



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149321 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

- (21) Patentansøgning nr.: 2696/78
(22) Indleveringsdag: 15 jun 1978
(41) Alm. tilgængelig: 17 dec 1978
(44) Fremlagt: 05 maj 1986
(86) International ansøgning nr.: –
(30) Prioritet: 16 jun 1977 DE 2727191

(51) Int.Cl.⁴: **A 23 F 5/20**
A 23 F 3/36
C 07 D 473/12

- (71) Ansøger: ***HAG AKTIENGESELLSCHAFT; Bremen, DE.**
(72) Opfinder: **Ludwig *Rosellus; DE, Hans-Albert *Kurzahls; DE, Peter *Hubert; DE.**

(74) Fuldmægtig: **Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard**

- (54) **Fremgangsmåde til selektiv ekstraktion af koffein
fra vegetabiliske materialer**

LK 149321 B

Det er kendt at ekstrahere koffein fra vegetabiliske materialer, såsom kaffe eller te, ved hjælp af organiske opløsningsmidler, f.eks. estere, aromatiske og halogene-rede carbonhydrider. Disse opløsningsmidler kontaktes enten direkte med det vegetabiliske materiale eller med vandige ekstrakter deraf. De organiske opløsningsmidler må så vidt muligt fjernes fuldstændig ved hjælp af komplicerede og kostbare fremgangsmåder, således at der bliver så små mængder opløsningsmiddel tilbage i materialet som muligt, således at de ikke indebærer sundhedsmæssige risici ifølge medicinens stadi i dag. Derudover har denne fremgangsmåde den ulempe, at ved disse behandlinger kan man fastslå organoleptiske kvalitetsforringelser i sammenligning med et produkt, der ikke er behandlet. Desuden kræver opløsningsmiddelfjernelsen en betydelig teknisk og analytisk indsats.

Mange af de opløsningsmidler, der er blevet foreslået til afkoffeinerings, er brandbare og opkaster derigennem tilsvarende problemer ved den driftsmæssige anvendelse.

Til undgåelse af ovennævnte ulemper har man i den senere tid offentliggjort fremgangsmåder, som enten arbejder med CO_2 i overkritisk tilstand eller med flydende CO_2 ved højere tryk.

Ved disse fremgangsmåder har det imidlertid vist sig, at arbejdsbetingelser, som førte til en snæver selektivitet i henseende til koffeinfjernelse, førte til uøkonomisk lange bearbejdningstider og ligeledes til et stort energiforbrug såvel som til en stor indsats af udstyr, hvilket førte til økonomiske ulemper.

Det tilsigtes med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe selektiv ekstraktion af koffein fra rå eller ristet kaffe, te, colablade eller vandige ekstrakter deraf med et flydende opløsningsmiddel, der ikke udviser sund-

hedsmæssige risici, og som ikke frembyder de ovenfor beskrevne ulemper. Denne opgave løses ifølge opfindelsen ved det i kravene omhandlede.

Det har overraskende vist sig, at selektiviteten af koffeinudtrækningen på denne måde er betydeligt højere end ved anvendelse af rent flydende CO_2 . Endvidere ned-sættes ekstraktionstiderne stærkt.

Det er ganske vist kendt at ekstrahere koffein med blandinger af opløsningsmidler, men det drejer sig herved om blandinger af opløsningsmidler af forskellig kemisk sammensætning, ikke om det fysiske udvælgelsesprincip, som der er tale om i fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Generelt er som første komponenter f.eks. følgende gasarter egnede: CO_2 , N_2O , SF_6 , Xe, metan, ethan, ethylen, acetylen og cyclopropan.

Som anden komponent, der i sig selv besidder sådanne fysiske egenskaber, at dens blanding med den under de anvendte forhold i sig selv gasformige komponent ved den anvendte temperatur er flydende, egner sig forbindelser, der ikke indebærer sundhedsmæssige risici, særligt bestanddele i det vegetabiliske materiale, der skal ekstraheres, f.eks. alifater som propan, butan og højere alkaner; ketoner som acetone, methylethylketon; estere som methyl- eller ethylacetat; glycerider som de f.eks. også findes i kaffeolie.

De kan anvendes hver for sig eller i blanding med hverandre. Valget af dem afhænger af det kriterium, at man ønsker at opnå en højest mulig selektivitet og opløselig for koffein under de valgte arbejdsbetingelser, under hensyn til arten af det vegetabiliske materiale og egenskaberne knyttet til den første komponent, med hvilken der skal dannes flydende opløsning. Dette betyder: Der-som opløseligheden og/eller selektiviteten for koffein

er relativt lav for den første komponent under de anvendte betingelser, så udvælger man den anden komponent således, at selektiviteten og opløseligheden af den derved fremkomne opløsning er størst mulig.

Ved behandling af vegetabiliske materialer, hvis aroma kræver en særlig skånsom behandling, foretrækkes det at fjerne aromastofferne fra det materiale, der ekstraheres, før ekstraktionen af koffeinet, idet man anvender velkendte metoder, og idet man efter ekstraktionen af koffeinet atter sætter aromastofferne til produktet. Koffeinfjernelse fra faste, vegetabiliske materialer udføres i fugtig tilstand ved et vandindhold, der fortrinsvis er større end den naturlige fugtighed.

Ved behandling af vegetabiliske materialer, som foreligger i vandig opløsning, udvælges komponenterne fortrinsvis således, at den flydende opløsning har den lavest mulige opløselighed i den vandige fase, der skal ekstraheres.

Temperaturen ved ekstraktion ifølge opfindelsen ligger fortrinsvis mellem ca. 0 og 100 °C, ved ekstraktion af fast, vegetabilisk materiale under anvendelse af CO₂ som første komponent fortrinsvis mellem stuetemperatur og 90 °C, ved ekstraktion af vandige ekstrakter fortrinsvis mellem 0 og 70 °C. Ekstraktionstrykket skal mindst være så højt, at den ifølge opfindelsen anvendte opløsning ved den valgte sammensætning og den fastlagte temperatur er flydende, hvorved en øvre begrænsning af det ekstraktionstryk, der kan anvendes, kun er bestemt af økonomiske betragtninger. Ved en trykstigning f.eks. fra 100 til 250 bar ved CO₂/acetoneblandinger ved 50 °C indtræder nemlig overraskende en betydelig stigning af ekstraktionshastigheden, skønt opløsningsvægtfyldeforhøjelsen er forholdsvis ringe. Omvendt åbner anvendelsen af lavere tryk mulighed for, at man kan klare sig med mindre omkostninger til udstyr.

Mængdeforholdet mellem flydende opløsning og vegetabilsk materiale skal på den ene side være så stort, at ekstraktionstiden er mindst mulig, og på den anden side skal man undgå uøkonomisk store opløsningsmiddelmængder.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen føres den flydende opløsning fortrinsvis i en kredsproces. Gennemstrømningshastigheden og dermed størrelsen af den cirkulerende mængde flydende opløsning afhænger af de øvrige for fremgangsmåder valgte parametre, såsom komponenternes natur, temperatur, tryk, såvel som af den tilstræbte ekstraktions-tid, som afhængig af det vegetabilske materiale, der skal bearbejdes, kan ligge mellem 2 og 10 timer.

Det ekstraherede koffein kan fjernes fra den cirkulerende, flydende opløsning ved hjælp af et adsorptionsmiddel (se fig. 1). Til dette kan anvendes alle kendte sorptionsmidler f.eks. aktivt kul og molekylsigter. Frasepare-ring af koffeinet fra sorptionsmidlet kan udføres ved velkendte metoder til regenerering af sorptionsmidlet; der foretrækkes regenerering med et flydende opløsningsmiddel. Dersom man dertil anvender den anden komponent i den flydende koffeinfjernelsesopløsning, kan man udelade en derpå følgende fjernelse af opløsningsmiddelrester fra sorptionsmidlet, hvilket er forbundet med betydelige økonomiske fordele.

I stedet for ved adsorption kan koffeinet også fjernes fra kredsprocessen ved tryk- og/eller temperaturændring. Ved anvendelse af flydende koffeinfjernelsesopløsninger, der har et område, hvor der ikke er fuldstændig blændbarhed, kan en udslusning af koffeinet ske særlig fordelagtigt, når den anden komponent har en særlig god opløsningsevne over for koffein. Man kan så kontinuerligt fjerne en koncentreret koffeinopløsning fra kredsløbet på i og for sig kendt måde, og den rene, anden komponent kan igen indføres i kredsløbet (se fig. 2).

Efter afslutning af ekstraktionen adskilles den flydende opløsning fra det vegetabiliske materiale. Dersom denne adskillelse finder sted under samtidig tryknedsættelse, så bliver kun en ringe del af den anden komponent tilbage i ekstraktionssystemet, og den kan da fjernes ved vakuumbehandling, opvarmning, dampbehandling (ved behandling af faste stoffer) eller skylning med den første komponent eller med andre inertgasser.

Man har uventet fundet, at ved ekstraktion af faste stoffer befinder en ringe del af den anden komponent sig efter adskillelse af opløsningen næsten udelukkende på det vegetabiliske materiales overflade. Ved relativ høj flygtighed for den anden komponent er den nødvendige tilbagetørring af det vegetabiliske materiale tilstrækkelig til næsten fuldstændigt at fjerne den anden komponent. Dersom man som anden komponent anvender de allerede nævnte bestanddele af det vegetabiliske materiale, opnår man deri restkoncentrationer af samme størrelsesorden som den naturlige koncentration.

Ved isobar adskillelse af opløsningen kan det rumfang, som den indtog i ekstraktionssystemet, erstattes med inertgasser, eller også ved samtidig temperaturnedsættelse ved den rene første komponent i flydende tilstand. Denne adskillelelsesmetode frembyder ligeledes den fordel, at restmængder af den anden komponent ved den efterfølgende tømning af ekstraktionsanlægget fjernes så fuldstændigt fra det vegetabiliske materiale, at der ikke længere behøves nogen yderligere behandling til fjernelse af opløsningsmiddelrester. Efter fjernelse af opløsningen viderebehandles det vegetabiliske materiale på kendt måde.

For den praktiske anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen er følgende forhold af stor teknisk betydning: Dersom man som den i sig selv gasformige komponent an-

vender stoffer, der ikke er brandbare, og som ikke understøtter forbrænding, kan man foretrukket anvende sådanne blandingsforhold med den anden brandbare komponent, som i blanding med luft ikke udviser noget antændelsesområde (sammenlign f.eks. B.D. Conrad "Inertisierung reaktionsfähiger Gassysteme", BAM-Mitteilungen 1973, DK 614 837 4, såvel som M.G. Zabetakis "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", Bulletin 627, U.S. Bureau of Mines).

På grund af dette forhold er det muligt at se bort fra anvendelse af sikkerhedsforholdsregler, som normalt er nødvendige ved anvendelse af brandbare opløsningsmidler.

Ved egnet sammensætning af den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte opløsning kan man ved ekstraktion af rå kaffe ud over koffein også fjerne sådanne stoffer, som bidrager til tilstedeværelsen af stimulanser i ristet kaffe. Som indikator for en effektiv formindskelse af sådanne bestanddele tjener carboxylsyre-5-hydroxytryptamid (J. Wurziger "Carbonsäurehydroxitryptamide zur Beurteilung von frischen und bearbeiteten Kaffees", 5. Internationales Kolloquium über Kaffee-Chemie (Lissabon, 14.-19. juni 1971), ASIC Paris, s. 383-387).

Når man således til den opløsning, der skal anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, udvælger komponenter, der ud over deres opløsningsevne over for koffein yderligere er i stand til at opløse sådanne stoffer, som bidrager til tilstedeværelsen af stimulanser i ristet kaffe, kan man ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ikke alene fremstille en koffeinfri kaffe, men også en kaffe, der kun indeholder få stimulanser.

I det følgende forklares fremgangsmåden ifølge opfindelsen nærmere ved hjælp af et eksempel på selektiv ekstraktion af koffein fra rå kaffebønner. Hertil anvender man

rå kaffebønner, hvis vandindhold andrager 15-55, fortrinsvis 25-45 vægt-%. Til befugtning behandles kaffen på sædvanlig måde med væskeformig vand eller vanddamp. Ekstraktionen af de vandholdige rå kaffebønner sker på sædvanlig måde. Den kan gennemføres efter alle kendte fremgangsmåder til faststof/væske-ekstraktion, hvorved man kan arbejde såvel kontinuert som diskontinuert.

Som første komponent foretrækkes CO_2 i blanding med estere, eksempelvis glycerider, ketoner, alifater, hvorved fortrinsvis kaffebestanddele tages i brug. Som tilsætningsstof til den anden komponent kan man anvende små mængder ammoniak. Af sikkerhedsgrunde vælges koncentrationen af den anden komponent, f.eks. methylacetat, desodoriseret rå kaffeolie, acetone, hexan, således at den omhandlede opløsning ved fortynding med luft ikke udviser antændelsesfare i noget område. Denne koncentration ligger f.eks. for acetone ved 8 mol-%. Denne opløsning er ved tryk over 92 bar og ved en temperatur under ca. 58 °C flydende.

Udførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen forklares nærmere ved hjælp af tegningen, hvor

fig. 1 viser en kredsproces til afkoffeinerings fra vegetabilsk materiale, f.eks. kaffe, med en opløsning som beskrevet, hvorved fjernelsen af koffeinet fra denne opløsning sker ved hjælp af et adsorptionsmiddel i adsorber 2. Ekstraktøren 1 indeholder en fyldning af det materiale, der skal ekstraheres, f.eks. fugtige rå kaffebønner. Den første komponent tilføres ekstraktionsbeholderen fra forrådsbeholderen 8. Pumpen 6 tjener til indføring af den anden komponent i kredsprocessen. Cirkulationspumpen 3 tjener til rundpumpning af den flydende opløsning i ekstraktionskredsløbet, der består af ekstrak-

tøren 1, adsorberen 2 og varmeveksleren 5. Adsorberen 2 indeholder som adsorptionsmiddel fortrinsvis aktivt kul. Varmeveksleren 5 tjener til indstilling af ekstraktionstemperaturen for den opløsning, der anvendes. Den i ekstraktøren 1 med koffein belastede opløsning befries i adsorberen 2 derfra og flyder tilbage til ekstraktøren 1. Renheden af det fra adsorptionsmidlet isolerede koffein andrager mere end 95 %.

fig. 2 viser en kredsproces til fjernelse af koffein fra vegetabilsk materiale, f.eks. kaffe, under anvendelse af den omhandlede opløsning, hvorved fjernelsen af koffein fra denne opløsning f.eks. foretages derved, at man nedkøler opløsningen og derved bevirker en adskillelse i to flydende faser. Faseadskillelsen af den fra ekstraktøren 1 kommende, med koffein belastede, homogene opløsning sker i køleren 7. Det her dannede to-fasede system strømmer under pumpning med cirkulationspumpen 3 til udskilleren 4. I denne sker adskillelsen af faser ved hjælp af de to fasers forskellige vægtfylde. Den koffeinbelastede fase, der indeholder den anden komponent af den til ekstraktionen anvendte opløsning, og som danner den øvre eller nedre fase, bliver tilsvarende fraskilt og løber ind i skillesystemet 9. I dette sker adskillelsen af koffein fra den anden komponent, der på sin side ved pumpning med pumpen 6 føres tilbage til hovedkredsløbet. Genopvarmningen af det i køleren 7 nedkølede medium sker i varmeren 5.

Ved de i fig. 1 og 2 viste kredsløb ekstraheres den befugtede rå kaffe i kredskøbet foretrukket mellem 50 og 300 bar under isobare og isoterme betingelser, indtil det ønskede slutkoffeinindhold på f.eks. 0,07 vægt-% beregnet på tørstof er opnået. Efter at begge opløsningsmiddelkomponenter er blevet tilsat, indstilles under cirkulationen den ønskede ekstraktionstemperatur ved hjælp af varmeveksleren. De indfyldte mængder af de to kompo-

nenter afmåles således, at det ønskede ekstraktionstryk nås.

Efter afslutning af koffeinfjernelsen fjernes opløsningen, hvorved trykket samtidig synker. De behandlede bønner kan uden videre forholdsregler umiddelbart overføres til en vakuumtøringsproces under sædvanlige betingelser til fjernelse af opløsningsmiddelrester. Derpå kan bønnerne ristes på sædvanlig måde. Det ud fra den ristede kaffe fremstillede bryg har organoleptisk samme kvalitet som en ikke-behandlet kaffe.

EKSEMPLER

1. I et anlæg som vist i fig. 1 blev 26 kg rå kaffe med en fugtighed på 36,6 vægt-% ekstraheret i 8 timer med 40 °C og 90 bar med en flydende blanding af 92 mol-% CO₂ og 8 mol-% acetone. Som adsorptionsmiddel blev anvendt aktivt kul. Efter afslutning af bearbejdningstiden blev CO₂/acetone-opløsningen fjernet fra anlægget ved tryksænkning, og kaffen blev umiddelbart efter fjernelsen vakuumtørret.

Analyseresultater:

	<u>Rå kaffe, ubehandlet</u>	<u>Rå kaffe, afkoffeineret</u>
Koffein, % på tørstofbasis	1,15	0,072
Ekstrakt, % på tørstofbasis	29,8	29,1
Petroleumsether-opløseligt, % på tørstof	10,2	10,3
Fugtighed, %	10,5	10,8
Acetone, ppm	6	13

2. 100 ml af en vandig rå kaffe-ekstrakt-opløsning med et samlet faststofindhold på 19,0 vægt-% og et koffeinindhold på 0,6 vægt-% blev i en omrørerautoklav

i 15 minutter ved 110 bar og 50 °C bragt i kontakt med 1900 ml af en flydende opløsning bestående af 12 mol-% pentan og 88 mol-% CO₂, som yderligere var tilsat 0,3 vægt-% desodoriseret rå kaffeolie. Efter fraskillelsen af den flydende opløsning fra den vandige ekstrakt blev på ny tilsat 1900 ml frisk, flydende opløsning, og der blev igen omrørt i 15 minutter. Den vandige ekstrakt blev i alt 12 gange underkastet en væske/væske-ekstraktion.

Den således bearbejdede vandige ekstrakt havde efter behandlingen endnu et koffeinindhold på 0,007 % ved et samlet ekstraktindhold på 18,3 %.

3. I et apparat ifølge fig. 1 blev der udført to sammenligningsforsøg med samme udgangskaffe. Der blev i første forsøg ekstraheret med en flydende blanding af 11,3 mol-% acetone og 88,7 mol-% CO₂ og i andet forsøg ekstraheret med ren flydende CO₂. Arbejdsbetingelserne for de to forsøg er sammenfattet i følgende tabel:

	<u>1. Forsøg</u>	<u>2. Forsøg</u>
Kaffemængde	27 kg	27 kg
Fugtindhold i den anvendte kaffe	30,8 %	30,5 %
Tryk	250 bar	250 bar
Temperatur	70 °C	26 °C
Afkoffeinerings- tid	8 timer	25 timer

Den efter ekstraktion ved vakuumtørring tørrede kaffe havde de i følgende tabel i sammenligning med den anvendte råkaffe anførte analyseværdier:

	<u>Udgangskaffe</u>	<u>1. Forsøg</u>	<u>2. Forsøg</u>
Fugt	10,20 %	9,80 %	10,0 %
Koffeindhold, på tørstofbasis	1,02 %	0,08 %	0,008 %
Ekstraktindhold, på tørstofbasis	29,80 %	28,85 %	28,52 %

Ud fra disse analysedata kan man bestemme ekstraktionsselektiviteten efter følgende næringsligning:

$$\text{Selektivitet: } \frac{\text{ekstraheret koffeinmængde}}{\text{ekstraktionstab}} = \frac{(\text{udgangskoffeindhold} - \text{slutkoffeinindhold})}{(\text{udgangsekstraktindhold} - \text{slutekstraktindhold})}$$

Ved anvendelse af denne ligning får man:

Fra det første forsøg: Selektivitet = 98,9 %

For det andet forsøg : Selektivitet = 73,4 %.

En sammenligning af de to værdier viser, at selektiviteten ved anvendelse af flydende acetone/CO₂-blanding er betydeligt højere end selektiviteten ved anvendelse af ren flydende CO₂, når der arbejdes således, at man ved samme udgangskaffe opnår samme slutkoffeinindhold.

4. I et apparat ifølge fig. 1 blev 27 kg råkaffe med et fugtindhold på 30,8 vægt-% ekstraheret i 8 timer ved 250 bar og 70 °C med en flydende blanding af 11,3 mol-% acetone og 88,7 mol-% CO₂. Efter ekstraktionen blev opløsningsmiddelblandingen fjernet ved afblæsning, apparatet blev åbnet og en fugtig kaffeprøve blev umiddelbart gaschromatografisk undersøgt for sit acetoneindhold. Dette androg 137 ppm. Efter 4 timers vakuumbtørring af kaffen til en restfugt på 9,8 vægt-% androg acetoneindholdet mindre end 10 ppm.

I sammenligning med denne bearbejdning blev en til 30 % befugtet kaffe afkoffeineret med ren acetone ved 40 °C og atmosfæretryk og på samme måde tørret til en slutfugt på 9,6 %.

Denne kaffe havde et restacetoneindhold på 3700 ppm.

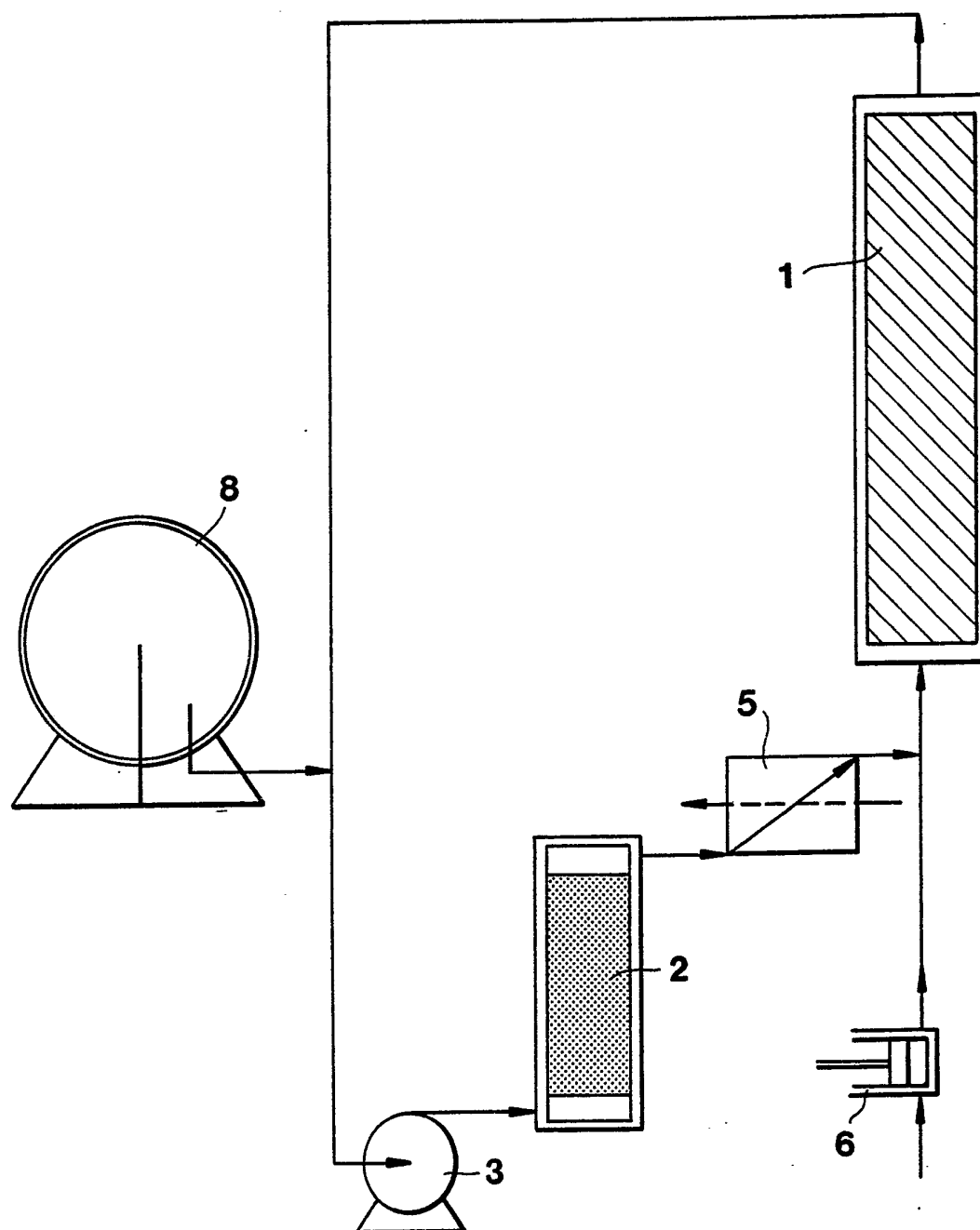
De betydelige forskelle i restacetoneindhold for den tørrede kaffe viser, at ved at arbejde med CO_2 /acetone-blandinger uddrives den anden komponent ved afspændingen allerede i vidtgående grad, og resten deraf samler sig øjensynligt hovedsageligt i bønnens perifere område, således at en påfølgende tørring resulterer i fuldstændig uddrivning af den anden komponent.

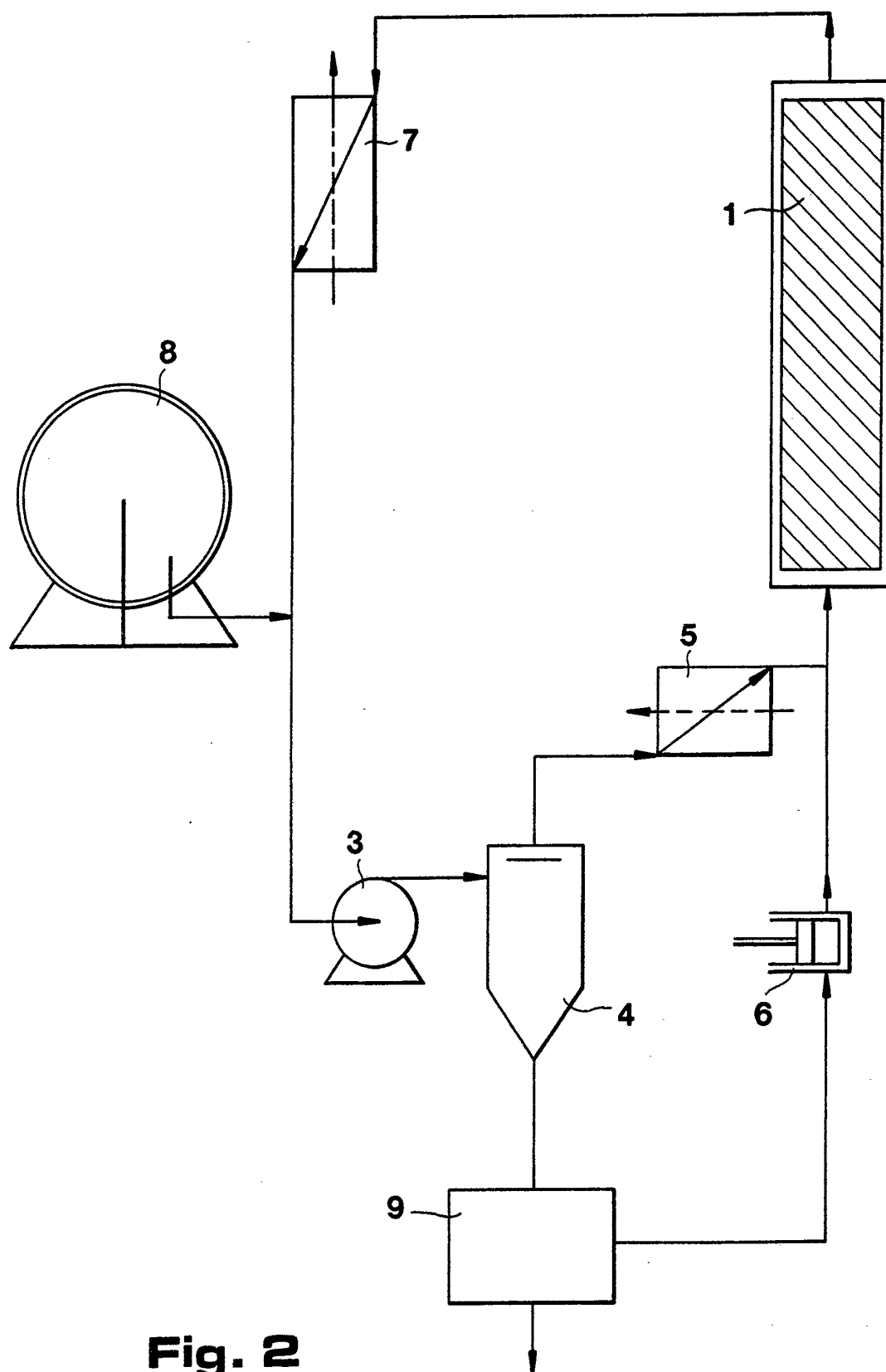
P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til selektiv ekstraktion af koffein fra rå eller ristet kaffe, te, colablade eller van-
dige ekstrakter deraf med et flydende opløsningsmiddel,
der ikke indebærer sundhedsmæssige risici, k e n d e -
t e g n e t ved, at man som opløsningsmiddel anvender
en af to komponenter bestående opløsning,
 - a) hvis første komponent under de anvendte forhold i
sig selv foreligger i gasform, og
 - b) hvis anden komponent i sig selv besidder sådanne
fysiske egenskaber, at blandingen bestående af a) +
b) er flydende ved den anvendte temperatur.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at man som den første komponent anvender CO₂.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og/eller 2, k e n d e -
t e g n e t ved, at man som den anden komponent anven-
der acetone eller pentan og desodoriseret kaffeolie.
4. Fremgangsmåde ifølge et eller flere af kravene 1 til
3, k e n d e t e g n e t ved, at koffeinet fjernes ved
udnyttelse af et område, hvor de to komponenter ikke er
fuldt blandbare.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2339066, 2340566
DE fremlæggelsesskrift nr. 2212281, 2363418
DD patent nr. 121266
US patent nr. 3769033
M.Siewetz: Coffee Processing Technology AVI, 1963,
side 21-23 og 213.

**Fig. 1**

**Fig. 2**