ethylcellulosen på carbonet. Det ethylcelluloseholdige aktiverede carbon tørres derpå og bringes i kontakt med en vandig kaffeekstrakt. Den i alt væsentligt de koffeinerede ekstrakt skilles derefter fra carbonet.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til dekoffeinering af en vandig kaffeekstrakt. Opfindelsen angår mere specielt behandling af aktiveret carbon ved adsorbering af ethylcellulose derpå og påfølgende kontakt af det behandlede carbon med en vandig kaffeekstrakt. En i alt væsentligt dekoffeineret ekstrakt kan derpå skilles fra det aktiverede carbon.

To kommercielle kaffedekoffeineringsmetoder dominerer for tiden kaffeindustrien. En af de mere udbredte metoder er omhandlet i US patentskrift nr. 2 309 092 udstedt til Berry et al., hvori grønne kaffebønner ekstraheres med en koffeinfattig vandig ekstrakt af opløselige stoffer fra grøn kaffe. Efter ekstraktion strippes den koffeinnrige ekstrakt for koffein ved kontakt med et halogeneret organisk opløsningsmiddel, såsom methylenchlorid. Den anden vidt udbredte dekoffeineringsmetode involverer ekstraktion af de grønne kaffebønner direkte med et organisk opløsningsmiddel som omhandlet i US patentskrift nr. 3 671 263 udstedt til Patel et al.

Tidlige forsøg på at dekoffeinere med et adsorptionsmiddel er omhandlet i US patentskrift nr. 1 930 257 udstedt til Stelkens og nr. 2 198 859 udstedt til Burgin, hvori aktiveret carbon anvendes til at adsorbere koffein fra en ekstrakt. De nævnte opfindelser er dog kommercielt upraktiske, fordi væsentlige mængder ikke-koffeinfaststoffer, især chlorogensyre, adsorberes fra ekstrakten sammen med adsorptionen af koffein.

Ifølge den senere litteratur forsøger man at gøre dekoffeinering med adsorptionsmidler lettere. En fremgangsmåde, hvori carbonet behandles med en opløsning af kulhydrater før dekoffeinering, er beskrevet i canadisk patentskrift nr. 1 123 656. Skønt denne metode begrænser nettotabet af ikke-koffeinfaststoffer fra kaffeekstrakten, mister

5 ekstrakten chlorogensyre i, hvad der menes at være en i alt væsentligt jævn udskiftning af chlorogensyre med kulhydrater adsorberet på det aktiverede carbon. Tabet af chlorogensyren fra kaffeekstrakten kan have negative påvirkninger af smagen.

10 Det tilsigtes med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en fremgangsmåde til decaffeinerings af en vandig kaffeekstrakt under anvendelse af behandlet aktiveret carbon, hvilken metode begrænser nettotabet af ikke-koffeinstoffer fra ekstrakten.

Det tilsigtes endvidere med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en decaffeineringsmetode, der gør brug af behandlet aktiveret carbon, hvilken metode i alt væsentligt reducerer tabet af chlorogensyre fra en ekstrakt.

15 Det har nu overraskende vist sig, at det med opfindelsen tilsigtede opnås ved en decaffeineringsfremgangsmåde, hvori aktiveret carbon kontaktes med en ethylcelluloseopløsning før kontakt af det aktiverede carbon med en vandig kaffeekstrakt. Ethylcellulose adsorberes på det aktiverede carbon, hvilket i alt væsentligt reducerer nettotabet af ikke-koffeinstoffer, især chlorogensyre, fra den vandige kaffeekstrakt.

25 Ethylcellulose er en forholdsvis billig, i handelen tilgængelig forbindelse, som er blevet afprøvet til anvendelse i næringsmiddelindustrien. Kemisk er ethylcellulose cellulose, hvori ethoxyenheder er blevet substitueret ved glucosehydroxylenhederne. Der er tre sådanne hydroxylenheder pr. anhydroglucoseenhed i cellulose. Den fortrukne substitutionsgrad har vist sig at være gennemsnitligt mellem 30 2,42 og 2,53 ethoxylenheder pr. anhydroglucoseenheder. Skønt ethylcellulose med en lavere substitutionsgrad kan anvendes, er ethylcellulose i ovennævnte område effektivere

til nedsættelse af adsorptionen af chlorogensyre under de-
koffeinerings af en kaffeekstrakt.

En af de mere vigtige egenskaber ved ethylcellulose i
forhold til den foreliggende opfindelse er den gennemsnit-
lige molekylvægt af ethylcellulosen. Det menes, at ethyl-
cellulose hindrer adsorption af chlorogensyre ved bloke-
ring af de porer i det aktiverede carbon, som typisk adsor-
berer syren. Det aktiverede carbon, der regnes med til
anvendelse heri, har et totalt porevolumen på ca. 0,90
cm³/g. Ca. 33 % af voluminet er omfattet af porer med
en diameter mellem 1,8 nm og 2,5 nm, hvilke porer udgør ca.
90% af overfladearealet for det aktiverede carbon. Hvis
ethylcellulosen har for høj eller for lav molekylvægt,
vil de porer, som adsorberer chlorogensyre, ikke blive
blokeret, og effektiviteten af den omhandlede fremgangs-
måde vil formindskes.

Skønt den absolutte molekylvægt for en særlig ethylcellu-
lose er vanskelig at måle, giver viskositeten for en
ethylcelluloseopløsning en god indikation for molekylvæg-
ten, idet en lavere viskositet indikerer en lavere gennem-
snitlig molekylvægt. Ethylcellulose med en viskositet mel-
lem 0,01 Pas og 0,04 Pas målt analytisk ved en koncentration
på 5 vægt-% i en 80:20 vægt-%'s toluen/ethanol-opløsning
ved 25 °C har vist sig at reducere mængden af chlorogen-
syre adsorberet på aktiveret carbon. Den foretrukne ethyl-
cellulose har en viskositet på 0,022 Pas under samme betingel-
ser. En sådan foretrukne ethylcellulose er tilgængelig
i handelen under varemærket Ethyl Cellulose N22-NF fra
Hercules Co., Wilmington, Delaware.

Aktiveret carbon behandles med en opløsning af ethylcellu-
lose for at adsorbere ethylcellulosen derpå. Den vand-uop-
løselige ethylcellulose opløses foretrukket i en alkohol,
såsom ethanol. En opløsning af mellem 2 vægt-% og 5 vægt-%

- ethylcellulose i ethanol har vist sig særlig hensigtsmæssig. Kontakt mellem det aktiverede carbon og opløsningen kan foregå i en beholder, der giver god faststof-væske-kontakt; opslæmning af carbon i ethylcelluloseopløsningen er et eksempel. Alternativt kan opløsningen cirkuleres gennem et leje af aktiveret carbon indeholdt i en aflang kolonne. Uanset den valgte metode opretholdes kontakt i tilstrækkelig lang tid til at adsorbere ethylcellulosen på carbonet, typisk mellem ca. 1,5% og 2,0% af tørvægten af ethylcellulose-holdig aktiveret carbon. Efter adsorbering af ethylcellulosen på det aktiverede carbon til grænseværdien, skilles carbonet fra opløsningen, hvilket carbon derpå kan tørres til fjernelse af eventuel resterende alkohol.
- 15 Ethylcelluloseholdigt aktiveret carbon kontaktes derpå med en vandig kaffeekstrakt til i alt væsentligt at dekokfeineren ekstrakten under i alt væsentlig begrænsning af mængden af chlorogensyre, der adsorberes. De vandige kaffeekstrakter beregnet til anvendelse i den foreliggende opfindelse omfatter en koffeinberiget grøn kaffeekstrakt, såsom en afledt fra den proces, der er nævnt i det foregående, beskrevet af Berry et al., såvel som en ekstrakt af ristet kaffe, såsom en typisk i handelen tilgængelig kaffeekstrakt, der er velkendt som mellemprodukt ved fremstillingen af en tør opløselig kaffe. Begge de vandige kaffeekstrakter indeholder chlorogensyre, som foretrukket bevares i kaffeekstrakten under dekokfeineringen for at bevare den rigtige kaffesmag.
- 30 Kontakt mellem det ethylcelluloseholdige aktiverede carbon og kaffeekstrakten kan foretages ved en vilkårlig metode, der giver en god faststof-væskekontakt. Kontakten kan f.eks. ske batchvis, hvorved carbonet opslættes i den vandige kaffeekstrakt. Kontakten mellem de to strømme er foretrukket semikontinuerlig eller kontinuerlig, så-

som i en multisektion, et modstrømsbatteri, hvori den koffeinberigede ekstrakt kommer ind i sektionen indeholdende det mest brugte aktiverede carbon, og alt væsentlig decaffeineret kaffeekstrakt udtages fra den sektion, 5 der indeholder det mindst brugte aktiverede carbon. Når carbonet i den mest brugte sektion har adsorberet sin grænseværdi af koffein, isoleres sektionen, en ny sektion med frisk ethylcellulose-holdigt carbon tilsættes, og strømme indstilles til at stemme overens med den ovenfor angivne beskrivelse. Alternativt kan kontakt mellem carbonet 10 og den vandige kaffeekstrakt ske i en såkaldt pulskolonne, hvori en lille smule eller "puls" anvendt carbon udtages fra bunden af modstrømskolonnen, efterhånden som en puls af frisk carbon sættes til toppen af kolonnen.

15 Uden hensyn til den valgte kontaktmetode skilles det aktiverede carbon fra ekstrakten, efter at i alt væsentlig al koffein, foretrukket mere end 95 vægt-%, er blevet fjernet fra kaffeekstrakten. I tilfælde af grøn kaffeekstrakt returneres den i alt væsentligt decaffeinerede ekstrakt 20 til en proces, som beskrevet i patentet tilhørende Berry et al., og kan derpå anvendes til ekstraktion af frisk grønne kaffebønner. Ristet kaffeekstrakt decaffeineret ved den omhandlede fremgangsmåde kan behandles til decaffeineret tør opløselig kaffe ved metoder, der er velkendte i teknikken. 25

Det aktiverede carbon, som har adsorberet sin grænsemængde koffein, kan regenereres og returneres til fremgangsmåden som frisk aktiveret carbon. Carbonet kan reaktiveres termisk, idet i alt væsentligt alt stof adsorberet derpå 30 brændes bort. Sådan termisk reaktivering forårsager dog tab af økonomisk værdifuldt koffein. En alternativ metode til regenerering af carbonet er beskrevet i US patentskrift nr. 4 298 736 tilhørende Katz et al. Det anvendte aktiverede carbon regenereres ved kontakt med et opløsningsmiddel, såsom iseddikesyre, eller en azeotrop indeholdende

eddikesyre. Det værdifulde koffein udvindes derpå fra opløsningen.

5 Som anført i det foregående er fremgangsmåden ifølge opfindelsen effektiv til i alt væsentligt at reducere mængden af adsorberet chlorogensyre under dekoffeinering. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes i kombination med andre dekoffeineringsprocesser, hvis det er ønsket at reducere adsorption af syren endnu mere. Den omhandlede opfindelse kan f.eks. anvendes sammen med processer, der er kendt i teknikken, hvori et eller flere kulhydrater også adsorberes på det aktiverede carbon. Ethylcellulose adsorberes først på det aktiverede carbon efterfulgt af adsorption af kulhydrater på carbonet.

15 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen forklares nærmere ved hjælp af det efterfølgende eksempel, der beskriver den for tiden bedste metode til udøvelse af opfindelsen.

EKSEMPEL 1

- 20 1. 0,375 g Ethyl Cellulose N22-NF fremstillet af Hercules Co. of Wilmington, Delaware blev opløst i 75 ml 95%'s ethanol.
- 25 2. 5 g aktiveret carbon solgt under navnet CPG fra Calgon Co., Pittsburgh, Pennsylvania blev udblødt i opløsningen fra trin 1 i tre timer ved 82 °C til adsorption af ethylcellulose derpå. CPG-carbonet havde et porevolumen på ca. 0,90 cm²/g, af hvilket volumen 33% var omfattet af porer med en diameter mellem 1,8 nm og 2,5 nm.
- 30 3. Opløsningen blev derpå drænet fra det aktiverede carbon, hvilket carbon derpå blev tørret i en vakuumovn. Det tørre carbon viste sig at indeholde 1,8 vægt-% ethylcellulose baseret på analyse af den overliggende opløsning, supernatanten.

4. Carbonet blev derpå rystet i 50 ml vandig grøn kaffe-
ekstrakt i 4 timer ved 82 °C. En prøve på 5 g ubehand-
let carbon blev rystet i andre 50 ml af samme grønne
kaffeekstrakt. Resultaterne for det ethylcellulosebe-
5 handlede carbon og kontrolcarbonet fremgår af tabel 1.

TABEL 1

		Koffein konc. vægt-%	Chlorogen- syre konc., vægt-%	Totalt faststof- indhold, vægt-%	Koffein- adsorp- tion (%)*	Chloro- genad- sorption (%)*
10	Startekstrakt	0,622	4,35	25,2		
	Supernatant ekstrakt fra behandlet carbon	0,232	4,23	23,4	3,9	1,2
15	Supernatant ekstrakt fra kontrolcarbon	0,189	2,92	21,9	4,3	14,3

* som en procentdel af tørvægten af carbon indeholdende de
adsorberede faststoffer.

- 20 Selektiviteten af carbonet, udtrykt i (adsorption af koffein som % carbon)/(adsorption af chlorogensyre som % af carbon), forøgedes fra 0,3 til 3,2 ved ethylcellulosebe-
handlingen, en forbedring på mere end en faktor 10.

EKSEMPEL 2

1. En del CPG-aktiveret carbon havde ethylcellulose adsor-
beret derpå. 0,4 g Ethyl Cellulose N22-NF blev opløst
25 i 50 ml ethanol pr. 20 g carbon behandlet på denne
måde.
2. Carbonet blev udblødt i ethylcelluloseopløsningen ved
ca. 20 °C i 16 timer. Opløsningen blev derpå drænet
fra det aktiverede carbon, hvilket carbon derpå blev
30 tørret i en vakuumovn ved 80 °C. Carbonet blev fundet

at indeholde 1,6 vægt-% ethylcellulose baseret på analyse af den overliggende opløsning, supernatanten.

3. En carbonprøve på 20 g med en størrelsesfordeling, så den ikke blev tilbageholdt på en sigte med porøstørrelsen 1,68 nm (12 mesh), men på en sigte med porøstørrelsen 0,42 nm (40 mesh) (US standardsigter), blev anbragt i en aflang laboratorieglaskolonne. En liter grøn kaffeekstrakt blev derpå passeret gennem kolonnen med en hastighed på 0,64 ml/min (tilsyneladende hastighed på 0,67 cm/min) og ved en temperatur på 82 °C.
4. Proceduren fra trin 3 blev gentaget på en ubehandlet carbonkontrolprøve. Resultaterne for det ethylcellulosebehandlede carbon og kontrolcarbon fremgår af tabel 2 i det følgende.

TABEL 2

<u>Carbon</u>	<u>% koffein på carbon</u>	<u>% chloro- gensyre på carbon</u>	<u>% totale faststof- fer på carbon</u>	<u>Selek- tivi- tet</u>
Behandlet carbon	4,5	9,7	12,0	0,46
Kontrolcarbon	3,3	17,5	35,0	0,19

- Det procentvise indhold af koffein eller chlorogensyre på carbon er defineret som i eksempel 1. Selektiviteten er også defineret som i eksempel 1.

Selektiviteten af carbon steg fra 0,19 til 0,46 med ethylcellulosebehandlingen, hvilket repræsenterer en forbedring på en faktor 2,5.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til de koffeinerer af en vandig kaffe-
ekstrakt, k e n d e t e g n e t ved, at man

5 (a) bringer aktiveret carbon i kontakt med en opløsning
af ethylcellulose for at adsorbere ethylcellulosen på
det aktiverede carbon,

(b) skiller det ethylcelluloseholdige aktiverede carbon
fra opløsningen,

10 (c) bringer det ethylcelluloseholdige aktiverede carbon i
kontakt med en vandig kaffeekstrakt i tilstrækkelig
lang tid til at fjerne en væsentlig del af koffeinet
fra ekstrakten, og

(d) skiller det aktiverede carbon fra den i alt væsentlig
dekoffeinerede vandige kaffeekstrakt.

15 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at mellem 1,5 og 2,0 vægt-% af det ethylcellulose-
holdige carbon er ethylcellulose.

20 3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t
ved, at man tørrer det aktiverede carbon efter kontakt
med ethylcelluloseopløsningen, men før kontakt med den
vandige kaffeekstrakt.

25 4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t
ved, at ethylcellulosen har en viskositet mellem 0,01 Pas
og 0,04 Pas ved en koncentration på 5 vægt-% i en 80:20
vægtforholds toluen/ethanol-opløsning ved 25 °C.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det aktiverede carbon har et porevolumen på ca. $0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$, og at ca. 33% af voluminet er omfattet af porer med diametre mellem 1,8 nm (18 Å) og 2,5 nm (25 Å).
- 5 6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at opløsningen af ethylcellulose omfatter mellem 2 og 5 vægt-% ethylcellulose.
7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den vandige kaffeekstrakt er en ekstrakt af ris-
10 tet kaffe.
8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den vandige kaffeekstrakt er en ekstrakt af uris-
tet kaffe.
9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
15 ved, at man yderligere bringer det ethylcelluloseholdige aktiverede carbon i kontakt med den vandige kaffeekstrakt i en multisektion i et modstrømsbatteri med mindst tre sektioner.