

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89 016

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.06.1972 (P. 155 887)

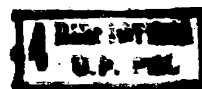
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1977

MKP C01b 33/30
C12h 1/04

Int. Cl.² C01B 33/30
C12H 1/04



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Északmagyarországi Vegyiművek, Sajóbábony
(Węgry)

Sposób wytwarzania bentonitu przeznaczonego do klarowania i utrwalania napojów, zwłaszcza wina.

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bentonitu przeznaczonego do klarowania i utrwalania napojów, zwłaszcza wina.

Wiadomo od dawna, że niektóre rodzaje glin, zwłaszcza bentonity, korzystnie stosuje się do klarowania napojów, zwłaszcza win. Wiadomo również, że bentonity adsorbują substancje białkowe, co korzystnie wpływa na trwałość wina. Jednak dotychczasowy stan wiedzy nie pozwala na rozstrzygnięcie problemu, który gatunek bentonitu wykazuje najkorzystniejsze właściwości w warunkach przemysłowych. Według niektórych badaczy do tego celu nadają się bentonity sodowe o dużych zdolnościach pęcznienia, bowiem podczas procesu pęcznienia rozwija się wewnętrzna powierzchnia minerału, co umożliwia adsorpcję większych ilości substancji białkowych.

W sposobie znanym z włoskiego opisu patentowego Nr 526 328 kopalne bentonity wapniowe lub magnezowe przekształca się w bentonity sodowe i w tej postaci stosuje się do klarowania napojów.

W sposobie znanym z niemieckiego opisu patentowego Nr 682 788 zacier piwny albo piwo traktuje się glinokrzemianem, rodzaju montmorylonitu, który uprzednio wytrawiono kwasem albo poddano szlamowaniu.

W węgierskim opisie patentowym Nr 155 522 opisano sposób wytwarzania odpowiednich środków adsorpcyjnych nadających się do obróbki napojów, fermentacyjnych. Wiadomo, że bentonit sodowy już

2

wcześniej był stosowany do obróbki piwa, ale wykazał on dwie wady, a mianowicie: adsorbując on substancje białkowe, które powodują pienienie się piwa oraz trudno go oddzielić od piwa za pomocą filtracji, lecz jedynie przez długotrwałą, wielodniową sedymentację.

Bentonit wapniowy nie wykazuje tych wad, ale jest o wiele mniej skuteczny w porównaniu z bentonitem sodowym. Według opisu patentowego do stabilizowania win poprzez adsorpcję substancji białkowych najlepiej nadaje się bentonit sodowy silnie pęczniący.

Jednak nie zaleca się jego stosowania do tych celów, bowiem wskutek wymiany jonowej z solami zawartymi w winie zostaje zniekształcony wynik analizy na zawartość popiołu.

W znanym sposobie, otrzymuje się odpowiedni środek adsorpcyjny aktywując spęczniały bentonit za pomocą kwasu.

W tym celu zawieszinę naturalnego bentonitu wapniowego w kwasie nieorganicznym utrzymuje się w określonym czasie w stanie wrzenia, po czym odsącza się minerał, przemywa i częściowo odwadnia przez odcisnięcie i odesanie. Na 140 g suchej glinki stosuje się 140 ml stężonego kwasu solnego.

Wielu badaczy stwierdziło, że właściwości klarujące i wiążące substancje białkowe, bentonitu nie są zależne od jego zdolności do pęcznienia.

L. Jakob, który badał zawartość substancji biał-

kowych w winach klarowanych za pomocą bentonitu (Die Weinwissensch., T. 23, s. 255—273/1968), ustalił, że dla win wykazujących różne wartości pH należy stosować różne ilości tego samego rodzaju bentonitu, aby uzyskać taką samą ich trwałość. Różnice we właściwościach stabilizujących bentonitów wapniowych, sodowych i wodorowych nie są tak wyraźne, jeżeli traktujemy nimi wina bardziej kwaśne.

Bentonit sodowy jest nieodpowiedni do dalszej obróbki wina ze względu na zdolność wymiany jonowej, z protonami, zawartymi w winie. Innymi słowy, ziemia folarska otrzymana po obróbce kwasem minerałów glinowych nie ma struktury warstwowej bentonito-podobnej (montmorylonitu). Struktura arkuszo-podobna jest zniszczona podczas obróbki kwasem, część jonów glinu zostaje usunięta z tej substancji. Z tego powodu ziemia folarska jest nieodpowiednia do obróbki wina. Należy przy tym zaznaczyć, że bentonity mające zdolność pęcznienia w obecności (jednowartościowych) jonów sodu są nieodpowiednie do obróbki wina i stabilizacji zawartych w nim białek, z powodu 8—15% sedimentacji bentonito-podobnego adsorbenta (co jest równoznaczne ze stratą ilościową wina poddanego obróbce) i ponieważ sedimentacja adsorbenta wymaga kilku dni, a ponadto zwiększy się zawartość popiołu w winie.

W przeciwieństwie do powyższego bentonit wytwarzany sposobem według wynalazku jest pozbawiony wyżej wymienionych wad, natomiast ma więcej zalet niż znane, stosowane dotychczas adsorbenty.

Podczas badań prowadzonych nad opracowaniem wynalazku stwierdzono, że pęcznienie bentonitów i związana z tym dezagregacja płytek montmorylonitowych jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym do zapewnienia właściwości stabilizujących. Stwierdzono, również, że istnieje ścisła zależność pomiędzy ładunkiem rozwiniętej podczas pęcznienia powierzchni wewnętrznej i właściwościami stabilizującymi bentonitów, co wyjaśnia wynik badań L. Jakoba.

Obecnie stwierdzono, także, że poddając pęcznieniu w elektrolicie, korzystnie w soli sodowej bentonit wapniowy, a następnie zmniejszając ładunek rozwiniętej powierzchni wewnętrznej minerału przez traktowanie kwasem, otrzymuje się środek adsorbujący o korzystnych właściwościach klarujących i stabilizujących, nie wykazujący wad środków stosowanych dotychczas w tym celu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że naturalny bentonit metalu ziem alkalicznych poddaje się działaniu peptyzująco działającego elektrolitu w postaci soli sodowej o stężeniu 10%, w przeliczeniu na suchą masę bentonitu, po czym w celu zmniejszenia liczby ładunków powierzchni adsorpcyjnej ustala się wartość pH 5—7 przez dodanie rozcieńczonego dobrze dysocjującego kwasu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że naturalny bentonit wapniowy o zawartości co najmniej 10% wody, poddaje się pęcznieniu częściowemu w elektrolicie, korzystnie w soli sodowej, a następnie, po dezagregacji płytek, traktując rozcieńczonym kwasem obniża się liczbę ładunków

powierzchniowych tak dalece, że wystarcza to jednak do adsorpcji elektrolitu, to jest jonów sodowych, koniecznego dla utrzymania odpowiedniego stopnia dezagregacji cząstek a oprócz tego do adsorpcji możliwie największych ilości substancji białkowych.

W sposobie według wynalazku naturalny bentonit metalu ziem alkalicznych spęcznia się w elektrolicie o stężeniu najwyżej 10%, korzystnie w 3—5%, dzięki czemu osiąga się dezagregację płytek. Bentonit potraktowany w sposób według wynalazku przechodzi w bentonit mieszany, w którym występują, obok kationów metalu alkalicznego, również kationy metalu ziem alkalicznych.

Stwierdzono, że w sposobie według wynalazku jako elektrolit spęczniający korzystnie stosuje się sole sodowe takie jak węglan sodowy, fosforan sodowy, heksametafosforan sodowy albo ich mieszaniny.

Każdy kopalny bentonit metalu ziem alkalicznych, który zawiera co najmniej 10% wilgoci, nadaje się do uszlachetnienia w sposób według wynalazku. Elektrolit korzystnie miesza się z bentonitem wapniowym w postaci roztworu wodnego. Proces pęcznienia można ewentualnie przyspieszyć ogrzewając bentonit wymieszany z elektrolitem.

Sposób według wynalazku obejmuje więc wymianę jonową tylko w pewnym stopniu. Ta obróbka dotyczy tylko wewnętrznej powierzchni substancji mineralnej arkuszo-podobnej.

Te wewnętrzne powierzchnie poddaje się obróbce podczas wymiany jonowej, dlatego ładunek elektryczny tych powierzchni za pomocą kwasu mineralnego lub organicznego jest doprowadzony do wartości bliskiej punktu izoelektrycznego przy pH 6—7. W wyniku takiej obróbki wytworzony produkt jest mieszaniną bentonitów sodowego, wapniowego i wodorowego, odpowiednią do oczyszczania i utrwalania białka zawartego w winie, stwierdzono, że jony wapnia zostają wymienione nie jony jednowartościowe w materiale glinowym i co jest bardzo ważne, nie powodują zwiększenia zdolności pęcznienia bentonitu sodowego, który pozostaje i w ten sposób powoduje wzrost ilości cieczy spowodowanej stratami w procesie oczyszczania wina.

Bentonit poddany dezagregacji w sposób według wynalazku wykazuje wysoką zdolność do pęcznienia i zwiększoną liczbę ładunków powierzchniowych. Wartość pH środowiska ustala się w zakresie 5—7 za pomocą kwasu nieorganicznego lub organicznego. Zmniejsza to liczbę ładunków powierzchniowych tak, że otrzymany środek adsorbujący zawiera oprócz jonów metalu ziem alkalicznych i wodorowych odpowiednią ilość jonów metalu alkalicznego. Ilość ta powinna zapewnić utrzymanie się rozwiniętej wskutek dezagregacji powierzchni, na której znajduje się zmniejszona liczba ładunków elektrycznych. W celu zmniejszenia liczby ładunków elektrycznych stosuje się kwasy dobrze dysocjujące, korzystnie kwas solny, fosforowy albo winowy.

Stwierdzono, że bentonit potraktowany w sposób według wynalazku, który jest mieszanym bento-

nitem metalu ziem alkalicznych, metalu alkalicznego oraz wodoru, nie wykazuje wad dotychczas stosowanych bentonitów i wykazuje korzystne właściwości klarujące oraz stabilizujące napoje.

Bentonit wytworzony sposobem według wynalazku wykazuje lepsze właściwości klarujące i stabilizujące napoje aniżeli bentonity wapniowe, sodowe albo wodorowe, łatwo sedymentuje, a objętość osadu jest znacznie mniejsza od objętości osadów silnie pęczniejących bentonitów.

Zawartość popiołu w winie klarowanym za pomocą bentonitu wytwarzanego sposobem według wynalazku nie zmienia się. Bentonit ten łatwo odsadza się, a objętość osadu i związane z tym straty wina są korzystnie małe.

Odpowiednią klarowność i trwałość wina uzyskuje się stosując znacznie mniejsze ilości (20—40 g/hl) bentonitu wytwarzanego sposobem według wynalazku jako środka adsorbującego w porównaniu ze środkami dotychczas stosowanymi.

Bentonit wytworzony w sposób według wynalazku wykazuje taki stopień dezagregacji płytek montmorylonitowych, że zapewnia to możliwość dostarczenia do ośrodków adsorpcji znajdujących się wewnątrz cząstek pierwotnych, co stwarza, łącznie ze zmniejszeniem się liczby ładunków powierzchniowych, korzystne warunki dla adsorpcji substancji białkowych.

Niżej zamieszczone przykłady zilustrują bliżej wynalazek nie ograniczając zakresu jego stosowania.

Przykład I. Do zawiesiny 10 g kopalnego bentonitu metalu ziem alkalicznych, o naturalnej wilgotności, w 20 ml wody, małymi porcjami dodaje się, stale mieszając, roztworu 0,5 g węglanu sodowego w 5 ml wody. Otrzymaną mieszaninę odparowuje się do sucha na łaźni wodnej, a pozostałość wymieszaną ze 100 ml wody pozostawia się na 6 godzin w celu spęcznienia. Następnie miesza się całość energicznie tak, aby uzyskać zawiesinę wodną minerału i zobojętnia się ją do wartości pH 7 dodając 0,1 n roztworu kwasu solnego.

5 ml zawiesiny potraktowanej kwasem, zawierającej 0,5 g bentonitu, dokładnie wytrząsa się w rozdzielaczu pojemności 1 l z jednokrotnie obciążonym winem marki Dörgieser Riesling. Po kilku minutach bentonit zaczyna flokulować, a po 12 godzinach całkowicie sedymentuje.

Względne zmętnienie potraktowanego wina zmniejsza się z 550 do 208, a całkowita zawartość azotu z 273 do 258 mg/l, podczas gdy kwasowość wina, miareczkowanie i zawartość popiołu nie zmieniają się.

Przykład II. Do roztworu 0,3 g fosforanu sodowego i 0,2 g heksametafosforanu sodowego w 200 ml wody, o temperaturze 90°C, dodaje się małymi porcjami energicznie mieszając, 10 g bentonitu metalu ziem alkalicznych wysuszonego na powietrzu i zmielonego. Otrzymaną zawiesinę pozostawia się na 4 godziny, po czym ponownie dokładnie miesza się i doprowadza jej wartość pH do 5 za pomocą kwasu winowego.

1 litr białego wytrawnego wina dokładnie wy-

trząsa się w rozdzielaczu z 6 ml otrzymanej zawiesiny zawierającej 0,3 g bentonitu. Bentonit całkowicie sedymentuje po 12 godzinach. Względne zmętnienie potraktowanego wina zmniejsza się z 200 do 45, a całkowita zawartość azotu ze 185 do 176 mg/l, podczas gdy kwasowość wina, miareczkowanie i zawartość popiołu nie zmieniają się.

Przykład III. Kopalny bentonit metalu ziem alkalicznych, o naturalnej wilgotności i w ilości odpowiadającej 1 kg suchej substancji, dokładnie miesza się w prasie ślimakowej z 20 g węglanu sodowego i 30 g fosforanu sodowego. Z otrzymanej mieszaniny, utrzymywanej wstępnie w temperaturze 100—110°C w ciągu 4 godzin, sporządza się zawiesinę w 20 l wody, po czym doprowadza się jej wartość pH do 6 za pomocą 0,1 n kwasu fosforowego.

1 litrowe porcje dwukrotnie obciążanego wina marki Badacsonyer Grauen Mönch wytrząsa się odpowiednio z 4, 8, 12, 16 albo 20 ml otrzymanej zawiesiny (20—100 g bentonitu na 1 hektolitr). Po osadzeniu się bentonitu oznacza się jego zdolności klarujące i stabilizujące. Ustalono, że optymalny efekt uzyskuje się stosując 40 g bentonitu na 1 hektolitr.

20 litrów zawiesiny zawierającej 1 kg bentonitu dodaje się energicznie mieszając, do 25 hektolitrów wina marki Badacsonyer Grauen Mönch i pozostawia na 1—2 dni.

Względne zmętnienie potraktowanego wina zmniejsza się z 293 do 68, a całkowita zawartość azotu z 251 do 226 mg/l, podczas gdy kwasowość wina (miareczkowanie) i zawartość popiołu nie zmieniają się.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bentonitu przeznaczonego do klarowania i utrwalania napojów, zwłaszcza win, drogą wymiany jonowej przez działanie elektrolitów na naturalny bentonit metalu ziem alkalicznych z pewną zawartością wilgoci, **znamienny tym**, że naturalny bentonit metalu ziem alkalicznych poddaje się działaniu elektrolitu w postaci soli sodowej o stężeniu 10%, w przeliczeniu na suchą masę bentonitu, po czym ustala się wartość pH = 5—7 przez dodanie rozcieńczonego, dobrze dysocjującego kwasu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces pęcznienia i ustalania wartości pH przeprowadza się wobec co najmniej 10% wody.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako elektrolit stosuje się sól sodową taką jak węglan sodowy, fosforan sodowy, polifosforan sodowy lub heksametafosforan sodowy albo ich mieszaniny w dowolnych stosunkach ilościowych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kwas solny, fosforowy, octowy lub winowy albo ich mieszaniny w dowolnych stosunkach ilościowych.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że procesy pęcznienia i ustalania wartości pH przeprowadza się w temperaturze 20—100°C, korzystnie 40—80°C.