

(19)



REPUBLIKA SLOVENIJA
Urad RS za intelektualno lastnino

(10) **SI 9820002 A**

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: **9820002**

(51) MPK⁶: **C12H 1/06 , B01D 65/06**

(22) Datum prijave: **08.04.1998**

(45) Datum objave: **30.04.1999**

(87) PCT objava: **WO 98/45404, 15.10.1998**

(86) PCT prijava: **08.04.1998 WO PCT/AT98/00092**

(30) Prednost: **08.04.1997 AT A 595/97**

(72) Izumitelj: **PELZ DIETER, A-8044 Graz, AT;
MOSER GILBERT, A-8055 Graz, AT;
ZANKER GERALD, A-8075 Hart b. Graz, AT**

(73) Nosilec: **BRAU-UNION Oesterreich Aktiengesellschaft
Zweigniederlassung Graz, Reininghausstrasse 1-7, A-8020 Graz, AT**

(74) Zastopnik: **PATENTNA PISARNA D.O.O., Čopova 14 p.p. 322, 1000 Ljubljana, SI**

(54) **POSTOPEK ZA PRIPRAVO HLADNO FILTRIRANEGA PIVA**

(57) Izum se nanaša na postopek za pripravo hladno filtriranega piva. V skladu s tem postopkom filtriramo pivo skozi membranski filter, ki ga nato lahko čistimo in ponovno uporabimo. Izum je označen s tem,

da za čiščenje membranskega filtra le-tega spravimo v stik z aprotično polarnim topilom in nato izperemo. Inven- tivni postopek omogoča, da imajo uporabljeni mem- branski filtri daljšo življenjsko dobo.

SI 9820002 A

BRAU-UNION Österreich Aktiengesellschaft

Postopek za pripravo hladno filtriranega piva

Predloženi izum se nanaša na postopek za pripravo hladno filtriranega piva, pri čemer pivo filtriramo skozi membranski filter, ki ga po filtraciji čistimo in uporabimo za novo filtracijo.

Pivo je treba zaradi dolgih poti prodaje razkužiti, da bi ga naredili sposobnega za skladiščenje. Dandanes pivo za razkuževanje v prvi vrsti pasterizirajo. Za to pivo, polnjeno npr. v steklenicah ali pločevinkah, segrejejo na temperaturo med 62 in 68 °C, s čimer uničijo klice.

To pasteriziranje pa porabi veliko energije. Nadalje ima pomanjkljivost, da lahko dovedena energija sproži kemične reakcije, ki poslabšajo produkt in ki so le težko obvladljive. Zaradi teh reakcij se lahko npr. okus produkta neugodno spremeni ("Pasteurjev okus") in poleg tega obstoji nevarnost, da se tvorijo neželene snovi. Pasteriziranje je torej relativno drag postopek razkuževanja, ki porabi veliko energije in zato obremenjuje okolje ter včasih zmanjša kvaliteto.

Kot nadaljni postopek razkuževanja je znana hladna filtracija. Hladno filtrirana piva ponujajo npr. v Združenih državah Amerike, na Japonskem in v Koreji kot t.i. "draft beers". V Evropi so ta piva prepovedana, ker vsebujejo tehnične encime. S temi tehničnimi encimi preprečijo pomanjkljivost hladne filtracije, ki je inherentna tej tehniki: hitra zamašitev filtra. To zamašitev pripisujejo usedlinam snovi, ki se filtrirajo iz piva, na strani membranskega filtra po toku navzgor. Usedline se dajo le težko ali pa se sploh ne dajo več odstraniti s filtra in zmanjšajo življenjsko dobo filtra. To podraži proizvodnjo piva, ker so membranski filtri dragi.

Da bi zvišali življenjsko dobo filtra, priporočajo izdelovalci membranskih filtrov, da se uporabljene membrane čistijo z obdelavo s proteazami, glukanzami in ksilanazami

kot tudi s kemikalijami, kot tenzidi, kislinami/bazami in oksidacijskimi sredstvi, in s tem postanejo zopet primerne za uporabo. To čiščenje lahko npr. poteče v dveh stopnjah, pri čemer v prvi stopnji čistijo z navedenimi encimi in nato po želji dodatno z navedenimi kemikalijami.

Kot primer predvideva postopek čiščenja npr. pri filtrski površini 320 m^2 po filtracijski količini vsakokrat 5000 hektolitrov (hl) encimatsko čiščenje in po vsakokrat 20000 hl dodatno kemično čiščenje. Tipična življenjska doba tako očiščenih filtrov z navedeno filtrsko površino okoli 320 m^2 je okoli 100000 hl.

Znani postopki čiščenja pa imajo hibo, da lahko usedline na filtru le nezadovoljivo sprostijo, s čimer se učinek čiščenja z naraščajočo starostjo membranskega filtra močno zmanjša.

Zato je naloga izuma, da zagotovimo postopek za pripravo piva uvodoma omenjene vrste, pri katerem ne nastopajo zgoraj opisani problemi in je življenjska doba membranskih filtrov zvišana.

Nalogo rešimo pri postopku za pripravo hladno filtriranega piva, pri čemer pivo filtriramo skozi membranski filter, ki ga po filtraciji čistimo in uporabimo za novo filtracijo, v smislu izuma tako, da membranski filter za čiščenje spravimo v stik z aprotično polarnim topilom.

Presenetljivo se je pokazalo, da membranske filtre lahko z aprotično polarnim topilom bolje očistimo, kot se to posreči z običajnimi čistilnimi sredstvi, kot npr. s proteazami, ksilanazami in glukanaazami oz. tenzidi in drugimi snovmi. S čiščenjem v smislu izuma se da doseči znatno povečanje življenjske dobe membranskih filtrov pri filtraciji piva.

Pri postopku v smislu izuma uporabimo kot aprotično polarna topila prednostno dimetilsulfoksid, dimetilformamid ali tetrahidrofuran.

Dimetilsulfoksid uporabimo prednostno v prisotnosti alkalijskega hidroksida.

Prednostna izvedba postopka v smislu izuma je označena s tem, da se topila nahajajo kot zmes z vodo, in sicer najboljše med 30 in 100 mas.% glede na celotno maso zmesi.

Čiščenje izvajamo smotno do trenutka, pri katerem se potencial strujanja oz. zeta potencial membranskega filtra pri obratovanju nič več ne spremeni. Pokazalo se je, da je potencial strujanja, ki se vzpostavi na membranskem filtru, oz. iz njega izračunljiv zeta potencial (glej spodaj) dober indikator za to, v kakšni meri so se snovi, ki mašijo membranski filter, že sprostile.

V nadaljevanju bomo izum še podrobneje pojasnili. Kot membranski filter uporabimo filter tipa NB iz Nylon-a 66 (proizvajalec: firma Pall Filtrationstechnik GmbH, Nemčija). Tovrsten filter pogosto uporabljajo v stanju tehnike za hladno filtracijo piva.

Za določitev filtracijskega obnašanja filtra smo uporabili t.i. test membranskega filtra po Esserju (Monatszeitschrift für Brauerei, 25. letnik, št. 6, str. 145-151, 1972). Ta test veliko pove pri preverjanju ukrepov za izboljšanje filtrabilnosti.

Za določitev filtracijskega obnašanja novega, t.j. nerabljenega, membranskega filtra uporabimo tlačno filtracijsko napravo (tip SM 16526, 200 ml polnilne vsebine; proizvajalec: firma Sartorius GmbH, Göttingen, Nemčija) za membranski filter iz poliamida Nylona 66 (47 mm; širina pod 0,2 μm).

Na 0 °C ohlajeno pivo stisnemo ob izobarnih pogojih (1 bar) skozi filter, pri čemer vsakih 10 sekund tehtamo količino filtrata. Po tem, ko smo dobili 200 g filtrata, poskus prekinemo. Rezultat je grafično prikazan na sl. 1 kot diagram.

Sl. 1 kaže, da smo lahko ob zgoraj navedenih pogojih z nerabljenim filtrom po okoli 210 sekundah dobili 200 g filtrata.

Ob enakih pogojih smo preiskali filtracijsko obnašanje zamašenega, t.j. rabljenega, filtra. Rezultat je predstavljen na sl. 2, ki kaže, da smo lahko celo v 720 sekundah dobili le okoli 60 g filtrata.

Zamašeni filter smo čistili po postopku stanja tehnike, pri čemer smo filter najprej čistili encimatsko in nato kemično, kot je opisano v nadaljevanju.

Za encimatsko čiščenje smo zamašeni filter 1 uro obdelovali z 1 %-no vodno raztopino zmesi beta-glukanaz in ksilanaz (P3-Ultrasil 65; proizvajalec: Henkel) s pH 5 (naravnano s pomočjo 0,05 %-ne vodne raztopine zmesi tenzidov in kisle komponente (P3-Ultrasil 75; proizvajalec: Henkel) pri temperaturi 50 °C. Nato smo to obdelavo še enkrat izvedli.

Potem smo filter obdelovali z 0,5 %-no vodno raztopino zmesi tenzidov, glukanaz in proteaz (P3-Ultrasil 62; proizvajalec: Henkel) s pH 9-9,5 (naravnano s pomočjo 0,15 %-ne vodne raztopine zmesi tenzidov in alkalne komponente (P3-Ultrasil 91; proizvajalec: Henkel) 3 ure pri temperaturi 50 °C in nato spirali s toplo vodo (50 °C).

Za kemično čiščenje smo filter obdelovali z 1 %-no vodno raztopino zmesi tenzidov in kisle komponente (P3-Ultrasil 75; proizvajalec: Henkel) 30 minut pri 60 °C in nato spirali s svežo vodo. Nato smo filter obdelovali z vodno raztopino, ki je vsebovala 1 % zmesi tenzidov in alkalne komponente (P3-Ultrasil 91; proizvajalec: Henkel) in 1 % zmesi tenzidov in donorja kisika (P3-Ultrasil 0,5; proizvajalec: Henkel), 30 minut pri temperaturi 60 °C in nato spirali s svežo vodo. Nato smo filter še enkrat obdelovali z 0,5 %-no vodno raztopino zmesi tenzidov in kisle komponente (P3-Ultrasil 75; proizvajalec: Henkel) 30 minut in nato toliko časa spirali s svežo vodo, dokler izpiralna voda ni dosegla električne prevodnosti sveže vode.

Nato smo filtracijsko obnašanje tega očiščenega filtra ponovno preiskali ob zgoraj navedenih pogojih. Rezultat je prikazan na sl. 3.

Sl. 3 kaže, da se je filtracijsko obnašanje nekoliko izboljšalo, ker smo lahko že po okoli 600 sekundah dobili 200 g filtrata.

Enak zamašen filter, katerega filtracijsko obnašanje je prikazano na sl. 2, smo čistili v skladu z izvedbeno obliko postopka v smislu izuma, pri čemer smo filter obdelovali 20 minut z zmesjo dimetilsulfoksida-(DMSO)-vode (50 % DMSO, 49 % vode, 1 % KOH) s temperaturo 55 °C. Nato smo filter spirali z vročo vodo (60 °C) tako v smeri filtriranja kot tudi proti smeri filtriranja. Nato smo filter toliko časa izpirali, dokler izpiralna voda ni bila brez DMSO. Odsotnost DMSO smo kromatografsko preverili.

S tem filtrom, očiščenim v smislu izuma, smo ponovno testirali filtracijsko obnašanje po gornjem postopku. Rezultat je prikazan na sl. 4.

Sl. 4 kaže, da smo lahko že po okoli 250 sekundah dobili 200 g filtrata. Podobno dobre rezultate smo lahko dosegli tudi z drugimi aprotičnimi polarnimi topili. To pomeni bistveno izboljšanje v primerjavi s stanjem tehnike (sl. 3). Postopek v smislu izuma torej omogoča bistveno boljše čiščenje rabljenega membranskega filtra, kot je to mogoče s postopki čiščenja po stanju tehnike. S postopkom čiščenja v smislu izuma lahko torej zvišamo življenjsko dobo membranskega filtra.

Določitev uspeha čiščenja

Zeta potencial membranskih filtrov smo določili z elektrokinetičnim merilnim sistemom EKA, Anton Paar GmbH, Avstrija. To merjenje temelji na metodi potenciala strujanja. Skozi filter teče elektrolit in potencial (potential strujanja), ki ga proizvede rezanje protionov, zajamemo z elektrodami, in s to merilno veličino izračunamo zeta potencial (glej spodaj).

Merilna celica, s katero smo določili potencial strujanja oz. zeta potencial, je shematsko prikazana na sl. 5.

Sklicevalna številka 1 označuje merilno celico, v katero je vpet membranski filter 2 v filtrskem držalu 3, 4 iz teflona tako, da se ne zvija. Filtrski držali 3, 4 sta končna dela dveh batov 5 oz. 6, ki sta premično uležajena v cilindričnem delu 7 merilne celice 1.

Končna dela 3, 4 batov 5 oz. 6 imata fine vrtine 10 in 11 za tekočino, ki jo je treba filtrirati, in pritiskata perforirani elektrodi 8 in 9 proti membranskemu filtru 2. Elektrodi 8 in 9 sta povezani z obema električnima priključkoma 12 in 13, ki potekata v notranjosti batov 5 in 6, tako da lahko merimo potencial strujanja, ki se ustvarja pri strujanju skozi membrano 2. Elektrodi sta prednostno srebrovi elektrodi oz. elektrodi iz srebrovega klorida, ki imata pri prehajanju toka majhno polariziranje. Bata 6 in 7 sta v tesnilih 14 oz. 15 tako uležajena, da sta po eni strani premična in po drugi strani iz merilne celice ne more izstopiti nobena tekočina.

Tekočina, ki jo je treba filtrirati, pride preko dovoda 16 v cilindričen del 7 merilne celice 1, teče skozi fine vrtine 10 bata 6, skozi elektrodo 8, pri čemer se ustvari električen potencial, in skozi membranski filter 2. Filtrirana tekočina teče skozi elektrodo 9, pri čemer se prav tako ustvari potencial, prehaja skozi fine vrtine 11 bata in zapusti merilno celico skozi odvod 17.

Za določitev zeta potenciala iz izmerjenega potenciala strujanja oz. toka strujanja je dodatno potrebno še (ni predstavljeno) merjenje tlačne razlike v merilni celici med dovodom 16 in odvodom 17, prevodnosti tekočine, ki jo je treba filtrirati, in njene viskoznosti. Iz teh merilnih veličin izračunamo zeta potencial na znan način, kot sledi:

$$\text{zeta potencial} = \frac{U}{\Delta p} - \frac{LF \cdot \eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0}$$

pri čemer je U potencial strujanja, Δp pomeni tlačno razliko, LF je prevodnost, η je viskoznost in $\epsilon \epsilon_0$ je dielektrična konstanta.

Sprememba zeta potenciala membranskega filtra z naraščajočo zamašitvijo je prikazana na sl. 6. Ta sl. je diagram, pri katerem kot ordinato naneseemo zeta potencial v milivoltih in kot absciso vrednost pH, pri kateri smo določili zeta potencial. Vrednost pH raztopine elektrolita (0,001 n vodna raztopina KCl) smo naravnali s pomočjo 0,1 n HCl oz. 0,1 n NaOH. Predhodno podana tlačna razlika je znašala 350 mbar.

Diagram smo dobili tako, da smo najprej določili zeta potenciale novega, t.j. nerabljenega, membranskega filtra iz poliamida (tip NB, proizvajalec: Pall Filtrationstechnik GmbH, D-6072 Dreieich 1, Nemčija) pri različnih vrednostih pH za zgoraj opisano merilno celico.

Rezultati so za nerabljeni membranski filter vneseni kot krivulja "a". Vidi se, da ima nerabljeni filter pri alkalnem pH zeta potencial okoli -18 mV, da zeta potencial z zmanjšujočim se pH narašča in pri pH okoli 3 končno doseže vrednost 0.

Krivulja "b" kaže odvisnost zeta potenciala od vrednosti pH gornjega filtra pri enakih merilnih pogojih, kot so navedeni zgoraj, vendar po tem, ko smo ga že uporabili za filtracijo piva in je iz tega razloga deloma zamašen. Kot se vidi, se zeta potencial zaradi delne zamašitve nekoliko dvigne in doseže pri vrednostih pH okoli 7 samo še vrednost okoli -15 mV.

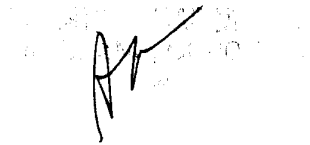
Krivuljo "c" smo posneli za enak membranski filter po tem, ko je bil popolnoma zamašen. Vidi se, da se zeta potencial z vrednostjo pH le še malo spreminja in celo v alkalnem območju ni manjši kot okoli -2 mV.

Za preverjanje čiščenja v smislu izuma določimo zeta potencial filtra, ki ga je treba čistiti, pri čemer je čiščenje takrat zelo uspešno, kadar smo premaknili zeta potencial očiščene membrane kar najbolj daleč v smeri zeta potenciala nerabljene membrane.

Za strokovnjaka je jasno, da so pri postopku v smislu izuma zelo primerni zlasti membranski filtri, katerih zeta potencial se v odvisnosti od stanja zamašitve zadosti

močno spreminja. Ugotovitev le-tega pa je za strokovnjaka zlahka mogoča z enostavnim preizkušanjem.

Za
BRAU-UNION Österreich
Aktiengesellschaft:

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized 'M' or 'A' followed by a horizontal line, positioned over a faint, circular embossed seal.

PATENTNI ZAHTEVKI

1. Postopek za pripravo hladno filtriranega piva, pri čemer pivo filtriramo skozi membranski filter, ki ga po filtraciji čistimo in uporabimo za novo filtracijo, označen s tem, da membranski filter za čiščenje spravimo v stik z aprotičnim polarnim topilom in nato izperemo.
2. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da za čiščenje uporabimo dimetilsulfoksid, dimetilformamid ali tetrahidrofuran.
3. Postopek po zahtevku 2, označen s tem, da čiščenje izvedemo pri uporabi dimetilsulfoksida v prisotnosti alkalijskega hidroksida.
4. Postopek po enem od zahtevkov 1 do 3, označen s tem, da se topilo nahaja kot zmes z vodo.
5. Postopek po zahtevku 4, označen s tem, da je topilo prisotno med 30 in 100 mas.% glede na celotno maso zmesi.
6. Postopek po enem od zahtevkov 1 do 5, označen s tem, da čiščenje izvajamo do trenutka, pri katerem se zeta potencial membranskega filtra nič več ne spreminja.

Za

BRAU-UNION Österreich

Aktiengesellschaft:

10-20-1964

1/3

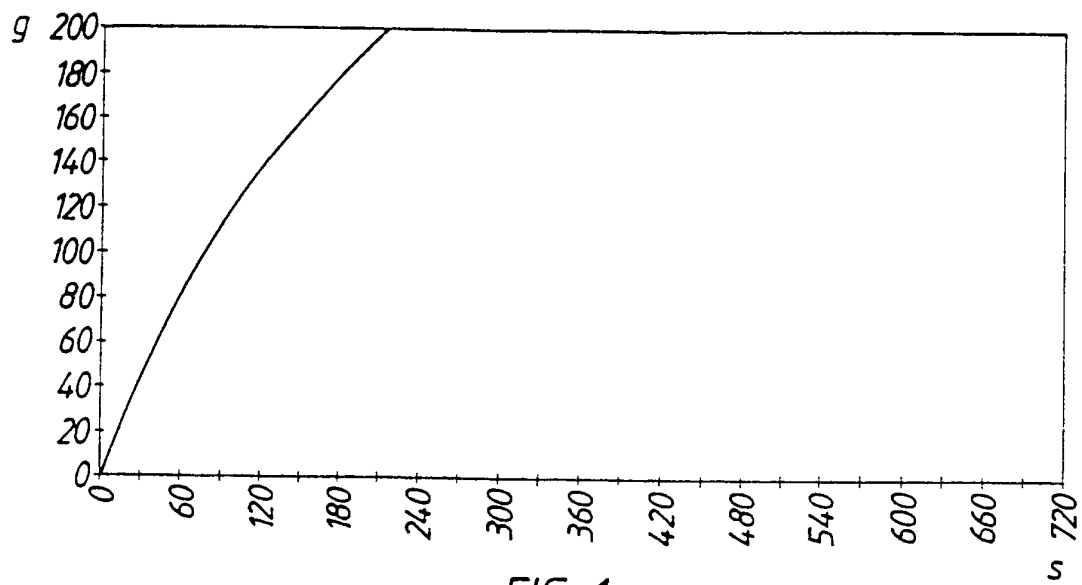


FIG. 1

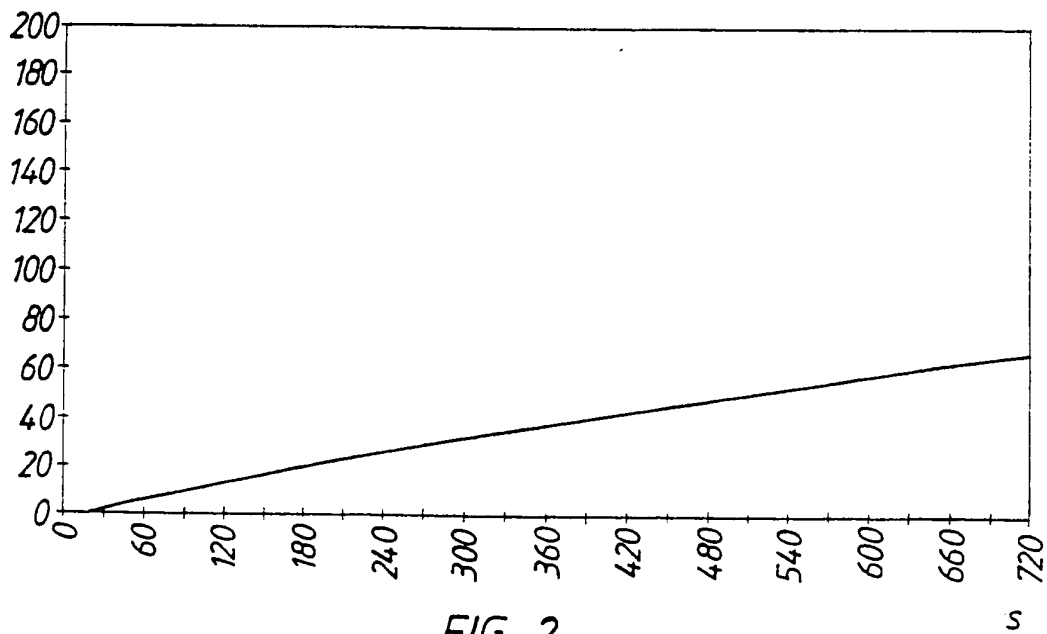


FIG. 2

RECEIVED MAY 14 1964
LUDWIG M. G. A. L.

2/3

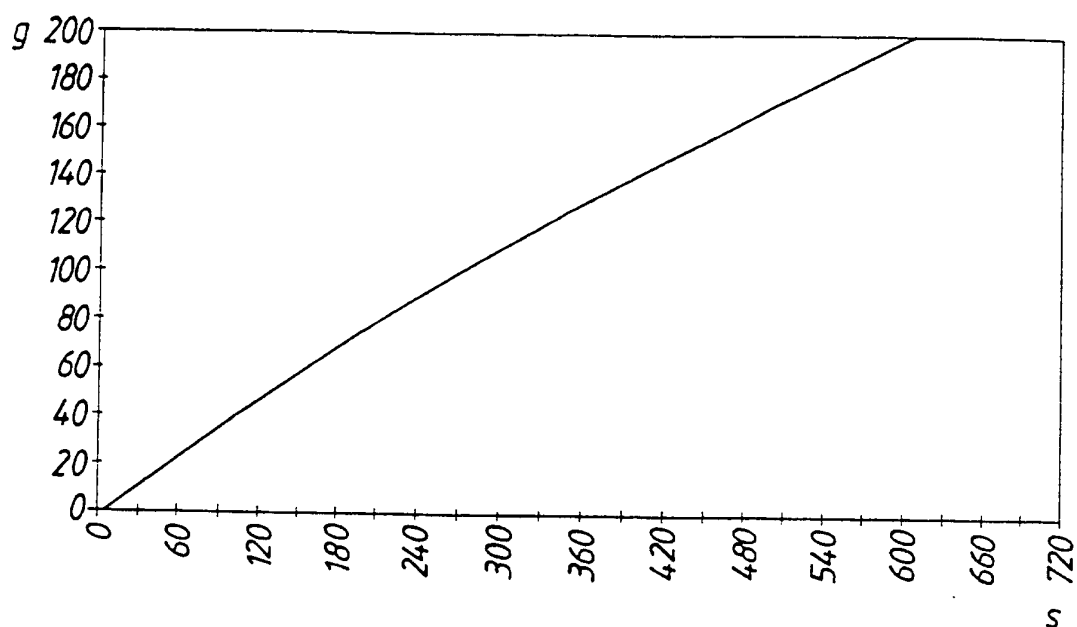


FIG. 3

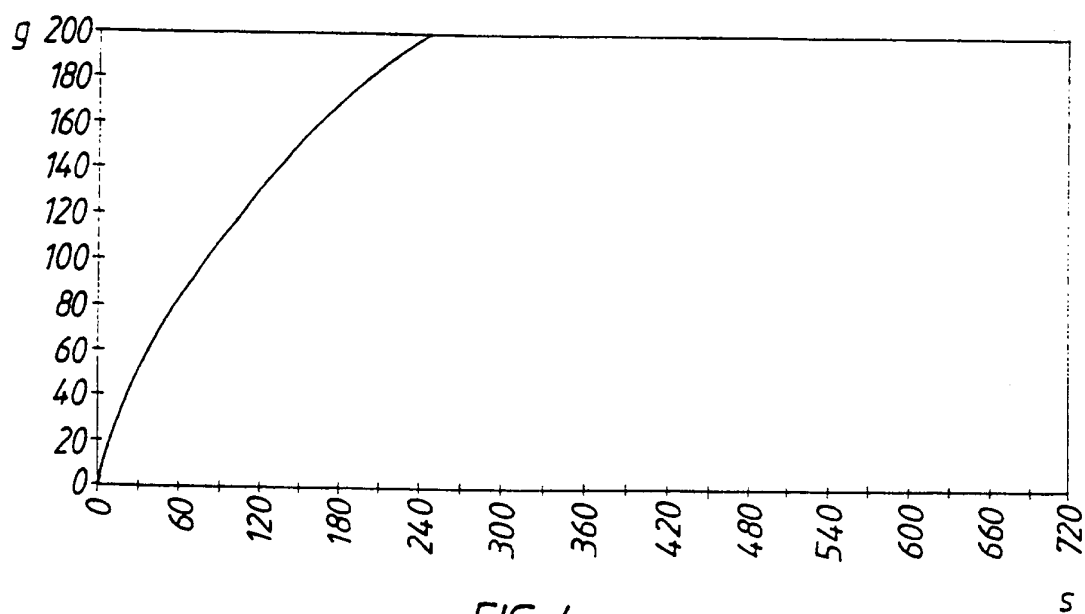


FIG. 4

Handwritten signature

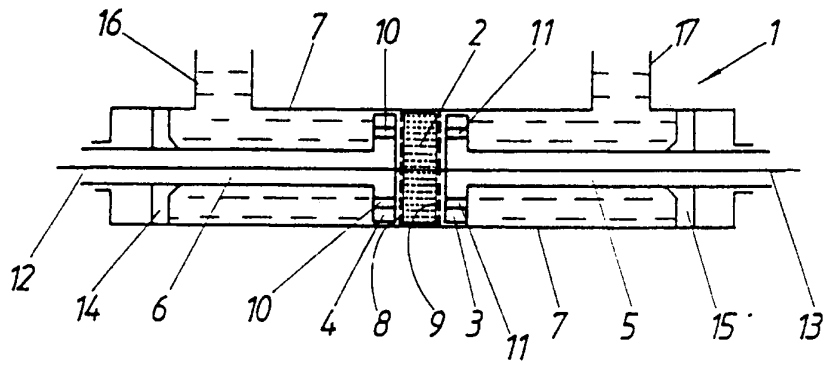


FIG. 5

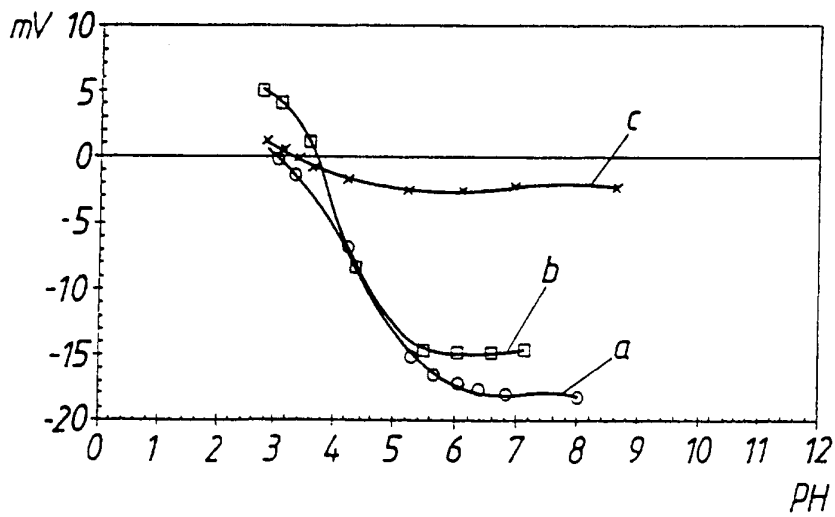


FIG. 6

DP