

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 158955 B

(21) Patentansøgning nr.: 2520/81

(51) Int.Cl.⁵

C 12 N 1/18

(22) Indleveringsdag: 10 jun 1981

A 23 K 1/06

(41) Alm. tilgængelig: 11 dec 1981

(44) Fremlagt: 06 aug 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 10 jun 1980 DE 3021653

(71) Ansøger: *Studiengesellschaft Kohle mbH; Kaiser-Wilhelm-Platz 1; 4330 Muelheim/Ruhr, DE

(72) Opfinder: Wilhelm *Eisenbach; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fjernelse af bitterstofferne fra brugt ølgær

(56) Fremdragne publikationer

DE pat. nr. 215417, 744920
FR off. g. skrift nr. 2429255
US pat. nr. 2223501, 4104409

(57) Sammendrag:

2520-81

Fremgangsmåde til fjernelse af bitterstofferne fra brugt ølgær ved at behandle ølgæren med overkritisk CO₂, ethan, ethylen og/eller propan.

DK 158955 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fjernelse af bitterstofferne fra brugt ølgær i vandige systemer.

5 Brugt ølgær bliver efter tørring anvendt som kvægfoder. Denne anvendelse har sine grænser, da gæren er i stand til at adsorbere en del af de fra humlen stammende bitterstoffer, hvorved der opstår en bitter smag af den brugte ølgær.

10 Det er den foreliggende opfindelses opgave at udvikle en fremgangsmåde, ved hvilken bitterstofferne i den brugte ølgær kan fjernes.

Denne opgave løses ved en fremgangsmåde, der er ejendommelig ved, at man fjerner bitterstofferne ved behandling af en vandig suspension og/eller en kolloid vandig opløsning af den brugte ølgær eller en vandig suspension og/eller en kolloid vandig opløsning af tørret ølgær med CO₂, ethan, ethylen og/eller propan under overkritiske betingelser for tryk og temperatur i flydende fase uden kvalitetstab af ølgæren.

20 At der ikke sker noget kvalitetstab betyder, at den behandlede ølgær har mindst samme kvalitet som udgangsproduktet, dvs., at bitterstofferne ekstraheres selektivt.

25 Fra DE-PS 21 27 618 kendes en fremgangsmåde til udvinding af humleekstrakter ved ekstraktion af lufttør humle med opløsningsmidler, idet man ekstraherer humlen med i henseende til tryk og temperatur overkritisk CO₂, SF₆, CHF₃, CHF₂Cl, CF₃Cl, CF₂=CH₂, C₃F₈, N₂O, ethan, ethylen alene eller i blanding med hinanden eller med CO₂ og af den fremkomne opløsning udskiller ekstrakten ved sænkning af trykket til under det kritiske tryk. Med denne fremgangsmåde kan valgfrit udvindes garvestof-

30 frie eller garvestofholdige humleekstrakter.

35 Fra DE-AS 23 32 038 kendes anvendelsen af fremgangsmåden til adskillelse af stofblandinger indeholdende fedtstoffer og olier, ved hvilken man bringer fedtstofferne eller olierne i

kontakt med overkritisk CO₂, til desodorisering af fedtstoffer og olier under eventuelt samtidig formindskelse af de frie fedtsyrer, idet man lader CO₂ af temperaturer på 150 - 250°C og tryk på 101,3 - 253,3 bar indvirke på det materiale, som skal renses.

I DE-C-215.417 beskrives en fremgangsmåde til rensning af ølgær, ved hvilken den i vand værende affaldsølgær behandles med kuldioxid og derved renses mekanisk.

10

US patent nr. 4.104.409 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af humleekstrakter af lufttørret humle. Herved bliver tørret humle bragt i kontakt med overkritiske opløsningsmidler, og ekstrakterne afspændt til normalbetingelser, hvorved der fås humleekstrakter.

15

Af denne kendte teknik kan gennemsnits-fagmanden ikke udlede den foreliggende opfindelses lære, og denne er heller ikke nærliggende, da bitterstofferne i den anvendte humleekstrakt ændrer sig under brygningen, og da der efter behandling ifølge fremgangsmåden ifølge opfindelsen af den brugte ølgær med f.eks. overkritisk CO₂ og fjernelse af i CO₂ indeholdte bitterstoffer ved behandling med et adsorptionsmiddel foreligger en anden sammensætning af de derved udvundne bitterstoffer.

25

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fjernelse af bitterstoffer fra den brugte ølgær er det muligt at opnå en ølgær, der er fri for bitterstoffer og fri for bitter smag, og som kan anvendes uden problemer som kvægfoder.

30

Foruden CO₂ er som gasarter generelt egnede sådanne, hvis kritiske temperatur ligger under 100°C. Det er vigtigt, at der ikke er sundhedsmæssige grunde eller eventuelt økonomiske grunde til ikke at anvende gasarterne. Sådanne egnede gasarter er især ethan, ethylen og propan.

35

Gasarterne anvendes i overkritisk tilstand. Særligt foretrakkes CO₂ i overkritisk tilstand. Ved fremgangsmåden ifølge op-

findelsen anvendes den brugte ølgær som vandig ølgærsuspension eller som kolloid opløsning af den brugte ølgær i vand eller en kombination af begge dele.

- 5 Særligt foretrækkes den brugte ølgær som vandig ølgærsuspension eller som kolloid opløsning af den brugte ølgær i vand. Det er særligt overraskende, at man kan foretage ekstraktionen af bitterstofferne fra en vandig ølgærsuspension eller en kolloid opløsning af den brugte ølgær i vand, da den eneste hid-
- 10 til kendte destraktion (dvs. overkritisk ekstraktion, sammensat af destillation og ekstraktion) fra vandig fase er den selektive ekstraktion af koffein fra en kaffe-ekstrakt. Ved denne destraktion bliver aromaen dog i den vandige fase, medens bitterstofferne i tilfældet med den foreliggende opfindelse
- 15 går over i det overkritiske CO₂.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen udføres ved tryk, der går fra over det kritiske tryk til 295 bar, fortrinsvis fra 98 til 200 bar.

20

Som temperaturer kan der være tale om dem, der er over den kritiske temperatur og indtil 100°C, fortrinsvis fra 40 til 70°C.

- 25 Fremgangsmåden til behandling af den brugte ølgær med overkritiske gasarter kan udføres i medstrøm eller modstrøm. For tiden foretrækkes udførelse af fremgangsmåden i medstrøm.

I en yderligere foretrukken udførelsesform kan fremgangsmåden

30 som en yderligere foranstaltning udføres i stationær tilstand. Den statiske blandingsmetode, der f.eks. kan udføres som supplement til medstrømsmetoden, har den fordel, at man især kan undgå gær-udskillelse på fyldlegemer, således som dette belyses i de efterfølgende eksempler.

35

De anvendte gasarter, som f.eks. CO₂, bliver under hele ekstraktionen og udskillelsen holdt under overkritiske betingel-

ser, for så vidt man arbejder med overkritiske gasarter, hvilket er en foretrukken foranstaltning.

5 Den med bitterstofferne ladede gas, f.eks. det overkritiske CO₂ eller det overkritiske ethan, bliver i tilslutning til ladningen ledet gennem et adsorptionsmiddel for at fjerne bitterstofferne. Den således rensede gas kan derefter genanvendes i en kredsløbs-metode.

10 Som adsorptionsmiddel anvendes fortrinsvis aktive kul. Alternativt er det muligt at anvende molekularsigter, silicagel og/eller aluminiumoxid som adsorptionsmiddel. Endelig er det også muligt at vaske den med bitterstoffer ladede overkritiske gas med vand og derved fjerne bitterstofferne.

15 Den efter fjernelse af bitterstofferne fremkomne rensede, brugte ølgær kan oparbejdes videre efter sædvanlig kendt teknik. F.eks. kan den ifølge opfindelsen rensede, brugte ølgær tørres, f.eks. ved forstøvningstørring.

20 Opfindelsen illustreres i det følgende nærmere ved hjælp af eksempler.

EKSEMPEL 1.

25 Gennem et med VA-fyldlegemer (stålspiraler) (6 x 6 mm VA-net-spiraler med mellemstivere) fyldt VA-rør (længde 5,5 m, lysning 50 mm) blev en 10%-ig gærsuspension i vand pumpet fra oven i modstrøm med cirkulerende overkritisk CO₂. Ved et tryk på
30 200 bar og en temperatur på 56°C blev der tilført 250 ml pr. time. Den afløbende ølgær blev afspændt fra en forrådsbeholder under tårnet med fyldlegemer. Det overkritiske CO₂ blev cirkuleret med en centrifugalpumpe under reaktionsbetingelserne i en mængde af ca. 80 l pr. time og derpå cirkuleret gennem en
35 med aktive kul (kornstørrelse 4 - 6 mm) fyldt reaktor. I A-kullene blev de i CO₂ opløste bitterstoffer adsorberet.

Den således behandlede ølgær smagte ikke mere bittert. En vis ulempe ved denne fremgangsmåde er, at ølgæren let skummer og sammen med CO₂ kommer ind i A-kullene. Desuden kan der være den fare, at de suspenderede, faste stoffer afsætter sig på fyldstofferne ved mindre strømningshastighed af ølgæren.

I en egnet udførelsesform kan denne ulempe ved aflejring af den suspenderede ølgær undgås ved at forøge den gennempumpe mængde.

EKSEMPEL 2.

I det i eksempel 1 beskrevne apparatur blev den vandige ølgærsuspension pumpet i medstrøm med det overkritiske CO₂ fra oven gennem tårnet med fyldlegemer. Ved denne fremgangsmåde kom der ikke mere noget ølgær i A-kullene, og det fremkomne produkt smagte ikke mere bittert.

EKSEMPEL 3.

I det i eksempel 1 beskrevne apparatur blev, som i eksempel 2, 28 liter af en 10%-ig vandig ølgærsuspension ved et tryk på 100 bar og en temperatur på 46°C befriet for bitterstofferne. Den indpumpe mængde var 1 liter pr. time med en cirkulerende CO₂-mængde på ca. 28 liter pr. time.

Mængden af den tilførte gærsuspension kan forøges til det firdobbelte uden kvalitetstab af den for bitterstoffer befriede gær. Ved intensiv blanding af ølgær og CO₂ er der væsentligt videre grænser for denne fremgangsmåde.

Den således for bitterstoffer befriede flydende gær blev sprøjtetørret i et sædvanligt apparatur. Det fremkomne pulver havde samme udseende som pulver af ikke behandlet, flydende gær, men det smagte ikke mere bittert.

De ved forsøget anvendte A-kul (600 g) blev efter forsøget ekstraheret med chloroform. Efter afdampning af opløsningsmidlet kunde der af ekstrakten fås en mørkebrun olie, der smagte meget bittert. Mængden var 12 g, svarende til 2%, beregnet på de anvendte A-kul, eller ca. 0,5%, beregnet på det i den flydende gær værende tørstof.

Gaskromatografi gav det på tegningen viste gaskromatogram af den af de aktive kul genvundne ekstrakt. Det viser sig, at sammensætningen af ekstrakten er en anden end den af den oprindeligt til øllet satte humleekstrakt.

EKSEMPEL 4.

I stedet for det i eksempel 1 beskrevne tårn med fyldlegemer blev anvendt en statisk blander af typen Kenics-Mischer (længde 600 mm, diameter 10 mm). Ved 175 bar og 47°C blev ølgærsuspension og overkritisk CO₂ pumpet nedefra gennem denne blander. Ved en indpumpet ølgærmængde på 250 ml pr. time og en cirkulerende CO₂-mængde på 20 liter pr. time fremkom et produkt, der ikke mere smagte bittert.

Efter hidtidige erfaringer skulle forholdet mellem ølgærsuspension og CO₂ være ca. 1:10, d.v.s. at med samme CO₂-mængde kan der ved større strømningshastighed afbitres væsentligt mere ølgær.

EKSEMPEL 5.

I stedet for det i eksempel 4 benyttede CO₂ blev der under samme reaktionsbetingelser ledet ethan i kredsløb. Det fremkomne produkt var af samme kvalitet.

EKSEMPEL 6.

I et apparat, bestående af to trykbeholdere med et indhold på 1,8 og 5 liter, blev der i den lille indfyldt 480 g aktive

kul (kornstørrelse 4 - 6 mm) og i den store 2.700 g forstøvningstørret ølgær. Ved hjælp af en centrifugalpumpe blev der ved 200 bar og 55°C cirkuleret overkritisk CO₂ i en mængde på ca. 80 liter pr. time gennem de to beholdere, der står under samme CO₂-tryk. Efter 24 timer blev ølgæren udtaget. Den smagte ikke mere bittert og havde ikke forandret sit udseende.

Som følge af gærpulverets finhed er en forholdsvis lang reaktionstid nødvendig, da gennemblandingen af gas og pulver ikke vil være særligt gunstig.

EKSEMPEL 7.

I det i eksempel 6 beskrevne apparatur blev CO₂ erstattet med ethan. Under samme reaktionsbetingelser fremkom efter 20 timer et produkt, som kvalitativt var det samme.

Generelt skal siges om mængdeområderne, at et blandingsforhold af CO₂ (liter): suspension og/eller kolloid opløsning (liter, 10 - 25%-ig) på 5 - 20 : 1 fører til praktisk gode resultater. Det er uden videre muligt for fagmanden på grundlag af simple forsøg at finde det optimale forhold for de til enhver tid anvendte betingelser.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fjernelse af bitterstofferne fra brugt ølgær i vandige systemer, k e n d e t e g n e t ved, at man fjerner bitterstofferne ved behandling af en vandig suspension og/eller en kolloid vandig opløsning af den brugte ølgær eller af en vandig suspension og/eller en kolloid vandig opløsning af tørret ølgær med CO₂, ethan, ethylen og/eller propan under overkritiske betingelser for tryk og temperatur i flydende fase uden kvalitetstab af ølgæren.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man arbejder ved tryk fra over det kritiske tryk til 295 bar, fortrinsvis fra 98 til 200 bar.

5 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at man arbejder ved temperaturer fra over den kritiske temperatur til 100°C, fortrinsvis fra 40 til 70°C.

10 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 3, k e n d e t e g n e t ved, at den brugte ølgær behandles med det overkritiske CO₂ i medstrøm.

15 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 3, k e n d e t e g n e t ved, at behandlingen yderligere udføres i stationær tilstand.

20 6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at den med bitterstofferne ladede gas ledes gennem et adsorptionsmiddel til fjernelse af bitterstofferne og derpå genanvendes i en kredsløbsmetode.

25

30

35

Analyse: A4341

Top	MG	Kommentar	F %
1	92	Glycerin	
1A	116	Hexansyre	
1B	106	Benzaldehyd (meget lidt))	
2	122	2-phenylethanol	2,2
3	144	Octansyre	10,0
4	172	Octansyre-ethylester	14,7
5	172	Decansyre	4,2
6	200	Decansyre-ethylester	36,6
7	200	Dodecansyre	21,0
8	228	Dodecansyre-ethylester	3,9
9	214	Tetradecanol	1,2
10	242	Hexadecanol	0,7
			0,9

EIS-OA-120-1.
W.EISENBACHMESSG: 7.dec.1979
AUSW: 11.dec.1979
AUSW: SCH