



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 279 233 A1

4(51) C 01 B 33/14
C 12 C 5/02

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 324 762 5

(22) 02.01.89

(44) 30.05.90

(71) VEB Chemiewerk Bad Köstritz, Bad Köstritz, 6514, DD

(72) Tschritter, Hartmut, Dipl.-Chem.; Dassler, Bernd, Dipl.-Ing.; Assmann, Eckhard, Dipl.-Chem.; Wolczynski, Dietmar, Dipl.-Chem.; Kreisel, Reiner, Dipl.-Ing., DD

(54). Verfahren zur Herstellung von Kieselgel für die Bierstabilisierung

(55) Kieselgel; Hydrogel; Bierstabilisierungsmittel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kieselgel für die Bierstabilisierung. Das erfindungsgemäß hergestellte Produkt wird als Bierstabilisierungsmittel eingesetzt. Das Kieselgel wird hergestellt, indem ein auf bekannte Weise nach dem Ionenaustauschverfahren gewonnenes instabiles Kieselsol mit Ammoniakwasser auf den pH-Wert von 4 bis 8 eingestellt und der Gelierung überlassen, das Hydrogel zerkleinert, gealtert und getrocknet wird. Erfindungsgemäß wird das vorzerkleinerte Hydrogel 0 bis 12 h bei 20 bis 40°C und danach 0,2 bis 6 h bei 40 bis 80°C gealtert. Zur Trocknung wird Xero- bzw. Hydrogel mit einem Wassergehalt von 5 bis 70% vorgelegt und unter ständiger Vermischung und Trocknung der Vorlage von etwa 1 Massenanteil SiO₂ zu Beginn der Trocknung in deren Verlauf anteilig 0,5 bis 10 Massenanteile SiO₂ als Hydrogel mit einem Wassergehalt von größer 70% zugegeben, wobei die Zugabegeschwindigkeit des Hydrogels und die Trocknungsgeschwindigkeit so eingestellt werden, daß der Wassergehalt der Vorlage 10 bis 75% beträgt und daß eine erforderlichenfalls weitere Verringerung des Wassergehaltes der Vorlage erst nach beendeter Zugabe des Hydrogels erfolgt.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Kieselgel für die Bierstabilisierung, indem ein auf bekannte Weise nach dem Ionenaustauschverfahren hergestelltes instabiles Kieselsol mit Ammoniakwasser auf den pH-Wert von 4 bis 8 eingestellt und der Gelierung überlassen, das Hydrogel vorzerkleinert und bei 20 bis 80°C bis zu 12 h gealtert, wobei das Hydrogel durch eine gleichzeitige mechanische Behandlung weiter zerkleinert werden kann, sowie anschließend getrocknet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das vorzerkleinerte Hydrogel 0 bis 12 h bei 20 bis 40°C und danach 0,2 bis 6 h bei 40 bis 80°C gealtert wird, daß zur Trocknung Xero- bzw. Hydrogel mit einem Wassergehalt von 5 bis 70% vorgelegt und unter ständiger Vermischung und Trocknung der Vorlage von etwa 1 Massenanteil SiO₂ zu Beginn der Trocknung in deren Verlauf anteilig 0,5 bis 10 Massenanteile SiO₂ als Hydrogel mit einem Wassergehalt von größer 70% zugegeben werden, wobei die Zugabegeschwindigkeit des Hydrogels und die Trocknungsgeschwindigkeit so eingestellt werden, daß der Wassergehalt der Vorlage 10 bis 75% beträgt und daß eine erforderlichenfalls weitere Verringerung des Wassergehaltes der Vorlage erst nach beendeter Zugabe des Hydrogels erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von vorgelegtem zu zugegebenem Hydrogel 1 zu 2 bis 4 beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kieselgel, das vorzugsweise für die Bierstabilisierung geeignet ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Adsorption hochmolekularer Verbindungen, insbesondere Eiweißverbindungen, in der Getränkeindustrie werden bekanntermaßen kieselensäurehaltige Adsorbentien angewandt, um die Stabilität von Getränken zu verbessern und sie länger vor Trübung und Bodensatz zu bewahren.

In der Praxis haben sich von den Kieselensäureadsorbentien nur die Xerogele breit durchgesetzt, da die Entfernung der Trübung verursachenden Eiweißstoffen in erster Linie von den Herstellungsbedingungen und damit von der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und des mittleren Porendurchmessers der Gele abhängt. Dabei haben sich weit- bis mittelporige feingemahlene Kieselgele (DE-AS 1 717 084), Kieselgele mit definierter Porenverteilung (DD-PS 155 688, DD-PS 155 687) und Kieselgele mit Alumosilikatzusätzen (DE-AS 1 442 334) als geeignet erwiesen. Nach den DE-AS 2 020 294 und 2 146 750 werden Kieselgeladsorbentien erhalten, indem ein Kieselensäure-Hydrogel mit einem wasserhaltigen Silikat, bevorzugt bei Gegenwart von Borsäure oder Boraten, gemischt und anschließend in bekannter Weise getrocknet wird. Es ist jedoch bekannt, daß nicht jedes Kieselgel, das zur Entfernung der störenden Eiweiße geeignet ist, auch eine gleichmäßige spezifische Adsorption bei unterschiedlichen Eiweißverbindungen zeigt. Der entscheidende Nachteil der nach bekannten Verfahren hergestellten Kieselgelen besteht darin, daß bei unterschiedlichen Anwendungsfällen sowie aufgrund von verfahrensbedingten Qualitätsschwankungen die Stabilisierungswirkung bei Anwendung dieser Produkte nicht immer gleichbleibend gewährleistet wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kieselgel für die Bierstabilisierung mit verbesserter Reproduzierbarkeit und Stabilisierung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Kieselgel für die Bierstabilisierung mit verbesserten Eigenschaften auf technologisch vorteilhafte und ökonomisch rentable Weise herzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst, indem erfindungsgemäß das vorzerkleinerte Hydrogel 0 bis 12 Stunden bei 20–40°C und danach 0,2–6 Stunden bei 40–80°C gealtert wird, indem zur Trocknung Xero- bzw. Hydrogel mit einem Wassergehalt von 5–60% vorgelegt und unter ständiger Vermischung und Trocknung der Vorlage von etwa 1 Massenanteil SiO₂ zu Beginn der Trocknung in deren Verlauf anteilig 0,5 bis 10 Massenanteile SiO₂ als Hydrogel mit einem Wassergehalt von größer 70% zugegeben werden, wobei die Zugabegeschwindigkeit des Hydrogels und die Trocknungsgeschwindigkeit so eingestellt werden, daß der Wassergehalt der Vorlage 10 bis 75% beträgt und daß eine erforderlichenfalls weitere Verringerung des Wassergehaltes der Vorlage erst nach beendeter Zugabe des Hydrogels erfolgt. Günstigerweise beträgt das Verhältnis von vorgelegtem zu zugegebenem Hydrogel 1 zu 2 bis 4.

Wesentlich für die Erfindung ist, daß das beim Gelier-pH-Wert von 4–8 hergestellte Hydrogel ungewässert einem kurzzeitigen, definierten Alterungsprozeß unterzogen und zur Trocknung mit Xero- bzw. Hydrogel vorgegebener Feuchte und in vorgegebenem Mengenverhältnis bei Einhaltung einer bestimmten Zugabegeschwindigkeit des Hydrogels und einer

bestimmten Trocknungsgeschwindigkeit der Vorlage ständig vermischt wird. Auf diese Weise wird das zugegebene Hydrogel zunächst schnell auf einen definierten Wassergehalt eingestellt und anschließend einer in Abhängigkeit von der Zugabe partiell zunehmenden Verweilzeit im Trockner entsprechend partiell zunehmenden hydrothermalen Behandlung unterzogen. Die für die Strukturausbildung des Geles wesentlichen Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens sind dabei mit einfachen technischen Mitteln einstellbar und gut reproduzierbar. Dadurch wird überraschenderweise eine hohe Reproduzierbarkeit der resultierenden Gelqualität erreicht. Gleichzeitig werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren neuartige Variationsmöglichkeiten der Strukturbeeinflussung des Geles, zum Beispiel durch Kombination bestimmter SiO_2 -Massenanteile und Feuchten der Vorlage mit bestimmten SiO_2 -Massenanteilen und dem Massenstrom des zugegebenen Hydrogels, erschlossen. Für den bevorzugten Verwendungszweck des Geles ist es günstig, wenn das Verhältnis vorgelegter zu zugegebener SiO_2 -Massenanteile 1 zu 2 bis 4 bei Feuchten der Vorlage von 50 bis 70 % und Zugabezeiten des Hydrogels von 3 bis 6 h pro Masseanteil beträgt, wobei das bei pH 6–7 gelierte Hydrogel 2 bis 6 h bei 50 bis 70 °C gealtert wurde, und danach die Trocknung auf einen Wassergehalt der Vorlage von 5 bis 30 % durchgeführt wird. Es konnte festgestellt werden, daß durch die Vorlage von vorgetrocknetem Produkt und durch die ständige Vermischung desselben mit dem zugegebenen, noch weichem Hydrogel eine Teilchenzerkleinerung, verbunden mit einer Aufräuhung der Teilchenoberflächen stattfindet, wodurch bei der Anwendung des Geles bessere Bierstabilisierungseigenschaften resultieren. Wahrscheinlich wird dadurch die bessere Stabilisierungswirkung begründet. Die erfindungsgemäß hergestellten Gelqualitäten sind darüber hinaus sehr gut reproduzierbar. Die bessere Eignung der erfindungsgemäß hergestellten Produkte als Bierstabilisierungsmittel wird sowohl auf die hohe Reproduzierbarkeit als auch auf die für den vorliegenden Verwendungszweck offensichtlich günstigeren Struktur- und Oberflächeneigenschaften der erfindungsgemäßen Produkte zurückgeführt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Instabiles Ionenaustauschkieselsol mit einem Gehalt von etwa 8,5 % SiO_2 und einem pH-Wert von 2,7 wurde mit 5%iger Ammoniaklösung kontinuierlich gemischt, das so entstandene instabile Sol mit einem pH-Wert von etwa 6,5 und einer Gelierzeit von wenigen Sekunden auf einem langsam laufenden Transportband koaguliert und das gebildete Hydrogel in Stücke von 1 bis 2 cm Kantenlänge zerteilt.

Nach einer 50minütigen Alterung bei 20 °C wurde das Hydrogel unter Rühren innerhalb von 40 min auf 80 °C aufgeheizt und noch eine Stunde bei dieser Temperatur belassen.

Anschließend wurden auf eine Vorlage von 20 kg Trockenprodukt 440 kg der gealterten Hydrogel-Wasser-Mischung anteilig bei ständiger Trocknung unter laufender Umwälzung und Beibehaltung eines mittleren Wassergehaltes im Trocknungsgut von 70 % innerhalb von 6,5 h aufgefahren. Nach Beendigung der Hydrogelzugabe wurde das Produkt auf einen Wassergehalt von 10 % weitergetrocknet.

Zum Nachweis der Reproduzierbarkeit wurde der Versuch 5mal ausgeführt, die erhaltene Streubreite der Strukturparameter ist in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1, Abschnitt 1, wurde ein Hydrogel hergestellt und dieses auf folgende Weise gealtert:

- stehenlassen bei 20 °C für 65 min,
- Aufheizen unter Rühren auf 40 °C innerhalb von 10 min und Stehenlassen für 3 h 15 min bei dieser Temperatur,
- Aufheizen unter Rühren auf 70 °C innerhalb von 30 min und Stehenlassen für 30 min.

Anschließend wurden auf eine Vorlage von 40 kg Trockenprodukt 460 kg des gealterten Hydrogel-Wasser-Gemisches anteilig bei ständiger Trocknung und Umwälzung unter Beibehaltung eines mittleren Wassergehaltes im Trocknungsgemisch von 70 % innerhalb von 3 h aufgefahren. Nach Beendigung der Hydrogelzugabe wurde das Produkt auf einen Wassergehalt von 20 % weitergetrocknet.

Die Reproduzierbarkeitsüberprüfung durch 5malige Versuchswiederholung erbrachte die in Tabelle 1 angegebene Streubreite der Strukturparameter.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1, Abschnitt 1, wurde ein Hydrogel hergestellt, dieses 1 h bei 20 °C gealtert, anschließend unter Rühren innerhalb von 30 min auf 60 °C erwärmt und noch 65 min bei dieser Temperatur belassen.

Anschließend wurde auf die Vorlage von 40 kg Trockenprodukt 540 kg der gealterten Hydrogel-Wasser-Mischung bei ständiger Trocknung und Umwälzung unter Beibehaltung eines mittleren Wassergehaltes von 60 % innerhalb von 4,5 h aufgefahren.

Nach Beendigung der Hydrogelzugabe wurde das Produkt auf einen Endwassergehalt von etwa 22 % weitergetrocknet.

Zur Überführung der Reproduzierbarkeit wurde der Versuch 5mal durchgeführt. Die erhaltene Streubreite der Strukturparameter ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 4 Vergleichsbeispiel

Instabiles Ionenaustauschkieselsol mit einem Gehalt von etwa 8,5 % SiO_2 wurde mit 1%iger Ammoniaklösung unter Rühren auf pH 3,7 eingestellt und innerhalb von 45 min auf eine Temperatur von 60 °C erwärmt.

Nach etwa 30 min war das Sol zu einem Hydrogel erstarrt und wurde zur Verfestigung noch 30 min stehengelassen. Danach wurde der Gelblock unter Rühren zu einem feinstückigen Brei zerkleinert, 1%ige Ammoniaklösung zur Erhöhung des pH-Wertes auf etwa 9 zugegeben und 30 min einwirken lassen. Anschließend wurde das Produkt ohne Abtrennung der Nachbehandlungsflüssigkeit unter ständiger Umwälzung auf eine Restfeuchte von 25 % getrocknet.

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit wurden 5 nach vorstehender Verfahrensweise erzeugte Produkte herangezogen. Die ermittelte Streubreite der Strukturparameter ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

Zusammenstellung der Streubreite der Strukturparameter der Beispiele 1–4 als Nachweis der höheren Reproduzierbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens

Parameter	Streubreite in %			
	Beispiele	Vergleichsbeispiel		
	1	2	3	4
Hauptporenradius	9,8	8,7	6,1	25,6
spez. Oberfläche	14,7	13,7	10,4	26,6
Gesamtporenvolum.	8,1	7,7	8,0	24,5

Beispiel 5

Aus den Produkten der Beispiele 1 bis 3 wurde ein Mischprodukt hergestellt und dieses mit dem Vergleichsprodukt gemäß Beispiel 4 in der Stabilisierungswirkung am Bier verglichen. Nach einer Lagerzeit des Bieres von 120 Tagen wurden folgende Trübungswerte erhalten:

Vergleichsprodukt	1,20	EBC-Einheiten
Entwicklungsprodukte	0,89	

Durch den niedrigen Trübungswert des Entwicklungsproduktes wird dessen höhere Stabilisierungswirkung ausgewiesen.