



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: A 23 F

5/20

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

628 501

(21) Gesuchsnummer: 8874/77

(22) Anmeldungsdatum: 18.07.1977

(30) Priorität(en): 31.07.1976 DE 2634535

(24) Patent erteilt: 15.03.1982

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.03.1982

(73) Inhaber:
Kaffee-Veredelungs-Werk Koffeinfrei Kaffee
GmbH & Co., Hamburg 74 (DE)

(72) Erfinder:
Wolfgang Sirtl, Bad Homburg 6 (DE)

(74) Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

(54) Verfahren zur Entcoffeinierung von Rohkaffee.

(57) Zur Entcoffeinierung wird dem Rohkaffee das Coffein mit Hilfe von umlaufendem feuchtem N_2O in überkritischem Zustand entzogen, das Trägergas vom Coffein befreit und in die Extraktion zurückgeleitet. Bevorzugt wird das Coffein durch Ionenaustauscher vom Trägergas abgeschieden, aus welchem es gewonnen werden kann.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Entcoffeinierung von Rohkaffee, indem man dem Kaffee das Coffein mittels eines umlaufenden, feuchten Gases im überkritischen Zustand entzieht, das Trägergas von Coffein befreit und in den Prozess zurückleitet, dadurch gekennzeichnet, dass man als überkritisches Gas N_2O verwendet.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Coffein durch Ionenaustauscher von dem Trägergas abscheidet.

3. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Ionenaustauscher in einem unter den angewandten Verfahrensbedingungen inerten Lösungsmittel suspendiert.

4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den Ionenaustauscher in Wasser suspendiert.

5. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Ionenaustauscher in trockener Form einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das durch das Trägergas entzogene Coffein gewinnt.

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Gewinnung des Coffeins den mit Coffein beladenen Ionenaustauscher in Wasser suspendiert und durch Änderung des pH das an den Ionenaustauscher gebundene Coffein ablöst.

8. Verfahren nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den pH mit einer organischen, halogenfreien Säure bis 4 einstellt.

9. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische, halogenfreie Säure eine aliphatische Säure, z. B. Essigsäure oder Ameisensäure, verwendet.

10. Verfahren nach einem der Patentansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ionenaustauscher ein dreidimensional vernetztes Polysaccharid verwendet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entcoffeinierung von Rohkaffee, indem man dem Kaffee das Coffein mittels eines umlaufenden feuchten Gases im überkritischen Zustand entzieht, das Trägergas von Coffein befreit und in den Prozess zurückleitet und gegebenenfalls das Coffein gewinnt.

Die Eigenschaften überkritischer Gase, sich in bestimmten Druck- und Temperaturbereichen, wie Lösungsmittel, zu verhalten, sind seit langem bekannt (Hannay, J. B., Hogart, J.: Proc. Roy. Soc. London 29, 324 (1880)).

Es ist ferner bekannt, dass sich Stoffe, die in Wasser gelöst oder in einer wässrigen Emulsion vorliegen, nur sehr schwer in einem Gas im überkritischen Zustand aufnehmen lassen (DE-PS 2 005 293, Spalte 2). Eine Ausnahme macht das CO_2 , und daher arbeiten bekannte Verfahren zur Entcoffeinierung von Rohkaffee bzw. zur Gewinnung von Coffein mit feuchtem CO_2 im überkritischen Zustand.

So beschreibt die DE-PS 2 005 293 ein Verfahren, bei dem überkritisches CO_2 als Lösungsmittel benutzt wird, um dem Rohkaffee das Coffein zu entziehen.

Dabei wird durch eine Schicht Rohkaffee feuchtes, überkritisches CO_2 geleitet. Das CO_2 löst das Coffein aus dem Rohkaffee heraus, und das mit Coffein und Wasser beladene CO_2 wird in einen zweiten Behälter geleitet, wo das Coffein durch Druck- und/oder Temperatursenkung ausgefällt wird.

Eine andere Art der Coffeingewinnung aus dem überkritischen Gas wird ebenfalls in dieser Patentschrift beschrieben. Dabei wird das mit Coffein beladene Gas über eine Aktiv-Kohle-Schicht geleitet. Die Aktiv-Kohle bewirkt nun eine Adsorption des Coffeins. Nach Beendigung der Entcoffeinierung wird die Aktiv-Kohle mit Wasserdampf behandelt, wobei das Coffein von der Aktiv-Kohle heruntergelöst wird.

Die DE-OS 2 221 560 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Gewinnung von Coffein aus Rohkaffee in der Weise, dass überkritisches CO_2 als Lösungsmittel verwendet wird, jedoch die Abscheidung des Coffeins so durchgeführt wird, dass zunächst das im überkritischen Gas gelöste Coffein in einer Wasserphase gesammelt wird und man diese Wasserphase in einer zweiten Stufe aufkonzentriert, in der Form, dass man das Wasser mittels überkritischem Stickstoff austrägt, und eine konzentrierte wässrige Coffeinelösung zurückbleibt.

Die bekannten Verfahren der Entmischung bzw. der Abtrennung des Coffeins aus der überkritischen Gasphase sind insoweit technisch schwer durchführbar, als z. B. bei der Abscheidung des Coffeins durch Druck und/oder Temperaturerniedrigung sehr grosse Energiemengen erforderlich sind, die ein wirtschaftliches Verfahren nicht zulassen. Die Abscheidung des Coffeins durch Adsorption an Aktiv-Kohle ist ebenfalls in wirtschaftlicher Hinsicht nicht tragbar, da bei der Ablösung des Coffeins von der Aktiv-Kohle mittels Wasserdampf grosse Mengen einer verdünnten Coffeinelösung anfallen, deren Aufarbeitung hohe Kosten verursacht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die bekannten, mit CO_2 arbeitenden Verfahren wirtschaftlicher zu gestalten und gegebenenfalls die Aufbereitung des Coffeins zu vereinfachen.

Die erfindungsgemässe Lösung besteht darin, dass man als Extraktionsmittel N_2O statt des CO_2 verwendet. Es wurde nämlich überraschend gefunden, dass die Löslichkeit des Coffeins im überkritischen N_2O erheblich höher ist als im bisher verwendeten CO_2 . Die höhere Löslichkeit des Coffeins im überkritischen N_2O ergibt kürzere Bearbeitungszeiten und damit eine grössere Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Das Verfahren zur Entcoffeinierung von Rohkaffee, indem man dem Kaffee das Coffein mittels eines umlaufenden, feuchten Gases im überkritischen Zustand entzieht, das Trägergas von Coffein befreit und in den Prozess zurückleitet, ist dadurch gekennzeichnet, dass man als überkritisches Gas N_2O verwendet.

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens lässt sich weiter verbessern, wenn man zur Entfernung des Coffeins aus dem überkritischen N_2O einen Ionenaustauscher verwendet. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Methoden der Coffeinabscheidung handelt es sich hier also nicht um einen physikalischen Effekt, wie Entspannung und Adsorption an Aktiv-Kohle, sondern um eine echte chemische Bindung, nämlich Coffein-Ionenaustauscher.

Der Ionenaustauscher kann in einem unter den angewandten Verfahrensbedingungen inerten Lösungsmittel, zweckmässigerweise in Wasser, suspendiert werden.

Mit besonderem Vorteil wird der Ionenaustauscher in trockener Form eingesetzt, wodurch sich die zur Durchführung des Verfahrens verwendete Apparatur vereinfacht, da kein gesonderter Behälter für den Ionenaustauscher vorgesehen werden muss, dieser vielmehr in den oberen Teil des mit feuchtem Rohkaffee beschickten Behälters von dem unteren, den Rohkaffee enthaltenden Teil durch eine Siebplatte getrennt, eingefüllt wird.

Soll das Coffein gewonnen werden, suspendiert man den mit Coffein beladenen Ionenaustauscher in Wasser und löst

durch Änderung des pH das an den Ionenaustauscher gebundene Coffein ab.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, dass man den pH mit einer organischen, halogenfreien Säure bis etwa 4 einstellt.

Besonders geeignete Säuren sind aliphatische Säuren, wie Essigsäure oder Ameisensäure.

Ein bevorzugter Ionenaustauscher ist «Sephadex».

Bei dem Warenzeichen «Sephadex» handelt es sich um ein dreidimensionales vernetztes Polysaccharid, das durch Quervernetzung der linearen Makromoleküle von Dextran erhalten wird. Dabei können als funktionelle Gruppen Diäthylaminoäthyl, Diäthyl-2-hydroxypropyl-aminoäthyl, Carboxymethyl und Sulfopropylgruppen eingeführt sein.

Eine zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens verwendbare Apparatur besteht im wesentlichen aus drei Hochdruckbehältern, einem Kompressor, einer Gasumlaufpumpe sowie den dazugehörenden Ventilen, Manometern und Rohre.

Ein Hochdruckbehälter enthält den zu bearbeitenden Rohkaffee, der zweite enthält eine wässrige Suspension des Ionenaustauschers, der dritte Behälter beinhaltet eine bestimmte Menge Wasser.

Beispiel

2 kg Rohkaffee wurden in der Hochdruckanlage wie folgt bearbeitet:

Nach dem Befüllen der Anlage mit Rohkaffee, Ionenaustauscher und Wasser wurde mittels Kompressor N_2O aus einem Vorratstank angesaugt und in die Behälter verdichtet. Nach Erreichen des Extraktionsdruckes ist das Ventil vom Vorratstank abgesperrt worden und die Gasumlaufpumpe in Betrieb gesetzt worden.

Das N_2O wird nun zunächst durch den Hochdruckbehälter geleitet, der das Wasser enthält. Dabei findet eine Sättigung des N_2O mit Wasser statt. Dieses gesättigte N_2O strömt nun in den Behälter, der den Rohkaffee beinhaltet, und löst das Coffein aus dem Rohkaffee. Das mit Wasser und Coffein beladene überkritische N_2O passiert im Anschluss daran den dritten Behälter, welcher mit dem Ionenaustauscher beschickt worden ist. Der Ionenaustauscher bindet das gelöste Coffein, so dass die Gasumlaufpumpe coffeinfreies N_2O ansaugt und wieder in den Wasserbehälter bzw. in den Extrakteur zurückpumpt. Der Kreislauf ist somit geschlossen. Der Druck betrug in allen Behältern 380 bar, die Temperatur 75 °C.

Dauer des Versuches: 4,5 h.

Die Coffeinanalyse ergab einen Coffeingehalt von 0,075 i. Ts.

Das Verfahren lässt sich mit gleichem Vorteil in einer vereinfachten Apparatur durchführen, wenn man statt der wässrigen Suspension des Ionenaustauschers diesen in trockener Form verwendet. Die Verwendung des Ionenaustauschers in trockener Form ermöglicht es, das Verfahren mit nur einem Behälter anstatt der vorstehend beschriebenen drei Behälter, nämlich 1. Rohkaffeebehälter, 2. Ionenaustauscherbehälter, 3. Wasserbehälter, durchzuführen. Mit nur einem Behälter arbeitet man in der folgenden Weise: Der untere Teil des Behälters wird mit feuchtem Rohkaffee beschickt, und im oberen Teil des Behälters, durch eine Siebplatte getrennt, der Ionenaustauscher eingefüllt. Das unten in den Behälter einströmende Gas entzieht dem Rohkaffee das Coffein, welches im oberen Teil des Behälters direkt vom Ionenaustauscher gebunden wird. Man kann also den Prozess mit nur einem Behälter und einer Gasumlaufpumpe durchführen.