

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 6 a, 13

Zgłoszono: 15.XI.1966 (P 117 361)

Pierwszeństwo: 17.XI.1965 Wielka
Brytania

MKP C 12 c 3/00

Opublikowano: 31.X.1969

UKD

Twórca wynalazku: William Mitchell

Właściciel patentu: Bush Boake Allen Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania środka do goryczkowania piwa

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka zawierającego izohumulony i przeznaczonego do goryczkowania piwa. Środek ten otrzymuje się przez ekstrakcję chmielu organicznym rozpuszczalnikiem i przeprowadzenie humulonów zawartych w tym wyciągu w izohumulony.

Stosowane w opisie wynalazku i w zestawieniach patentowych określenie „humulony” obejmuje występujące w chmielu α -kwas goryczkowy, takie jak humulon, kohumulon, adhumulon i posthumulony oraz izohumulony, takie jak izohumulon, izokohumulon, izoadhumulon i izoposthumulony, jak również rozpuszczalne w wodzie sole tych humulonów. Określenie „izohumulony” oznacza izohumulany metali alkalicznych, a określenie „ α -kwas” obejmuje też syntetycznie wytworzony humulon, kohumulon, adhumulon i posthumulony. Określenie „olej trwały” oznacza olej znajdujący się w nasionach chmielu, nie ulegający wyekstrahowaniu wrzącą wodą podczas znanych procesów warzenia piwa, a nazwa „olejek eteryczny” oznacza stosunkowo lotne olejki, które nadają chmielowi aromat.

W tradycyjnych procesach warzenia piwa przed fermentacją chmiel poddaje się gotowaniu w brzeczce. W czasie tego warzenia część miękkich żywic, zawierających słabo kwaśne α -kwas goryczkowy, izomeryzuje w postać rozpuszczalną w wodzie i rozpuszcza się w brzeczce. Od dawna zdawano sobie sprawę z tego, że te rozpuszczalne

2

w wodzie, izomeryzowane substancje zawierające izohumulony, w głównej mierze powodują gorzki smak piwa. Tradycyjny proces cechuje jednak wiele stron ujemnych. Na przykład konieczne jest magazynowanie dużych zapasów chmielu, który przy tym ulega powolnemu procesowi rozkładu, trudne jest otrzymywanie jednostajnego stopnia gorzkości, w szczególności zaś wrząca woda izomeryzuje tylko małą część humulonów obecnych w chmielu, a pozostała część nie jest wykorzystywana. Czynniono przeto szereg prób ekstrahowania z chmielu składników eterycznych, nadających piwu smak, przy zastosowaniu organicznych rozpuszczalników. Jedną z ujemnych cech takich ekstraktów jest to, że rozpuszczalnik organiczny ma tendencję do przenoszenia oprócz humulonów i innych pożądaných składników chmielu, także składników niepożądanych, które mogą nadawać piwu nieprzyjemny smak. Co więcej, wyekstrahowane w ten sposób α -kwas goryczkowy izomeryzuje tylko częściowo po dodaniu do wrzącej brzeczki.

W celu wytwarzania izohumulonów proponowano traktowanie α -kwasów goryczkowych gorącymi alkaliemi. Podstawową stroną ujemną tego procesu są zachodzące reakcje uboczne, gdyż w czasie traktowania chmielu lub jego ekstraktów w rozpuszczalnikach gorącymi alkaliemi, pewne inne składniki poza humulonami podlegają rozpa-

dowi, dając źródło powstawania nieprzyjemnego smaku.

W celu wytwarzania czystych izohumulonów proponowano różne metody oddzielania α -kwasów goryczkowych od innych substancji ekstrahowanych z chmielu, ogólnie jednak biorąc metody te są za kosztowne dla przemysłowego zastosowania. Poza tym izohumulony w czystej postaci nie nadają pełnego smaku tradycyjnemu piwu i ich wyłączne stosowanie daje w rezultacie stratę innych składników smakowych, zawartych w chmielu.

Znane są metody, którymi można wyeliminować z ekstraktów chmielowych niepożądane składniki smakowe, takie jak oleje trwałe, przez zastosowanie powtórnego rozpuszczania w wodnym metanolu oraz metody izomeryzowania gorącymi alkaliami α -kwasów goryczkowych bez powodowania wytwarzania nieprzyjemnego smaku, a mianowicie przez rozpuszczenie ekstraktu w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, rozdział wodnymi alkaliimi i odzyskiwanie izohumulonów z fazy wodnej. Stwierdzono jednak, że przy stosowaniu tej metody zachodzą dalsze straty izohumulonów, gdy wytworzone w ten sposób izomeryzowane ekstrakty dodaje się do piwa. Obecnie stwierdzono, że przyczyną tego jest przechodzenie izohumulonów w nierozpuszczalne w wodzie, żywcowate substancje, takie jak lupulony, które ekstrahuje się alkaliimi, a które wytrącają się w piwie.

Stwierdzono, że można wytwarzać z chmielu wyciąg, zawierający znaczną ilość izohumulonów w zasadzie wolnych od lupulonów, trwałych olejów i substancji, które pod działaniem alkaliu ulegają rozkładowi, wytwarzając produkty o przykrym zapachu, jeżeli ekstrakt chmielowy w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, ale rozpuszczającym sole humulonowe czyli humulany w stopniu mniejszym niż woda, traktuje się wodnymi roztworami alkaliu, przy wartości pH dostatecznej do przeprowadzenia α -kwasów goryczkowych do fazy wodnej w postaci humulanów, lecz niedostatecznie wysokiej do przeprowadzenia do fazy wodnej lupulonów w postaci ich soli. Stwierdzono, że sole humulonowe i izohumulonowe można łatwo oddzielać od ciekłej fazy alkalicznej, na przykład przez strącanie ich za pomocą kationu, który tworzy nierozpuszczalne w wodzie humulany i izohumulany, albo przez ekstrakcję polarnym rozpuszczalnikiem, nie mieszającym się z wodą. Inne pożądanne składniki chmielu, między innymi olejki eteryczne i lupulony, można także wykorzystywać, pod warunkiem, że oddzieli się je od humulonów przed izomeryzacją tych ostatnich, uwolni od olejów trwałych i doda do brzeczki, jako tak zwane dodatki kotłowe, przed dodaniem izohumulonów.

Sposób według wynalazku polega na tym, że chmiel ekstrahuje się ograniczonym rozpuszczalnikiem, otrzymany surowy wyciąg, zawierający humulony, rozpuszcza w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku niepolarnym, zwłaszcza w eterze naftowym i poddaje działaniu rozcieńczonego roztworu wodnego węglanu sodowego lub potasowego,

korzystnie o stężeniu mniejszym niż 5 g na 100 ml roztworu aż do uzyskania końcowej wartości pH środowiska około 0—9,8. W tych warunkach humulony zostają przetworzone w rozpuszczalne w wodzie humulany, podczas gdy lupulony pozostają zasadniczo całkowicie w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku. Następnie oddziela się fazę wodną od fazy organicznej i zawarte w fazie wodnej humulany przeprowadza w izohumulany, korzystnie przez ogrzewanie do wrzenia z wodnym roztworem alkaliu, po czym izohumulany oddziela się od alkalicznej fazy wodnej. Można też najpierw oddzielić humulany od fazy wodnej i następnie poddać procesowi izomeryzacji na izohumulany. Ekstrakcji poddaje się chmiel wysuszony w suszarni chmielowej lub świeżo po zbiorze, albo podsuszony w inny sposób. Ekstrakcję prowadzi się za pomocą organicznego rozpuszczalnika, na przykład alkoholu, ketonu, takiego jak aceton, albo chlorowanego węglowodoru. Szczególnie korzystnie jest jednak stosować jako rozpuszczalnik benzen. Surowy wyciąg rozpuszcza się w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku, który ma mniejszą zdolność rozpuszczania humulanów metali alkalicznych niż woda. Takimi rozpuszczalnikami niepolarnymi są węglowodory, a szczególnie nadaje się do tego celu eter naftowy.

W razie potrzeby można z surowego wyciągu odparować rozpuszczalnik i pozostałość zdyspergować w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku i następnie oddzielić substancje nierozpuszczalne. W przypadku użycia do wstępnej ekstrakcji odpowiedniego rozpuszczalnika, na przykład benzenu, można częściowo odparować rozpuszczalnik i stężony roztwór poddawać działaniu wodnego roztworu alkaliu, na przykład w ekstraktorze przeciwprądowym. Najkorzystniej jest jednak ekstrahować chmiel benzenem, odparować benzen, zmieszać pozostałość z eterem naftowym i przez poddanie działaniu fazy wodnej oddzielić substancje nierozpuszczalne.

Wodny roztwór węglanu sodowego lub potasowego należy stosować w ilości takiej, aby uzyskać wartość pH środowiska, przy której humulony ulegają rozpuszczeniu w postaci humulanów, natomiast lupulony zasadniczo wcale nie przechodzą do roztworu jako lupulony. Ta wartość pH zależy od rodzaju użytego rozpuszczalnika nie mieszającego się z wodą i w przypadku eteru naftowego wynosi 9—9,5, a w przypadku benzenu do 9,8. Alkalia powinny być dostatecznie rozcieńczone, aby uniknąć wysolenia humulonów przez kwaśny węglan, utworzony w czasie reakcji. Odpowiedni jest na przykład roztwór o stężeniu wynoszącym mniej niż 5 g na 100 ml roztworu, a korzystnie poniżej 3 g, przy czym stwierdzono, że stężenie 2,5—2,0 g na 100 ml roztworu daje szczególnie dobre rezultaty. W razie potrzeby proces rozdzielania można prowadzić w 2 lub kilku stadiach. Na przykład w pierwszym stadium końcowa wartość pH mieszaniny może być w granicach 9—9,2, po czym oddziela się warstwę wodną, a warstwę organiczną traktuje dalszymi porcjami alkaliów przy sukcesywnie zwiększonej wartości pH. Po szczególne porcje roztworu traktuje się porcjami

alikaliów, aż pH osiągnie pożądaną wartość końcową, następnie prowadzi się proces oddzielania. Ewentualnie można cały proces rozdzielania prowadzić w pojedynczym ekstraktorze, pracującym w sposób ciągły i na zasadzie przeciwprądu.

Przy stosowaniu znanych sposobów występują poważne trudności techniczne przy oddzielaniu humulonów z rozcieńczonego układu wodnego, gdyż wówczas trzeba odparowywać dużą ilość rozpuszczalnika, co zwiększa koszty procesu, a poza tym przy dłuższym ogrzewaniu humulony ulegają rozkładowi. W celu uniknięcia tych niedogodności proponowano stosować zakwaszanie roztworu humulonów i wyosabnianie ich przez odparowywanie roztworu lub ekstrahowanie. Metody te nie dają jednak dobrych wyników i stwierdzono, że produkt o znacznie wyższej jakości otrzymuje się sposobem według wynalazku przez oddzielanie soli humulanowych bezpośrednio z alkalicznego roztworu. Unika przy tym konieczności odparowywania roztworu, a w celu przeprowadzenia izomeryzacji humulonów wystarcza ogrzewanie do wrzenia w ciągu krótkiego okresu czasu. Według wynalazku humulany oddziela się przez wytrącanie ich z alkalicznego roztworu w postaci nierozpuszczalnych w wodzie soli. Jak wyżej wspomniano, można najpierw poddawać humulony procesowi izomeryzacji i następnie dopiero wytrącać sole izohumulonowe. Jako związki do wytrącania humulanów stosuje się dowolne rozpuszczalne w wodzie sole, których kation tworzy humulany nierozpuszczalne w wodzie, a węglany tego kationu są korzystnie nierozpuszczalne w stężonym roztworze wodnym metanolu, na przykład sole metali ziem alkalicznych, zwłaszcza wapnia lub magnezu. Anion w tych solach nie ma tu znaczenia, toteż stosuje się na przykład dowolne rozpuszczalne w wodzie chlorki, bromki, jodki, siarczany, azotany lub octany wapnia, magnezu, cynku, miedzi, strontu lub niklu. Odpowiednią sól można łatwo wybrać na podstawie prób.

Wytrącone sole humulanowe lub izohumulanowe odsąca się, rozpuszcza w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym, na przykład w metanolu i przeprowadza w humulany lub izohumulany metalu alkalicznego przez traktowanie węglanem metalu alkalicznego. W tym celu wytrącony i jeszcze wilgotny osad humulanów lub izohumulanów traktuje się metanolem o stężeniu 97—100%, w ilości dostatecznej do otrzymania roztworu o stężeniu co najmniej 90 g na 100 ml roztworu. Do roztworu dodaje się węglan metalu alkalicznego, korzystnie węglan potasowy, w postaci stężonego roztworu wodnego, po czym usuwa się strącony węglan, na przykład przez odsączenie, i metanol, na przykład przez odparowanie. Pozostaje stężony roztwór wodny humulanów lub izohumulanów metalu alkalicznego. Jeżeli w roztworze tym znajduje się dość duża ilość niezizomeryzowanych humulanów, wówczas po dostosowaniu wartości pH roztworu i stężeniu ogrzewa się go do wrzenia w celu przeprowadzenia procesu izomeryzacji.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że w celu przeprowadzenia nierozpuszczal-

nych humulanów lub izohumulanów w humulany lub izohumulany metalu alkalicznego stosuje się odpowiedni wymiennicz kationowy, na przykład znany pod nazwą Zeo Carb 225, usuwający w ten sposób z metanolowego roztworu niepożądane jony metaliczne. Otrzymany roztwór alkaliczuje się, na przykład za pomocą wodorotlenku potasowego, do wartości pH = 9—10,2, po czym odparowuje się metanol, a pozostałość ogrzewa do wrzenia z alkalią.

W celu uniknięcia filtrowania, koniecznego przy strącaniu nierozpuszczalnych humulanów, można według wynalazku oddzielać humulany lub izohumulany z roztworu wodnego. W tym celu, po oddzieleniu nie mieszającego się z wodą rozpuszczalnika, wodny roztwór humulanów lub izohumulanów metalu alkalicznego miesza się z nie mieszającym się z wodą rozpuszczalnikiem o niskiej temperaturze wrzenia i na tyle polarnym, że może ekstrahować z wodnego roztworu humulany metali alkalicznych. W tym celu humulany metalu alkalicznego wysala się przez dodanie rozpuszczalnej w wodzie soli metalu alkalicznego. Na przykład jeśli do początkowego rozdzielu zastosowano węglan sodowy, do wysolenia humulanów sodowych stosuje się chlorek sodowy. Korzystnymi, nie mieszającymi się z wodą rozpuszczalnikami polarnymi, są niskowrzące estry, takie jak octan etylu lub izopropylu, takie jak keton metyloizobutylovowy oraz alkohole nie mieszające się z wodą.

W celu odzyskania humulanów można odparować roztwór humulanów metalu alkalicznego w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku polarnym. Korzystnie jednak wytwarza się najpierw humulany sodowe i następnie przeprowadza je w roztworze w humulany potasowe. Na przykład roztwór w rozpuszczalniku polarnym wytrząsa się z nadmiarem wodnego roztworu kwasu mineralnego i przemycza wodą w celu usunięcia kwasu oraz ewentualnie pozostałych soli metalu alkalicznego, użytych w czasie wysalania. Tak wytworzone wolne humulony można przemienić w humulany potasowe na przykład przez dodanie wodnego roztworu KOH w ilości wystarczającej do uzyskania wartości pH około 9. Humulany potasowe można izomeryzować najpierw przez oddestylowanie rozpuszczalnika nie mieszającego się z wodą, nastawienie wartości pH na około 10 i następnie ogrzewanie do wrzenia pozostałego roztworu wodnego.

Stwierdzono, że w procesie oddzielania najkorzystniej jest stosować węglan sodowy, natomiast proces izomeryzacji przebiega najlepiej przy traktowaniu humulanów potasowych. Z tego względu na nie mieszający się z wodą roztwór działa się korzystnie wodnym roztworem węglanu sodowego, oddziela fazę wodną, wyodrębnia z niej humulany sodowe, przeprowadza je w humulany potasowe, które następnie poddaje się procesowi izomeryzacji, na przykład za pomocą wodorotlenku lub węglanu potasowego.

Humulony, oddzielone od lupulonów i olejków eterycznych sposobem według wynalazku, poddaje się izomeryzacji za pomocą wodnego roztworu alkali, korzystnie w środowisku o wartości pH =

= 10—11, na przykład 10,2, w temperaturze powyżej 90°C, na przykład w temperaturze wrzenia.

Ekstrakt zawierający izohumulony dodaje się do piwa korzystnie po procesie fermentacji.

Składniki chmielu, pozostałe w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku, użytym w początkowym stadium lub początkowych stadiach procesu rozdzielania można odzyskać według znanych sposobów po oddzieleniu od warstwy wodnej i usunięciu wszystkich żywic chmielowych i olejów trwałych, przez ponowne rozpuszczenie w wodnym metanolu. Oczyszczony produkt zawiera lupulony i olejki eteryczne, łącznie z miękkimi i twardymi żywicami i można go dodać do brzezki. Następnie brzeczkę należy gotować, aby w ten sposób usunąć bardziej lotne frakcje olejków eterycznych, pozostawiając tylko ślady mniej lotnych ich frakcji, zwykle obecnych w piwie. Ewentualnie, mieszaninę zawierającą lupulony i olejki eteryczne można destylować z parą wodną przed dodaniem do brzezki lub piwa. Ekstrakt zawierający lupulony powinno się w każdym przypadku dodawać przed dodaniem ekstraktu zawierającego izohumulony.

W razie potrzeby, dodatek kotłowy może zawierać inne składniki chmielu lub można go stosować w połączeniu z tymi składnikami, takimi jak produkty rozpuszczalne w wodzie, które zwykle obecne są w piwie, na przykład taniny i rozpuszczalne substancje białkowe. Ekstrakty otrzymane sposobem według wynalazku można stosować w połączeniu ze zwykłym chmielem.

Oleje trwałe można usuwać według znanych sposobów z pierwszego wyciągu przed procesem rozpuszczania w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, stosowanym do wstępnego rozdzielania wodnymi alkali. Na przykład ekstrakt początkowy można rozpuścić w wodnym, 80—95% roztworze metanolu. W razie potrzeby lupulony można przeprowadzić w hulupony przez odpowiednie traktowanie chemiczne, na przykład utlenianie w środowisku alkalicznym.

Wynalazek wyjaśniono bardziej szczegółowo w następujących przykładach, w których procenty wag./obj. oznaczają ilości g w 100 ml roztworu.

Przykład I. Wysuszony, zmielony chmiel ekstrahuje się w temperaturze 30°C benzyną ekstrakcyjną o temperaturze wrzenia 75—95°C. Większość rozpuszczalnika usuwa się następnie z ekstraktu przez destylację i koncentrat, zawierający około 20% wagowych ciał stałych w stosunku do całkowitej objętości w roztworze w eterze naftowym kieruje się do następnego stadium. Roztwór ten miesza się silnie z rozcieńczonym roztworem wodnym węglanu potasowego o stężeniu 2,5% wag./obj., przy czym roztwór węglanu dodaje się stopniowo aż wartość pH wodnej warstwy wyniesie 9—9,2. Mieszaninę pozwala się rozdzielić, po czym wodną warstwę odpuszcza się i odstawia do dalszego zużytkowania. Roztwór w eterze naftowym miesza się następnie z dalszą ilością roztworu węglanu potasowego, dodawanego stopniowo aż do osiągnięcia wartości pH = 10—10,2. Pozostawia się mieszaninę do odstania i odpuszcza ponownie dolną warstwę. Ten wtórny roztwór zawiera pew-

ną małą ilość pożądaných humulonów, nie usuniętych podczas pierwszej ekstrakcji, a poza tym także pewną ilość lupulonów. Stosuje się go do traktowania nowej ilości roztworu ekstraktu chmielowego, w eterze naftowym po usunięciu uprzednio z niego lupulonów eterem naftowym, przy czym dodaje się doń stopniowo dalszą ilość świeżego węglanu potasowego, aż wartość pH wzrośnie do 9,0—9,1. Początkowy wodny roztwór o wartości pH = 9—9,2 pochodzącej z pierwszej i następnej partii ekstraktu chmielowego, przemycywa się świeżym eterem naftowym, w celu usunięcia reszty pozostałych, niepożądanych produktów i następnie traktuje się 50% wag./obj. roztworem wodnym chlorku wapnia w nieznacznym nadmiarze, co powoduje wytrącanie wapniowych soli pożądaných kwasów goryczkowych, zawartych w traktowanym chmielem. Te wapniowe sole humulonów oddziela się za pomocą filtru próżniowego lub wirówki i jeszcze wilgotne rozpuszcza w alkoholu metylowym. Nierozpuszczalnego osadu składającego się z węglanu wapnia i kwaśnego węglanu wapnia, nie usuwa się w tym stadium procesu. Do metanolowego roztworu dodaje się 50% wag./obj. wodnego roztworu węglanu potasowego aż do uzyskania wartości pH w granicach 12,0—12,2. Powoduje to całkowite wytrącenie jonów wapniowych pod postacią węglanu i/lub kwaśnego węglanu, przy czym humulony przeprowadza się w ten sposób w rozpuszczalne sole potasowe. Nierozpuszczalny osad węglanu i kwaśnego węglanu wapnia usuwa się przez odsączenie, wartość pH przesącza nastawia się kwasem cytrynowym na 9,8—10,2 i usuwa metanol przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały wodny roztwór potasowych soli humulonów rozcieńcza się wodą w celu uzyskania roztworu lepiej nadającego się do dalszej przeróbki, zawierającego 30% wag./obj. ciał stałych. Roztwór ten utrzymuje się we wrzeniu w ciągu około 45 minut w celu przeprowadzenia izomeryzacji, zatęża następnie przez destylację, otrzymując ekstrakt, zawierający 10—20% wody. Ekstrakt ten można wysuszyć pod zmniejszonym ciśnieniem na suchy produkt, który następnie można sproszkować. Produkty otrzymane w ten sposób zawierają 40—60% izohumulonów i są odpowiednie do dodawania do bezchmielowego lub słabo chmielowego piwa, po jego fermentacji.

Roztwór eteru naftowego, z którego wyekstrahowano alkali. humulony, poddaje się destylacji w celu odzyskania rozpuszczalnika. Uzyskany ekstrakt, zawierający lupulony i inne żywice chmielowe oraz chmielowe olejki eteryczne, a także niepożądany olej trwały z nasion chmielu i inne składniki, oczyszcza się następnie 85% roztworem wodnym alkoholu metylowego, jak to opisano w zgłoszeniach brytyjskich Nr 15 363/63 i 36 382/63. Nadaje się on do stosowania jako „dodatek kotłowy” w produkcji piwa, dzięki czemu wykorzystuje się wszystkie pożądané składniki, również olejki eteryczne i lupulony.

Przykład II. 68 kg ekstraktu chmielowego, otrzymanego przez ekstrakcję suchego chmielu benzenem, a zawierającego 27,4% humulonów (oznaczonych przez miareczkowanie konduktome-

tryczne), rozpuszcza się w 227 litrach eteru naftowego (frakcja 75—95°C). Nierozpuszczalne ciała odrzuca się, a roztwór dzieli na trzy równe partie objęściowe, po 100 litrów. Każdą partię ekstrahuje się 2% wag./obj. roztworem wodnym węglanu sodowego o temperaturze 40°C, stosując zasadę przeciwprądu, aż wartość pH wyniesie 9,0—9,1. Po dokonaniu trzech ekstrakcji, uzyskane 3 partie wodnego roztworu łączy się (mają one wartość pH = 9,15—9,05) i przemywa 227 litrami eteru naftowego (frakcja 75—95°C). Otrzymany, przemyty wodny roztwór (około 550 litrów) traktuje się nasyconym, wodnym roztworem chlorku sodowego (68 litrów) i ekstrahuje trzema porcjami (po 68 litrów) octanu etylu. Uzyskane roztwory octanu etylu łączy się i traktuje 45 litrami 10% wag./obj. wodnego roztworu kwasu solnego. Po dokładnym wymieszaniu pozostawia się mieszaninę do rozdzielenia, odpuszcza dolną warstwę i odrzuca. Roztwór octanu etylu traktuje się 10% wag./obj., wodnego roztworu wodorotlenku potasowego, dodając go stopniowo i mieszając, aż pH wodnej fazy osiągnie wartość 9,0. Dolną warstwę wodną odpuszcza się i odstawia do dalszej przeróbki. Z roztworu octanu etylu usuwa się rozpuszczalnik przez destylację i odstawioną warstwę wodną dodaje do pozostałości. Wartość pH wodnego roztworu nastawia się na 10 przez dodanie 25% wag./obj. wodnego roztworu węglanu potasowego i mieszaninę utrzymuje we wrzeniu w ciągu 90 minut pod ciśnieniem atmosferycznym, w celu przeprowadzenia izomeryzacji.

Po zakończeniu izomeryzacji roztwór odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując 28,1 kg żądanego produktu w postaci ekstraktu, zawierającego 48,8% izohumulonów (oznaczonych konduktometrycznie) i 20% pozostałej wody. Przemiana izohumulonów w przeliczeniu na produkt wyjściowy wynosi 73,6% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 66,1 kg ekstraktu chmielowego, otrzymanego przez ekstrakcję benzenem suchego chmielu, a zawierającego 26,9% humulonów, rozpuszcza się w 336 litrach eteru naftowego (frakcja 75—95°C) i oddziela nierozpuszczalne ciała stałe. Otrzymany roztwór miesza się silnie z 2% roztworem wodnym węglanu sodowego, dodawanego w łącznej ilości 817 litrów, początkowo w ilości 681 l, resztę zaś w porcjach po 45 litrów, aż osiągnie się wartość pH fazy wodnej równą 9,1. Warstwę wodną odpuszcza się, po czym przemywa ją czystym eterem naftowym (frakcja 75—95°C) w ilości 227 litrów. Przemyty roztwór wodny odstawia się do dalszego zużytkowania, a względnie czystą warstwę benzynową stosuje łącznie z dalszą ilością 90 litrów czystego eteru naftowego do rozpuszczenia nowej partii ekstraktu chmielowego w ilości 63,9 kg. Początkowy roztwór, z którego wyekstrahowano większą część humulonów, ekstrahuje się dalej 680 litrami 2% wag./obj. wodnego roztworu węglanu do końcowej wartości pH 10,2, po czym roztwór ten stosuje się jako pierwszy roztwór ekstrakcyjny dla drugiej partii ekstraktu chmielowego rozpuszczonego już w eterze naftowym, przy czym ilość 690 litrów jest wystarczająca dla osiągnięcia po wymieszaniu wartości pH =

= 9,1. Wodny roztwór odpuszcza się i przemywa świeżym eterem naftowym (frakcja 75—95°C) w ilości 227 litrów i zachowuje dla dalszej przeróbki.

Zachowany roztwór wodny o wartości pH = 9,1 traktuje się 82 litrami 25% roztworu wodnego chlorku wapnia, a uzyskany osad oddziela na filtrze próżniowym. Bez suszenia rozpuszcza się osad w 817 litrach absolutnego metanolu, a otrzymany roztwór traktuje 50% wag./obj. wodnym roztworem węglanu potasowego w ilości 52 litrów, uzyskując wartość pH = 12. Wytrącony węgiel wapnia usuwa się przez odsączenie, a wartość pH filtratu obniża do 9 przez dodawanie 25% wag./obj. roztworu wodnego kwasu cytrynowego (około 3,5 litra). Następnie odzyskuje się metanol przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Do pozostałości dodaje się wody w ilości wystarczającej do uzyskania całkowitej objętości 250 litrów, po czym dodaje się taką ilość 50% wag./obj. wodnego roztworu węglanu potasowego (około 6 litrów) aby uzyskać wartość pH = 10,1. Roztwór utrzymuje się następnie we wrzeniu w ciągu 50 minut pod ciśnieniem atmosferycznym w celu osiągnięcia izomeryzacji i potem zateża pod zmniejszonym ciśnieniem na koncentrat, w ilości 81,5 kg. Po odstaniu w ciągu 24 godzin mieszanina ta rozdziela się na dwie warstwy, przy czym warstwa dolna o barwie brązowej i o dużej lepkości jest produktem żądanym (65,5 kg), zawierającym 36,6% izohumulonów i 18% wody. Wydajność humulonów w odniesieniu do humulonów zawartych w pierwotnym ekstrakcie chmielowym (130 kg, w tym 26,9% humulonów), wynosi 69% wydajności teoretycznej.

Pozostały roztwór destyluje się w celu odzyskania rozpuszczalnika, a pozostałość po destylacji łącznie z przechowywaną, nierozpuszczalną w wodzie pozostałością z poprzednich operacji oczyszcza przez traktowanie 90% wag./obj. metanolem w celu usunięcia niepożądanego trwałego oleju chmielowego i innych niepożądanych produktów. Po odpędzeniu metanolu otrzymuje się 40,7 kg „dodatku kotłowego”, bogatego w lupulony i olejki eteryczne.

Przykład IV. 18,1 kg ekstraktu chmielowego, otrzymanego przez ekstrahowanie benzenem chmielu wysuszonego w suszarni chmielowej i zawierającego 32,4% humulonów (oznaczonych konduktometrycznie), rozpuszcza się w dalszych 90 litrach benzenu. Roztwór benzenowy ekstrahuje się w przeciwprądzie w obrotowym ekstraktorze tarczowym, stosując do ekstrakcji 2% roztwór wodny węglanu sodowego i utrzymując temperaturę 40°C. Względna szybkość przepływu wodnego roztworu węglanu w stosunku do benzenu wynosi 90 litrów/godzinę do 45,4 litra na godzinę przy równomiernym przepływie. Wodny roztwór węglanu po przejściu ekstraktora (około 250 litrów o pH = 9,7) oddziela się i przesącza w celu usunięcia porwanych produktów. Klarowny filtrat podgrzewa się ponownie do temperatury 40°C i traktuje 9 kg $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, rozpuszczonego w 22,7 litrach wody. Wytrącone sole wapniowe oddziela się przez filtrację wodnego roztworu w wirówce kosztowej. Humulany wapnia rozpuszcza się w

45,4 litrach ciepłego (40°C) metanolu i dodaje 11,4 litra 25% wag./obj. wodnego roztworu węglanu potasowego, aż do podniesienia wartości pH roztworu do 12,0. Otrzymany osad usuwa się przez odsączenie i czysty przesącz nastawia na wartość pH = 9 nasyconym roztworem kwasu cytrynowego (około 70 ml), po czym odzyskuje się metanol przez oddestylowanie w temperaturze 40°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Koncentrat humulonów potasowych po odpędzeniu metanolu rozpuszcza się w 22,7 litrach wody destylowanej, nastawia wartość pH roztworu na 12,0 25% wodnym roztworem węglanu potasowego i izomeryzuje humulony na izohumulony przez utrzymywanie we wrzeniu w ciągu 1,5 godziny pod ciśnieniem atmosferycznym. Na zakończenie odparowuje się roztwór szybko pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując 9 kg produktu końcowego. Produkt ten zawiera 50% izohumulonów (po oznaczeniu konduktometrycznym), przy czym wydajność wynosi 77,2% w stosunku do humulonów, zawartych w pierwotnym ekstrakcie chmielowym.

Wyekstrahowany roztwór w eterze naftowym, wolny od humulonów, destyluje się w celu odzyskania benzenu. 11,3 kg pozostałości uwalnia się od oleju chmielowego i innych niepożądanych składników przez rozpuszczenie w 90% metanolu, usunięcie nierozpuszczalnych substancji i oddestylowanie metanolu. Otrzymuje się w ten sposób „dodatek kotłowy” w ilości 5,4 kg, bogaty w lupulony i chmielowe olejki eteryczne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka do goryczkowania piwa, zawierającego izohumulony, przez ekstrakcję chmielu organicznym rozpuszczalnikiem i przeprowadzanie humulonów zawartych w otrzymanym surowym wyciągu w izohumulony, **znamienny tym**, że surowy wyciąg chmielowy rozpuszcza się w nie mieszającym się z wodą, niepolarnym rozpuszczalniku, zwłaszcza w eterze naftowym, poddaje działaniu rozcieńczonego, wodnego roztworu węglanu sodowego lub potasowego, korzystnie o stężeniu poniżej 5 g na 100 ml roztworu, aż do uzyskania

końcowej wartości pH około 9—9,8 i przeprowadzenia humulonów w postaci rozpuszczalnych w wodzie humulanów do fazy wodnej, podczas gdy lupulony pozostają zasadniczo całkowicie w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku, po czym oddziela się fazę wodną od fazy organicznej i przeprowadza izomeryzację humulanów w izohumulany, zwłaszcza przez ogrzewanie do wrzenia z wodnym roztworem alkali i następnie wydziela izohumulany z alkalicznej fazy wodnej lub też najpierw wydziela się humulany z alkalicznej fazy wodnej i następnie poddaje je izomeryzacji na izohumulany.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surowy wyciąg chmielowy wytwarza się przy użyciu benzenu jako rozpuszczalnika ekstrahującego, usuwa ten rozpuszczalnik z wyciągu i pozostałość dysperguje w eterze naftowym, a następnie poddaje działaniu fazy wodnej.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że humulany lub izohumulany oddziela się od fazy wodnej przez dodawanie rozpuszczalnej w wodzie soli zawierającej kation, który tworzy nierozpuszczalne w wodzie sole humulonowe lub izohumulonowe, zwłaszcza soli wapniowej lub magnezowej, po czym oddzielone od fazy wodnej, nierozpuszczalne w wodzie humulany lub izohumulany rozpuszcza się ponownie w organicznym rozpuszczalniku, zwłaszcza w rozcieńczonym wodą metanolu, wytrąca węglan wspomnianego wyżej kationu przez dodanie węglanu metalu alkalicznego, oddziela węglan tego kationu od roztworu i odparowuje metanol.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że humulany lub izohumulany oddziela się od wodnej fazy przez traktowanie jej nie mieszającym się z wodą rozpuszczalnikiem polarnym, który rozpuszcza humulany lub izohumulany łatwiej niż woda, zwłaszcza nie mieszającym się z wodą alkoholem, ketonem lub estrem, po czym polarny rozpuszczalnik oddziela się od fazy wodnej i usuwa z roztworu, korzystnie przez odparowanie.