



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107383** (13) **C2**

(51) МПК (2014.01)

**B01D 39/02** (2006.01)

**B01D 41/00**

**B01J 20/26** (2006.01)

**C12H 1/04** (2006.01)

**C12H 1/06** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2013 00742</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Ноордман Том Рейнауд (NL), ван дер Ноордт Марсель (NL), Ріхтер Аннеке (NL)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>18.07.2011</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>ХЕЙНЕКЕН СЕПЛАЙ ЧЕЙН Б.В., Burgemeester Smeetsweg 1, NL-2382 PH Zoeterwoude, the Netherlands (NL)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>25.12.2014</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>10170417.9</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	<b>US 2009291164 A1, 26.11.2009 US 6117459 A, 12.09.2000 WO 02102960 A1, 27.12.2002 WO 9960090 A1, 25.11.1999 Rehmanji, M.: "Beer Stabilization Technology- Clearly a Matter of Choice", Tech. Q. Master Brew., vol. 42, no. 4 2005, pages 332-338 DATABASE FSTA [Online] INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANKFURT-MAIN, DE; DAMHUS M ET AL: "PVPP-treatment and regeneration in a whirlpool. (translated) TIOL- PVPP Behandlung und Regeneration im Whirlpool.", Database accession no. FS-1989-12-H-0006</b>
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>22.07.2010</b>		
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>EP</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>25.04.2013, Бюл.№ 8</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>25.12.2014, Бюл.№ 24</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/NL2011/050524, 18.07.2011</b>		

## (54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ PVPP З КОНЦЕНТРАТУ МЕМБРАННОГО ФІЛЬТРА ПІСЛЯ ОСВІТЛЕННЯ І СТАБІЛІЗАЦІЇ НАПОЮ ДРІЖДЖОВОГО БРОДІННЯ

### (57) Реферат:

Винахід належить до способу одержання напою дріжджового бродіння, який включає етапи збродження суслу біологічно активними дріжджами для одержання збродженої рідини; необов'язкового видалення дріжджів із збродженої рідини; змішування збродженої рідини з частинками полівінілполіпіролідону (PVPP); фільтрування збродженої рідини, яка містить частинки PVPP, на першому мембранному фільтрі без використання допоміжного фільтрувального засобу; змішування першого концентрату з водомісткою регенераційною рідиною для десорбції поліфенолів і/або протеїну з частинок PVPP, при цьому згадана водовмісна регенераційна рідина має рН, рівний принаймні 10,0; фільтрацію суміші першого концентрату і регенераційної рідини на другому мембранному фільтрі без застосування допоміжного фільтрувального засобу; та подачу регенованих частинок PVPP на етап с після необов'язкового подальшого рафінування регенованих частинок PVPP, які містяться в другому концентраті; при цьому макромолекулярні компоненти, які містяться в першому

UA 107383 C2

концентраті етапу d і/або утримуються на другому фільтрі етапу f, руйнуються з використанням руйнівного засобу, придатного до руйнування протеїнів і/або поліфенолів, при цьому згаданий руйнівний засіб вибирають серед оксидатнів, ензимів і їх сумішей.

## ТЕХНІЧНА ГАЛУЗЬ ВИНАХОДУ

Представлений винахід відноситься до способу стабілізації напоїв дріжджового бродіння. Точніше, представлений винахід надає спосіб стабілізації напоїв дріжджового бродіння шляхом змішування рідини дріжджового бродіння з частинками полівінілполіпіролідону (PVPP) для зв'язування принаймні фракції поліфенолів і/або протеїнів, які містяться у збродженій рідині, із згаданими частинками PVPP, шляхом видалення із збродженої рідини зависі, яка містить частинки PVPP і дріжджі, і шляхом регенерації частинок PVPP.

## РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Напої дріжджового бродіння, такі як пиво, стабілізуються для забезпечення збереження смаку і зовнішнього вигляду напою до кінця терміну його придатності такими, якими вони були після пакування. Оскільки перша оцінка споживача є візуальною, то світлість береться як визначальний фактор якості пива. За виключенням декількох суттєвих винятків, споживачі очікують на чистий привабливий продукт, який не має скаламутніння.

Колоїдне скаламутніння в пиві під час зберігання з'являється з формування поліфенол-протеїнових комплексів. Свіже пиво містить кислі протеїни і різноманітність поліфенолів. Хоча вони можуть формувати комплекси за допомогою вільного водневого зв'язку, їх низька молекулярна маса означає, що вони є занадто малими, щоб бути видимими неозброєному оку. Коли ці малі поліфеноли, названі флаваноїдами, полімеризуються і окислюються, вони надають (конденсовані) поліфеноли з коротким ланцюгом, названі таноїдами. Ці таноїди здатні містково зшиватися з рядом протеїнів за допомогою водневого зв'язку для формування реверсивного холодного скаламутніння. Після подальшого зберігання, між таноїдами і протеїнами, які формують нереверсивне довготривале скаламутніння, формуються сильніші іонні і ковалентні зв'язки. На інтенсивність і міру, з якою це відбувається, впливають пивні матеріали, умови процесу виготовлення і зберігання, і вони можуть значно покращуватися (послаблюватися) шляхом використання стабілізуючих допоміжних засобів.

Оскільки фактором, який визначає інтенсивність розвитку скаламутніння, є зміна в поліфенольній фракції, то зниження рівнів цих попередників скаламутніння є дуже ефективним способом забезпечення колоїдної стабільності пива. Полівінілполіпіролідон (PVPP) є поперечно зшитим полімером (полі)вінілпіролідону, який нерозчинний у воді. Частинки PVPP з великою пористістю використовуються в пивній промисловості для адсорбції поліфенолів скаламутніння. PVPP вибірково формує комплекси з поліфенолами скаламутніння, головним чином за допомогою дуже сильного водневого зв'язку з багатьма центрами приєднання для поліфенолів скаламутніння. Молекулярна структура PVPP полімеру обмежує внутрішній водневий зв'язок, максимізуючи кількість доступних здатних до реакції центрів.

PVPP стабілізатори або оптимізуються для одноразового використання, де вони додаються до струменя пива і видаляються на кізельгуровому фільтрі, або для здатного до регенерації матеріалу, додаються до світлого пива, використовуючи згадані фільтрувальні засоби і рециркулюються для повторного використання. В кожному режимі багато початкових експлуатаційних характеристик є спільними. PVPP порошок суспендується в дозаторі, використовуючи пом'якшену деаеровану воду в концентрації приблизно 8-12 % (мас./об.). Матеріал повинен перемішуватися протягом принаймні 15 хвилин для набрякання і гідратації частинок. Суспензія потім повинна зберігатися при сталому помішуванні для перешкоджання випадінню в осад. У випадку регенерації матеріалу, дозатор стабілізатора часто утримується при температурі 80 °C для забезпечення довготривалої мікробної стабільності.

Найбільш загальним способом додавання одноразового PVPP є безперервне дозування до струменя пива, використовуючи дозувальний насос. Хоча PVPP може бути дуже ефективним протягом коротких часових проміжків контакту, для максимальної ефективності рекомендується тривалість контакту 5-10 хвилин між моментом додавання і видалення використаного PVPP на кізельгуровому фільтрі. PVPP потрібно додавати до холодного пива при температурі, рівній або нижчій 0 °C, для перешкоджання повторному розчиненню таких поліфенол-протеїнових комплексів, які вже сформувались.

Принцип застосування здатного до регенерації PVPP полягає у руйнуванні PVPP-поліфенольних зв'язків за допомогою промивання матеріалу каустичним розчином (NaOH). Регенерація вважається економічно вигідною, якщо пивний завод стабілізує великий вихідний об'єм і/або пиво, яке стабілізується, має надзвичайно високий вміст поліфенолу, що повинно вимагати великих порцій додавання PVPP для ефективної колоїдної стабілізації. Здатний до регенерації PVPP спеціально одержується для одержання частинок більшого розміру і більшої механічної міцності, що все ще ефективно знижує рівень поліфенолу. Горизонтальні листові фільтри були початковими засобами для використання і регенерації PVPP, але на даний момент також входять у використання свічкові фільтри.

Початкове одержання здатного до регенерації PVPP дуже подібне до одержання одноразового продукту. Потребується згаданий резервуар для суспензії, часто оснащений нагрівальною оболонкою. Порожній фільтр спершу продувається CO<sub>2</sub> і на сітки фільтра попередньо осаджується шар здатного до регенерації PVPP товщиною приблизно 1-2мм.

5 Стабілізуюча суспензія подається навколо фільтра до тих пір, доки вода не стане прозорою при огляді крізь оглядове скло або в точці виміру. PVPP дозують у струмись пива, що тепер надходить, з використанням дозувального насоса. Ефективний режим стабілізації завершується, коли простір між пластинами фільтра заповнений PVPP. Кінцевий об'єм стабілізованого пива залежить від розміру фільтра, порції PVPP і інтенсивності додавання в

10 пиво, і може становити декілька тисяч гектолітрів.

В кінці фільтрування і стабілізації, залишкове пиво повертається до резервуару для відновлення пива. Використаний PVPP регенерується пропусканням каустичного (1-2 % мас./мас.) розчину при температурі 60-80 °C крізь фільтрувальний шар PVPP протягом 15-30 хвилин. Інколи, використовується другий промивальний каустичний розчин з першим циклом

15 промивання і другим циклом, передбаченим для повторного використання як першого каустичного промивального розчину в наступній регенерації. Колір каустичного розчину, який полишає фільтр, є дуже темним, підтверджуючи руйнування сильних PVPP-поліфенольних комплексів. PVPP осад фільтра потім промивається гарячою водою при температурі 80 °C для видалення каустичного розчину і зниження рН. Після цього слідує цикл промивання протягом 20

20 хвилин розріджувальною кислотою до тих пір, доки розчин, який полишає фільтр, не досягне значення рН, рівного приблизно 4. Залишки з пива і води ефективно видаляються і найкращі результати досягаються підігріванням розріджувальної кислоти до приблизно 60 °C. Потім фільтр промивають холодною водою до тих пір, доки не вимийється кислота, а рН на виході не стане нейтральним. Нарешті CO<sub>2</sub>, вода і відцентрова сила обертових фільтрувальних елементів

25 використовуються для видалення регенованого PVPP з сіток фільтра у дозувальний резервуар. Вміст твердих частинок (PVPP) в дозувальному резервуарі перевіряється і для поповнення втрат процесу додається новий матеріал. Ці втрати типово становлять 0,5-1 % на регенерацію. Однак, саме грошові витрати на громіздке фільтрувальне обладнання, а не грошові витрати на PVPP стабілізатор, мають значніший вплив на економічну вигоду

30 регенерації PVPP.

Таким чином, тоді як одноразовий PVPP має недолік, який полягає у тому, що він створює значний струмінь відходів, здатний до регенерації PVPP страждає від недоліку, який полягає у тому, що він вимагає значних попередніх інвестицій у складне фільтрувальне обладнання.

Документ US 2009/0291164 описує спосіб регенерації PVPP-вмісного допоміжного

35 фільтрувального засобу, у якому:

(i) передбачають допоміжний фільтрувальний засіб, який містить сумісно екструдований PVPP і термопластичний полімер;

(ii) обробляють допоміжний фільтрувальний засіб водним лужним розчином;

(iii) потім обробляють допоміжний фільтрувальний засіб ензимом; і

40 (iv) потім його другий раз обробляють водним лужним розчином.

Документ US 6117459 описує спосіб регенерації допоміжного фільтрувального засобу, який містить синтетичний полімер або природні зерна, при цьому допоміжний засіб завантажують з органічними домішками, які включають дріжджі і які уловлюються в порожнинах між зернами допоміжного засобу після фільтрування рідини із згаданими домішками, і осаджують на

45 фільтрувальній основі фільтрувальної установки, при цьому у способі:

- промивають допоміжний фільтрувальний засіб содовим розчином при температурі принаймні 80 °C протягом 60-120 хвилин;

- виконують етап промивання in situ загаданим содовим розчином шляхом пропускання содового розчину крізь фільтрувальну установку в напрямі промивання, ідентичному до

50 напряму протікання рідини, яка фільтрується;

- пропускають крізь фільтрувальну установку в напрямі промивання ензимну композицію при температурі 40-60 °C протягом 100-200 хвилин, при цьому загадана ензимна композиція містить речовини, здатні до лізування дріжджів;

- промивають згаданий допоміжний фільтрувальний засіб для видалення з нього органічних домішок, при цьому згаданий етап промивання є другим промиванням содовим розчином для видалення відходів, одержаних етапом пропускання ензимної композиції; і

55

- видаляють зерна допоміжного засобу, накопиченого на фільтрувальній основі, для чищення згаданої фільтрувальної основи і для використання згаданих зерен допоміжного засобу для нового фільтрування.

60 КОРОТКИЙ ОПИС ВІНАХОДУ

Винахідники розробили альтернативний спосіб стабілізації напоїв дріжджового бродіння шляхом обробки частинками PVPP і регенерації згаданих використаних частинок PVPP для повторного використання. Спосіб згідно з представленим винаходом може виконуватися з одноразовим PVPP, а також із здатним до регенерації PVPP. Окрім того, представлений спосіб

є дуже надійним і не вимагає складного громіздкого фільтрувального обладнання для регенерації PVPP.

У способі представленого винаходу частинки PVPP додають до рідини дріжджового бродіння перед освітленням. Далі збродженої рідини, яка містить частинки PVPP, фільтрують на першому мембранному фільтрі, який має розмір пор 0,1-5 мкм, для одержання першого концентрату, який містить частинки PVPP. Потім, перший концентрат змішують з регенераційною рідиною для десорбції поліфенолів і/або протеїну з частинок PVPP і для розщеплення макромолекулярних компонентів, які містяться в концентраті, і одержувану рідину фільтрують на другому мембранному фільтрі, який має розмір пор 0,1-10 мкм, для одержання другого концентрату, який містить регенеровані частинки PVPP. Нарешті, після довільного додаткового рафінування регенерованих частинок PVPP, у способі повторно використовуються регенеровані частинки.

Точніше, представлений винахід надає спосіб одержання напою дріжджового бродіння, у якому:

a) зброджують сусло біологічно активними дріжджами для одержання збродженої рідини;  
b) необов'язково видаляють дріжджі із збродженої рідини (наприклад центрифугуванням);  
c) змішують збродженої рідини з частинками полівінілполіпіролідону (PVPP), при цьому принаймні 80 мас. % згаданих частинок PVPP мають діаметр 5-150 мкм;

d) фільтрують збродженої рідини, яка містить частинки PVPP на першому мембранному фільтрі, який має розмір пор 0,1-5 мкм, без використання допоміжного фільтрувального засобу для одержання освітленої збродженої рідини і першого концентрату, який містить частинки PVPP;

e) змішують перший концентрат з водомісткою регенераційною рідиною для десорбції поліфенолів і/або протеїну з частинок PVPP, при цьому згадана водомістка регенераційна рідина має рН, який становить принаймні 10,0;

f) фільтрують суміш першого концентрату і регенераційної рідини на другому мембранному фільтрі, який має розмір пор 0,1-10 мкм, без використання допоміжного фільтрувального засобу для одержання другого концентрату, який містить регенеровані частинки PVPP; і

g) після необов'язкового додаткового рафінування регенерованих частинок PVPP, які містяться в другому концентраті, повертають регенеровані частинки PVPP на етап c;

при цьому макромолекулярні компоненти, які містяться в першому концентраті етапу d і/або утримуються на другому фільтрі етапу f., руйнуються з використанням руйнівального засобу, придатного до руйнування протеїнів і/або поліфенолів, при цьому згаданий руйнівальний засіб вибирається серед оксидантів, ензимів і їх сумішей.

Представлений спосіб пропонує перевагу, яка полягає у тому, що він надає можливість ефективно відновлювати частинки PVPP, включаючи одноразові частинки PVPP, для повторного використання в одному і тому ж процесі. По-друге, представлений спосіб пропонує вигоду, яка полягає в тому, що рециркуляція частинок PVPP може здійснюватися з використанням одного і того ж мембранного фільтра, який використовується для освітлення збродженої рідини, такої як пиво.

#### ДЕТАЛЬНИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

Відповідно, представлений винахід відноситься до способу одержання напою дріжджового бродіння, у якому:

a. зброджують сусло біологічно активними дріжджами для одержання збродженої рідини, яка містить дріжджі, спирт, поліфеноли і протеїн;

b. необов'язково видаляють дріжджі із збродженої рідини;  
c. змішують збродженої рідини з частинками полівінілполіпіролідону (PVPP) для зв'язування принаймні фракції поліфенолів і/або протеїнів, які містяться у збродженої рідини, із згаданими частинками PVPP, при цьому принаймні 80 мас. % згаданих частинок PVPP мають діаметр 5-150 мкм;

d. фільтрують збродженої рідини, яка містить частинки PVPP на першому мембранному фільтрі, який має розмір пор 0,1-5 мкм, без використання допоміжного фільтрувального засобу (відмінного від частинок PVPP) для одержання освітленої збродженої рідини і першого концентрату, який містить частинки PVPP;

е. змішують перший концентрат з водомісткою регенераційною рідиною для десорбції поліфенолів і/або протеїну з частинок PVPP, при цьому згадана водомістка регенераційна рідина має рН, який становить принаймні 10,0;

при цьому руйнівальний засіб може додаватися до першого концентрату перед, після або разом з регенераційною рідиною;

ф. фільтрують суміш першого концентрату і регенераційної рідини на другому мембранному фільтрі, який має розмір пор 0,1-10 мкм, без застосування допоміжного фільтрувального засобу (відмінного від частинок PVPP) для одержання другого концентрату, який містить регеноеровані частинки PVPP; і

г. після необов'язкового додаткового рафінування регеноерованих частинок PVPP, які містяться в другому концентраті, подають регеноеровані частинки PVPP на етап с;

при цьому макромолекулярні компоненти, які містяться в першому концентраті етапу d і/або утримуються на другому фільтрі етапу f, руйнуються з використанням руйнівального засобу, придатного до руйнування протеїнів і/або поліфенолів, при цьому згаданий руйнівальний засіб вибирається серед оксидантів, ензимів і їх сумішей.

Використовуваний тут термін "сусло" відноситься до рідини, одержаної з процесу затирання під час варіння, наприклад, пива або віскі. Сусло містить цукри, одержані з зернового джерела, такого як солод, які зброджуються пивними дріжджами для одержання спирту, ароматизатора і так далі.

Термін "освітлена зброджена рідина" стосується рідини, з якої видалені компоненти, які формують скаламутніння, включаючи дріжджі.

Всюди, де тут робиться посилання на зв'язування/десорбцію поліфенолів і/або протеїнів з/із частинок(ми) PVPP, мається на увазі, що поліфеноли або протеїн зв'язуються з або десорбуються з частинок PVPP як таких або як частиною(и) комплексів, наприклад (полімеризованих) поліфенолів і протеїнів.

Термін "руйнування макромолекулярних компонентів" відноситься до руйнування макромолекулярних компонентів (наприклад, компонентів, які мають молекулярну масу понад 1 кДа) з одержанням малих молекул.

Використовуваний тут термін "руйнівальний засіб" відноситься до речовини, яка придатна до руйнування макромолекулярних компонентів, які містяться в першому концентраті.

В одному варіанті виконання представленого способу, дріжджі не видаляються із збродженої рідини перед змішуванням її з частинками PVPP. У відповідності з цим варіантом виконання, зброджена рідина, яка містить частинки PVPP, типово містить дріжджі в концентрації принаймні 5 мг вологих дріжджів на кг збродженої рідини. Більш переважно, згадана концентрація дріжджів становить 10-10000 мг вологих дріжджів на кг збродженої рідини, найбільш переважно 50-10000 мг вологих дріжджів на кг збродженої рідини. Як буде пояснюватися детальніше нижче, дріжджі можуть належним чином виділятися з частинок PVPP нижньою по ходу технологічного процесу обробкою, такою як відстоювання, флотація, розділення гідроциклоном або фільтруванням на малому фільтрі з великим розміром пор, який становить 10-80 мкм.

В альтернативному варіанті виконання представленого способу дріжджі видаляють із збродженої рідини перед змішуванням її з частинками PVPP. Дріжджі можуть належним чином видалятися на цьому етапі способу за допомогою гідроциклонів, відстоювання або центрифугування, причому центрифугуванню надається перевага. У відповідності з цим варіантом виконання, вміст дріжджів збродженої рідини після видалення дріжджів не перевищує 50 мг вологих дріжджів на кг збродженої рідини, більш переважно він не перевищує 5 мг вологих дріжджів на кг збродженої рідини. Кількість вологих дріжджів, яка міститься у зброженій рідині, може належним чином визначатися стандартним вимірюванням консистентності, тобто відбором зваженої кількості зразка із збродженої рідини, далі центрифугуванням його і зціджуванням надосадової рідини і, нарешті, вимірюванням маси одержаного центрифугуванням осаду.

Типово, у представленому способі частинки PVPP змішуються із збродженою рідиною у масовому відношенні 1:100000-1:100, більш переважно в масовому відношенні 1:30000-1:1000.

Як пояснювалось перед цим, представлений спосіб може втілюватися з використанням одноразових частинок PVPP, а також здатних до регенерації частинок PVPP. Типово, ці частинки PVPP мають осереднений по масі діаметр 10-300 мкм. У відповідності з одним варіантом виконання представленого винаходу, у способі використовують одноразові частинки PVPP, які мають осереднений по масі діаметр 10-60 мкм, більш переважно 12-50 мкм. Згідно з іншим варіантом виконання, у представленому способі використовують здатні до регенерації

частинки PVPP, які мають осереднений по масі діаметр 30-300 мкм, більш переважно 40-200 мкм.

Частинки PVPP, використовувані в представленому способі, переважно мають питому поверхню більшу ніж  $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Типово, питома поверхня частинок PVPP становить  $0,15\text{-}5 \text{ м}^2/\text{г}$ .

5 Згідно з іншим переважним варіантом виконання, частинки PVPP, використовувані у представленому способі, не екструдуються сумісно з PVPP та іншим полімером, головним чином не екструдуються сумісно з PVPP та термопластичним полімером.

10 Перший концентрат, який одержується фільтруванням збродженої рідини, яка містить додані частинки PVPP, переважно містить принаймні  $0,1 \text{ г/л}$ , більш переважно  $1\text{-}200 \text{ г/л}$  згаданих частинок PVPP.

Додатково рекомендується, щоб принаймні 95 мас. % зволжених частинок PVPP, які містяться в першому концентраті, мали густину менше ніж  $1,2 \text{ г/мл}$ , переважно  $1,0\text{-}1,1 \text{ г/мл}$ .

15 Змішування першого концентрату з водомісткою регенераційною рідиною може належним чином виконуватися промиванням першого концентрату згаданою регенераційною рідиною, тоді як перший концентрат перебуває в прямому контакті з першим мембранним фільтром, і видаленням рідини, яка містить десорбовані і зруйновані компоненти, за допомогою фільтра.

У відповідності з особливим переважним варіантом виконання представленого винаходу, перший мембранний фільтр також використовується як другий мембранний фільтр на етапі e. Таким чином, використання додаткового фільтрувального засобу може усуватися.

20 Етап e десорбції/регенерації і етап f фільтрування можуть виконуватися паралельно або послідовно, при цьому кожен варіант має свої власні переваги і недоліки. У варіанті виконання, етап e включає перенесення першого концентрату до змішувальної ємності, де він змішується з регенераційною рідиною. Це надає перевагу, яка полягає у тому, що, якщо другий мембранний фільтр є тим же фільтром що й перший мембранний фільтр, то згаданий мембранний фільтр  
25 може використовуватися для фільтрування іншої партії збродженої рідини, яка містить частинки PVPP, тоді як перший концентрат, одержаний в попередній партії, регенерується у змішувальній ємності. Таким чином, перший мембранний фільтр може використовуватися дуже ефективним способом. Окрім того, цей варіант виконання надає перевагу, яка полягає в тому, що регенерація частинок PVPP, які містяться в першому концентраті, може максимізуватися  
30 використанням у змішувальній ємності оптимальних умов регенерації, наприклад, безперервним перемішуванням вмістів ємності і/або нагріванням згаданих вмістів (наприклад, до температури до  $80^\circ\text{C}$ ).

Перший мембранний фільтр, який використовується у представленому способі, переважно має розмір пор принаймні  $0,2 \text{ мкм}$ . Розмір пор згаданого мембранного фільтра переважно не перевищує  $2 \text{ мкм}$ , найбільш переважно він не перевищує  $1 \text{ мкм}$ .

35 В представленому способі, суміш першого концентрату і регенераційної рідини, яка фільтрується на другому мембранному фільтрі, переважно має вміст твердих частинок до  $300 \text{ г/л}$ , більш переважно  $1\text{-}200 \text{ г/л}$  і, найбільш переважно,  $10\text{-}200 \text{ г/л}$ .

40 Представлений спосіб надає перевагу, яка полягає у тому, що частинки PVPP можуть відновлюватися в другому концентраті з дуже високими виходами. Вихід 80 мас. % легко досягається і навіть виходи 95 мас. % або більше є реальними.

Суттєвим елементом регенерації частинок PVPP є десорбція поліфенолів і/або протеїнів, які зв'язуються з частинками PVPP. Переважно, поліфеноли і/або протеїни десорбуються з частинок PVPP шляхом використання регенераційної рідини, яка має pH, що становить  
45 принаймні 11,0.

У відповідності з представленим винаходом, макромолекулярні компоненти, які містяться в першому концентраті і/або десорбовані з частинок PVPP, частина яких може утримуватися другим мембранним фільтром, руйнуються для перешкоджання або усунення забивання згаданого другого мембранного фільтра і для уникнення зростання тиску. Для цього, використовується руйнівальний засіб, придатний до руйнування поліфенолів і/або протеїнів, який вибирається серед оксидантів, ензимів і їх сумішей. В одному варіанті виконання винаходу, регенераційна рідина містить руйнівальний засіб. В альтернативному варіанті виконання, руйнівальний засіб може міститися в окремій композиції, типово водомісткій рідині, яка може додаватися до першого концентрату або перед, після або разом з регенераційною рідиною. В  
50 ще іншому варіанті виконання, водомістка рідина, яка містить руйнівальний засіб, використовується для промивання другого фільтра після етапу f.

У відповідності з переважним варіантом виконання, руйнівальний засіб містить оксидант. Оксидант типово використовується у водомісткій рідині, переважно регенераційній рідині, в концентрації принаймні  $0,1 \text{ г/л}$ , більш переважно принаймні  $0,5 \text{ г/л}$  і, найбільш переважно, принаймні  $1 \text{ г/л}$ . Переважні оксиданти включають персульфати, гіпогаліти, пероксиди і їх суміші.  
60

У відповідності з альтернативним варіантом виконання, руйнівальний засіб є ензимом, переважно ензимом, вибраним серед протеїназ, ензимів, які руйнують карбогідрат (наприклад, глюканаз), поліфенолоксидаз і їх сумішей. Фільтрування збродженої рідини і наступна регенерація частинок PVPP відповідно завершуються протягом 2 годин. Більш переважно, ці процедури завершуються через 0,2-1 годину.

У варіанті виконання, який є особливо вигідним, перший мембранний фільтр етапу d використовується як другий мембранний фільтр на етапі f, а регенераційна рідина, використовувана на етап e, містить руйнівальний засіб.

Другий концентрат переважно промивається кислою водомісткою рідиною, після чого промивається водою перед подачею регенованих частинок PVPP на етап b. Ці промивання переважно виконуються шляхом пропускання промивальних рідин крізь другий концентрат, який перебуває в контакт з другим мембранним фільтром, і видаленням промивальних рідин за допомогою фільтра.

Для видалення залишкових дріжджів, які містяться в першому концентраті, головним чином, якщо дріжджі не видаляються перед змішуванням збродженої рідини з частинками PVPP, бажано знизити вміст дріжджів першого концентрату перед або після змішування першого концентрату з водомісткою регенераційною рідиною шляхом піддання згаданого першого концентрату або суміші першого концентрату і водомісткої регенераційної рідини розділенню осадженням.

В альтернативному варіанті виконання, який є особливо вигідним у випадку, коли перший мембранний фільтр і другий мембранний фільтр є однаковими, залишкові дріжджі видаляються з другого концентрату перед рециркуляцією. Відповідно, рекомендується, щоб другий концентрат додатково рафінувався перед рециркуляцією регенованих частинок PVPP шляхом видалення дріжджів із згаданого другого концентрату за допомогою розділення осадженням.

Використовуваний тут термін "розділення осадженням" відноситься до технології розділення, у якій тверді частинки, які суспендуються у рідині, розділяються на основі різної густини. Осадження є тенденцією частинок у суспензії випадати в осад з текучої субстанції, у якій вони перебувають, у відповідь на силу тяжіння і/або відцентрове прискорення.

Приклади технологій розділення осадженням, які можуть використовуватися для видалення дріжджів, включають відстоювання, флотацію і розділення в гідроциклонах; флотації і розділенню гідроциклонами надають перевагу. Більш переважно, у представленому способі використовують флотацію виділення залишкових дріжджів з частинок PVPP, які містяться в другому концентраті. Термін "осадження" відноситься до розділення, у якому використовується тільки сила тяжіння для виконання розділення.

Флоатація частинок керується тими ж умовами рівноваги сил що й при відстоюванні. Флоатація може використовуватися для класифікації твердих частинок, коли в суспензії присутня суміш частинок різної густини. Винахідники виявили, що флоатація може вигідно використовуватися для виділення частинок PVPP з дріжджових клітин, оскільки швидкість осадження дріжджових клітин має тенденцію бути значно вищою ніж швидкість осадження частинок PVPP.

Тому, у відповідності з особливо переважним варіантом виконання, видалення дріжджів з першого концентрату або другого концентрату переважно включає пропускання рідини, яка містить згаданий концентрат, крізь роздільну ємність у висхідному ламінарному потоці і окремо видаляючи багату на дріжджі фракцію та багату на PVPP фракцію, яка видаляється знизу по ходу технологічного процесу (і вище) від місця, де видаляється багата на дріжджі фракція. Буде зрозумілим, що використовуваний тут термін "роздільна ємність" не повинен бути обмежувальним, оскільки ємність може належним чином приймати форму, наприклад, вертикальної труби.

Для ефективного розділення частинок PVPP і дріжджових клітин, рекомендується пропускати рідину, яка містить другий концентрат, крізь роздільну ємність з швидкістю висхідного потоку 0,01-10 мм/с, більш переважно 0,04-3 мм/с.

Гідроциклони можуть також належним чином використовуватися для виділення залишкових дріжджів з частинок PVPP, які містяться в другому концентраті. Гідроциклон є пристроєм для класифікації, розділення або сортування частинок в рідкій суспензії на основі значень густини частинок. Гідроциклони зазвичай мають зверху циліндричну частину, де рідина подається по дотичній, і конічну основу. Гідроциклон має два виходи на осі: менший на дні (нижній потік або відходи) і більший зверху (верхній потік або живильний матеріал). Нижній потік головним чином густіший або є товщою фракцією, тоді як верхній потік є легшою або більш текучою фракцією.

В представленому способі багата на PVPP фракція, яка одержується розділенням завдяки осадженню першого концентрату, потім фільтрується на другому мембранному фільтрі. Багата на PVPP фракція, яка одержується розділенням завдяки осадженню другого концентрату, подається на етап b.

Розділення осадженням, використовуване в представленому способі, переважно надає на виході багату на PVPP фракцію, у якій масове відношення частинок PVPP до дріжджів значно вище ніж те ж саме масове відношення у багатій на дріжджі фракції. Відповідно, у переважному варіанті виконання, масове відношення частинок PVPP до дріжджів багатой на PVPP фракції принаймні в 3 рази вище, більш переважно принаймні в 5 раз вище ніж те ж саме масове відношення багатой на дріжджі фракції.

Подібним чином, концентрація дріжджів багатой на дріжджі фракції принаймні в 3 рази, переважно принаймні в 5 раз вище ніж та ж концентрація у багатій на PVPP фракції.

Представлений спосіб може втілюватися як періодичний процес, напівбезперервний процес або безперервний процес. Переважно, спосіб втілюється як періодичний процес.

Винахід додатково проілюстрований за допомогою наступних необмежувальних прикладів.

#### ПРИКЛАД

Свіжо приготовану суспензію одноразових частинок PVPP (Polyclar® 10, постачається компанією ISP) дозували в нестабілізоване пиво Heineken® перед фільтруванням на мембранному фільтрі (розмір пор 0,5 мкм). Після 3 годин фільтрування на мембранному фільтрі (з фільтрувальною площею 10 м<sup>2</sup>) з інтенсивністю 8 гектолітрів/год., суспензію в концентраті промивали водою для видалення пива.

Потім, концентрат промивали 2 % розчином NaOH, змішували з 0,2 % розчином гіпохлорита натрію як окислюючим агентом при температурі 40 °C протягом 20 хв для регенерації PVPP. Коли фільтрат ставав світлим, концентрат, який містив PVPP, промивали водою, кислотою і водою. Далі фільтрування пива поновлювали і з часом підвищували тиск. Тест повторювали з 0,5 % розчином персульфату натрію замість гіпохлориту натрію як окислюючого агента і здатним до регенерації PVPP (Divergan® RS, постачається компанією BASF) замість одноразового (Polyclar® 10).

Таблиця 1 вказує початкові значення тиску ( $\Delta P$ ) і зростання тиску в часі ( $d\Delta P/dt$ ) під час фільтрування пива перед і після регенерації PVPP на мембранному фільтрі. Результати показують, що, коли PVPP регенерується тільки каустичним розчином, то зростання тиску в часі і початкового тиску наступної фільтрації набагато більше, а ніж, коли використовують окислювачі (гіпохлорит в комбінації з Polyclar® 10, персульфат в комбінації з Divergan® RS). Це можна пояснити тим фактом, що залишки, які десорбувалися з PVPP, блокуються мембранним фільтром. Використання окислюючих агентів разом з каустичною регенерацією мінімізує таке забруднення мембранних фільтрів.

Таблиця 1

Зростання тиску під час фільтрування пива на мембранному фільтрі перед і після етапу регенерації на PVPP, виконуваної на тому ж фільтрі

Тест на регенерацію Polyclar® 10 тільки 2 % каустичним розчином

	Час початку (год.:хв)	$\Delta P_{\text{start}}$ (бар)	Час закінчення (год.:хв)	$\Delta P_{\text{end}}$ (бар)	$d\Delta P/dt$ (бар/год.)
Перед регенерацією	0:00	0,290	3:13	0,82	0,16
Після регенерації	0:00	0,737	0:40	1,02	0,42
Тест на регенерацію Polyclar® 10 2 % каустичним розчином і 0,2 % розчином гіпохлориту натрію					
	Час початку (год.:хв)	$\Delta P$ (бар)	Час закінчення (год.:хв)	$\Delta P$ (бар)	$d\Delta P/dt$ (бар/год.)
Перед регенерацією	0:00	0,229	3:19	0,423	0,06
Після регенерації	0:00	0,269	1:29	0,504	0,16
Тест на регенерацію Divergan® RS 2 % каустичним розчином і 0,5 % розчином персульфату натрію					
	Час початку (год.:хв)	$\Delta P$ (бар)	Час закінчення (год.:хв)	$\Delta P$ (бар)	$d\Delta P/dt$ (бар/год.)
Перед регенерацією	0:00	0,310	2:42	0,420	0,04
Після регенерації	0:00	0,369	0:59	0,456	0,09

Зразки свіжої незадіяної суспензії PVPP і концентрату, який містив PVPP після регенерації, відбирали для визначення адсорбційної здатності. Свіжий незадіяний одноразовий PVPP (Polyclar® 10) мав адсорбційну здатність 63,8 %, виміряну стандартним аналізом, у якому

розчин катехіну вводили в контакт з визначеною кількістю PVPP, а зниження вмісту катехіну у цьому розчині брали як міру адсорбційної здатності. PVPP, регенований вищеописаною процедурою за допомогою гіпохлориту натрію, мав адсорбційну здатність 58,9 %. Адсорбційна здатність використаного PVPP становила приблизно 5-8 %.

- 5        Із здатним до регенерації PVPP (Divergan® RS) адсорбційні здатності свіжого PVPP і PVPP, який був регенований персульфатом натрію, становили 44,4 і, відповідно, 42,4 %. Адсорбційна здатність використаного PVPP становила 14 %.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

10

1. Спосіб одержання напою дріжджового бродіння, у якому:

- а) зброджують сусло біологічно активними дріжджами для одержання збродженої рідини, яка містить дріжджі, спирт, поліфеноли і протеїн;  
 б) необов'язково видаляють дріжджі із збродженої рідини;  
 15    с) змішують зброджену рідину з частинками полівінілполіпіролідону (PVPP) для зв'язування принаймні фракції поліфенолів і/або протеїнів, які містяться у зброженій рідині, із згаданими частинками PVPP, при цьому принаймні 80 мас. % згаданих частинок PVPP мають діаметр 5-150 мкм;  
 д) фільтрують зброджену рідину, яка містить частинки PVPP, на першому мембранному фільтрі, який має розмір пор 0,1-5 мкм, без використання допоміжного фільтрувального засобу для одержання освітленої збродженої рідини і першого концентрату, який містить частинки PVPP;  
 20    е) змішують перший концентрат з водомісткою регенераційною рідиною для десорбції поліфенолів і/або протеїну з частинок PVPP, при цьому згадана водовмісна регенераційна рідина має рН, рівний принаймні 10,0;  
 25    г) фільтрують суміш першого концентрату і регенераційної рідини на другому мембранному фільтрі, який має розмір пор 0,1-10 мкм, без використання допоміжного фільтрувального засобу для одержання другого концентрату, який містить регеновані частинки PVPP; і  
 ф) після необов'язкового подальшого фільтрування регенованих частинок PVPP, які містяться в другому концентраті, подають регеновані частинки PVPP на етап с;  
 30    при цьому макромолекулярні компоненти, які містяться в першому концентраті етапу d і/або утримуються на другому фільтрі етапу f, руйнуються з використанням руйнівного засобу, придатного до руйнування протеїнів і/або поліфенолів, при цьому згаданий руйнівний засіб вибирають серед оксидантів, ензимів і їх сумішей.  
 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що перший мембранний фільтр етапу d використовують як другий мембранний фільтр на етапі f.  
 3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що етапи e і f виконують паралельно.  
 4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що етапи e і f виконують послідовно.  
 5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що етап e включає перенесення першого концентрату до перемішувальної ємності, де він змішується з регенераційною рідиною.  
 40    6. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що перший мембранний фільтр має розмір пор 0,2-1 мкм.  
 7. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що принаймні 80 мас. %, переважно принаймні 95 мас. % частинок PVPP, використовуваних у способі, відновлюють в другому концентраті.  
 45    8. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що етап e включає змішування першого концентрату з руйнівним засобом.  
 9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що регенераційна рідина містить руйнівний засіб.  
 10. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що руйнівний засіб включає оксидант, переважно оксидант, вибраний серед персульфатів, гіпогалітів, пероксидів і їх сумішей.  
 50    11. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що руйнівний засіб включає ензим, переважно ензим, вибраний серед протеїназ, ензимів, які руйнують карбогідрат, поліфенолоксидаз і їх сумішей.  
 12. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що об'єднання збродженої рідини і частинок PVPP здійснюють їх змішуванням.  
 55    13. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що частинки PVPP змішують із збродженою рідиною в масовому відношенні 1:100000-1:100, переважно 1:30000-1:1000.  
 14. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що перший концентрат  
 60    містить принаймні 0,5 г/л, переважно 1-200 г/л частинок PVPP.

15. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що дріжджі видаляють з першого концентрату перед або після змішування першого концентрату з водомісткою регенераційною рідиною шляхом розділення осадженням згаданого першого концентрату або суміші першого концентрату і водовмісної регенераційної рідини.
- 5 16. Спосіб за будь-яким із пп. 1-14, який **відрізняється** тим, що другий концентрат додатково рафінують перед рециркуляцією регенованих частинок PVPP шляхом видалення дріжджів із згаданого другого концентрату за допомогою розділення осадженням.
- 10 17. Спосіб за п. 13 або п. 14, який **відрізняється** тим, що використовувану технологію розділення осадженням вибирають серед розділення флотацією і розділення за допомогою гідроциклона.

---

Комп'ютерна верстка В. Мацело

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601