(19) Bureau voor de Industriële Eigendom Nederland

(11) **1003225**

(12) C **OCTROOI**[20]

(21) Aanvrage om octrooi: **1003225**

(22) Ingediend: **29.05.96**

(51) Int.Cl.[6]
B01D65/06, B08B3/08, C12C13/00

(41) Ingeschreven:
03.12.97

(47) Dagtekening:
03.12.97

(45) Uitgegeven:
02.02.98 I.E. 98/02

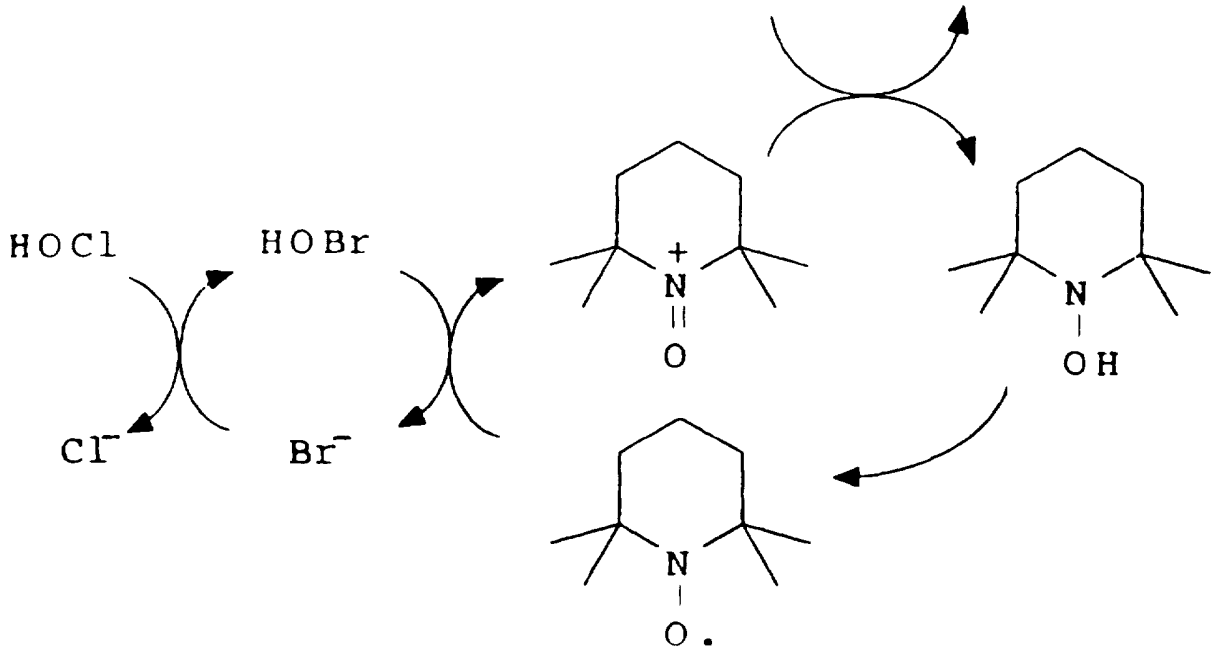
(73) Octrooihouder(s):
Heineken Technical Services B.V. te Amsterdam.

(72) Uitvinder(s):
Martinus Nicolaas Maria Mol te Leiden
Stephan Cornelus Johannes Maria van Hoof te Wageningen

(74) Gemachtigde:
Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s. te 2587 BN Den Haag.

(54) **Werkwijze voor het reinigen van apparatuur die toegepast is bij het brouwen van bier.**

(57) De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een geheel nieuwe werkwijze voor het reinigen van apparatuur die toegepast wordt bij het brouwen van bier, waarbij genoemde apparatuur na gebruik in contact gebracht wordt met een reinigingssysteem, dat gebaseerd is op de combinatie van een cyclische nitroxyl verbinding en een hypohaliet.



NL C 1003225

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Titel: Werkwijze voor het reinigen van apparatuur die toegepast is bij het brouwen van bier.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op het reinigen van apparatuur die toegepast is bij het brouwen van bier en meer in het bijzonder op het reinigen van filters, zoals membraanfilters voor het filtreren van restbier en uitgelagerd bier.

Bij het brouwen van bier doet zich veelal het probleem voor dat apparatuur na een zekere periode gereinigd moet worden, omdat componenten uit het bier geadsorbeerd of geabsorbeerd worden, danwel neerslaan op de apparatuur, hetgeen ongewenst is. Dit kan namelijk enerzijds aanleiding zijn tot verstoring van de werking van de apparatuur en anderzijds de kwaliteit van het eindprodukt beïnvloeden.

Het gaat hierbij om apparatuur die gebruikt wordt bij het bereiden van mout, het omzetten van mout en/of ongemout in wort en het verder verwerken van de wort, al dan niet onder toevoeging van extra componenten zoals hop, door fermentatie tot bier, alsmede alle hulpapparatuur die daarbij toegepast wordt en in contact komt met hoofd- of bijstromen uit deze processen.

Een voorbeeld van het verstoren van de werking van de apparatuur vindt men bij de diverse filters die gebruikt worden, bijvoorbeeld de filters voor het filtreren van uitgelagerd bier, gesepareerd restbier, maar ook de wort-bostelscheiding, hete trubscheiding en koude trubscheiding. De capaciteit van dergelijke filters, de flux, neemt in de loop van de tijd af, hetgeen uiteraard ongewenst is. Dit speelt vooral een rol als men gebruik maakt van membraanfilters. Deze capaciteitsafname is gedeeltelijk tegen te gaan door terugspoelen van het filter. Dit is na verloop

van tijd echter niet voldoende en men dient derhalve het filter te reinigen.

Uit nader onderzoek is gebleken, dat de apparatuur en meer in het bijzonder de filters verontreinigd raken met een combinatie van allerlei verbindingen, waarvan polysacchariden, oligosacchariden, eiwitten, β-glucanen en polyfenolen de belangrijkste zijn.

Conventionele reinigingstechnieken, bijvoorbeeld gebaseerd op gekatalyseerde of ongekatalyseerde oxidatie, bijvoorbeeld met een peroxide/metaal (mangaan)complex hypochloriet of hypobromiet, voldoen niet, hetgeen zich daarin uit, dat de flux niet tot de oorspronkelijke waarde, of dicht daarbij, hersteld kan worden. Ook de toepassing van detergentia of enzymen, zoals proteases, carbohydrases, amylases, pullulanases, proteases en lipases, leidt niet tot de gewenste resultaten.

Er is derhalve behoefte aan een efficiënt reinigingssysteem voor het reinigen van apparatuur voor het brouwen van bier, welk systeem in staat is een goede reiniging te bewerkstelligen, hetgeen bij voorkeur binnen korte tijd (15-30 min) moet gebeuren en waarbij in hoofdzaak alle verontreinigingen verwijderd worden.

De uitvinding is gebaseerd op het verrassende inzicht dat het mogelijk is verontreinigingen afkomstig van het brouwen van bier te verwijderen van apparatuur, die daarmee verontreinigd is, door toepassing van een reinigingssysteem op basis van een combinatie van een cyclische nitroxylverbinding en een hypohaliet.

De uitvinding betreft derhalve een werkwijze voor het reinigen van apparatuur die toegepast wordt bij het brouwen van bier, waarbij genoemde apparatuur na gebruik in contact gebracht wordt met een reinigings-systeem, dat gebaseerd is op de combinatie van een cyclische nitroxyl-verbinding en een hypohaliet in waterige oplossing.

Bij voorkeur is de cyclische nitroxylverbinding een gesubstitueerde piperidine, zoals 2,2,6,6-tetra-methyl-

piperidine-*N*-oxyl (TEMPO). Dit is een in de handel verkrijgbare verbinding (CAS reg. nr. 2564-83-2).

In combinatie met een hypohaliet, bijvoorkeur een hypobromiet, is het mogelijk onder toepassing van katalytische hoeveelheden TEMPO een snelle verwijdering van verontreinigingen te verkrijgen. Het hypobromiet wordt bij voorkeur gevormd uit hypochloriet en alkalimetaalbromide (liefst NaBr), zodat men het reactiesysteem volgens figuur 1 verkrijgt. Opgemerkt wordt, dat de voorkeur gegeven wordt aan de toepassing van bromiet aangezien dat een aanzienlijk kortere reinigingstijd geeft dan het chloriet.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt liefst uitgevoerd door een waterige oplossing van de nitroxylverbinding, zoals de diverse nitroxideradicalen, bijvoorbeeld 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl (TEMPO), 4-oxo-2,2,6,6-tetra-methylpiperidine-*N*-oxyl (OTEMPO), 4-hydroxy-2,2,6,6-tetra-methylpiperidine-*N*-oxyl (TEMPOL) en andere derivaten met hetzelfde 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl-(TEMPO)-skelet, evenals derivaten op basis van 4,4-dimethyloxazolidine-*N*-oxyl (DOXYL) en 2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine-*N*-oxyl (PROXYL), en het hypohaliet in water in contact te brengen met de verontreinigde apparatuur.

De concentratie van de cyclische nitroxylverbinding is liefst gelegen tussen 1 en 250 mg/l, meer in het bijzonder tussen 2 en 25 mg/l. Dergelijke concentraties aan nitroxylverbinding kunnen goed gecombineerd worden met hypohaliet (OBr^- of OCl^-) concentraties van ten minste 0,5 g/l, bij voorkeur 0,75 tot 10 g/l. In het geval men een systeem op basis van hypochloriet, alkalimetaal bromide en de nitroxylverbinding gebruikt is de hoeveelheid bromide beduidend lager dan de hoeveelheid hypochloriet. Aangezien het bromide geregenereerd wordt kan bij bovenstaande concentraties van de nitroxylverbinding volstaan worden met bromide gehaltes (berekend als Br) van niet meer dan 1 g/l.

In een kenmerkende werkwijze wordt een katalytische hoeveelheid TEMPO toegepast. Zeer kleine hoeveelheden van de

cyclische nitroxylverbinding zijn maar nodig, aangezien deze functioneert als katalysator voor de vorming van de actieve oxidator, het hypohaliet, uit hypohalogenide.

Opgemerkt wordt in dit verband, dat het onderhavige systeem van cyclische nitroxylverbinding en hypohalogenide op zich bekend is, bijvoorbeeld uit WO-A 95/07303. In deze publicatie wordt de oxidatie van koolhydraten met primaire hydroxylgroepen beschreven. Op geen enkele wijze blijkt daar echter uit, dat dit systeem bruikbaar is voor het verwijderen van verontreinigingen van uit brouwerij-apparatuur, waarbij de aard van de verontreinigingen zo divers is als hierboven aangegeven. Dit is des te meer verrassend, omdat de conventionele reinigingsmethoden op basis van hypohaliet niet het gewenste effect bereiken.

De uitvinding is toepasbaar op alle apparatuur die gebruikt wordt bij het bereiden van bier en die in contact komt met de hoofdstroom en/of de nevenstromen van de produktie. Meer in het bijzonder is de uitvinding toepasbaar bij het reinigen van filters die gebruikt zijn voor het filtreren van uitgelagerd bier, gesepareerd restbier, maar ook de wort-bostelscheiding, hete trubscheiding en koude trubscheiding.

Het contact tussen reinigingsvloeistof en apparatuur kan zowel statisch als dynamisch geschieden, dat wil zeggen dat de vloeistof ofwel stil staat, danwel de apparatuur doorstroomt. Geschikte contacttijden liggen tussen 5 min en 2 uur, waarbij deze tijden uiteraard mede afhangen van de mate van vervuiling, de concentratie van de componenten (meer in het bijzonder de nitroxylverbinding) en de temperatuur.

De pH van de reinigingsvloeistof wordt bij voorkeur in het alkalische gebied gehouden. Dit is in de praktijk een waarde gelegen tussen 7 en 12. Bij gebruik van alleen hypochloriet in combinatie met de nitroxylverbinding zijn zelfs zwak zure pH-waarden mogelijk (pH>6) Aangezien de reiniging gepaard gaat met de vorming van organische zuren kan de reiniging gestuurd worden aan de hand van de hoeveelheid loog die benodigd is voor het in stand houden van de

ingestelde pH. Zodra het loogverbruik sterk terugloopt, ook na dosering van HOCl/HOBr, kan geconstateerd worden, dat de reiniging beëindigd is. Dit systeem heeft het grote voordeel, dat men kan volstaan een lage concentratie oxidant, zodat aantasting van apparatuur en onderdelen verminderd, of zelfs geheel vermeden kan worden.

Na de reiniging wordt de apparatuur gespoeld en kan deze weer gebruikt worden.

De uitvinding wordt thans toegelicht aan de hand van enkele, niet beperkende, voorbeelden.

VOORBEELD 1

Met behulp van een module voor het filtreren van uitgelagerd bier, welke voorzien was van een ongebruikt membraanfilter werd gedurende enige tijd uitgelagerd bier gefiltreerd met een druk van 0,3 bar. De flux van het bier werd daarbij op een aantal tijdstippen bepaald (A).

Vervolgens werd het filter gedurende 24 uur gereinigd met een oplossing die 4,5 g/l HOCl, 35 mg/l NaBr en 15 mg/l TEMPO bevatte. Na de reiniging werd de proef herhaald (B). Deze cyclus werd vervolgens nog één maal uitgevoerd (C). In de navolgende tabel zijn enkele resultaten samengevat.

Tabel

	Flux (l/uur/bar/m^2)		
Tijd (min)	A	B	C
20	1100	1100	1400
30	850	1050	1100

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het reinigen van apparatuur die toegepast wordt bij het brouwen van bier, waarbij genoemde apparatuur na gebruik in contact gebracht wordt met een reinigings-systeem, dat gebaseerd is op de combinatie van een cyclische nitroxylverbinding en een hypohaliet.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij filters die gebruikt zijn voor het filtreren van gelagerd bier en/of gesepareerd restbier gereinigd worden.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij membraanfilters gereinigd worden.

4. Werkwijze volgens conclusie 1-3, waarbij de cyclische nitroxylverbinding in een katalytische hoeveelheid toegepast wordt.

5. Werkwijze volgens conclusie 1-4, waarbij als cyclische nitroxylverbinding gebruikt gemaakt wordt van 2,2,6,6-tetra-methylpiperidine-*N*-oxyl.

6. Werkwijze volgens conclusie 1-5, waarbij een hypobromiet toegepast wordt als hypohaliet.

7. Werkwijze volgens conclusie 1-6, waarbij een combinatie van hypochloriet en een alkalibromide toegepast wordt als hypohaliet.

8. Werkwijze volgens conclusie 1-7, waarbij het reinigingssysteem als waterige oplossing gebruikt wordt.

9. Werkwijze voor het brouwen van bier in daartoe geëigende apparatuur, waarbij deze apparatuur regelmatig gereinigd wordt onder toepassing van de werkwijze volgens één of meer van de conclusies 1-8.

10. Toepassing van een reinigings-systeem, dat gebaseerd is op de combinatie van een cyclische nitroxylverbinding en

een hypohaliet, voor het reinigen van apparatuur die gebruikt wordt voor het brouwen van bier.

1003[illegible]

N — OH
+N=O
N — O·
HOBr
Br⁻
HOCl
Cl⁻

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde
	Nw 9035
Nederlandse aanvrage nr. 1003225	Indieningsdatum 29 mei 1996
	Ingeroepen voorrangsdatum

Aanvrager (Naam)
HEINEKEN TECHNICAL SERVICES B.V.

Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.
--	SN 27744 NL

I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)

Volgens de internationale classificatie (IPC)

Int.Cl.6: C 11 D 3/395, C 11 D 7/32

II. ONDERZOCHTE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie

Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.6:	C 11 D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)

IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1003225

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C11D3/395 C11D7/32

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHTE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C11D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9323 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 93-186697 XP002024217 & RO 104 553 A (DERO INTR DETERGENTI) , 25 Februari 1992 zie samenvatting ---	1,8
A	DE 36 35 357 A (WELLHOENER VEIT) 21 April 1988 zie het gehele document ---	1
A	EP 0 392 395 A (GESSNER & CO GMBH) 17 Oktober 1990 zie bladzijde 9, regel 20 - regel 25; conclusies 1,29 -----	1-3,9

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang
"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvrage, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

1

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid	Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
30 Januari 1997	

Naam en adres van de instantie	De bevoegde ambtenaar
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Grittern, A

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1003225

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)		Datum van publicatie
DE-A-3635357	21-04-88	GEEN		
EP-A-0392395	17-10-90	DE-A-	3911697	25-10-90
		JP-A-	3117475	20-05-91