

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105400676 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201510575895. 6

(22) 申请日 2007. 07. 27

(30) 优先权数据

60/836091 2006. 08. 07 US

(62) 分案原申请数据

200780037403. 1 2007. 07. 27

(71) 申请人 格雷斯股份有限两合公司

地址 德国沃姆斯

(72) 发明人 G. 吕尔斯 M. 贾拉普尔

D. 塞德尔迈尔 A. 泽瓦尔德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 杨思捷

(51) Int. Cl.

C12H 1/04(2006. 01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

基于高过滤率硅干凝胶的啤酒澄清助剂

(57) 摘要

本发明涉及基于高过滤率硅干凝胶的啤酒澄清助剂。用于处理饮料的组合物，其包含孔体积为约 0.2- 约 2.0m²/g 且粒度中值为约 5- 约 40 微米的干凝胶颗粒，其中所述组合物包含少于约 30% 重量的细屑。

1. 用于处理饮料的组合物, 其包含 :

孔体积为约 0.2- 约 2.0ml/g 且粒度中值为约 5- 约 40 微米的干凝胶颗粒, 其中, 基于所述组合物总重计算, 所述组合物含有约 20% 或更少重量的细屑和粒度分布使得所述组合物具有至少 35 毫达西的过滤率。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中按所述干凝胶包含量为约 20% 重量或更少的水分。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中所述干凝胶包含二氧化硅。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中所述孔体积范围为约 0.4- 约 1.5ml/g。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中所述粒度中值范围为约 10- 约 25 微米。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中, 基于所述组合物总重计算, 所述组合物包含约 18% 或更少重量的细屑。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中, 基于所述组合物总重计算, 所述组合物包含约 15% 或更少重量的细屑。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中所述颗粒包含范围为约 200- 约 900m²/g 的表面积。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物包含粒度分布使得所述过滤率的范围在约 35- 约 1000 毫达西。

10. 使用权利要求 1 的组合物处理饮料的方法。

11. 制备用于处理饮料的组合物的方法, 其包括 :

制备水凝胶 ;

加热所述水凝胶以形成干凝胶 ;

碾磨所述干凝胶以形成颗粒 ; 和

分级所述颗粒以提供组合物, 基于所述组合物总重计算, 所述组合物包含约 20% 或更少重量的细屑和粒度分布使得所述组合物具有至少 35 毫达西的过滤率。

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述干凝胶包含量为约 20% 或更少重量的水分。

13. 权利要求 11 的方法, 其中所述干凝胶包含二氧化硅。

14. 权利要求 11 的方法, 其中所述孔体积范围为约 0.2- 约 2.0ml/g。

15. 权利要求 11 的方法, 其中所述粒度中值范围为约 10- 约 25 微米。

16. 权利要求 11 的方法, 其中所述颗粒包含范围为约 200- 约 900m²/g 的表面积。

17. 处理饮料的方法, 其包括 :

提供干凝胶组合物 ;

提供饮料 ; 和

用所述干凝胶组合物过滤所述饮料,

其中所述组合物包含孔体积为约 0.2- 约 2.0ml/g 且粒度中值为约 5- 约 40 微米的干凝胶颗粒, 其中, 基于所述组合物总重计算, 所述组合物包含约 20% 或更少重量的细屑和粒度分布使得所述组合物具有至少 35 毫达西的过滤率。

18. 权利要求 17 的方法, 其中所述饮料包括啤酒、葡萄酒或果汁。

19. 权利要求 17 的方法, 其中所述干凝胶包含量为约 20% 或更少的水分。

20. 权利要求 17 的方法, 其中所述干凝胶包含二氧化硅。

21. 权利要求 17 的方法, 其中所述孔体积范围为约 0.4- 约 2.0ml/g。

22. 权利要求 17 的方法, 其中所述粒度中值范围为约 10- 约 25 微米。

23. 权利要求 17 的方法, 其中所述组合物包含约 18% 或更少重量的细屑。
24. 权利要求 17 的方法, 其中所述组合物包含约 15% 或更少重量的细屑。
25. 用于处理饮料的组合物, 其包含:
孔体积为约 0.2- 约 2.0ml/g 且粒度中值为约 5- 约 40 微米的干凝胶颗粒, 其中所述组合物包含粒度分布使得所述组合物具有至少 35 毫达西的过滤率。
26. 权利要求 25 的组合物, 其中所述组合物包含粒度分布使得所述组合物具有至少约为 45 毫达西的过滤率。
27. 权利要求 25 的组合物, 其中所述干凝胶包含量为约 20% 或更少重量的水分。
28. 权利要求 25 的组合物, 其中所述干凝胶含二氧化硅。
29. 权利要求 25 的组合物, 其中所述孔体积范围为约 0.4- 约 2.0ml/g。
30. 权利要求 25 的组合物, 其中所述粒度中值范围为约 10- 约 25 微米。
31. 权利要求 25 的组合物, 其中所述组合物包含约 20% 或更少重量的细屑。
32. 权利要求 25 的组合物, 其中所述组合物包含约 15% 或更少重量的细屑。
33. 权利要求 25 的组合物, 其中所述颗粒包含范围为约 200- 约 900m²/g 的表面积。

基于高过滤率硅干凝胶的啤酒澄清助剂

[0001] 本申请是申请号为 200780037403.1 母案的分案申请。该母案的申请日为 2007 年 7 月 27 日；发明名称为“基于高过滤率硅干凝胶的啤酒澄清助剂”。

技术领域

[0002] 本发明涉及干凝胶、制备干凝胶的方法和用干凝胶处理饮料的方法。

背景技术

[0003] 啤酒的澄清度是影响消费者认可的重要因素。啤酒中浊雾的存在通常与质量低劣相联系。然而啤酒中的浊雾是一种自然现象，并且需要合适的处理来阻止或延缓它的形成。啤酒冷混浊由浊雾敏感蛋白形成。去除浊雾敏感蛋白的材料应经过德国纯粹法令 (German Purity Law) 另称为“Reinheitsgebot”认可。与此法令保持一致，使用化学添加剂的另一选择是使用致使浊雾敏感蛋白去除的硅胶。最终所有用于除去浊雾敏感蛋白的物质必须从啤酒中移除。

[0004] 市场上有许多基于二氧化硅的啤酒稳定剂或澄清剂。它们可分为两组，水凝胶和干凝胶。两种凝胶通过使用类似方法制备，这正如在很多出版物中描述，如美国专利第 4,515,821 号、第 4,636,394 号、第 5,622,743 号和第 6,565,905 号，其整个主题在此引作参考。水凝胶通常包含 55% -70% 重量的水，45% -30% 重量的纯度为 99.0% 的二氧化硅（煅烧后）。使用常规碾磨技术碾磨水凝胶至所需粒度。对于干凝胶，通常在碾磨之前，使用常规干燥方法脱水，产生的干凝胶含少于约 70% -80% 重量的水。两种凝胶通常以类似形式进行碾磨。对于这两种凝胶，在碾磨过程中使用可用的加工控制参数调整其粒度至所需值。在此凝胶的熟化过程中运用加工条件对凝胶的内部结构（就表面积、孔体积、孔径分布等而言）进行改性，这通常在颗粒形成之后进行且为文献所熟知。孔体积和表面积使用氮吸附法 (BET) 在低温下测量，运用开尔文方程式计算（如 DIN6131）。对于水凝胶，由于孔隙中存在水，通常这些参数不是以此方式进行测量。另外，测量前干燥是不可能的，因为此过程改变该凝胶结构。

[0005] 干凝胶和水凝胶在其稳定性和过滤性效能方面的性能差异显著。干凝胶在促进稳定性中提供高性能，而在啤酒中固体浓度相同下水凝胶在过滤性上明显更好。因此，比起使用干凝胶所需的量，通常需使用两到三倍量的水凝胶。

[0006] 啤酒助稳定凝胶的另一重要性质涉及粒度和粒度分布。这些市售产品的平均粒度通常在 5-40 微米之间。这些凝胶的粒度显著影响效能（即移除 / 吸收高分子量浊雾敏感蛋白）和过滤率。尺寸细小的颗粒通常在促进其稳定性上具有良好表现，但需要附加的时间滤过。这种关联性通常对于干凝胶和水凝胶同样适用。

[0007] 就啤酒稳定性而言，对于效能同样重要的是二氧化硅的可及表面尺寸。硅胶是具有开孔和表面积大的无定形惰性微粒。典型地优选那些有高表面积和大孔隙的硅胶，这样的硅胶允许浊雾形成分子吸附在二氧化硅表面上。

[0008] 因此，工业上需要具有可接受的稳定性质并且还易滤过的饮料稳定剂。

发明内容

[0009] 本发明涉及用于处理饮料的组合物，该组合物包含孔体积为约 0.2- 约 2.0ml/g、粒度中值为约 5- 约 40 微米的干凝胶颗粒，其中所述组合物包含约 30% 或更少重量的细屑。

[0010] 本发明还涉及制备用于处理饮料的干凝胶组合物的方法，所述方法包括：制备水凝胶；加热该水凝胶以形成干凝胶；碾磨该干凝胶以形成组合物中的颗粒；以及从该组合物中移除至少 5% 重量的细屑。

[0011] 本发明还涉及处理饮料的方法，所述方法包括：提供干凝胶组合物；提供饮料和用所述干凝胶组合物过滤所述饮料，其中所述组合物包含孔体积为约 0.2- 约 2.0ml/g、粒度中值为约 5- 约 40 微米的干凝胶颗粒，其中所述组合物包含约 30% 或更少重量的细屑。

具体实施方式

[0012] 本发明涉及基于干凝胶的啤酒澄清助剂，其具有典型干凝胶的高啤酒澄清性能，并具有比得上基于水凝胶的澄清助剂的过滤率之益处。

[0013] 本文所用术语“细屑”定义为根据可购自 Retsch GmbH 的微精密度滤网 (micro precision sieve) Type LTG-Siebvibrator 测量粒度少于约 10 微米的颗粒。本文所用表面积 (BET) 通过使用 DIN 66131 氮吸附法测量，而孔体积用购自 Micromeritics Instrument Corp 的 ASAP 2400 来测定。本文所用与体积相关的粒度中值通过使用购自 Malvern Instruments Ltd. 的 Malvern Mastersizer 2000 光衍射来测量。干凝胶的湿度使用 ASTM D6869 通过卡尔·费歇尔法由电量法测定含水量来确定。术语“过滤率”，另被称作渗透性，是指多孔材料传输液体能力的量，其由达西定律定义，且根据 EBC 标准运用标准 EBC 滤器并利用 TS 72 通过测量助滤剂渗透性来确定。此方法可在来自 Fachverlag Hans Carl (ISBN 3-418-00759-7) 的名为“Analytica-EBC”的书中第 10.9 章找到。该 EBC 滤器可购自 VEL S. A.，名为“Normfilter EBC”。

[0014] 在一个实施方案中，本发明涉及用于处理饮料的组合物，该组合物包含孔体积约 0.2- 约 2.0ml/g、粒度中值为约 5-40 微米的干凝胶颗粒，其中基于组合物总重计算，所述组合物包含约 20% 或更少重量的细屑。在此实施方案中，所述组合物可包含约 18% 或更少重量的细屑，典型地约 17% 或更少重量的细屑，更典型地约 15% 或更少重量的细屑，甚至更典型地约 13% 或更少重量的细屑。所述干凝胶通常含有量为所述组合物重量的 20% 或更少、更典型地 0-10% 的水分。所述干凝胶的孔体积更优选范围是约 0.2- 约 2.0ml/g、并且甚至更优选是约 0.4- 约 1.5ml/g。所述粒度中值 (V0.5) 优选范围是约 5- 约 40 微米，甚至更优选是约 10- 约 25 微米。在此实施方案中，所述颗粒具有范围为约 200- 约 900m²/g 的表面积，并且优选为约 400- 约 800m²/g。尽管该干凝胶优选是二氧化硅，但在本组合物中还可利用其它无机氧化物，包括氧化铝、二氧化钛或者它们的混合物。

[0015] 本发明还涉及制备用于处理饮料的干凝胶组合物的方法，所述方法包括制备水凝胶；加热该水凝胶以形成干凝胶；碾磨该干凝胶以形成组合物中的颗粒；以及从该组合物中移除至少 5% 重量的细屑。优选从该组合物中移除至少约 10% 重量的细屑，更优选从该组合物中移除至少约 20% 重量的细屑，甚至更优选从该组合物中移除至少约 30% 重量的细屑。

[0016] 以下对制备本发明实施方案硅胶的方法进行描述,其它无机氧化物凝胶可用本领域普通技术人员熟知的类似方式制备。硅水溶胶通过使硅酸盐与无机酸反应制备,致使该 SiO_2 浓度为 10% - 25% 重量并凝胶化。过低的 SiO_2 浓度可延长胶凝时间,增加含水量,并且降低随后的洗涤和干燥步骤的效率,这在工业上是不可行的。过高的 SiO_2 浓度可过度加快胶凝过程,并且不能获得物理性质均一的二氧化硅水凝胶。作为硅酸盐,可用硅酸钠,硅酸钾,硅酸铵或其它,工业上最常用硅酸钠。对于无机酸,可用硫酸、硝酸、盐酸或其它,一般采用硫酸。

[0017] 接下来,通过用水洗涤所述二氧化硅水凝胶 (silica hydrogel) 除去无机盐。当将水洗过的二氧化硅水凝胶用温度为 20-100°C、pH 值为 2-10 的水进行水热处理时,其平均孔径和孔体积得到增加。在此过程中,如果对所述二氧化硅水凝胶在水热处理的相应条件下进行洗涤,则可同时完成洗涤和水热处理。对于水热处理的条件,当 pH 值或温度升高时,比表面积会大幅降低。当 pH 值或温度降低时,处理时间随之延长。因此,期需所述二氧化硅水凝胶在 pH 6-8.5 和 40-80°C 的温度下进行水热处理。在水热处理中,初级硅胶颗粒溶解及沉淀,硅胶的比表面积下降,而平均孔径和孔体积增加。因此当平均孔径和孔体积增加时,比表面积逐步下降。其所述初始粒子在其相互结合的点上获得加强的结合强度,该二氧化硅水凝胶的结构得以稳定和加强。

[0018] 水洗过程和水热处理过程可连续进行,或两个过程可同时进行。

[0019] 经水洗和水热处理的二氧化硅水凝胶具有相对大的平均孔径、孔体积和比表面积。

[0020] 为了提供本发明干凝胶,在介于 100-180°C 的温度下使空气吹过水凝胶床直至其凝胶水分少于约 20%、优选少于约 10%、更优选少于约 5% 重量,来干燥所述水凝胶。随后使用常规碾磨机将所述干凝胶碾磨至所需粒度。制备干凝胶的方法可在美国专利第 6,565,905 号和第 5,622,743 号中找到。

[0021] 待形成磨碎的干凝胶后,在碾磨中使用空气分级器或其它适用于此过程的类似设备去除内在产生的细屑。工业上所熟知的空气分级器运用空气动力学方法将输入的粒度分布分割成细粒部分和粗粒部分。可对细粒部分和粗粒部分之间的分割尺寸进行调整,并在本发明中用来控制其过滤率。为了提供与水凝胶啤酒澄清助剂过滤率相近的干凝胶啤酒澄清助剂,该干凝胶组合物中总细屑可降至占该组合物总重量的约 20% 或更少重量,典型地约 18% 或更少重量,更典型地约 17% 或更少重量,甚至更典型地约 15% 或更少重量。

[0022] 本发明制备的干凝胶可用作包括啤酒、葡萄酒和果汁在内的许多饮料的澄清助剂和助稳定剂。致饮料澄清的方法已为工业上通晓,包括在美国专利第 5,622,743 号和第 6,565,905 号中描述的方法,其整体内容通过引用结合到本文中。在过渡前,通常将本发明澄清助剂以约 0.1- 约 1.0g/l、优选约 0.2- 约 0.8g/l、更优选约 0.3- 约 0.7g/l 的量添加至饮料中。所述饮料通常用该澄清助剂处理至少 30 分钟,典型地为至少 2 小时。这通常通过在过渡前向后发酵罐或澄清池添加澄清助剂来完成。然而,所述澄清助剂也可用于连续的饮料生产或澄清过程。其它添加剂可与本发明澄清助剂一起使用,包括助滤剂。通常所述饮料通过采用硅藻土过滤机或膜过滤装置过滤至少 1 小时,优选至少 2 小时。

[0023] 在一个实施方案中,通过在后发酵罐中发酵和老化啤酒约一个月以生产啤酒。将本发明澄清助剂加入所述罐中,并使之与啤酒接触至少 15 分钟。随后使该啤酒治安 2°C

下以 500 升 /m²/ 小时的流速通过过滤面积为 0.2m² 的硅藻土过滤介质来进行 3 小时的过滤。然后将过滤后的啤酒装瓶。

[0024] 经本发明澄清助剂处理的饮料的稳定性可根据 40g/hl 下的硫酸铵数 (ammonium sulfate number at 40g/hl) 来进行测量。一般而言, 经上述处理的饮料具有大于约 10 的硫酸铵数, 优选大于约 12, 更优选大于约 14, 甚至更优选大于约 15。硫酸铵值是啤酒中高分子量蛋白数量的量值, 是在去除蛋白方面成功使啤酒稳定的指示剂。除了其它因素之外, 啤酒的物理稳定性取决于可溶性高分子量蛋白的量、多酚水平和所述啤酒所处于的氧水平。在蛋白和多酚之间发生的温度依赖性和氧依赖性化学反应引起在 0°C 左右的温度下形成冷混浊, 从而致使啤酒不稳定。通过啤酒澄清剂选择性吸收, 可降低不溶性蛋白的含量, 从而使啤酒的稳定性提高。将饱和硫酸铵溶液加入啤酒中导致高分子量蛋白沉淀。硫酸铵溶液的添加量和产生的啤酒浊度利用 PT Standard 仪器测量。此方法是 MEBAK 2.19.2.5 法 (MEBAK = Middle European Brew Analyses Convention (中欧酿酒分析委员会))。

[0025] 本发明中澄清助剂的过滤率通常大于约 35 毫达西, 优选大于约 40 毫达西, 更优选大于约 45 毫达西, 甚至更优选大于约 50 毫达西。典型地所述过滤率范围为约 35 毫达西 - 约 1000 毫达西, 优选约 40 毫达西 - 约 500 毫达西, 更优选约 45 毫达西 - 约 300 毫达西, 甚至更优选约 50 毫达西 - 约 200 毫达西。

[0026] 虽然已用有限量的实施方案对本发明作描述, 但这些具体实施方案并不旨在限制本发明范围, 正如在此另外描述和要求保护的。在查阅本文的示例性实施方案时, 对于本领域的普通技术人员而言显而易见的是,, 进一步的修改和变更是可能的。实施例以及说明的剩余部分中所有部分及百分比按重量计算, 除非另作说明。此外, 在该说明或权利要求中叙述的任何范围数字, 例如表示一系列特定性质、测量单位、条件、物理状态或百分比的任何范围数字, 旨在将落入此范围的数字 (包括在所列举任何范围内的任何子集的数字) 逐字明确地通过引用或否结合到本文中。例如, 只要公开了具有下限 R_l 和上限 R_u 的数字范围, 那么落入此范围内的任意数 R 是明确公开的。具体而言, 在该范围内的下述数字 R 是明确公开的 :R = R_l+k(R_u-R_l), 其中 k 为以 1% 增加的、介于 1% -100% 之间的变量, 例如 k 为 1%、2%、3%、4%、5% 50%、51%、52% 95%、96%、97%、98%、99% 或 100%。此外, 也明确公开由上式计算的任何两个 R 值所代表的任何数字范围。本领域的技术人员根据上述说明以及附图得知 :除本文所出示和描述的修改以外, 本发明的任何修改对于他们而言将是显而易见的。这样的修改意欲落入所附权利要求的范围内。

[0027] 阐述性实施例

[0028] 以下实施例作为要求保护的本发明的具体例证给出。然而应能理解的是, 本发明并不受限于所述实施例的特定细节。

[0029] 实施例 1

[0030] 此实施例中, 根据现有技术生产目标表面积为 500m²/g 的传统二氧化硅水凝胶。然后可用购自 Hosokawa 的 ACM30 碾磨机将此二氧化硅碾磨至 17.6 微米粒度。该制品为市场熟知, 商品名为 DARACLAR920, 可购自 Grace GmbH&Co. KG。测量该样品 (样品 A) 的各种性质并评价其过滤性能。结果出示于表 1 中。

[0031] 实施例 2

[0032] 此实施例中, 在固定床上用 150°C 的热空气流干燥实施例 1 中的水凝胶以得到干

凝胶。利用压缩空气的气流磨用来碾磨该干凝胶至粒度为 16.4 微米。该制品为市场所熟知,商品名为 DARACLAR 915K, 可购自 Grace GmbH&Co. KG,。测量该样品(样品 A)的各种性质并评价其过滤性能。结果出示于表 1 中。

[0033] 实施例 3

[0034] 将对比样品 B(实施例 2) 中的干凝胶与对照样品 A 一样利用 ACM30 碾磨机进行机械碾磨(代替气流碾磨),至平均粒度为 19.0 微米。此制品仍含有细屑。测量该样品(样品 C)的各种性质并评价其过滤性能。结果出示于表 1 中。

[0035] 实施例 4

[0036] 此实施例中,利用 Alpine TSP 315 分级器对实验性对比样品 C(实施例 3) 进行分级。10% 的细屑在此步骤中被去除。平均粒度在典型变化 (typical variation) 的范围内保持相对不变 (18.5 微米)。测量该样品(样品 D)的各种性质并评价其过滤性能。结果出示于表 1 中。

[0037] 市售对比制品 : 样品 A 和 B 在稳定性(即 40g/hl 下的硫酸铵数)和过滤率方面与期望值相一致 ; 即干凝胶(样品 B) 提供高稳定性但过滤速率低,而水凝胶(样品 A) 提供低稳定性但过滤速率高。

[0038] 样品 C 证明了机械碾磨相对比气流碾磨的效果。样品 B 和 C 均由相同的干凝胶制备而成。如表所示,样品 C 和 B 之间在测量的性质中没有显著差异,表明任一碾磨方法产生结果相似。

[0039] 依照本发明制备的产物 : 样品 D 结合了高稳定性和高过滤速率两种优选性质。所有物理和性能数据在表 1 中列出。

[0040] 表 1

[0041]

样 品	方法	粒度 V0.5 (微米)	细 脊 (%)	湿 度 (%)	表 面 积 (m ² /g)	过 滤 率 (毫达西)	40 g/hl 的 硫酸铵数
A	气流碾磨	17.6	29.33	62.1	n.a.*	220	11.8
B	机械碾磨	16.4	20.18	5.8	450	35.3	14.1
C	机械碾磨	19.0	22.07	3.1	495	29.3	16.4
D	机械碾磨 + 分级	18.5	14.35	3.9	490	160	15.4

[0042] * 不适用由于该参数对于水凝胶而言不可测量

Abstract

The present invention relates to beer clarification aid based on silica xerogel with high filterability. A composition useful for the treatment of beverages comprising xerogel particles having a pore volume of from about 0.2 to about 2.0 m²/g, a median particle size of from about 5 to about 40 microns, wherein the composition comprises less than about 30% by weight of fines.