

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 6 (1)

IZDAN 1 MARTA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 13894

Horst Louis Anton Freiherr von Coburg, Nemačka.

Postupak za spravljanje ekstrakta iz hmelja.

Prijava od 30 septembra 1936.

Važi od 1 septembra 1937.

Poznati su postupci za spravljanje ekstrakta iz hmelja, kod kojih se u datom slučaju mleveni hmelj, tretira potpuno ili delimično najpre eterom (etileter ili petroleter) a zatim alkoholom (etilalkohol), da bi se važni sastojci, naime naročito hmeljna ulja i smole dobili bez smanjenja vrednosti, u datom slučaju odvojeno, posle čega se tek tada ostatak hmelja luži vodom i koncentriše vodeni ekstrakt.

Ovi poznati postupci se dakle odlikuju time, što se vrši trostruko ekstrahovanje i to eterom, alkoholom i vodom, pri čemu se upotrebljavaju nepomešana rastvorna sredstva.

Stvarni ekstrakti se zatim kao što je poznato dobijaju na taj način, što se sredstva za ekstrahovanje destilišu sa ili bez smanjenog pritiska, posle čega zaostaje stvarni ekstrakt hmelja.

Trostruko ekstrahovanje je relativno zametno, u praksi zahteva obimne aparature i usled toga je relativno skupo; ono se nije moglo uvesti u praksu, gde su u pitanju tretiranja velikih količina hmelja.

Po sebi se želelo, da se izađe na kraj sa dva ekstrahovanja, ali su ostvarenju ove želje stajale na putu znatne teškoće, koje se otklanjaju ovim pronalaskom.

Da bi se omogućilo lakše razumevanje niže opisanih procesa, potrebno je, da se najpre učine sledeći navodi:

Zapaženo je, da između ekstrahovanja hmelja etrom i ekstrahovanja alkoholom postoje izvesne bitne razlike za praksu.

Kod tretiranja hmelja eterom prelaze u ekstrakt celokupna smola, — koja se kao što je poznato sastoji iz α -kiselina

(humulona), β -kiselina (lupulona) + meka smola, i iz tvrde smole, — i hmeljno ulje; pivarsko tehnički je naročito važan humulon, lupulon + meka smola i hmeljno ulje, dok tvrda smola ima podređenu ulogu.

U nižoj tabeli I su navedene najviše, najniže i prosečne vrednosti za pojedine sastojke smole iz 21 probe iz svežeg hmelja iz Saaz-a i Hallertau-a; ispitivanja su izvedena po poznatom metodu od Wölmera, pri čemu je kod određivanja ukupne smole u pitanju ekstrahovanje eterom:

Tabela I.

100 gr hmeljne suve
supstance je sadržalo:

Hmelj iz Hallertaua Hmelj iz Saaza

α kiselina

maksimalna vrednost	8,6	8,0
minimalna vrednost	6,3	5,9
srednja vrednost	7,6	6,6

β kiselina
+ meke
smole

maksimalna vrednost	10,0	8,8
minimalna vrednost	8,5	7,2
srednja vrednost	9,2	8,2

tvrda
smola

maksimalna vrednost	2,8	2,4
minimalna vrednost	1,4	1,4
srednja vrednost	2,2	2,1

ukupna
smola

maksimalna vrednost	20,2	18,0
minimalna vrednost	16,9	15,6
srednja vrednost	19,0	16,8

Na 100 gr ukupne smole
računato

Hmelj iz Hmelj
Hallertaua iz Saaza

α -kiselina

maksimalna vrednost	44,7	44,6
minimalna vrednost	35,9	36,5
srednja vrednost	40,0	39,1

β -kiselina

+ meke smole	maksimalna vrednost	54,2	51,1
	minimalna vrednost	44,4	46,1
	srednja vrednost	48,5	48,5

tvrd
smola

maksimalna vrednost	15,3	15,5
minimalna vrednost	7,7	7,8
srednja vrednost	11,5	12,5

Sadržina hmeljnog ulja u hmeljnoj resi je samo relativno niska; ona iznosi kod svežeg hmelja prosečno 0,5% a maksimalno 0,8%.

Proces ekstrahovanja alkoholom se po sebi proteže još dalje, no proces ekstrahovanja eterom, jer je ukupni zaostatak od jednog alkoholnog ekstrahovanja za više procenata veći no zaostatak od ekstrahovanja eterom; kod razlike su u korist alkohola u pitanju supstance, koje hemiski nisu jasnije definisane, ali koje se u pivarsko-tehničkom pogledu nerado gube. Ali alkohol ima nezgodu, da dobijanje hmeljnog ulja pričinjava izvesne nezgode. Potrebna je veoma brižljiva frakcionisana destilacija alkohola, koja se u praksi jedva da može izvesti i zahteva skupe aparate, usled čega i sam postupak postaje skup, da bi se iz velikih količina alkohola povratno dobile relativno male količine hmeljnog ulja, jer suprotno ekstrahovanju eterom, kod kojeg je moguće lako rastavljati etera od hmeljnog ulja pri destilisanju, alkohol i hmeljno ulje se zajednički predstilišu.

Kod ekstrahovanja eterom ostaju dakle hmeljna ulja, kod izganjanja etera, u ekstraktu, dok kod ekstrahovanja alkoholom hmeljna ulja prelaze sa alkoholom u destilat i iz ovoga se samo uz velike teškoće u troškove mogu nazad dobiti; ipak ekstrahovanje alkoholom pruža mogućnost da se hmeljno ulje dobije odvojeno od drugog hmeljnog ekstrakta.

Izvedena izlaganja pokazuju, da se mora praviti razlika između takvih sredstava za ekstrahovanje, kao što su na pr. etileter, petroleter, metilen-dihlorid (CH_2Cl_2) it.d., koji se daju lako odvojiti od hmeljnih ulja i kod kojih stoga hmeljna ulja ostaju u ekstraktu, i takvih sredstava za ekstrahovanje, n.pr. etilalkohola, trihloretilena ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$), etilendihlorida ($\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{Cl}$) it.d., kod kojih hmeljna ulja prelaze zajedno u destilat rastvornog sredstva i stoga ne ostaju u ekstraktu; prva vrsta ekstrakcionih sredstava se u sledećem obeležava sa I a druga vrsta sa II. Osim toga treba voditi računa o tome, da li sredstva za rastvaranje rastvaraju samo ukupnu smolu, kao n.pr. etileter, petroleter it.d., ili pak prouzrokuju opsežnije rastvaranje, kao etilalkohol, koji pripada kategoriji II i pri tome ima u odnosu prema kategoriji I još povećanu moć ekstrahovanja.

Treba ukazati na to, da tanin ne biva rastvaran ni jednim od upravo navedenih sredstava za rastvaranje, već da se njegovo rastvaranje mora prepustiti ekstrahovanju uz upotrebu kakvog sredstva koje rastvara tanin kao što je to voda (III rastvorno sredstvo). Kao poslednji ekstrakcioni stupanj ostaje kod svakog postupka za ekstrahovanje hmelja rastvaranje tanina n.pr. pomoću ekstrahovanja vodom.

Iz datih navoda izlazi, da tok ekstrahovanja u dva stupnja uz primenu sredstva II za rastvaranje smole dolazi u pitanje samo u onim slučajevima, kad ne treba da se polaže nikakva pažnja na dobijanje hmeljnog ulja. Ovo dolazi u obzir kod starog, uljem siromašnog hmelja, kod kojeg se može odustati od dobijanja hmeljnog ulja. Sledeća tabela pokazuje promene u odnosu na sastav smole kod starenja hmelja:

Tabela II

Hmelj		analiza od	100 gr. hmeljne suve substance sadržalo je:					Na 100 gr. ukupne smole računato:		
			2 H ₂ O	α -kiselina	β -kiselina + meha smola	tvrd smola	ukupna smola	α -kiselina	β -kiselina + meha smola	tvrd smola
Spaltsky hmelj	1930	29. 1.32	8,0	6,3	8,3	3,3	17,9	35,2	46,4	18,4
„	1930	27.10.33	8,7	4,1	8,2	4,4	16,7	24,7	48,8	26,5
Tetnanski	1931	26. 1.32	9,1	7,1	9,3	2,1	18,5	38,4	50,3	11,3
„	1931	27.10.33	9,6	4,9	8,3	4,2	17,4	27,7	47,9	24,4
Hallertau-ski	1931	29. 1.32	8,4	7,5	8,7	2,6	18,8	39,9	46,3	13,8
„	1931	27.10.33	9,2	6,2	8,5	4,5	19,2	32,3	44,3	23,4
Saaz-ski	1931	29. 1.32	7,8	6,2	7,4	2,5	16,1	38,5	47,0	15,5
„	1931	27.10.33	8,3	5,0	7,6	5,2	17,8	27,9	43,0	29,1

Sadržina hmeljnog ulja opada pri starenju od srednje vrednosti 0,5% uvek prema uslovima ležanja do na 0,1%; hmeljno ulje se pretvara u smolu i stoga hmelj pri starenju postaje suv i krt. Dvogodišnji hmelj kod uobičajenog ležanja treba da se označi kao već star.

Razumljivo je, da se kod takvog starog hmelja, koji u odnosu na svoj sastav smole treba da se smatra kao od male vrednosti, kod spravljanja ekstrakta mora polagati vrednost na to, da se smanjenje vrednosti u odnosu na sastav smole izravna daljim ekstrahovanjem, no što je postignuto n.pr. upotrebom etilalkohola. Tako se može kod starog, hmeljnim uljem siromašnog i u odnosu na sastav smole, male vrednosti hmelja, sa uspehom upotrebiti ekstrakcioni tok u dva stupnja: alkohol/voda, jer se u ovom slučaju gubitak hmeljnog ulja može nadoknaditi boljim ekstrakcionim iskorišćenjem.

Drukčije su prilike kod svežeg, hmeljnim uljem bogatog hmelja i u odnosu na sastav smole od velike vrednosti hmelja, kod kojeg ekstrakcioni tok u dva stupnja: alkohol/voda da dolazi u pitanje, jer se hmeljno ulje mora zadržati u ekstraktu i kod smolnog sastava od vrednosti može se odustati od većeg iskorišćenja pomoću sredstva za ekstrahovanje kao što je to alkohol.

Vodi, koja u praksi kod poznatog načina rada dolazi u krajnjem stupnju ekstrahovanja kod svakog postupka za ekstrahovanje hmelja, može se u datom slučaju dodati alkohol, tako, da rezultuje ekstrahovanje alkoholom i vodom, da bi se u datom slučaju sa taninom ekstrahovali još i ostatci smole.

Sumarno se dakle dobija sledeća slika:

U dva stupnja tok ekstrahovanja po »eterskom tipu« pomoću sredstva za rastvaranje tanina (izvlačenje vodom ili izvlačenje alkoholom i vodom) kao drugi stupanj se daje sa boljom korišću primeniti za sveži, hmeljnim uljem bogati, u odnosu na sastav smole od velike vrednosti hmelj, dok je ekstrahovanje u dva stupnja po »alkoholskom tipu« pomoću kakvog sredstva za rastvaranje tanina (voda odnosno mešavina vode i alkohola) u drugom stupnju naročito za stari, hmeljnim uljem siromašni, u odnosu na sastav smole od manje vrednosti hmelj.

Mešanjem ekstrakcionih frakcija iz starog i novog hmelja se daje postići svaki željeni sastav ekstrakta gotovog za prodaju. Treba ukazati na to, da se izvesne pozicije hmelja u prvom stupnju ekstrahuju i mešavinom sredstva za rastvaranje. Koja se sastoji iz jednog rastvornog sredstva po »eterskom tipu« i jednog takvog sredstva po »alkoholskom tipu« i da se tako dobiveni ekstrakt može mešati.

U odnosu na ekstrahovanje vodom koje sadrži tanina treba pomenuti još i sledeće:

Da bi se sačuvala sposobnost za emulziju ekstrakta vodom odnosno ekstrakta alkoholom i vodom, ekstrakt vodom se ne može i suviše jako kondenzovati. Ovo ima tu nezgodu, da je trajajnost ekstrakta vodom malo ograničena u odnosu prema ekstraktima smole, izvedenim pomoću organskih sredstava za rastvaranje. Daje se po pronalasku i ekstrakt vodom učiniti na isti način trajnim i ipak na isti način sposoban za emulziju, kao i ekstrakti smole, time, što se koncentrisani ekstrakt vodom meša sa malom količinom, n.pr. 3 do 5% alkohola, usled čega ekstrakt tanina po-

staje sposoban za emulziju i ipak trajašan.

Kod ovog postupka uvek dolaze u obzir dve frakcije ekstrakta i to jedna frakcija bez tanina, odnosno taninom siromašna, koja sadrži važne hmeljne smole i u datom slučaju i hmeljna ulja (ekstrakt po etetrskom tipu) ili frakciju bez tanina odnosno taninom siromašnu, u frakciju, koja sadrži važne hmeljne smole bez hmeljnih ulja (ekstrakt po alkoholnom tipu), pri čemu hmeljna ulja mogu odvojeno za sebe biti dovedena iz alkoholnog destilata, i jedan ekstrakt, koji sadrži tanin (ekstrakt po vodenom tipu). Ove frakcije ekstrakta, koje se najpre dobijaju zasebno, mogu se međusobno mešati u svakom željenom odnosu, tako, da je moguće, da se hmeljni ekstrakt prilagodi željenom tipu piva: mestnim pivarskim prilikama, kao što su n.pr. date kakvoćom vode; takođe se može i u datom slučaju zasebno dobiveno hmeljno ulje u izvesnim slučajevima tada domešati, kad se žele ekstrakti sa naročito jakim aromom hmeljnog ulja.

Pošto za spravljanje hmeljnog ekstrakta kako iz nemlevenog tako i iz mlevenog hmelja i u nekim slučajevima i iz lupulina ili i iz hmelja oslobođenog od lupulina, to se u okviru ovog pronalaska pod opštim imenom »hmelj« uvek razumeju upravo navedeni početni materijali.

Neka je još ukazano na to, da je različito ponašanje rastvornih sredstava I i II prema hmeljnim uljima uglavnom uslovljeno razlikom tačke ključanja različitih sredstava za rastvaranje prema srednjoj tački ključanja hmeljnih ulja.

Pored toga neka je još pomenuto, da ekstrakt po vodenom tipu (rastvorno sredstvo III) takođe još sadrži hmeljni pektin, ako je ekstrahovanje izvedeno uz iskušavanje hmelja vodom.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za spravljanje hmeljnog ekstrakta, naznačen time, što se hmelj izlaže ekstrakcionom toku u dva stupnja i to najpre ekstrahovanju pomoću kakvog organskog rastvornog sredstva, — koje rastvara hmeljnu smolu i hmeljno ulje, i pri čijem isparavanju ovo ulje ostaje u ekstraktu, — n.pr. pomoću etiletera, petroletera, metilendihlorida (rastvorno sredstvo I) tako, da se po isparavanju rastvornog sredstva dobija frakcija ekstrakta, koja sadrži hmeljne smole i hmeljno ulje, a u drugom stupnju pomoću rastvornog sredstva za tanin, n.pr. vode ili mešavine alkohola

i vode (rastvorno sredstvo III), odakle se po isparavanju rastvornog sredstva dobija frakcija ekstrakta koja sadrži tanina.

2.) Postupak za spravljanje hmeljnog ekstrakta, po zahtevu I, naznačen time, što se sveži, hmeljnim uljem bogati, u odnosu na sastav smole od velike vrednosti hmelj, izlaže ekstrakcionom toku u dva stupnja i to najpre ekstrahovanju pomoću kakvog rastvornog sredstva I a u drugom stupnju pomoću rastvornog sredstva III.

3.) Postupak za spravljanje hmeljnog ekstrakta po zahtevu I, naznačen time, što se hmelj izlaže ekstrakcionom toku u dva stupnja i to najpre ekstrahovanju pomoću kakvog organskog rastvornog sredstva, koje rastvara hmeljne smole i hmeljno ulje, i kod njegovog isparavanja ovo ulje prelazi zajedno u destilat, n.pr. etilalkohol (rastvorno sredstvo II), tako, da se po isparavanju rastvornog sredstva dobija ekstraktna frakcija koja sadrži hmeljne smole, a u drugom stupnju ekstrahovanju pomoću rastvornog sredstva III.

4.) Postupak za spravljanje hmeljnog ekstrakta po zahtevu I, naznačen time, što se hmelj izlaže ekstrakcionom toku u dva stupnja i to najpre ekstrahovanju pomoću rastvornog sredstva II a u drugom stupnju pomoću rastvornog sredstva III, i što se destilat rastvornog sredstva II izlaže frakcionisanom destilisanju, pri čemu se vrši odvajanje rastvornog sredstva od hmeljnog ulja.

5.) Postupak za spravljanje hmeljnog ekstrakta po zahtevu I, naznačen time, što se stari, hmeljnim uljem siromašni, u odnosu na sastav smole od male vrednosti hmelj izlaže ekstrakcionom toku u dva stupnja i to najpre ekstrahovanju pomoću rastvornog sredstva II, a u drugom stupnju pomoću rastvornog sredstva III.

6.) Postupak za spravljanje hmeljnog ekstrakta, po zahtevu I naznačen time, što se ekstraktne frakcije, koje sadrže hmeljne smole i hmeljno ulje mešaju sa ekstraktnim frakcijama, koje sadrže samo hmeljne smole.

7.) Postupak za spravljanje hmeljnog ekstrakta, naznačen time, što se hmelj izlaže ekstrakcionom toku u dva stupnja i to najpre ekstrahovanju pomoću kakve mešavine organskih rastvornih sredstava, od kojih jedna komponenta rastvara hmeljno ulje i pri čijem isparavanju ovo ulje ostaje u ekstraktu, a druga komponenta isto tako rastvara hmeljne smole i hmeljno ulje, ali pri čijem isparavanju hmeljno ulje prelazi i destilat, a u drugom stupnju pomoću kakvog sredstva za ras-

tvaranje tanina.

8.) Postupak za spravljanje hmeljnog ekstrakta, naznačen time, što se hmeljni

ekstrakt po isparavanju ekstrakcionog sredstva emulgiše sa malim procentnim alkoholom.
