

# EXTRACTION OF XANTHINES AND COCOA BUTTER FROM COCOA BEANS WITH SUPERCRITICAL $CO_2$

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH

for the degree of  
Doctor of Technical Sciences

presented by  
SHUFEN LI  
M. Sc. Eng. Tianjin University  
born on October 19, 1945  
citizen of China

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. S. Hartland, examiner  
Prof. Dr. U. W. Suter, co-examiner

1993



CatE

---

## ABSTRACT

---

Supercritical fluid extraction is a new and promising technology with exciting commercial potential. The present research explores the feasibility of extracting xanthines (theobromine and caffeine) and cocoa butter from cocoa beans with supercritical  $\text{CO}_2$ . The xanthines are important pharmaceutically, and the high quality butter may be used in the food, cosmetic and pharmaceutical fields.

The solubilities of theobromine and caffeine in supercritical carbon dioxide at several different temperatures (40, 60, 80 and 95°C) and pressures from 80 to 300 bar were measured using a dynamic experimental apparatus. The solubilities of theobromine were two orders of magnitudes less than those of caffeine even though the compounds have similar chemical structures. The reasons are considered from a thermodynamic viewpoint.

Solubilities of cocoa butter in supercritical  $\text{CO}_2$  in the temperature range 40 and 60°C for pressures between 80 to 300 bar were measured. The solubility of cocoa butter is similar to that of soybean triglycerides and an order of magnitude higher than caffeine under the investigated conditions.

The influence of polar co-solvents on solubility and selectivity in extracting xanthines and cocoa butter from cocoa beans with supercritical  $\text{CO}_2$  were also investigated. The experimental results show that water-saturated carbon dioxide does not enhance the solubility of theobromine significantly but that ethanol has a marked effect which depends on the concentration of ethanol and that pressure

has less influence than temperature. The ability of supercritical  $\text{CO}_2$  plus suitable amounts (20-30 wt%) of ethanol is far larger than either  $\text{CO}_2$  or ethanol alone when complete miscibility between  $\text{CO}_2$  and ethanol is reached.

Based on the above information, an initial investigation was carried out with cocoa nibs at  $60^\circ\text{C}$  and 150 bar. The results show that the solubility and selectivity of supercritical  $\text{CO}_2$ -ethanol for cocoa butter relative to xanthines is high; less  $\text{CO}_2$  and ethanol were required at lower pressures than those specified in the patent literatures. However, polar ethanol is a better co-solvent for cocoa butter than for theobromine in the supercritical  $\text{CO}_2$  extraction process.

The solubility data of theobromine and caffeine have been correlated with three density-based models and their applicability and limitations are discussed. The results show that these simpler models can give approximate correlations for the caffeine/ $\text{CO}_2$  and theobromine/ $\text{CO}_2$  systems.

The phase diagrams for SCF-solute mixtures, especially SCF-solid systems are discussed. The special features involved in the processing of natural products with supercritical  $\text{CO}_2$ , from solvent power of  $\text{CO}_2$  to the extractivity of natural products, are highlighted. Two kinds of solubility enhancement function using the co-solvent ethanol are compared using the experimental results.

Thermodynamic analysis of seven different process operation models for processing natural products with supercritical fluid are compared using a Temperature-Entropy diagram. Process design criteria and the special features of the process models with supercritical fluid in the presence of co-solvent are also discussed. Based on the experimental investigations and theoretical inferences, the design of a potential industrial process for extracting cocoa butter and

xanthines is proposed, in which ethanol is used as co-solvent and distillation is used to separate and regenerate co-solvent, the pressure required being much less than that using  $\text{CO}_2$  alone or combined with water. In this way the capital cost of the process may be reduced. Using suitable co-solvents in combination with traditional separation methods is a promising way of developing supercritical fluid extraction technology.

---

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Die Extraktion mit überkritischen Medien ist eine neue und vielversprechende Technologie, welche interessante Möglichkeiten eröffnet. Die vorliegende Untersuchung befasst sich mit der Entwicklung eines Extraktionssystems für Xanthine (Theobromin und Koffein) und Kakaobutter aus Kakaobohnen mittels überkritischem Kohlendioxid. Die Xanthine haben eine grosse pharmazeutische Bedeutung, und die qualitativ hochwertige Butter kann für Nahrungsmittel, Kosmetika oder Pharmazeutika Verwendung finden.

In dieser Arbeit wurden die Löslichkeiten von Theobromin und Koffein in überkritischem CO<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen (40, 60, 80 und 95°C) in einem Druckbereich von 80 bis 300 bar unter Anwendung einer dynamischen Experimentiervorrichtung gemessen. Die Löslichkeiten von Theobromin sind zwei Grössenordnungen kleiner als diejenigen von Koffein, obwohl die Substanzen ähnliche chemische Strukturen aufweisen. Die Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten werden auf Grund thermodynamischer Ueberlegungen diskutiert.

In analoger Weise wurde die Löslichkeit von Kakaobutter in überkritischem CO<sub>2</sub> gemessen und zwar bei Temperaturen von 40 und 60°C in einem Druckbereich von 80 bis 300 bar. Unter diesen experimentellen Bedingungen ist die Löslichkeit von Kakaobutter ähnlich derjenigen von Triglyceriden der Soyabohne und eine Grössenordnung höher als bei Koffein.

Der Einfluss polarer Hilfslösungsmittel auf die Löslichkeiten und die Selektivität bei der Extraktion der Xanthine und Kakaobutter aus Kakaobohnen mit überkritischem Kohlendioxid wurde ebenfalls

untersucht. Die experimentellen Resultate zeigen, dass die Löslichkeit von Theobromin durch wassergesättigtes CO<sub>2</sub> praktisch nicht verbessert wird, Ethanol jedoch hat eine deutliche Wirkung die vorwiegend von der jeweiligen Ethanolkonzentration abhängt und wobei in diesem System der Druck eine kleinere Rolle spielt als die Temperatur. Die Wirksamkeit von überkritischem CO<sub>2</sub> das geeignete Konzentrationen (20-30 gew.%) Ethanol enthält, ist weit besser als von reinem Kohlendioxid oder Ethanol, sofern vollständige Mischbarkeit von CO<sub>2</sub> und Ethanol erreicht wird.

Aufbauend auf obenerwähnten Informationen wurde als Erstes das grobe Pulver enthüllter Kakaobohnen bei 60°C und 150 bar extrahiert. Die Resultate zeigen, dass Löslichkeit und Selektivität für Kakaobutter in überkritischem CO<sub>2</sub>/Ethanol hoch ist im Vergleich zu Xanthinen, und dass weniger CO<sub>2</sub> und Ethanol bei kleinerem Druck angewandt werden können, als in der Patentliteratur beschrieben. Das polare Ethanol ist bei der Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid ein besseres Hilfslösungsmittel für Kakaobutter als für Theobromin.

Die Löslichkeitsdaten von Theobromin und Koffein wurden mit drei verschiedenen dichteabhängigen Korrelationen verglichen und es werden die Grenzen deren Anwendbarkeit diskutiert. Es hat sich herausgestellt, dass einfachere Modelle nur approximative Korrelationen für die Koffein/CO<sub>2</sub> und Theobromin/CO<sub>2</sub> Systeme zulassen.

Es werden die Phasendiagramme der Mischung aus überkritischer Flüssigkeit und gelöstem Stoff, und insbesondere Systeme aus überkritischer Flüssigkeit und Feststoff, diskutiert. Es werden auch die speziellen Vorteile der Verarbeitung von Naturprodukten unter Anwendung von überkritischem CO<sub>2</sub> behandelt, einschliesslich der Lösungseffizienz von CO<sub>2</sub> für die Extraktion von Naturprodukten. Die experimentellen Resultate werden auch mit zwei verschiedenen theoretischen Modellen zur Löslichkeitsverbesserung unter Anwendung von Ethanol als Hilfslösungsmittel verglichen.

Die Thermodynamischen Analysen von sieben Verfahrensmodellen zur Behandlung von Naturstoffen mit überkritischen Flüssigkeiten werden an Hand eines Temperatur/Entropie-Diagrammes verglichen. Es werden die Kriterien zur Festlegung von Verfahrensweisen und die speziellen Vorteile von überkritischen Flüssigkeiten in Gegenwart von Hilfslösungsmitteln diskutiert. Basierend auf den experimentellen Untersuchungen und den theoretischen Schlussfolgerungen, wird ein industrieller Prozess zur Extraktion von Kakaobutter und Xanthinen aus Kakaobohnen vorgeschlagen, wobei Ethanol als Hilfslösungsmittel angewandt wird, und die Destillation zur Rückgewinnung des Hilfslösungsmittels dient, und so der nötige Druck viel niedriger gehalten werden kann als bei Anwendung von CO<sub>2</sub> alleine oder in Kombination mit Wasser. Durch diese Massnahmen werden die Verfahrenskosten wesentlich verringert. Die Verwendung geeigneter Hilfslösungsmittel zusammen mit konventionellen Trennverfahren ist ein vielversprechender Zugang zur Weiterentwicklung der Extraktionstechnik mit überkritischen Flüssigkeiten.