

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

135 880

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 82 03 31 /P. 235735/

Pierwszeństwo: 81 04 14 Stany
Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 82 11 22

Opis patentowy opublikowano: 1987 05 30

Int. Cl.³ C07D 473/12

CZYTELNIJA

Patentowego

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Societe des Produits Nestle S.A.,
Vevey /Szwajcaria/

SPOSÓB OCZYSZCZANIA KOFEINY

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania kofeiny, a zwłaszcza sposób wytwarzania kofeiny w postaci krystalicznej, wystarczająco czystej do zastosowania w środkach farmaceutycznych i żywnościowych.

Kofeinę wytwarzaną przemysłowo za pomocą odkofeinowywania kawy zielonej otrzymuje się na ogół w postaci surowej; zawiera ona około 85% kofeiny. Nie nadaje się więc do zastosowania w środkach farmaceutycznych i żywnościowych.

Prowadzono szereg prób mających na celu oczyszczanie kofeiny. Próby sublimacji nie powiodły się wskutek chemicznego rozkładu, co w efekcie dawało niską wydajność. Usiłowano też prowadzić rekrytalizację z wody, jednakże morfologia kryształów /długie igły tworzące skłębioną masę/ powodowała zatrzymywanie zanieczyszczonego żugu macierzystego, przy czym kofeina dzięki swej budowie chemicznej łączyła się z zanieczyszczeniami, co uniemożliwiało otrzymanie czystej fazy stałej. Nawet po czterech kolejnych rekrytalizacjach nie uzyskiwano produktu o żądanej czystości.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że jeżeli rekrytalizację prowadzi się z roztworu alkalicznego zawierającego alkalia i pewne czynniki redukujące, można otrzymać bardzo czysty produkt. Ponadto, jeżeli kofeinę ekstrahuje się z wodnego roztworu zawierającego alkalia za pomocą pewnych nie mieszających się z wodą rozpuszczalników organicznych przed albo po rekrytalizacji, osiąga się bardzo wysoką wydajność.

Sposób według wynalazku polega na przeprowadzeniu w dowolnej kolejności następujących etapów:

a/ rekrytalizacja kofeiny z wodnego alkalicznego roztworu kofeiny, zawierającego czynnik redukcyjny, oraz

b/ ekstrakcja kofeiny z wodnego alkalicznego roztworu kofeiny za pomocą zasadniczo nie mieszającego się z wodą rozpuszczalnika, występującego w postaci ciekłej w warunkach procesu.

Określenie "wodny alkaliczny roztwór kofeiny" oznacza w niniejszym opisie każdy wodny roztwór kofeiny zawierający alkalia, nawet jeżeli pH jest mniejsze niż 7.

pH wodnego alkalicznego roztworu kofeiny wynosi korzystnie co najmniej 6,5, a zwłaszcza 8-10.

Czynnikiem alkalicznym zawartym w wodnym roztworze kofeiny może być każdy związek nadający się do stosowania w żywności, który może podnieść pH wodnego roztworu kofeiny do żądanej wartości. Korzystnie jest on nieorganiczny i może stanowić np. wodorotlenek metalu alkalicznego, taki jak wodorotlenek sodu lub potasu. Ilość i stężenie alkaliów dobiera się tak, aby uzyskać żądane pH. Np. można stosować roztwór 30% wodorotlenku metalu alkalicznego w ilości 1-20%, korzystnie 2,5 - 10%, w odniesieniu do ciężaru surowej kofeiny.

Czynnik redukujący powinien być mało toksyczny i nadający się do zastosowania w żywności. Można stosować siarczyny, jednakże najkorzystniejsze są dwutleniny takie jak dwutlenin sodu lub sproszkowany cynk. Ilość czynnika redukującego może się zmieniać w szerokim zakresie, ale zwykle zależy od rodzaju tego czynnika. Tak np. dwutlenin można stosować w ilości 2,5 - 15%, korzystnie 4 - 10% wagowych, w odniesieniu do ciężaru surowej kofeiny, zaś sproszkowany cynk w ilości 0,1 - 10% korzystnie 0,25 - 2,5% wagowych w odniesieniu do ciężaru surowej kofeiny.

Korzystnie rekrytalizację prowadzi się w atmosferze obojętnego gazu ochronnego, którym może być np. hel, neon, argon, lub metan, jednakże najkorzystniej azot. Stężenie kofeiny w wodnym alkalicznym roztworze może się wahać w szerokich granicach, np. 5 - 50%, jednakże ze względów ekonomicznych stosuje się zwykle stężenie 7,5 - 25% wagowych w odniesieniu do ciężaru wody.

Temperatura wodnego alkalicznego roztworu kofeiny korzystnie powinna być wystarczająco wysoka dla rozpuszczenia całej obecnej kofeiny i korzystnie wynosi 50-100°C, a zwłaszcza 60-80°C. Rekrytalizacja następuje przez ochłodzenie, korzystnie do temperatury poniżej 30°C, a zwłaszcza do 15-25°C.

Rozpuszczalnik stosowany do ekstrakcji kofeiny z wodnego alkalicznego roztworu korzystnie powinien mieć temperaturę wrzenia 35-100°C, ponadto korzystnie powinien być nietoksyczny i niepalny. Najodpowiedniejszymi rozpuszczalnikami są chlorowcowane węglowodory, korzystnie chlorowane węglowodory, np. dwuchlorometan. Ekstrakcję korzystnie prowadzi się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika lub w zbliżonej temperaturze. Ilość zastosowanego rozpuszczalnika może się zmieniać w szerokim zakresie i może wynosić 0,5 - 100 części, korzystnie 1-10 części wagowych na część wagową wodnego alkalicznego roztworu. Ekstrakcję kofeiny z rozpuszczalnika korzystnie prowadzi się w przeciwnym kierunku. Jeżeli kofeinę ekstrahuje się po rekrytalizacji, ekstrahuje się ją z wodnego roztworu alkalicznego, odsączonego od rekrytalizowanej kofeiny. Jeżeli kofeinę ekstrahuje się przed rekrytalizacją, korzystnie ekstrahuje się ją z wodnego alkalicznego roztworu kofeiny w nieobecności czynnika redukującego, po czym fazę rozpuszczalnikową zawierającą kofeinę oddziela się od fazy wodnej, rozpuszczalnik odparowuje się, a kofeinę rozpuszcza się w świeżym wodnym alkalicznym roztworze, zawierającym czynnik redukujący i następnie rekrytalizuje. Ekstrakcję korzystnie prowadzi się w sposób ciągły. Korzystnie, ekstrakcję kofeiny z wodnego roztworu alkalicznego prowadzi się przed rekrytalizacją.

Wydażność bardzo czystej kofeiny można zwiększyć za pomocą sawracania wodnego alkalicznego roztworu, zawierającego kofeinę i poddanie go dalszej rekrytalizacji i ekstrakcji jeden lub więcej razy. Cały proces można, o ile jest to pożądate, prowadzić w sposób ciągły.

Sposób według wynalazku korzystnie prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Sposób można stosować do oczyszczania kofeiny otrzymanej z dowolnego źródła, można go łatwo adaptować do pracy w zakładzie przemysłowym wytwarzającym kawę. Następujące przykłady bliżej ilustrują wynalazek.

P r z y k ł a d I. 100 g surowej kofeiny przemysłowej, zawierającej 84,8 g kofeiny rozpuszczono w 1 litrze wodnego roztworu zawierającego 6 ml 30%-wego roztworu wodorotlenku sodu, o wartości pH=9 i temperaturze 70°C. Do tego roztworu dodano 10 g węgla aktywnego,

5 g dwutioninu sodu i 4 g celitu. Poprzez roztwór przepuszczano azot, zaś po zmieszaniu roztwór odsączono w celu usunięcia aktywnego węgla, celitu i zanieczyszczeń. Następnie przesącz ochłodzono do 20°C w celu rekrytalizacji części kofeiny. Kryształy odsączono i przemyto 200 ml wody. Ług macierzysty, stanowiący wodny roztwór alkaliczny zawierający resztę kofeiny, łącznie z wodą z przemycia ekstrahowano 2 litrami dwuchlorometanu w 40°C w przeciwnym kierunku. Fazę dwuchlorometanową zawierającą większość kofeiny oddzielono z zanieczyszczonej wyczerpanej wodnej fazy alkalicznej, po czym dwuchlorometan odparowano, otrzymując dalszą ilość kofeiny, co łącznie z poprzedniego rekrytalizowaną kofeiną stanowiło 55 g. Kofeinę tę dodawano do mieszaniny 500 g świeżej wody i 1 g ditioninu w 70°C, po czym pH nastawiano na 9 przez dodatek 1,2 ml 30% wodorotlenku sodu. Przepuszczano azot przez mieszanie się i po zmieszaniu temperaturę obniżano do 20°C, przez co rekrytalizowano jeszcze pewną ilość kofeiny. Kryształy odfiltrowano, przemyto 200 ml świeżej wody i przesuszono do otrzymania 30 g czystej kofeiny. Ług macierzysty, który stanowił wodny alkaliczny roztwór, zawierający resztę kofeiny oraz wodę z przemycia zawracano i ekstrahowano w 40°C dwuchlorometanem, który odparowano po pierwszej ekstrakcji. Fazę dwuchlorometanową zawierającą większość kofeiny oddzielono od zanieczyszczonej alkalicznej fazy wodnej, po czym odparowano dwuchlorometan i kofeinę rekrytalizowano powtórnie jak poprzednio. Zawracanie ługu macierzystego i dwuchlorometanu oraz rekrytalizację i następne suszenie powtarzano do osiągnięcia wydajności czystej kofeiny 95%.

P r z y k ł a d II. 100 g surowej kofeiny przemysłowej zawierającej 84,8 g kofeiny rozpuszczono w 500 g wodnego roztworu zawierającego 6 ml 30% roztworu wodorotlenku sodu i o pH=9, w temperaturze 70°C. Do tego roztworu dodano 10 g węgla aktywnego, 1 g sproszkowanego cynku i 4 g celitu. Przez roztwór przepuszczano azot i po zmieszaniu roztwór odsączono do usunięcia węgla aktywnego, celitu i zanieczyszczeń. Przesącz następnie ochłodzono do 20°C w celu wykrytalizowania części kofeiny. Kryształy odsączano i przemyto 300 ml wody. Ług macierzysty stanowiący wodny roztwór alkaliczny zawierający resztę kofeiny, razem z wodą z przemycia ekstrahowano 1 litrem dwuchlorometanu w 40°C w przeciwnym kierunku. Fazę dwuchlorometanową zawierającą większość kofeiny oddzielano od zanieczyszczonej, wyczerpanej, alkalicznej fazy wodnej, po czym odparowano dwuchlorometan otrzymując dalszą ilość kofeiny, która łącznie z poprzednio rekrytalizowaną kofeiną stanowiła 44 g. Kofeinę tę dodano do mieszaniny 850 g świeżej wody i 0,4 g sproszkowanego cynku w 70°C, po czym nastawiono pH na 9 przez dalsze dodanie 0,8 g 30% roztworu wodorotlenku sodu. Przez roztwór przepuszczano azot i po mieszanii obniżano temperaturę do 20°C, przy czym rekrytalizowała dalsza ilość kofeiny. Kryształy odsączono, przemyto 300 ml świeżej wody i suszono otrzymując 41 g czystej kofeiny. Ług macierzysty, stanowiący wodny alkaliczny roztwór zawierający resztę kofeiny, łącznie z wodą z przemycia zawracano i ekstrahowano w 40°C dwuchlorometanem, który następnie po pierwszej ekstrakcji odparowano. Fazę dwuchlorometanową zawierającą większość kofeiny oddzielono od zanieczyszczonej wodnej fazy alkalicznej, dwuchlorometan odparowano, a kofeinę powtórnie rekrytalizowano jak wyżej. To zawracanie ługu macierzystego i dwuchlorometanu oraz rekrytalizację kofeiny, następne suszenie powtarzano do uzyskania wydajności czystej kofeiny 95%.

P r z y k ł a d III. 100 g surowej kofeiny przemysłowej zawierającej 84,8 g kofeiny rozpuszczono w 1 litrze wodnego roztworu zawierającego 6 ml 30% roztworu wodorotlenku sodu i zmieszano w 40°C przed odsączeniem w celu usunięcia błonek. Fazę wodną poddano następnie ekstrakcji 2 litrami dwuchlorometanu w 40°C w przeciwnym kierunku do wyczerpania kofeiny. Fazę dwuchlorometanową zawierającą większość kofeiny oddzielono od zanieczyszczonej alkalicznej fazy wodnej, po czym odparowano dwuchlorometan otrzymując 74 g kofeiny. Kofeinę tę rozpuszczono ponownie w 1100 g świeżej wody w 70°C, po czym dodano 0,4 g 30% roztworu wodorotlenku sodu do doprowadzenia pH do 9,5. Następnie dodano 10 g węgla aktywnego, 0,4 g sproszkowanego cynku i 4 g celitu i przepuszczano przez roztwór azot. Po zmieszaniu roztwór odsączono w celu usunięcia cynku, węgla aktywnego, celitu i zanieczyszczeń. Przesącz

ochłodzono do 20°C w celu rekrytalizowania części kofeiny. Kryształy odsączono, przemyto 300 ml świeżej wody i wysuszono uzyskując 46 g czystej kofeiny. Ług macierzysty, stanowiący wodny alkaliczny roztwór, zawierający resztę kofeiny zawracano i ekstrahowano w 40°C dwuchlorometanem, który odparowano po pierwszej ekstrakcji. Fazę dwuchlorometanową zawierającą większość kofeiny, zawartej w ługu macierzystym oddzielono od zanieczyszczonej alkalicznej fazy wodnej, po czym dwuchlorometan odparowano, a kofeinę rekrytalizowano ponownie jak wyżej. Zawracanie ługu macierzystego u dwuchlorometanu oraz rekrytalizację kofeiny i następne suszenie powtarzano do osiągnięcia wydajności czystej kofeiny 95%. Ług macierzysty i wodę z przemycia można użyć do rozpuszczania świeżej porcji surowej kofeiny, po czym proces powtarza się.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób oczyszczania kofeiny, z n a m i e n n y t y m, że prowadzi się rekrytalizację kofeiny z wodnego alkalicznego roztworu kofeiny zawierającego czynnik redukujący oraz ekstrakcję kofeiny za pomocą nie mieszającego się z wodą rozpuszczalnika, występującego w postaci ciekłej w warunkach procesu, przy czym operacje te prowadzi się w dowolnej kolejności.
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się wodny alkaliczny roztwór kofeiny o wartości pH=8-10.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że jako czynnik alkaliczny zawarty w wodnym roztworze kofeiny stosuje się wodorotlenek metalu alkalicznego.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 3, z n a m i e n n y t y m, że jako czynnik redukujący stosuje się sproszkowany cynk.
5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że sproszkowany cynk stosuje się w ilości 0,25 - 2,5% wagowych w odniesieniu do ciężaru surowej kofeiny.
6. Sposób według zastrz. 1 albo 5, z n a m i e n n y t y m, że rekrytalizację prowadzi się w obecności obojętnego azotu.
7. Sposób według zastrz. 1 albo 6, z n a m i e n n y t y m, że stężenie kofeiny w wodnym alkalicznym roztworze wynosi 7,5 - 25% wagowych w odniesieniu do ciężaru wody.
8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że temperatura wodnego alkalicznego roztworu wynosi 60-80°C.
9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalnik ekstrahujący stosuje się chlorowany węglowodór.
10. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalnik ekstrahujący stosuje się dwuchlorometan.
11. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ekstrakcję kofeiny z wodnego roztworu alkalicznego prowadzi się przed rekrytalizacją.