

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 363 971  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **89119001.9**

51

Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11B 9/02**

22

Anmeldetag: **12.10.89**

30

Priorität: **14.10.88 DE 3834988**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.04.90 Patentblatt 90/16**

84

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL**

71

Anmelder: **SKW Trostberg Aktiengesellschaft  
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 Postfach  
1150/1160  
D-8223 Trostberg(DE)**

72

Erfinder: **Cully, Jan, Dr.  
Nikolaistrasse 11  
D-8200 Rosenheim(DE)  
Erfinder: Schütz, Erwin, Dr.  
Drosselweg 2  
D-8223 Trostberg(DE)  
Erfinder: Vollbrecht, Heinz-Rüdiger, Dr.  
Gräfin-Adelheid-Strasse 8  
D-8226 Altenmarkt(DE)**

74

Vertreter: **Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al  
Möhlstrasse 22 Postfach 860 820  
D-8000 München 86(DE)**

54

**Verfahren zur Entfernung von Terpenen aus etherischen Ölen.**

57

Es wird ein Verfahren zur Entfernung von Terpenen aus etherischen Ölen beschrieben, wobei man

a) die terpenhaltigen etherischen Öle mit einem polaren Feststoff (Adsorbens) kontaktiert,

b) eine Abtrennung des beladenen Adsorbens von der flüssigen, mit Terpenen angereicherten Phase vornimmt und

c) das mit etherischem Öl beladene Adsorbens einer Extraktion mit verdichtetem CO<sub>2</sub> unterwirft.

Auf diese Weise kann man die Terpene weitgehend entfernen und gleichzeitig die etherischen Öle in hoher Ausbeute und guter Qualität gewinnen.

**EP 0 363 971 A2**

## Verfahren zur Entfernung von Terpenen aus etherischen Ölen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Terpenen aus etherischen Ölen in einem dreistufigen Verfahren.

Etherische Öle stellen wichtige Aromaträger in der Lebensmittelindustrie dar. So werden beispielsweise kaltgepresste Öle aus Zitrusfrüchten in großem Umfang zur Herstellung von Essenzen für die Getränkeindustrie sowie zur Aromatisierung von Backwaren eingesetzt. Häufig enthalten diese etherischen Öle Terpenkohlenwasserstoffe der Mono- und Sesquiterpenreihe, die nur begrenzt lagerstabil sowie thermolabil sind und überdies eine geringere Aromaintensität aufweisen als die eigentlichen Aromastoffe, die sich überwiegend aus flüchtigen sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Aldehyden, Ketonen, Estern, Säuren, Phenolen, Alkoholen und Lactonen zusammensetzen. Aus diesen Gründen ist die Entfernung der Terpene ein wichtiger Schritt zur Verbesserung der Lagerstabilität und zur Verstärkung der Aromaintensität von etherischen Ölen.

Außerdem wird durch die Entfernung der unpolaren Terpenkohlenwasserstoffe die Wasserlöslichkeit der etherischen Öle verbessert, was insbesondere für die Getränkeindustrie von Bedeutung ist.

Es sind eine Reihe von Verfahren zur Entterpenisierung von etherischen Ölen bekannt, die zur Abtrennung der Terpene Unterschiede im Dampfdruck, in der Polarität oder in der Löslichkeit der Terpenkomponenten im Vergleich zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen ausnutzen. Alle diese Verfahren besitzen gewisse Nachteile, die sich entweder in der Produktqualität, in den Verfahrenskosten oder aber in der Ausbeute niederschlagen. So ist beispielsweise beschrieben worden, etherische Öle in wäßrigen Alkoholen aufzulösen, wobei sich die Terpene abscheiden und anschließend die gewünschten Aromafaktionen durch Aussalzen oder Flüssig-Flüssig-Extraktion zu gewinnen. Die Trennwirkung und die Ausbeute bei diesen Verfahren sind nicht befriedigend. Außerdem können je nach Art des verwendeten Extraktionsmittels technische oder Umweltprobleme auftreten.

Eine weitere bekannte Methode beispielsweise zur Anreicherung von Zitrusölen stellt die Chromatographie dar. Diese Verfahren sind sehr aufwendig und kostspielig, da in stark verdünnten Lösungen gearbeitet werden muß. Beim anschließenden Eindampfen der Lösungen besteht außerdem die Gefahr der thermischen Zersetzung empfindlicher Inhaltsstoffe oder des Verlustes an niedrigsiedenden Aromastoffen.

Weit verbreitet ist die Entfernung von Terpenen mittels Rektifikation oder Destillation im Vakuum sowie der Wasserdampfdestillation. Diese Verfahren liefern keine hochwertigen Qualitäten, da die

Aromakomponenten durch die thermische Belastung erheblich geschädigt werden.

Wesentlich schonender sind hingegen die Verfahren der Hochdruckextraktion zur Anreicherung von etherischen Ölen, die in jüngster Zeit bekannt geworden sind. So wird beispielsweise in Chem. Ing. Tech. 56, S. 794 (1984) ein Verfahren zur Entfernung von Terpenen aus Zitrusölen beschrieben, wobei die Zitrusöle einer Gegenstromextraktion mit Kohlendioxid bei 70 bis 90 bar und ca. 55 bis 85 °C in einer Gegenstromkolonne unterworfen werden, an der ein Temperaturgradient angelegt wird. Mit Hilfe der Gegenstromextraktion lassen sich entweder hohe Anreicherungsraten oder hohe Ausbeuten erreichen, aber nicht beides zusammen (vgl. Food Technology, 6, 145 (1988), da entweder die Selektivität des Prozesses gering oder die Beladung des CO<sub>2</sub> mit Terpenen niedrig ist.

Schließlich wird in der US-PS 46 47 466 ein Verfahren zur Extraktion von leicht flüchtigen sauerstoffhaltigen Stoffen wie Ethylbutyrat oder Hexanal aus Zitrusölen mit Hilfe von verdichteten Gasen offenbart, wobei Limonen angereichert wird. Da Zitrusöle wie z.B. Orangenöle aber aus bis zu 95 % Limonen bestehen, sind zur Durchführung des Verfahrens sehr große CO<sub>2</sub>-Mengen bzw. lange Extraktionszeiten erforderlich, um einen hohen Anteil an Limonen mit der notwendigen Selektivität aus dem Aromaöl zu entfernen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Entfernung von Terpenen aus etherischen Ölen zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern mit geringem technischen Aufwand und unter schonenden Bedingungen eine selektive Anreicherung der etherischen Öle mit guten Ausbeuten ermöglicht.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man

a) die terpenhaltigen etherischen Öle mit einem polaren Feststoff (Adsorbens) kontaktiert,

b) eine Abtrennung des beladenen Adsorbens von der flüssigen, mit Terpenen angereicherten Phase vornimmt und

c) das mit etherischem Öl beladene Adsorbens einer Extraktion mit verdichtetem CO<sub>2</sub> unterwirft.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß man auf diese Weise eine weitgehende Entfernung der Terpene erreicht und gleichzeitig die etherischen Öle in hoher Ausbeute und guter Qualität gewinnen kann.

Das Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung besteht aus mindestens drei Stufen. In der ersten Stufe a) wird das terpenhaltige etheri-

sche Öl mit einem polaren Feststoff (Adsorbens) kontaktiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können im Prinzip alle terpenhaltigen etherischen Öle eingesetzt werden. Hierbei kommen vor allem Zitrusöle in Frage, die aus Zitrusfrüchten wie Orangen, Zitronen, Mandarinen, Limonen, Limetten, Grapefruit oder Cravos gewonnen wurden. Aber auch andere Aromaöle wie Hopfen-, Nelken-, Lorbeer-, Ingwer-, Pfefferminz- oder Zedernholzöl sind einsetzbar. Statt der reinen etherischen Öle können auch CO<sub>2</sub>-Extrakte oder Oleoresine verwendet werden. Die etherischen Öle weisen je nach Art und Herkunft Terpengehalte bis zu 95 % auf.

Die Beladung des Adsorbens mit dem etherischen Öl kann nach den bekannten Methoden wie z.B. durch einfaches Vermischen erfolgen. Als polare Adsorbentien können dafür übliche Feststoffe, wie z.B. Kieselgel, Aluminiumoxid, Kieselgur, Cellulose, Bentonit, Magnesiumsilikate usw., verwendet werden. Kieselgel und Aluminiumoxid haben sich hierbei als besonders vorteilhaft erwiesen.

Die Menge des polaren Adsorptionsmittels kann in weiten Grenzen variiert werden, doch werden vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% polares Adsorbens bezogen auf die Ausgangsmenge an etherischem Öl eingesetzt. Bei dieser Beladung des Adsorbens gemäß Stufe a) werden die sauerstoffhaltigen Aromastoffe am Feststoff größtenteils adsorbiert, während die Terpene weitgehend in der flüssigen Phase verbleiben. Je nach Art des verwendeten Aromaöls und Menge des eingesetzten Adsorbens werden etwa 60 bis 95 % der Aromastoffe adsorbiert.

In der zweiten Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt dann die Abtrennung des mit den Aromastoffen beladenen Adsorbens von den in der flüssigen Phase verbliebenen Terpenen. Hierbei können die in der Technik üblichen Methoden zur Trennung von Feststoffen und Flüssigkeiten angewendet werden. Wegen der raschen und vollständigen Trennung wird hierbei die Zentrifugation erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt. Es ist jedoch ohne weiteres möglich, bei dieser Stufe andere Trennverfahren wie z.B. die Filtration heranzuziehen. Auf diese Weise kann in der Regel bereits der Hauptanteil der in den etherischen Ölen enthaltenen Terpene entfernt werden, ohne daß es zu merklichen Verlusten an den wertvollen Aromastoffen kommt.

Im allgemeinen kann das Adsorbens mehrfach für die Adsorption eingesetzt werden. Es ist möglich, die Ausbeute an Aromastoffen bei der Adsorption zu erhöhen, indem man zunächst das Adsorbens mit der Terpenfraktion einer vorhergehenden Charge mischt und abtrennt wie vorhergehend beschrieben. In diesem Fall kann man das Gemisch aus Terpenfraktion und Adsorbens in eine Säule

einfüllen und das anzureichernde etherische Öl in einer Art Säulen-Chromatographie hindurchleiten.

Bei der nachfolgenden dritten Stufe c) wird das mit Aromakomponente beladene Adsorbens einer Hochdruckextraktion mit verdichtetem CO<sub>2</sub> unterworfen, wobei die Aromastoffe desorbiert bzw. extrahiert werden. Die Hochdruckextraktion sollte bei Drucken oberhalb von 70 bar und Temperaturen von 10 bis 80 °C erfolgen, um eine vollständige Extraktion der Aromastoffe zu erreichen. Als bevorzugte Extraktionsbedingungen sind Drucke von >100 bar, insbesondere von 200 bis 300 bar und/oder Temperaturen von 30 bis 70 °C anzusehen, weil unter diesen Bedingungen die Aromastoffe besonders rasch und schonend gewonnen werden. Es ist klar, daß man bei dieser Hochdruckextraktion außer den gewünschten Aromastoffen auch den Rest an Terpenen mitextrahiert, der bei der ersten Stufe an das polare Adsorbens mitadsorbiert wurde.

Will man deshalb eine praktisch vollständige Entfernung der Terpene aus den etherischen Ölen erreichen, wird in einer bevorzugten Ausführungsform vor der Hochdruckextraktion (Stufe c) zur Gewinnung der Aromastoffe eine Vorextraktion durch geführt, bei der zunächst die restlichen Terpene aus dem Adsorptionsmittel entfernt werden. Diese Vorextraktion wird ebenfalls mit verdichtetem Kohlendioxid durchgeführt, doch im Gegensatz zu den Verfahrensbedingungen der Stufe c) (Hauptextraktion) bei Drucken unterhalb von 100 bar, vorzugsweise bei 70 bis 90 bar.

Der Temperaturbereich für die Vorextraktion beträgt 30 bis 80 °C, vorzugsweise 50 bis 70 °C. Unter diesen Verfahrensbedingungen findet eine weitgehend selektive Extraktion der Terpene statt, während die Aromastoffe auf dem Adsorbens zurückbleiben. Der Terpenkohlenwasserstoff-Gehalt dieser Vorextrakte liegt im allgemeinen über dem Terpengehalt des Ausgangsöls. An diese Vorextraktion schließt sich dann, wie bereits beschrieben, die Hauptextraktion (Stufe c) an, bei der dann die sauerstoffhaltigen Aromastoffe unter schonenden Bedingungen gewonnen werden. Die auf diese Weise erhaltenen CO<sub>2</sub>-Aromaextrakte lassen sich dann nach den üblichen Methoden durch Dichteer-niedrigung vom CO<sub>2</sub> restlos befreien. Auf diese Weise ist es möglich, hochkonzentrierte Extrakte von etherischen Ölen mit niedrigen Terpengehalten (Reduktion der Terpene bis zu 95 %) in hoher Ausbeute zu gewinnen, die wegen der schonenden Behandlung eine sehr gute Qualität aufweisen. Da die Hauptmenge der Terpene bereits vor der CO<sub>2</sub>-Extraktion entfernt wird, sind für die Extraktion der wichtigen Aromastoffe nur noch vergleichsweise geringe Mengen an CO<sub>2</sub> erforderlich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu

beschränken.

#### Beispiel 1

Gewinnung von terpenarmem Zitronen-Schalenölkonzentrat

3 kg Zitronenöl mit einem Limonengehalt von 64,1 % wurden mit 1 kg Kieselgel bei Raumtemperatur 90 Minuten lang durch Rühren innig vermischt. Danach wurde das beladene Kieselgel durch Zentrifugation von der flüssigen Phase abgetrennt und in einer Hochdruck-Extraktionsanlage einer Vorextraktion bei 70 bar und 50 °C mit 80 kg CO<sub>2</sub> unterworfen. Nach der Entfernung der terpenreichen Fraktion aus dem Abscheider wurde bei 280 bar und 50 °C die Hauptextraktion durchgeführt, wobei die adsorbierten Aromastoffe mit 40 kg CO<sub>2</sub> aus dem Kieselgel extrahiert wurden.

Als Extrakt wurden 30 g Konzentrat mit einem Limonengehalt von 6,7 % erhalten. Der spezifische CO<sub>2</sub>-Bedarf betrug insgesamt 40 kg CO<sub>2</sub> pro kg Ausgangsöl.

#### Beispiel 2

Gewinnung von terpenreduziertem Orangen-Schalenölkonzentrat

5 kg Orangenöl mit einem Limonengehalt von 95,7 % wurden entsprechend Beispiel 1 mit 1 kg Kieselgel bei Raumtemperatur 120 Minuten lang gerührt. Danach wurde das beladene Kieselgel durch Zentrifugation von der Flüssigphase abgetrennt und in einer Hochdruck-Extraktionsanlage mit 40 kg CO<sub>2</sub> bei 280 bar und 35 °C extrahiert. Als Extrakt wurden 625 g Konzentrat mit einem Limonengehalt von 89,6 % erhalten. Der spezifische CO<sub>2</sub>-Verbrauch betrug 8 kg CO<sub>2</sub> pro kg Ausgangsöl.

#### Beispiel 3

Gewinnung von terpenreduziertem Zitronen-Schalenölkonzentrat

3 kg Zitronenöl mit einem Limonengehalt von 64,1 % wurden mit 1 kg aktivem Aluminiumoxid bei Raumtemperatur 90 Minuten lang gerührt. Anschließend wurde das beladene Aluminiumoxid durch Zentrifugation von der Flüssigphase abgetrennt und in einer Hochdruck-Extraktionsanlage

mit 30 kg CO<sub>2</sub> bei 90 bar und 70 °C einer Vorextraktion unterworfen. Nach der Entfernung der abgeschiedenen terpenreichen Fraktion aus dem Abscheider wurde die Hauptextraktion bei 280 bar und 70 °C durchgeführt und die adsorbierten Aromastoffe mit 40 kg CO<sub>2</sub> aus dem Aluminiumoxid extrahiert.

Als Extrakt wurden 230 g Konzentrat mit einem Limonengehalt von 41,9 % gewonnen. Der spezifische CO<sub>2</sub>-Verbrauch betrug insgesamt 23 kg CO<sub>2</sub> pro kg Ausgangsöl.

#### **Ansprüche**

1. Verfahren zur Entfernung von Terpenen aus etherischen Ölen,

**dadurch gekennzeichnet,**  
daß man

a) die terpenhaltigen etherischen Öle mit einem polaren Feststoff (Adsorbens) kontaktiert,

b) eine Abtrennung des beladenen Adsorbens von der flüssigen, mit Terpenen angereicherten Phase vornimmt und

c) das mit etherischem Öl beladene Adsorbens einer Extraktion mit verdichtetem CO<sub>2</sub> unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß man als Adsorbens Kieselgel verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß man als Adsorbens Aluminiumoxid einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß die Menge des eingesetzten Adsorbens 10 bis 60 Gew.-% bezogen auf die Ausgangsmenge an etherischem Öl beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß man die Abtrennung des beladenen Adsorbens von der Flüssigphase durch Zentrifugation durchführt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß man das Adsorbens mehrfach einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß man das Adsorbens mit einer Terpenfraktion aus einem vorangegangenen Schritt kontaktiert, die Mischung in eine Säule füllt und nach Ablassen des Überstandes etherisches Öl durch die Säule hindurchlaufen läßt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis

7,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß man die CO<sub>2</sub>-Extraktion bei einem Druck von  
>70 bar, vorzugsweise von 200 bis 300 bar und  
einer Temperatur von 10 bis 80 °C, vorzugsweise 5  
von 30 bis 70 °C vornimmt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis

8,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß man vor der Stufe c) noch eine Vorextraktion 10  
mit verdichtetem Kohlendioxid bei einem Druck von  
<100 bar durchführt.

10. Verfahren nach Anspruch 9,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß die Vorextraktion bei einem Druck von 70 bis 15  
90 bar und einer Temperatur von 30 bis 80 °C,  
vorzugsweise 50 bis 70 °C, erfolgt.

20

25

30

35

40

45

50

55

5