

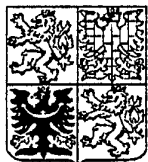
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

278 141

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **5176-89**

(22) Přihlášeno: 08. 09. 89

(30) Právo přednosti:
13. 09. 88 GB 88/21420

(40) Zveřejněno: 14. 04. 93

(47) Uděleno: 21. 07. 93

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15. 09. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:
C 12 C 3/00

(73) Majitel patentu:
THE BREWING RESEARCH FOUNDATION,
Redhill, GB;

(72) Původce vynálezu:
Westwood Keith Thomas, Crawley Down, GB;
Crescenzi Alan Mark Virgilio, High
Wycombe, GB;

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby isomerizovaného
chmelového produktu**

(57) Anotace:
Způsob výroby isomerizovaného chmelového produktu, při kterém se smíchá chmelový extrakt s pevnou solí alkalického kovu nebo solí alkalické zeminy a tato směs se podrobí zpracování při teplotě alespoň 80 °C po dobu dostatečnou k převedení alpha-kyselin na iso-alpha-kyseliny. Při tomto postupu se nepoužívá ani vodné ani nevodné rozpouštědlo. Postup může sloužit jako jedna z fází výroby piva nebo je možno isomerizovaný chmelový produkt dále zpracovávat na produkt o vysoké čistotě.

CZ 278 141 B6

Způsob výroby isomerizovaného chmelového produktu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby isomerizovaného chmelového produktu, přičemž tento postup může být jedním ze stupňů výroby piva nebo může tvořit samostatnou výrobu, a takto získaný produkt je možno eventuálně dále zpracovávat na isomerizované chmelové extrakty o vysoké čistotě.

Dosavadní stav techniky

Při provádění obvyklého varného procesu výroby piva se chmel přidává během vaření do sladiny. Tato metoda usnadňuje extrakci chmelových pryskyřic, jako jsou například α -kyseliny (neboli humulony), které se potom v následující fázi isomerizují na iso- α -kyseliny (iso-humulony). Právě tyto isohumulony dodávají pivu jeho charakteristickou hořkou chuť. Extrakce a isomerizace těchto humulonů ve vroucí sladině jsou neúčinné, přičemž při provádění varného postupu výroby piva se využije pouze 30 až 40 % těchto sloučenin.

Dlouho se mělo za to, že isomerizaci humulonů je možno účinnějším způsobem provést mimo varný proces a zejména tehdy, jestliže se tato isomerizace provádí při alkalické hodnotě pH. K tomu, aby bylo možno získat isomerizovaný produkt o vhodné čistotě, je nutno použít ekonomicky nákladného několikastupňového postupu. Při prvních pokusech o tuto isomerizaci bylo používáno extrakce chmele organickými rozpouštědly, jako je například hexan, methylenchlorid a methanol. Hlavní nevýhoda použití těchto rozpouštědel spočívá v tom, že v takto získaném extraktu je případná možnost výskytu zbytků použitých rozpouštědel. Tento problém se zbytky rozpouštědel v extraktu je možno odstranit použitím kapalného oxidu uhličitého v nadkritickém stavu pro extrakci chmele, přičemž v porovnání s předchozím postupem se získá čistější extrakt. Ovšem i přes toto zlepšení isomerizačního postupu je třeba i v takto vylepšeném postupu v určitém stádiu stále ještě použít organické rozpouštědlo, jako je například hexan, k dalšímu vyčištění humulonů a isohumulonů.

V patentu Velké Británie č. A-2022083 (autoři Baker a Laws) je uveden první isomerizační postup bez použití organického rozpouštědla. Podle tohoto postupu se isomerizuje chmelový extrakt získaný pomocí oxidu uhličitého zahřátím ve zředěném alkalickém roztoku při koncentraci humulonů v rozmezí 5 až 20 % hmotnostních. Takto získané isohumulony se potom přečistí odstraněním β -kyseliny (lupulony), jak je to uvedeno v evropském patentu EP-A-0020087 (autor Baker), a nakonec se provede zkoncentrování produktu ve formě draselné soli na 30 % hmotnostních. Nevýhody tohoto postupu spočívají v tvorbě vedlejších produktů během isomerizace, v nutnosti provádět ředění isohumulonů na 2 až 3 % za účelem vysrážení lupulonů a v nutnosti následného zkoncentrování produktu za účelem snížení transportních a skladovacích nákladů.

Kromě toho byly vyvinuty i další bezrozpouštědlové postupy, ovšem ve všech je nutno provádět před isomerizací oddělení humulonů ze chmelového extraktu. Podle patentu Spojených států amerických č. 4 395 431 (autor Lance a kol.) se kapalný extrakt získaný za pomoci oxidu uhličitého nanáší na inertní hydrofobní nosičový materiál, jako je například polyethylenový prášek. Humulony se potom přednostně extrahují z takto naneseného extraktu vodným roztokem uhličitanu draselného, přičemž se získá zředěný roztok humulátu draselného, který je možno ihned použít pro další zpracovávání. Podle dalších postupů, jako jsou například postupy uvedené v patentu Velké Británie č. 2187755 (autor Todd), evropském patentu A-0173479 (autor Patel) a evropském patentu A-0199101 (autor Hopstabil), se provádí přímé míchání chmelového extraktu s vodnými roztoky alkalických látek. Ve všech případech se chrání postupy, při kterých vzniká pryskyřicová fáze ochuzená o humulony a vodná fáze bohatá na humulony. V případě evropského patentu č. A-0199191 je třeba uvést, že i přesto, že byl použit přebytek alkalického činidla, bylo nutno použít čtyř extrakcí k účinnému oddělení humulonů. Obdobně se v patentu Velké Británie č. A-2187755 uvádí, že k oddělení všech humulonů ve dvou extrakcích je zapotřebí méně než jeden ekvivalent hydroxidu draselného nebo sodného ve formě 7 %-ního vodného roztoku. Ovšem jestliže se provede výpočet výsledků v příkladech 6.1 a 6.2 v tomto patentu, potom výtěžky humulonů jsou 123 % a 136 %. Výtěžky humulonů v evropském patentu č. A-0173479 byly zjišťovány z úbytku hmotnosti chmelového extraktu a nikoliv analýzou. Z tohoto důvodu nemají údaje o účinnosti extrakce žádný význam.

Podle dosavadního stavu techniky existují dvě hlavní metody isomerizace humulonů:

- (1) působením tepla na vodné roztoky humulátu draselného nebo sodného, viz například patenty Velké Británie č. A-2022083 a A-2187755 a evropský patent č. A-0173479, nebo
- (2) tak zvaná isomerizace v pevném stavu, viz například evropský patent č. A-0199101, australský patent č. 474830 a patent Spojených států amerických č. A-4395431.

Při provádění všech uvedených postupů je zapotřebí velkého množství vody během isomerizace. Při provádění isomerizace vodnými roztoky alkalických látek je koncentrace humulonů v rozmezí 5 až 25 %. V případě provádění postupů, při kterých se na pevný humulát hořečnatý působí teplem, je obsah vody proměnlivý (viz australský patent č. 474830 a patent Spojených států amerických č. A-4395431) nebo činí 95 %, jak je to uváděno v evropském patentu č. A-0199101. Přítomnost vody během provádění isomerizace vede ke čtyřem problémům.

- (a) zvětšení objemu zařízení v důsledku provádění ředění,
- (b) tvorba vedlejších produktů hydrolýzy, zejména při provádění postupu s vodným roztokem alkalické látky,
- (c) větší energetické požadavky vzhledem k nutnosti zahřívát zředěné roztoky, a

- (d) další energetické požadavky v následujících stupních ke zkoncentrování zředěných roztoků nebo k sušení pevné soli. Z výše uvedeného je zřejmé, že přítomnost vody znamená i vyšší energetické náklady tohoto postupu a snížení čistoty získaného produktu.

Současný dosavadní stav techniky v tomto oboru týkající se zlepšení isomerizace humulonů ve chmelu se orientuje na procesy in situ, při kterých není nutno provádět komplikované extrakční postupy. Podle postupu uvedeného v patentu Spojených států amerických č. A-4123561 se oxidy kovů alkalických zemin, jako je například oxid hořečnatý a oxid vápenatý smíchávají s práškovým chmelem a potom se peletizují. Během provádění tohoto postupu se získávají stabilnější soli humulonů. Při následujícím anaerobním zahřívání těchto solí (při teplotě 80 °C po dobu 2 hodin) dochází k isomerizaci na odpovídající kovové soli isohumulátů, přičemž účinnost tohoto procesu je vyšší než 90 %. Ovšem při použití těchto isomerizovaných pelet se vyskytly problémy, a sice se vznikem sírového zápachu v produkovaném pivu. Rovněž dochází k tomu, že pelety mají tendenci zůstávat celistvé během vaření sladiny, což má za následek nižší využití chmele než jak je očekáváno. Energetické požadavky jsou pravděpodobně méně příznivé vzhledem k nutnosti provádět ohřívání po dobu dvou hodin při teplotě 80 °C.

Nový přístup k řešení problémů spojených s tímto isomerizačním procesem představuje postup podle evropského patentu č. A-0240210. Podle tohoto procesu se práškový chmel smísí s řadou alkalických solí nebo solí kovů alkalických zemin a potom se tento produkt vede protlačovacím ohříváčem. Při tomto procesu se aplikují stříhové síly a vysoké teploty. Reakční doba může být snížena až na dvě minuty. Podle tohoto postupu je možno získat produkt buďto ve formě granulí nebo ve formě jemného prášku. Při použití tohoto produktu při vaření piva se dosáhne vyšší využití chmele nad hodnotu 100 % (například 25 až 50 %), aniž by tento produkt měl nepříznivý vliv na vůni piva.

Problémy spojené s posledně uvedenými dvěma postupy spočívají v tom, že

- (a) výsledné isomerizované produkty nejsou tak čisté jako produkty získané z extraktů za použití oxidu uhličitého, a
- (b) koncentrace isohumulonů málokdy převýší 10 % hmotnostních.

Podstata vynálezu

Uvedený vynález se týká způsobu výroby isohumulonů ze chmelového extraktu, který je výhodně získán extrakcí za použití oxidu uhličitého.

Podstata postupu výroby isomerizovaného chmelového extraktu podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se smísí chmelový extrakt s pevnou solí alkalického kovu nebo se solí kovu alkalické zeminy a výsledná směs se podrobí zpracovávání při teplotě

alespoň 80 °C po dobu dostatečnou k dosažení konverze α -kyseliny na iso- α -kyselinu.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu se výhodně nepřidává v žádné fázi tohoto procesu ani vodné ani nevodné rozpouštědlo.

Uvedenou alkalickou sloučeninou nebo sloučeninou kovu alkalické zeminy je ve výhodném provedení podle vynálezu oxid, hydroxid, uhličitán, hydrogenuhličitán nebo jiná sůl sodíku, draslíku, hořčíku nebo vápníku. Ve výhodném provedení se používá hořečnatých solí a zejména je výhodné použití oxidu hořečnatého.

Výhodně se sloučenina alkalického kovu nebo sloučenina kovu alkalické zeminy použije v množství v rozmezí od 0,1 molu do 4 molů, ještě výhodněji v rozmezí od 1 molu do 3 molů, na každý mol celkového množství α -kyseliny přítomné v extraktu. Podle nejvýhodnějšího provedení se tato sloučenina použije v množství asi 1 mol na 1 mol celkového množství α -kyseliny.

Směs extraktu a sloučeniny alkalického kovu nebo sloučeniny kovu alkalické zeminy se ve výhodném provedení zpracovává při teplotě v rozmezí od 80 °C do 200 °C, přičemž ještě výhodnější teplotní rozmezí je 120 °C až asi 140 °C, a toto zpracovávání se provádí po dobu dostatečnou k dokončení isomerizačního procesu. Výhodná je teplota asi 130 °C. Při teplotách nižších, než je výše uvedená teplota, dochází k nižším výtěžkům, pokud se ovšem neprodlouží doby prodloužení. Tato směs se udržuje při výše uvedené výhodné teplotě po dobu výhodně v rozmezí od 0,1 do 15 minut. Nejvýhodnější je interval zpracovávání v rozmezí od 1 do 5 minut.

Konkrétně je možno uvést, že výhodné provedení podle uvedeného vynálezu zahrnuje zpracovávání výše uvedené směsi chmelového extraktu a pevné soli alkalického kovu nebo soli alkalické zeminy při teplotě 80 °C po dobu v rozmezí od 1 do 5 minut.

Produktem postupu podle uvedeného vynálezu může být buďto vysoce viskózní pryskyřice nebo drobná, nelepící se pevná látka, která se snadno drtí na jemný žlutý prášek. Povaha produktu získaného shora uvedeným postupem podle vynálezu závisí :

- (a) na obsahu humulonů ve chmelovém extraktu, a
- (b) na koncentraci použité soli.

Postup podle uvedeného vynálezu je velmi jednoduchý a rychlý, nevyžaduje žádné čistící stupně před provedením isomerizace nebo po provedení isomerizace. Koncentrace humulonů nebo isohumulonů může být v rozmezí od 10 do 60 % přičemž v obvyklém provedení se pohybuje v rozmezí od 35 do 50 %, což je možno zjišťovat vysokoúčinnou kapalinovou chromatografickou metodou (viz. Bukey, G.K. Journal of the Institute of Brewing, 1985, 91, 143). Postup podle uvedeného vynálezu nevyžaduje použití organických rozpouštědel ani ředění vodou, takže při jeho použití odpadá energeticky nákladné koncentrování zředěných roztoků nebo sušení. Vzhledem k nevodné povaze provádění isomerizace podle vynálezu je možno vedlejší produkty, vyskytující se velice zřídka, snadno

zjistit vysoceúčinnou kapalinovou chromatografickou metodou, což znamená, že je možno dosáhnout vyšších výtěžků isohumulonů. Považha tohoto postupu podle vynálezu je taková, že je vhodný jak pro kontinuální výrobní procesy tak i pro diskontinuální procesy.

Isomerizovaný produkt, získaný postupem podle uvedeného vynálezu, je možno použít ve varném procesu výroby piva jako náhrada chmelových šišek, chmelových pelet nebo prášků chmelových extraktů, isomerizovaných nebo stabilizovaných chmelových pelet a chmelových vytlačovaných přípravků. Kromě toho je nutno uvést, že vzhledem k tomu, že takto získaný produkt prakticky neobsahuje vedlejší produkty isomerizace, je tento materiál získaný shora uvedeným postupem podle vynálezu ideální surovinou pro přípravu isomerizovaných extraktů o vysoké čistotě. Tyto extrakty se připraví kyselinovým vyluhováním z isomerizovaného extraktu z varného procesu, načež následuje kontrolovaná extrakce alkalickým hydroxidem, jako je například hydroxid draselný. Takto získaný isohumulát draselný, který je rozpustný ve vodě, je možno přidávat do piva v takové formě v jaké byl připraven nebo po okyselení ve formě volné kyseliny, přičemž nedochází ke tvorbě zákalu. Použití těchto extraktů po fermentaci nebo po filtraci piva vede k vyššímu využití chmele.

Ve výhodném provedení se postup podle uvedeného vynálezu provádí takovým způsobem, aby obsah isohumulonů byl přinejmenším 14,5 %, vzhledem k původnímu obsahu humulonů. Podle výhodnějšího provedení se proces provádí tak, aby obsah isohumulonů byl při provádění kontinuálního procesu alespoň 45,3 %, vzhledem k původnímu obsahu humulonů a alespoň 19,5 % v případě diskontinuálního procesu.

Příklady provedení vynálezu

Na přiloženém obrázku je schematicky znázorněno kontinuální provedení postupu podle uvedeného vynálezu, přičemž se jedná o výhodnou variantu tohoto postupu.

Podle tohoto provedení se chmelový extrakt, ve výhodném provedení získaný extrakcí pomocí kapalného oxidu uhličitého, obsahující 30 až 60 % humulonů, ale v obvyklém provedení asi 40 až 50 % humulonů, smíchá se solí alkalického kovu nebo se solí alkalické zeminy, ve výhodném provedení s uhličitánem, oxidem nebo hydroxidem, přičemž se vytvoří dokonalá směs solí a chmelových pryskyřic. Koncentrace solí může být různá, ale v obvyklém postupu je tato koncentrace v rozmezí od 1 do 3 molových ekvivalentů vztaheno na obsah humulonů v extraktu. Takto připravencu transportovatelnou směs chmelové pryskyřice a solí je možno přečerpat za současného vedení tepelným výměníkem a tepelně izolovanou samonosnou spirálou nebo ohřívacími hady nebo v alternativním provedení je možno tuto směs dopravovat za současného průchodu ohřívací pecí. Dobu zdržení je možno libovolně měnit úpravou buďto

(a) délky spirály, nebo

(b) průtočného množství směsi chmelové pryskyřice a soli nebo úpravou rychlosti dopravníku. Doba zdržení je ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu až 10 minut, ale v případě potřeby je možno použít i intervalů delších. Reakce podle vynálezu probíhá v širokém rozmezí teplot. K tomu, aby se účinným způsobem ovlivnil průběh konverze humulonů na isohumulony v intervalu požadované doby zdržení za současného použití výhodné koncentrace soli, se potřebná teplota pohybuje v rozmezí od 100 °C do 140 °C, přičemž ovšem je možno v případě potřeby použít i jiných teplot. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se připraví isomerizovaný produkt ve formě hnědé kapaliny, která při ochlazení ztuhne a snadno se rozmělní na jemný žlutý prášek. Konverze humulonů na isohumulony je při provádění postupu podle vynálezu vysoká, přičemž je možno dosáhnout kvantitativní konverze. Současné se při tomto postupu netvoří žádné vedlejší produkty, jak bylo potvrzeno vysoceúčinnou kapalinovou chromatografickou metodou.

V alternativním provedení je možno tento postup podle vynálezu provádět jako diskontinuální postup, při kterém se směs soli a chmelových pryskyřic míchá v ohřívané nádobě za požadovaných podmínek. Takto získaný výsledný produkt má podobnou konzistenci a složení jako produkt vyrobený kontinuálním postupem.

Takto získaný produkt je možno přímo použít v procesu vaření piva, přičemž je možno jej použít v libovolném vhodném stadiu, jako například po provedení fermentace nebo po provedení filtrace.

Při poloprovozním varném postupu výroby piva bylo zjištěno, že jestliže se isomerizovaný produkt, získaný výše popsaným postupem podle vynálezu, přidá do varného kotle, potom využití pryskyřic způsobujících hořkost je v rozmezí 51 až 63 %. Tyto hodnoty představují podstatné zlepšení využití v porovnání s použitím běžně známého extraktu získaného extrakcí kapalným oxidem uhličitým, při jehož použití v poloprovozním měřítku se dosahuje stupně využití v rozmezí od 20 do 25 %.

Postup podle uvedeného vynálezu bude v dalším podrobně popsán s pomocí konkrétních příkladů, které ovšem rozsah vynálezu nijak neomezuji, a které mají pouze ilustrační charakter.

Příklad 1

Kontinuální postup (použití uhličitánů).

Podle tohoto postupu byl chmelový extrakt, získaný pomocí kapalného oxidu uhličitého (41 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost humulonů), zahřát na teplotu v rozmezí od 40 do 45 °C za účelem zlepšení transportovatelnosti tohoto materiálu, přičemž k tomuto extraktu bylo rovněž přidáno dostatečné množství pevného uhličitánu hořečnatého tak, aby bylo dosaženo poměru soli a humulonů 2 : 1. Takto získaná směs byla potom promíchávána tak dlouho, dokud nezmizelo šumění. Potom byla tato směs čerpána hadem z koroziivzdorné oceli (délka 2,84 metru, vnitřní průměr 5 mm) umístěným na vyhřívané glykolové lázni na teplotu 140 °C.

Tato směs byla čerpána takovou průtokovou rychlostí, aby doba zdržení uvnitř tohoto ohřívajícího hadu byla přibližně 1,0 minuta (viz. varianta 1, tabulka č. 1). Získaný produkt byl ve formě hnědé viskózní kapaliny, která po ochlazení ztuhla a bylo možno ji rozmělnit na jemný žlutý prášek.

Takto získaný produkt byl analyzován na obsah humulonů a isohumulonů metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie (viz. metoda podle Bukee, G.K., Journal of the Institute of Brewing 1985, 91, 143). Malý vzorek produktu o hmotnosti přibližně 0,5 gramu byl potom rozpuštěn v methanolu (v množství 50 mililitrů), přičemž byly odebrány alikvotní podíly, které byly potom analyzovány podle uvedené publikované metody.

Výše uvedený postup byl potom modifikován, přičemž charakteristika těchto alternativních provedení je uvedena v následujícím přehledu.

Varianta 2 - pevný uhličitán hořečnatý, poměr sůl/humulony
2 : 1, teplota 140 °C, doba zdržení 5 minut;

Varianta 3 - pevný uhličitán hořečnatý, poměr sůl/humulony
2 : 1, teplota 140 °C, doba zdržení 7 minut;

Varianta 4 - pevný uhličitán hořečnatý, poměr sůl/humulony
1 : 1, teplota 120 °C, doba zdržení 2,0 minuty;

Varianta 5 - pevný uhličitán hořečnatý, poměr sůl/humulony
1 : 1, teplota 120 °C, doba zdržení 5,0 minut;

Varianta 6 - pevný uhličitán hořečnatý, poměr sůl/humulony
1 : 1, teplota 140 °C, doba zdržení 1,0 minuta;

Varianta 7 - pevný uhličitán hořečnatý, poměr sůl/humulony
1 : 1, teplota 140 °C, doba zdržení 5,0 minut;

Varianta 8 - pevný uhličitán hořečnatý, poměr sůl/humulony
1 : 1, teplota 140 °C, doba zdržení 7,0 minut;

Produkty získané podle těchto alternativních postupů byly potom analyzovány výše uvedenými metodami, přičemž výsledky těchto analýz jsou uvedeny v následující tabulce č. 1.

Tabulka č.1

Kontinuální postup (použití uhličitanů)

Varianta	Poměr sůl/hu- mulony (moly)	Teplota (°C)	Doba zdržení (minuty)	Obsah humulo- nů (hmot. %)	Obsah isohu- mulonů (hmot. %)	Konver- ze humulo- ny/iso- humulony (%)
1	2 : 1	140	1	10,4	25,3	71,7
2	2 : 1	140	5	3,3	32,3	91,5
3	2 : 1	140	7	2,8	34,5	92,5
4	1 : 1	120	2	25,3	11,5	31,3
5	1 : 1	120	5	20,0	17,6	46,8
6	1 : 1	140	1	20,3	16,8	45,3
7	1 : 1	140	5	8,9	27,4	75,5
8	1 : 1	140	7	8,3	28,1	77,2

Produkty získané při použití poměru sůl/humulony 1 : 1 byly vysoce viskózní, lepivé, pryskyřicové povahy, přičemž tyto produkty nebyly vhodné pro rozmělnování.

Příklad 2

Diskontinuální postup (použití uhličitanů).

Při provádění postupů podle tohoto příkladu byly podíly ohřátého chmelového extraktu, který byl získán za použití kapalného oxidu uhličitého (41 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost humulonů) smíchány s dostatečným množstvím pevného uhličitanu hořečnatého nebo draselného tak, aby molární poměr sůl/humulony byl 1 : 1, 2 : 1 a 3 : 1. Takto získané směsi byly zahřívány za míchání v otevřené nádobě pod atmosférou dusíku při teplotě 120 °C nebo 140 °C. Reakční doba se pohybovala v rozmezí od 1 do 10 minut. Takto získané produkty byly analyzovány stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž získané výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce č. 2.

Tabulka č. 2

Diskontinuální postup (použití uhličitanů)

Varianta	Poměr sůl/hu- mulony (moly)	Teplota (°C)	Doba zdržení (minuty)	Obsah humulo- nů (hmot. %)	Obsah isohu- mulonů (hmot. %)	Konver- ze humulo- ny/iso- humulony (%)
9	2 : 1	120	5	20,1	14,4	41,9
10	2 : 1	120	7	6,9	29,0	80,8
11	2 : 1	140	2	16,2	19,3	54,4
12	2 : 1	140	5	4,6	33,3	87,9
13	2 : 1	140	7	NM	36,7	100,0
14	2 : 1	140	10	NM	37,5	100,0
15	3 : 1	140	1	27,3	6,6	19,5
16	3 : 1	140	5	NM	34,4	100,0
17	3 : 1	140	10	NM	35,4	100,0
18	1 : 1 ^{a)}	140	5	30,1	5,1	14,5
19	1 : 1 ^{a)}	140	7	29,2	7,5	20,4
20	1 : 1 ^{a)}	140	9	21,9	13,0	37,2

(a) použit uhličitan draselný (ve všech ostatních variantách byl použit uhličitan hořečnatý;

(b) NM - neměřitelné hodnoty

(c) reakční doba zahrnuje zahřívání směsi z teploty okolí.

Příklad 3

Diskontinuální postup (použití oxidu hořečnatého).

Při provádění postupu podle tohoto příkladu byly jednotlivé podíly extraktu, který byl získán za použití kapalného oxidu uhličitého (v množství 10 gramů; 44 % hmotnostních na hmotnost humulonů), smíchány s pevným oxidem hořečnatým tak, aby molární poměr sůl/humulony byl v rozmezí od 0,75 do 2,0. Tyto směsi byly potom převedeny do otevřené nádoby, která byla ponořena do glykolové lázně zahřívané na teplotu v rozmezí od 80 °C do 140 °C. Získané produkty byly analyzovány stejným způsobem jako v příkla-

du 1, přičemž výsledky jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce č. 3.

Tabulka č.3

Diskontinuální postup (použití oxidu hořečnatého)

Varianta	Poměr sůl/hu- mulony (moly)	Teplota (°C)	Doba zdržení (minuty)	Obsah humulo- nů (hmot. %)	Obsah isohu- mulonů (hmot. %)	Konver- ze humulo- ny/iso- humulony (%)
21			2	35,8	8,7	19,6
22	0,75	120	4	13,0	32,9	71,7
23			6	NM	44,1	100,0
24			2	10,0	35,9	78,2
25	1,00	120	4	NM	43,7	100,0
26			6	NM	43,8	100,0
27			2	3,3	41,1	92,3
	1,25	120				
28			4	NM	45,7	100,0
29			2		44,6	
	1,50	120		NM		
30			4		45,7	
31	2,00	120	4	NM	42,3	100,0
32			5	36,3	8,2	18,4
33	1,00	80	10	12,4	33,1	74,4
34			15	NM	44,8	100,0
35			5		43,6	
	1,00	100		NM		100,0
36			10		45,4	
37	1,00	140	5	NM	45,9	100,0

- (1) NM = neměřitelné hodnoty
- (2) reakční doby zahrnují ohřívání směsi z teploty místnosti
- (3) produkty získané za použití 0,75 molárního ekvivalentu oxidu hořečnatého byly hnědé, viskózní a pryskyřicové povahy. Všechny ostatní produkty byly hnědé, nelepivé, pevné látky, které bylo možno rozmělnovat na žlutý prášek.

Příklad 4

Diskontinuální postup (použití oxidu hořečnatého a zahřívání v elektrické peci).

Podle tohoto provedení byly podíly extraktu získaného za pomoci kapalného oxidu uhličitého (v množství 10 gramů; 44 % hmot. na hmotnost humulonů) smíchány s jednomolovým ekvivalentem pevného oxidu hořečnatého. Takto připravené směsi byly zahřívány v elektrické peci za různých podmínek pokud se týče doby zahřívání a použité teploty. Takto získané produkty byly analyzovány stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž výsledky jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce č. 4.

Tabulka č. 4

Diskontinuální postup (použití oxidu hořečnatého, zahřívání v elektrické peci)

Varianta	Poměr sůl/hu- mulony (moly	Teplota (°C)	Doba zdržení (minuty)	Obsah humulo- nů (hmot. %)	Obsah isohu- mulonů (hmot. %)	Konver- ze humulo- ny/iso- humulony (%)
38		100	20	NM	45,2	100,0
39		110	10	NM	43,8	100,0
40			20		45,5	
41			5	19,1	23,5	55,2
42		120	10	NM	41,9	100,0
43			20	NM	42,9	100,0

Poznámky: (1) NM = neměřitelné hodnoty
(2) reakční doby zahrnují zahřátí z teploty místnosti

- (3) všechny vzorky byly získány ve formě nelepivých pevných látek.

Příklad 5

Diskontinuální postup (použití oxidu hořečnatého, zahřívání pomocí osvětlovací lampy).

Postup podle tohoto příkladu představuje výhodné provedení, přičemž podle tohoto postupu byl extrakt získaný za pomoci kapalného oxidu uhličitého (v množství 100 gramů; 44 % hmotnostních na hmotnost humulonů) smíchán s jednomolárním ekvivalentem pevného oxidu hořečnatého. Tato směs byla potom převedena na hliníkovou misku, která byla potom uložena pod 500 W wolframhalogenovou lampu. Tato lampa byla spuštěna po dobu 3 minut, přičemž během tohoto intervalu se teplota zvýšila z teploty místnosti na 130 °C. Po tomto časovém intervalu byla reakce dokončena. Po ochlazení směs ztuhla, přičemž byla získána drobivá, nelepivá, pevná látka obsahující 41,6 % hmotnostních isohumulonů.

Příklad 6

Diskontinuální postup (použití oxidu hořečnatého a ethanolového extraktu).

Podle tohoto provedení byly dva podíly chmelového extraktu, získané za pomoci ethanolu, jeden obsahující 27,8 % hmotnostních humulonů (extrakt A) a druhý obsahující 38,8 % hmotnostních humulonů (extrakt B), zpracovávány stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 3 (varianta 36). Při použití extraktu A byl připraven pryskyřicový produkt obsahující 28,0 % hmotnostních isohumulonů. Produkt získaný za pomoci extraktu B byl drobivý, nelepivý a pevný, přičemž obsahoval 40,3 % hmotnostních isohumulonů.

Příklad 7

Příprava isomerizovaných extraktů o vysoké čistotě.

(a) Vyluhování kyselinou.

Při provádění postupu podle tohoto provedení byl isomerizovaný extrakt z varného postupu výroby piva (v množství 97,5 gramů; 41,2 % hmotnostních isohumulonů), který byl připraven postupem podle příkladu 5, rozmělněn na jemný žlutý prášek a přemístěn do jednolitrové tříhrdlové nádoby opatřené ve spodní části kohoutem. Potom byla přidána kyselina chlorovodíková (v množství 500 mililitrů, koncentrace 2 M) a takto získaná směs byla zahřívána při teplotě 75 °C za míchání a pod atmosférou dusíku. Ohřívání a míchání byly zastaveny po 30 minutách (okolo nádoby byl vytvořen plášť), přičemž byly ponechány k oddělení dvě fáze (v intervalu 15 minut). Vodná spodní vrstva byla vypuštěna a nahrazena zředěným roztokem chloridu draselného (v množství 300 mililitrů, koncentrace 3,3 % hmotnostní). Potom bylo v míchání pokračováno po dobu 15 minut, přičemž během tohoto časového

intervalu byla teplota zvýšena na 50 °C a potom následovala další prodleva (po dobu 15 minut) a odstranění spodní vodné vrstvy.

(b) Extrakce isohumulonů.

Do výše uvedené nádoby byla v této fázi zavedena pH elektroda. K pryskyřicovému produktu byla přidána destilovaná voda (v množství 300 mililitrů), která byla předehřáta na teplotu 45 až 90 °C, a takto připravená směs byla promíchána. Potom byl pomalu po kapkách přidáván roztok hydroxidu draselného (15 % hmotnostních), což bylo prováděno tak dlouho, dokud hodnota pH nedosáhla 7,7 a na této ustálené hodnotě byla potom tato směs udržována. Potom bylo vypnuto míchaadlo a vzniklé dvě fáze byly potom ponechány oddělit. Spodní fáze, která obsahovala isohumulony byla potom vypuštěna a nahrazena destilovanou vodou (v množství 200 mililitrů) předehřátou na 50 °C. Potom bylo v míchání pokračováno po dobu dalších 15 minut a takto získaná směs byla ponechána stát, přičemž se oddělila vodná fáze. Získané dvě vodné fáze byly potom spojeny a ponechány vychladnout a potom byl tento podíl přefiltrován přes skleněnou vatu.

V této fázi postupu byl získán jasně slabě žlutý roztok (v množství 498,5 gramu), který obsahoval 7,53 % hmotnostních isohumulonů (to znamená 92,8 %-ní výtěžek). Tento roztok je možno potom přidat k pivu v takové formě v jaké byl připraven nebo je možno tento produkt zkoncentrovat odpařením za sníženého tlaku.

V alternativním provedení byly připraveny volné kyseliny, které byly získány vysrážením účinkem zředěné kyseliny chlorovodíkové (1 N), přičemž hodnota pH byla upravena na 2,25. Produkt byl oddělen dekantováním vodné fáze a převedením žlutého olejového produktu do rotační odparky za použití minimálního množství ethanolu, přičemž potom následovalo odpaření tohoto produktu do sucha. Konečný produkt byl získán ve formě čirého žlutého oleje (v množství 37,5 gramu) obsahujícího 91,3 % isohumulonů, což odpovídá výtěžku 83,1 %.

Všechny takto získané produkty byly analyzovány stejným způsobem jako je to uvedeno v příkladu 1.

Přidáním 15 ppm těchto isomerizovaných produktů o vysoké čistotě do čirého piva nebylo způsobeno žádné měřitelné zvětšení zákalu, což bylo potvrzeno měřením za použití radiometru.

Příklad 8

Postup výroby piva za použití isomerizovaného extraktu z varného procesu.

Podle tohoto provedení bylo vyráběno pivo varným postupem v poloprodučním měřítku podle standardního postupu (viz. Journal American Society Brewing Chemists 1976, 34, 166).

Testovaný vzorek piva byl vyroben za použití přídatku 7,6 gramu isomerizovaného extraktu z varného procesu (viz. varianta postupu 3 podle příkladu 1), který obsahoval iso- α -kyseliny

v množství 34,5 % a α -kyseliny v množství 2,8 % hmotnostních, do 59 litrů sladiny o specifické hmotnosti 1,042 na začátku varného postupu. Celková koncentrace isohumulonů a humulonů přidanych do sladiny byla 48,0 ppm.

Kontrolní vzorek piva byl vyroben podobným způsobem za použití dostatečného množství extraktu, získaného za pomoci kapalného oxidu uhličitého, ve varné nádobě na začátku varného procesu, přičemž bylo takto dosaženo počáteční koncentrace 110 ppm α -kyselin ve sladině (specifická hmotnost 1,042).

Obě sladiny byly fermentovány za pomoci pivních kvasinek N.C.Y.C. 1681 o původní měrné hmotnosti 1,038. Připravené pivo, do kterého byla hořkost dodána pomocí isomerizovaného extraktu pro varný proces, obsahovalo 23,6 ppm iso- α -kyselin, což znamenalo využití 54,3 %. Na rozdíl od tohoto postupu obsahovalo kontrolní pivo, které bylo připraveno za použití extraktu získaného pomocí oxidu uhličitého, iso- α -kyseliny v množství 22,8 ppm, což odpovídá využití 22,9 %. Ve zkušebním pivu nebyly zjištěny žádné chuťové závady.

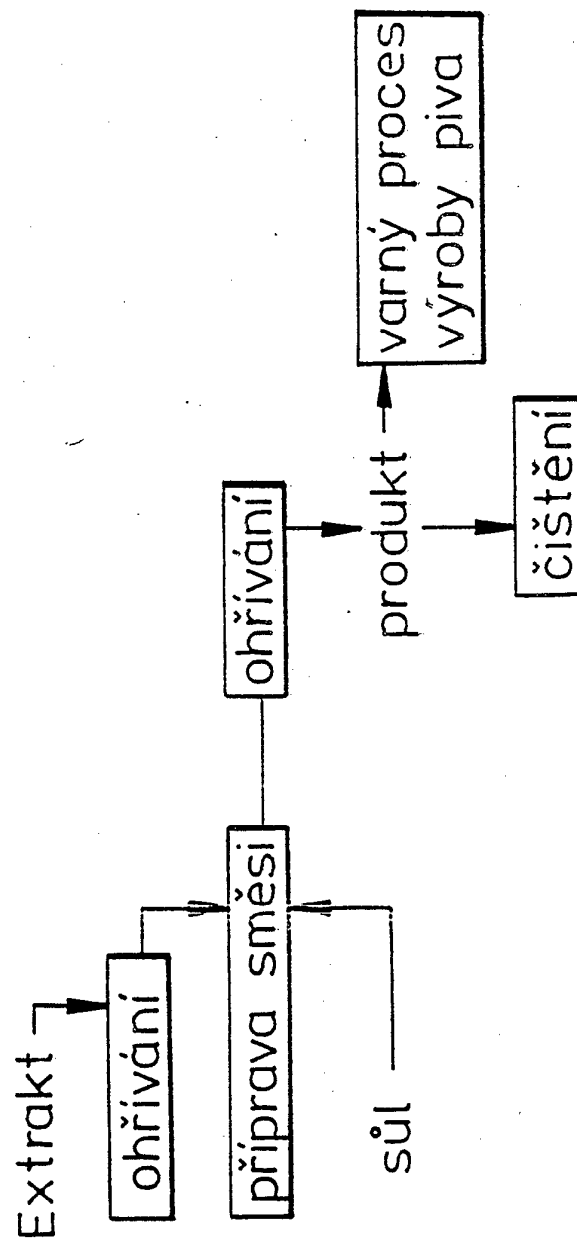
V souladu s výše uvedeným je v příkladu 3 prokázáno, že při použití isomerizovaného extraktu z varného procesu, vyrobeného postupem podle vynálezu, se dosáhne podstatného zlepšení využití chmele (kontrolní pivo 22,9 %, pivo s isomerizovaným extraktem z varného procesu 54,3 %, což odpovídá celkovému zvýšení využití o 137 %).

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby isomerizovaného chmelového produktu, vyznačující se tím, že se smíchá chmelový extrakt s pevnou solí alkalického kovu nebo se solí kovu alkalické zeminy a výsledná směs se podrobí zpracování při teplotě alespoň 80 °C po dobu dostatečnou k vyvolání konverze α -kyselin na iso- α -kyseliny.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že se směs udržuje při teplotě alespoň 80 °C po dobu 1 až 5 minut.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že během postupu se nepřidává ani vodné ani nevodné rozpouštědlo v kterémkoliv stadiu.
4. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že se teplota udržuje v rozmezí od 120 do 140 °C.
5. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že se uvedená sůl vybere ze skupiny zahrnující hydrogenuhličitany, uhličitany, oxidy a hydroxidy sodíku, draslíku, hořčíku a vápníku.

6. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že použitou solí je oxid kovu alkalické zeminy.
7. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že molární poměr soli k celkovému obsahu α -kyselin v extraktu je od 0,1 do 4.
8. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků 1 až 7, vyznačující se tím, že molární poměr soli k celkovému obsahu α -kyseliny v extraktu je v rozmezí od 1 do 3.

1 výkres



Konec dokumentu