

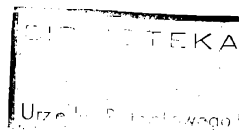
Warszawa, 1 lipca 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



C 12c

3/100



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 28361.

Kl. 6 a, 13.

Louis Anton Freiherr von Horst
(Coburg, Niemcy).

Sposób wytwarzania ekstraktu chmielowego.

Zgłoszono 28 września 1936 r.

Udzielono 22 kwietnia 1939 r.

Znane są sposoby wytwarzania ekstraktów chmielowych, polegające na tym, że chmiel, ewentualnie zmielony, poddaje się w całości albo częściowo początkowo działaniu eteru (eteru etylowego albo eteru naftowego), a następnie alkoholu (alkoholu etylowego) w celu otrzymania cennych składników, mianowicie olejków i żywic chmielowych, po czym dopiero wyługowuje się pozostałość chmielu wodą i stęża ekstrakt wodny.

Powyższe znane sposoby są zatem znamiennie tym, że wykonywa się ekstrakcję trojaką, a mianowicie eterem, alkoholem i wodą, przy czym stosuje się rozpuszczalniki nie mieszane.

Właściwe ekstrakty otrzymuje się następnie, jak wiadomo w ten sposób, że środki ekstrahujące oddestylowuje się pod zwykłym albo zmniejszonym ciśnieniem,

po czym pozostaje właściwy ekstrakt chmielowy.

Trzykrotna ekstrakcja jest stosunkowo kłopotliwa, wymaga w praktyce użycia dużych aparatów i jest wskutek tego stosunkowo kosztowna; nie ma ona praktycznego zastosowania, gdy chodzi o przeróbkę bardzo wielkich ilości chmielu.

Byłoby rzeczą pożądaną, gdyby wystarczyły dwie ekstrakcje. Uczynieniu zadość tej potrzebie stoją jednak na przeszkodzie znaczne trudności, które usuwa sposób niniejszy.

W celu zrozumienia opisanych procesów konieczne jest podanie następujących rozważań.

Stwierdzono, że między ekstrakcją chmielu za pomocą eteru, a ekstrakcją za pomocą alkoholu istnieją w praktyce pewne istotne różnice.

Jeżeli chmiel jest traktowany eterem, to przechodzi do ekstraktu całkowicie zawarta w nim żywica, składająca się z kwasu α zwanego humulonem, kwasu β , zwanego lupulonem, z żywicy miękkiej i z żywicy twardej, oraz olejek chmielowy; w piwowarstwie szczególną wartość posiada kwas humulonowy, kwas lupulonowy, żywica miękka i olejek chmielowy, żywica zaś twarda gra rolę podrzędną.

W zamieszczonej tabeli I podane są największe, najmniejsze i przeciętne zawartości poszczególnych składników żywicy dwudziestu jednej próbki świeżego chmielu z Saaz i tyluż próbek z Hallertau; badania były prowadzone według znanej metody Wölmera, przy czym w celu oznaczenia całkowitej ilości żywicy chmiel ekstrahuje się eterem.

Tabela I.

		100 g suchej substancji chmielu zawierało:	
		chmiel z Hallertau	chmiel z Saaz
kwasu α :	Największa zawartość	8,6 g	8,0 g
	Najmniejsza „	6,3 „	5,9 „
	Średnia „	7,6 „	6,6 „
kwasu β + miękka żywica	Największa zawartość	10,0 g	8,8 g
	Najmniejsza „	8,5 „	7,2 „
	Średnia „	9,2 „	8,2 „
twardej żywicy	Największa zawartość	2,8 g	2,4 g
	Najmniejsza „	1,4 „	1,4 „
	Średnia „	2,2 „	2,1 „
ogółem żywicy	Największa zawartość	20,2 g	18,0 g
	Najmniejsza „	16,9 „	15,6 „
	Średnia „	19,0 „	16,8 „

		W przeliczeniu na 100 g całkowitej zawartości żywicy	
		chmiel z Hallertau	chmiel z Saaz
kwasu α :	Największa zawartość	44,7 g	44,6 g
	Najmniejsza „	35,9 „	36,5 „
	Średnia „	40,0 „	39,1 „
kwasu β + miękka żywica	Największa zawartość	54,2 g	51,1 g
	Najmniejsza „	44,4 „	46,1 „
	Średnia „	48,5 „	48,5 „
twardej żywicy	Największa zawartość	15,3 g	15,5 g
	Najmniejsza „	7,7 „	7,8 „
	Średnia „	11,5 „	12,5 „

Zawartość olejku chmielowego w sypułkach chmielu jest stosunkowo niewielka; w świeżym chmielu wynosi ona średnio 0,5%, a najwyżej 0,8%.

Ekstrahowanie alkoholem jest bardziej wyczerpujące niż ekstrahowanie eterem, ponieważ całkowita wydajność ekstrakcji alkoholowej jest o kilka procent większa od całkowitej wydajności ekstrakcji eterem; różnica ta na korzyść alkoholu dotyczy substancji, chemicznie bliżej nie określonych, jednak niechętnie traconych w piwowarstwie. Ekstrakcja alkoholem ma natomiast tę wadę, że otrzymywanie podczas niej olejku chmielowego nastrocza pewne trudności. Aby z wielkich ilości alkoholu odzyskać stosunkowo nieznaczne ilości olejku chmielowego, należy stosować bardzo staranną destylację frakcjonowaną alkoholu, która jest trudna do wykonania w technice i wymaga użycia drogich aparatów, wskutek czego i sam sposób staje się kosztowny, a to wskutek tego, że w przeciwieństwie do ekstrakcji eterem, przy której możliwe jest łatwe oddzielenie eteru od olejków chmielowych drogą destylacji, alkohol destyluje razem z olejkiem chmielowym.

Przy stosowaniu ekstrakcji eterowej olejki chmielowe po odpędzeniu eteru pozostają w ekstrakcie, natomiast przy stosowaniu ekstrakcji alkoholowej olejki chmielowe przechodzą wraz z alkoholem do destylatu, z którego można je otrzymać trudnym i kosztownym sposobem. Przy stosowaniu ekstrakcji alkoholowej można jednak otrzymać olejek chmielowy oddzielnie od reszty ekstraktu chmielowego.

Powyższe wywody wykazują, że istnieje różnica między takimi środkami ekstrahującymi, jak np. eterem etylowym, eterem naftowym, dwuchlorkiem metylenu

(CH_2Cl_2) itd., które można łatwo oddzielić od olejków chmielowych, pozostających wówczas w ekstrakcie, a takimi środkami ekstrahującymi, jak np. alkoholem etylowym, tróchloroetylenem ($CHCl = CCl_2$), dwuchlorkiem etylenu ($CH_2Cl \cdot CH_2Cl$) itd., przy których stosowaniu olejki chmielowe przechodzą do destylatu rozpuszczalnika, a więc nie zostają w ekstrakcie. Środki ekstrahujące pierwszej grupy będą oznaczane poniżej cyfrą I, a środki drugiej grupy — cyfrą II. Poza tym należy zwrócić uwagę, że rozpuszczalniki takie, jak np. eter etylowy, eter naftowy itd., rozpuszczają tylko całą żywicę, natomiast alkohol etylowy i inne rozpuszczalniki, które należą do grupy II, powodują jeszcze dalej idące rozpuszczanie się, czyli że w porównaniu z rozpuszczalnikami grupy I posiadają większą zdolność ekstrahowania.

Należy zaznaczyć, że garbniki nie są rozpuszczalne w żadnym z podanych rozpuszczalników żywic, wobec czego przeprowadzanie garbników do roztworu musi być uskuteczniane przez ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika garbników, jak np. wody (rozpuszczalnika III). Ostatnim okresem ekstrakcji w każdym sposobie ekstrahowania jest rozpuszczenie garbników za pomocą wody.

Z powyższych wywodów wynika, że można stosować dwustopniowe ekstrahowanie rozpuszczalnikami II i rozpuszczalnikiem III tylko wtedy, gdy nie chodzi specjalnie o otrzymywanie olejku chmielowego. Zachodzi to w przypadku ekstrahowania starego, ubogiego w olejek chmielu; można wówczas zupełnie zrezygnować z otrzymywania olejku chmielowego. Poniższa tabela wykazuje różnice w składzie żywicy podczas starzenia się chmielu.

Tabela II.

Chmiel	Analiza z dnia	% H_2O	100 g suchej substancji chmielu zawierało				W przeliczeniu na 100 g całk. żyw.		
			kwasu α	kwasu β + miękka żywica	twardej żywicy	żywicy ogółem	kwasu α	kwasu β + miękka żywica	twardej żywicy
Spalt 1930	29.I. 32	8,0	6,3	8,3	3,3	17,9	35,2	46,4	18,4
" 1930	27.X.33	8,7	4,1	8,2	4,4	16,7	24,7	48,8	26,5
Tettnang 1931	29.I. 32	9,1	7,1	9,3	2,1	18,5	38,4	50,3	11,3
" 1931	27.X.33	9,6	4,9	8,3	4,2	17,4	27,7	47,9	24,4
Hallertau 1931	29.I. 32	8,4	7,5	8,7	2,6	18,8	39,9	46,3	13,8
" 1931	27.X.33	9,2	6,2	8,5	4,5	19,2	32,3	44,3	23,4
Raudnitz 1931	29.I. 32	7,8	6,2	7,4	2,5	16,1	38,5	46,0	15,5
" 1931	27.X.33	8,9	4,6	8,6	4,9	18,1	25,2	47,9	26,9
Saaz 1931	29.I. 32	7,8	6,3	7,8	2,5	16,6	38,0	47,0	15,0
" 1931	27.X.33	8,3	5,0	7,6	5,2	17,8	27,9	43,0	29,1

Zawartość olejku chmielowego zmniejsza się podczas starzenia się chmielu zależnie od warunków magazynowania od średniej wartości 0,5% aż do 0,1%; olejek chmielowy żywiczaje, wobec czego chmiel podczas starzenia się wysycha i staje się kruchy. Dwuletni chmiel przy zwykłym magazynowaniu należy już uznać za stary.

Jest rzeczą zrozumiałą, że przy przeróbce starego chmielu, który ze względu na właściwości jego żywicy musi być uważany za mało wartościowy, należy zwracać uwagę na to, aby pogorszenie się składu ekstraktu, wywołane składem żywicy, zostało wyrównane dalej idącą ekstrakcją, np. przez zastosowanie jako rozpuszczalnika alkoholu etylowego. W tym przypadku stosuje się z korzyścią ekstrakcję dwustopniową: alkohol — woda, ponieważ można pogodzić się ze stratą olejku chmielowego ze względu na lepszą wydajność ekstrakcji.

Przy przeróbce chmielu świeżego, bogatego w olejek chmielowy i pełno wartościowego pod względem składu żywicy, nie

należy stosować dwustopniowej ekstrakcji alkoholem i wodą, ponieważ olejek chmielowy trzeba zachować w ekstrakcie, dzięki zaś dobremu składowi żywicy można zrezygnować z większej wydajności ekstrakcji alkoholowej.

W ostatnim okresie ekstrakcji każdym ze sposobów ekstrahowania chmielu do wody można ewentualnie dodawać alkoholu, otrzymuje się wtedy wyciąg alkoholowo-wodny, a to w celu ewentualnego ekstrahowania z garbnikami pozostałości żywicy.

Na ogół zatem należy prowadzić ekstrakcję w sposób następujący.

Dwustopniową ekstrakcję według „typu eterowego” z użyciem rozpuszczalnika garbników (wyciągu wodnego albo alkoholowo-wodnego) stosuje się szczególnie korzystnie przy przeróbce chmielu świeżego, bogatego w olejek chmielowy i wysoko wartościowego pod względem składu żywicy, natomiast dwustopniową ekstrakcję według „typu alkoholowego” z użyciem

rozpuszczalnika garbników (wody albo mieszaniny wody z alkoholem) stosuje się zwłaszcza przy przeróbce chmielu starego, uboższego w olejek chmielowy i mało wartościowego pod względem składu żywicy.

Przez mieszanie frakcji ekstrahowanych ze starego i nowego chmielu można uzyskać każdy pożądany skład rynkowego ekstraktu. Należy podkreślić, że niektóre transporty chmielu można w pierwszym stadium ekstrahować także mieszaniną rozpuszczalników, składającą się z rozpuszczalnika „typu eterowego” i z rozpuszczalnika „typu alkoholowego” oraz mieszać ekstrakty otrzymane w ten sposób.

Co się tyczy zawierającego garbniki ekstraktu wodnego należy zaznaczyć ponadto, co następuje.

W celu zachowania zdolności emulgującej ekstraktu wodnego albo alkoholowo-wodnego można nie stężyć zbyt mocno ekstraktu wodnego. Pociąga to za sobą tę wadę, że trwałość ekstraktu wodnego jest nieco ograniczona w porównaniu z ekstraktami żywcowymi, otrzymanymi za pomocą rozpuszczalników organicznych. Według wynalazku można uczynić ekstrakt wodny tak samo trwałym jak ekstrakt żywcowy, a jednak w równej mierze zachować jego zdolność emulgującą przez dodanie do stężonego ekstraktu wodnego małej ilości, np. 3 — 5% alkoholu, dzięki czemu ekstrakt garbnikowy otrzymuje się w stanie trwałym i zachowującym zdolność emulgującą.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się zawsze dwie frakcje ekstraktu, a mianowicie frakcję wolną od garbników albo ubogą w nie oraz zawierającą cenne żywice chmielowe i ewentualne także olejki chmielowe (ekstrakt typu eterowego) albo frakcję wolną od garbników lub ubogą w nie, zawierającą cenne żywice chmielowe bez olejków chmielowych (ekstrakt typu alkoholowego), przy czym olejki chmielowe mogą być otrzymywane same z destylatu alkoholowego, oraz frakcję drugą, za-

wierającą garbniki (ekstrakt typu wodnego). Te frakcje ekstraktu, które otrzymuje się początkowo oddzielnie, można mieszać ze sobą w każdym dowolnym stosunku, wobec czego okazuje się, że można dostosować ekstrakt chmielowy do pożądanego typu piwa, do lokalnych warunków browarnianych, np. uwarunkowanych właściwościami wody. Również i olejku chmielowego, otrzymywanego ewentualnie oddzielnie, można w pewnych przypadkach dodawać do mieszaniny, gdy pożądane są ekstrakty o szczególnie wybitnym aromacie olejku chmielowego.

Ponieważ w celu wytworzenia ekstraktów chmielowych stosuje się zarówno chmiel nie zmielony, jak i zmielony, a w pewnych przypadkach także i lupulinę albo też chmiel uwolniony od lupuliny, w opisie niniejszym pojęcie zbiorowe „chmiel” zawsze oznacza wymienione wyżej materiały wyjściowe.

Należy ponadto zaznaczyć, że rozmaite zachowanie się rozpuszczalników I i II w stosunku do olejków chmielowych jest zależne zasadniczo od różnicy między punktami wrzenia rozmaitych rozpuszczalników a średnim punktem wrzenia olejków chmielowych.

Wreszcie należy dodać, że ekstrakt typu wodnego (z rozpuszczalnikiem III) zawiera także pektynę chmielową, jeżeli ekstrakt wytworzyło się przez wygotowanie chmielu z wodą.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania ekstraktu chmielowego, znamieny tym, że chmiel, najlepiej świeży, poddaje się ekstrakcji dwustopniowej, a mianowicie w pierwszym okresie ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika organicznego, np. za pomocą eteru etylowego, eteru naftowego, dwuchloru metylenu (rozpuszczalnika I), rozpuszczającego żywice chmielowe i olejek chmielo-

wy, który po odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje w ekstrakcie, wskutek czego po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się frakcję ekstraktu, zawierającą żywice chmielowe i olejek chmielowy, a w drugim okresie ekstrakcji — za pomocą rozpuszczalnika substancji garbnikowych, np. wody albo mieszaniny alkoholu z wodą (rozpuszczalnika III), przy czym po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się frakcję ekstraktu, zawierającą garbniki.

2. Odmiana sposobu wytwarzania ekstraktu chmielowego według zastrz. 1, znamienna tym, że chmiel, najlepiej stary, poddaje się dwustopniowej ekstrakcji, a mianowicie w pierwszym okresie za pomocą rozpuszczalnika organicznego, rozpuszczającego żywice chmielowe i olejek chmielowy, takiego jak alkohol etylowy (rozpuszczalnik II), przy którego odparowywaniu olejek chmielowy przechodzi do destylatu, tak iż po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się frakcję ekstraktu, zawierającą tylko żywice chmielowe, a w drugim okresie działa się rozpuszczalnikiem III.

3. Odmiana sposobu wytwarzania ekstraktu chmielowego według zastrz. 2, znamienna tym, że destylat rozpuszczalnika II poddaje się destylacji frakcjonowanej, przy czym zachodzi oddzielanie się rozpuszczalnika od olejku chmielowego.

4. Sposób wytwarzania ekstraktu chmielowego według zastrz. 1 — 3, zna-

mienny tym, że frakcje ekstraktu, zawierające żywice chmielowe i olejek chmielowy, miesza się z frakcjami ekstraktu, zawierającymi tylko żywice chmielowe.

5. Odmiana sposobu wytwarzania ekstraktu chmielowego według zastrz. 1, znamienna tym, że chmiel poddaje się dwustopniowej ekstrakcji, a mianowicie najpierw ekstrakcji za pomocą mieszaniny rozpuszczalników organicznych, z których jeden składnik rozpuszcza żywice chmielowe i olejek chmielowy, przy czym przy odparowaniu tego składnika olejek chmielowy pozostaje w ekstrakcie, zaś drugi składnik również rozpuszcza żywice chmielowe i olejek chmielowy, ale przy odparowaniu tego składnika olejek chmielowy przechodzi do destylatu, a w drugim okresie działa się rozpuszczalnikiem substancji garbnikowej.

6. Sposób wytwarzania ekstraktu chmielowego według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że po ekstrakcji chmielu w drugim okresie za pomocą rozpuszczalnika III dodaje się do stężonego ekstraktu wodnego mały procent alkoholu w celu zachowania zdolności emulgujących tego ekstraktu.

Louis Anton
Freiherr von Horst.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.