



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 121750

(13) C2

(51) МПК

C07F 9/117 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2016 11065	(72) Винахідник(и):	Хрушка Штеффен (DE), Ульманн Детлеф (DE), Босцулак Владіслава (DE)
(22) Дата подання заявки:	25.03.2015	(73) Власник(и):	ГЕА МЕКАНІКАЛ ЕКВІПМЕНТ ГМБХ, Werner-Habig-Str. 1, 59302 Oelde, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	27.07.2020	(74) Представник:	Кислиця Тетяна Олегівна, реєстр. №425
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	10 2014 104 986.1	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2014/102176 A1, 03.07.2014 WO 2013/001043 A2, 03.01.2013 US 4668813 A, 26.05.1987 US 2005/136162 A1, 23.06.2005 DE 102011050905 A1, 13.12.2012 EP 1145642 A1, 17.10.2001
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	08.04.2014		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DE		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.01.2017, Бюл.№ 1		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	27.07.2020, Бюл.№ 14		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2015/056429, 25.03.2015		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОДНОГО АБО ДЕКІЛЬКОХ ПРИДАТНИХ ДЛЯ ВТОРИННОГО ВИКОРИСТАННЯ МАТЕРІАЛІВ З НАСІННЯ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу одержання щонайменше одного або декількох придатних вторинному використанню матеріалів, зокрема фітинової кислоти, з об'єму природного матеріалу, що містить фітинову кислоту або фітат, містить наступні етапи:

- подають об'єм природного подрібненого матеріалу, що містить фітинову кислоту і/або фітат із насіння, яке містить фітинову кислоту,
- попередньо обробляють об'єм подрібненого матеріалу для одержання текучої лужної, переважно спирто-лужної, пульпи,
- відділяють від пульпи тверду фазу, яка має фітинову кислоту і/або щонайменше один фітат, і
- виділяють фітинову кислоту і/або щонайменше один фітат з твердої фази.

UA 121750 C2

Даний винахід відноситься до способу одержання щонайменше одного або декількох придатних для вторинного використання матеріалів із об'єму природного матеріалу, що містить фітинову кислоту.

З рівня техніки відомо одержання (добування) протеїнової фази у вигляді фази придатної для вторинного використання матеріалу з насіння з твердими, руйнівальними оболонками, зокрема, з плодів ріпаку. Зокрема, спосіб в документі DE 10 2011 050 905 A1 дозволяє одержати протеїни з високим ступенем чистоти, оскільки серед іншого, наприклад, за рахунок збільшення розчинності протеїнів, очевидно, також послаблюються зв'язки з забруднюючими речовинами, що складаються з целюлози, оболонок і т. п. Багато насіння, яке використовується для даної мети, містить фітинову кислоту. Серед іншого, фітинова кислота підтримує ріст в рослинах, однак вона не обов'язково є необхідною в протеїновій фазі. Якщо об'єм матеріалу, або насіння, які використовуються для одержання протеїну, містять фітинову кислоту, то є інтерес відділення даного матеріалу або відповідної фітинової кислоти, можливо також у вигляді фітату, протеїну і добування його або окремо, або додатково до протеїнової фази у вигляді фази придатної для вторинного використання матеріалу.

На цьому фоні завдання даного винаходу полягає у створенні способу добування фітинового продукту, зокрема, фітинової кислоти або фітату, з об'єму природного матеріалу, що містить фітинову кислоту, а також, можливо, добування додаткових придатних для вторинного використання матеріалів, таких як вищезгадана протеїнова фаза.

Винахід вирішує дану задачу за допомогою ознак п. 1 і п. 12 формули винаходу.

Інші переважні варіанти здійснення даного винаходу є предметом залежних пунктів формули винаходу.

Спосіб згідно з даним винаходом за п. 1 формули винаходу для добування щонайменше одного або декількох придатних для вторинного використання матеріалів із об'ємів природного матеріалу, що містить фітинову кислоту, причому щонайменше один придатний для вторинного використання матеріал є продуктом фітинової кислоти, зокрема фітиноювою кислотою і/або фітатом, що містить наступні етапи:

- етап А: подають об'єм природного матеріалу, що містить фітинову кислоту, з насіння, які містять фітинову кислоту, з твердими руйнівальними оболонками, зокрема, з плодів ріпаку, зокрема у вигляді об'єму матеріалу з цільного насіння або насіння, з яких вже (частково) видалили олію, зокрема, у вигляді макухи, що залишилася у вигляді відходу при добуванні олії, зокрема за допомогою преса або у вигляді експелерного шроту, що залишився у вигляді відходу після екстрагування гексаном,

- етап В: якщо об'єм матеріалу з етапу А ще не був подрібнений: подрібнюють об'єм матеріалу, причому в будь-якому випадку руйнують оболонки;

- етап С: диспергують об'єм подрібненого матеріалу з етапу А або В з водою або водним розчином, причому до однієї частини об'єму подрібненого матеріалу додають переважно максимально до 8 частин, особливо переважно максимально до 6 частин, зокрема максимально 5 частин води, при цьому воду і об'єм подрібненого матеріалу перемішують так, щоб одержати текучу пульпу або дисперсію;

- етап D: регулюють значення рН пульпи (I) з етапу С в лужній області рН >9,5;

- етап E: додають водорозчинний органічний розчинник, переважно водорозчинний спирт, зокрема етанол, в пульпу D, зокрема після регулювання рН пульпи на етапі D; зокрема, так що досягається концентрація спирту, яка складає менше 30 %, для відділення оболонок від ендосперму насіння/плодів;

- етап F1: відокремлюють тверду фазу, яка має переважну фракцію оболонок, від пульпи з етапу E, переважно в центрифугі у відцентровому полі;

- етап F2: виділяють фітинову кислоту або фітати з твердої фази на етапі F.

Нижче в основному описується фітинова кислота і її одержання (добування). Проте слід розуміти, що також можна добувати солі фітинової кислоти або фітати або, можливо, вони присутні у розчиненому вигляді. Також може бути присутньою фітинова кислота або фітат в залежності від рН.

Пункт 1 формули винаходу не слід розуміти як обмеження щодо послідовності етапів В, С і D. Етапи В, С і D також можуть бути виконані одночасно або в перестановленій послідовності. Тим не менше, перевага віддається хронологічній послідовності В, потім С і потім D.

Як вихідний матеріал подається об'єм природного матеріалу з насіння з твердими, руйнівальними оболонками, зокрема, з цільного насіння/плодів хрестоцвітих (Brassicaceae), зокрема, з плодів ріпаку. Після етапу А, фракція оболонок особливо в переважному варіанті здійснення все ще може містити 100 % від фракції оболонок неочищених від оболонок насіння. Однак також можлива обробка насіння з меншою фракцією оболонок.

Згідно з винаходом всупереч очікуванням було показано, що за допомогою попередньої обробки етапів С, D і Е фітати або фітинова кислота насіння у придатній для вторинного використання формі належать до твердої фази, яка містить оболонки. Після відділення фракції оболонок від твердої фази згідно з етапом F1 можна, таким чином, одержати фітинову кислоту у вигляді придатної для вторинного використання матеріалу або безпосередньо з твердої фази з фітинової кислоти і фракцією оболонок, або, що особливо бажано, після виконання додаткових етапів способу.

Згідно з особливо переважним варіантом даного способу для цієї мети етап F2 має наступні підетапи:

- етап F2-A: змішування твердої фази із етапу F1 з водою і/або водним розчином, зокрема, з розведеною хлористоводневою кислотою так, щоб утворилася рідка фаза, що містить оболонки і насичена водою, яка містить фітинову кислоту і/або фітати, значення рН якої зміщено в кислу область рН, переважно рН<4; і

- етап F2-B: відділення твердої фази, що має переважну фракцію оболонок, від рідкої фази, що містить фітинову кислоту і/або фітати, і

- F2-C: відділення фітинової кислоти від рідкої фази, що містить фітинову кислоту або фітати.

За допомогою змішування твердої фази з етапу F1 з водою або водним розчином і зміщення значення рН в кислу область, зокрема до значення рН<5,1 утворюється простим чином об'єм твердої речовини/рідини, рідка фаза якої щонайменше містить значну фракцію фітинової кислоти, яка містилася у насінні, яке використовується як вихідний матеріал.

При цьому наступний додатковий підетап між етапами F2-B і F2-C для добування фітинової кислоти є переважним:

- етап F2-B1: зміщення рН рідини з етапу F2-B1 в менш кислу область, переважно із значенням рН>5.

Таким чином, фітинова кислота може бути добутою простим чином як продукт фітинової кислоти і (опціонально після відділення етапу F2) виділена в досить чистому вигляді.

В цілому дане простим чином забезпечує можливість добування фітинової кислоти з насіння, що містить фітинову кислоту, або з проміжного продукту, що містить фітинову кислоту, яка одержана з насіння.

Крім того, винаходом забезпечується загальний спосіб одержання щонайменше одного або декількох придатних вторинному використанню матеріалів, зокрема продукту, переважно фітинової кислоти або фітату, з об'єму природного матеріалу, що містить фітинову кислоту, за допомогою нижченаведених етапів:

- 100) подача об'єму подрібненого природного матеріалу, що містить фітинову кислоту і/або фітат, з насіння, що містить фітинову кислоту, і/або з проміжних продуктів насіння, які містять фітат;

- 200) попередня обробка об'єму подрібненого матеріалу для одержання текучої лужної, переважно спирто-лужної, пульпи;

- 300) відділення твердої фази, що містить фітинову кислоту і/або щонайменше один фітат, від текучої пульпи, переважно в центрифугі у відцентровому полі; і

- 400) виділення фітинової кислоти і/або щонайменше одного фітату із твердої фази після виконання додаткових етапів.

При цьому особливо переважно, якщо об'єм подрібненого природного матеріалу, що містить фітинову кислоту, складається із насіння, що містить фітинову кислоту з усіма оболонками або частиною (зокрема, більше 30 %, переважно більше 50 %) оболонок насіння і якщо під час етапу попередньої обробки фітинова кислота зміщується в тверду фракцію об'єму матеріалу, що містить оболонки. Проте, також можлива обробка об'єму матеріалу без фракції оболонок. Таким чином, також доцільно, якщо об'єм подрібненого природного матеріалу, який містить фітинову кислоту і/або містить фітат, складається з насіння, яке містить фітинову кислоту без їх оболонок і якщо фітинова кислота і/або щонайменше один фітат спочатку зміщується в тверду фракцію об'єму матеріалу.

Для добування фітинової кислоти переважно, якщо етап 400 має нижченаведені підетапи:

- етап 400-A: змішування твердої фази з етапу 300 з водою і/або водним розчином, зокрема, з розведеною хлористоводневою кислотою, так, щоб утворилася текуча фаза, яка містить оболонки і насичена водою, яка містить фітинову кислоту і/або фітат, значення рН якої зміщено в кислу область рН; і

- етап 400-B: відділення твердої фази, опціонально має переважну фракцію оболонок, від рідкої фази, що містить фітинову кислоту і/або містить фітат, і

- F400-C: відділення фітинової кислоти від рідкої фази, що містить фітинову кислоту і/або містить фітат, безпосередньо або після виконання одного або декількох додаткових етапів.

При цьому переважно виконують наступний підетап між етапами F400-B і F400-C:

- F400-B1: зміщення значення рН рідкої фази з етапу F400-B в область зі значенням $pH > 5$.

5 Пункт 17 формули винаходу також відноситься до продукту фітинової кислоти, переважно фітинової кислоти або фітату, що одержані з об'єму природного матеріалу, який містить фітинову кислоту або фітат відповідно до способу, що описаний в одному або більше з попередніх пунктів.

10 Етап попередньої обробки в даному процесі переважно містить етапи C-E. При цьому етапи відділення і добування фітинової кислоти можуть мати декілька додаткових підетапів, як описано вище.

Відносно етапів A-F1 слід зазначити наступне.

Етап A

15 Об'єм матеріалу в контексті даного винаходу може складатися з цілого, проте подрібненого насіння.

Однак як альтернатива об'єм матеріалу також може складатися з уже знемасленого продукту, зокрема, "проміжного продукту", а саме: макухи, що залишилася у вигляді відходу добування олії після "попереднього етапу", наприклад, добування олії, зокрема, за допомогою преса (наприклад, шнекового преса).

20 Особливо переважно як вихідний матеріал обробляється "одержаний незадовго перед цим проміжний продукт", іншими словами від попереднього етапу має пройти не більше 31 дня.

У той час як урожай насіння може бути свіжозібраним або може бути зібраним за декілька днів, тижнів або місяців, проміжний етап (пресування) повинен відбутися найближчим часом або навіть безпосередньо перед подальшою обробкою, так щоб матеріал, тобто насіння, не змінилося занадто сильно після добування олії.

25 Особливо переважно як вихідний матеріал обробляється "свіжий матеріал", іншими словами, після попереднього етапу або попередньої обробки (добування олії) повинно пройти не більше 3 днів, переважно навіть менше 48 годин або 24 годин або 12 годин або менше 1 години.

30 З точки зору виходу і чистоти придатних вторинному використанню продуктів хороші результати одержуються з матеріалом із проміжку часу недовзі після попереднього етапу, при цьому, як правило, навіть кращі результати виходять зі свіжим матеріалом.

35 Макуха може також мати залишковий вміст олії 20 % за об'ємом або більше. Незважаючи на такий високий залишковий вміст олії, за допомогою винаходу простим чином також можна досягти добування протеїнової фази.

Етап B

40 Якщо вона ще не знаходиться в подрібненому вигляді: подрібнення об'єму матеріалу з етапу A для розламування оболонок. Якщо використовується макуха, то вона розламується поки вона ще тепла, в ідеальному випадку відразу ж після пресування. Таким чином, зі макухи одержують подрібнений матеріал, зокрема у вигляді гранульованого матеріалу. Як правило, матеріал об'єму, (частково) знемаслений перед цим за допомогою процесу пресування, тільки подрібнюють, наприклад, розмелюють, або у будь-якому випадку розламують оболонки.

Етап C

45 Об'єм матеріалів, що одержані і подрібнені на етапі A або B, диспергують з водою. До однієї частини "подрібненого продукту" додають переважно максимально до 8 частин, переважно максимально до 5 частин води. Вода і подрібнений продукт потім перемішують таким чином, щоб одержати текучу пульпу або дисперсію. Перемішування переважно здійснюють протягом 15 хвилин або більше, також більше 30 хвилин, зокрема більше 1 години. Водний розчин може бути також використаний як альтернатива або на додаток до води. Даний розчин може містити 50 інші розчинені органічні або неорганічні компоненти (наприклад, солі або розчинні у воді органічні розчинники).

Етап D

55 Потім регулюють рН пульпи (I) з етапу C в лужній області; рН пульпи або дисперсії переважно доводиться до 10-11 за допомогою лужного розчину. При цьому перемішування продовжують (щадним чином). Час перемішування становить 15 хвилин або більше, переважно більш 30 хвилин і переважно 1 годину або більше.

Етап E

60 На даному додатковому етапі щонайменше один розчинний у воді органічний розчинник додають до пульпи після регулювання її рН на етапі D. При цьому дисперсію, значення рН якої було регульовано в лужній області, переважно доводять до концентрації спирту 15-20 % за

об'ємом або менше, зокрема 12 % за об'ємом, за допомогою етанолового спирту (переважно 30-60 %). Кількість води на етапі С може бути зменшено на величину, яка вказує на кількість води у використовуваному спирті, зокрема, в етанолі 30-60 %. При цьому оболонки відокремлюються від сім'ядолі із залишковою олією і можуть бути виділені, зокрема, під дією відцентрових сил.

Етапи С-Е переважно виконують послідовно, проте як альтернатива вони також можуть бути виконані спільно, тобто одночасно. Послідовність є менш вирішальною для добування фітинової кислоти. Дане одночасне додавання може бути досягнуто шляхом додавання, наприклад, розведеного розчину етанолу, в якому NaOH присутній в розчиненому вигляді. В даному випадку додавання спирту, води або водного розчину, а також зміщення до лужного рН шляхом додавання зазначеного вище об'єму відбуваються у вигляді комбінації етапів С-Е.

Етап F1

На етапі F тверду фазу, що містить переважну фракцію оболонок, відокремлюють від пульпи, переважно в центрифугі у відцентровому полі, або пульпу очищають від твердих фракцій оболонок шляхом осадження, зокрема в декантаторі.

Нижче термін "верхня секція" іноді використовується для позначення легкої фази відцентрового розділення фаз, при цьому тверда фаза - для позначення важкої фази. Відповідно, з точки зору її щільності середня фаза знаходиться між даними двома.

Особлива перевага способу відповідно до винаходу полягає в тому, що після етапу F з фаз можуть бути добуті додаткові придатні для вторинного використання матеріали, відокремлені на даному етапі. Дане буде зрозуміло з нижченаведеного опису.

Додаткова придатна для вторинного використання фаза може бути добута з верхньої секції (тобто, з рідкої фази).

Для даної мети після етапу F1 виконують нижченаведені додаткові етапи.

Етап G

Додатково також обробляють пульпу верхньої секції з етапу F1, яка щонайменше, наскільки можливо, звільнена від оболонок. При даній додатковій обробці розчинену протеїнову фракцію переважно осаджують зі звільненої від оболонок пульпи, яка разом з нерозчиненою або розчиненою протеїновою частиною утворює фракцію, відому як сир. У даному процесі значення рН знову зміщується далі в кислу область, зокрема, в область від рН=4,5 до рН=7.

Етап H

Звільнену від оболонок пульпу верхньої секції, значення рН якої знову змістилося в кислу область, потім розділяють (переважно в центрифугі, зокрема в щонайменше одному декантаторі або в сепараторі) на одному або двох етапах на фази придатного для вторинного використання матеріалу, з яких одна фаза є концентрованою білковою фазою.

Особливо переважно виконують розділення на наступні дві або три фази:

- масловмісна фаза;

- водна фаза (містить поліфеноли, вуглеводи і сінапінову кислоту);

- фаза протеїнового концентрату (нижче називається "протеїновий сир"); або

- водна фаза з вмістом альбуміну і залишковим вмістом олії; і

- фаза протеїнового концентрату (протеїновий сир).

Розділення на дві фази вибирають, якщо сирий матеріал був відносно сильно знемаслений і/або зв'язаний в твердому матеріалі, або якщо рідка фаза була піддана інтенсивному зміщенню на етапі 1. На підетапах також можуть бути додані вода або спирт, або лужний розчин, або т. п. Як легка фаза олія містить тригліцериди і є однією із добутих придатних для вторинного використання матеріалів.

Температура на всіх етапах способу переважно лежить нижче 60 °C, зокрема, нижче 50 °C, переважно від 40 до 50 °C, за допомогою чого можна добути щадним чином особливо цінні, в деяких випадках чутливі до температури продукти.

Денатурація протеїнів є залежним від температури і від часу процесом. Додатково існує вимога до спиртового середовища. Чим вище температура, тим швидше відбувається денатурація протеїну. У водному середовищі не слід очікувати незворотної денатурації протеїну під впливом тепла при температурі 45-50 °C. Однак дана ситуація змінюється з концентрацією спирту. У разі спирту з високою концентрацією, осадження протеїну спостерігається навіть при температурі навколишнього середовища. Чим нижче концентрація спирту, тим вище повинна бути температура для денатурації протеїнів. Або навпаки: чим більше розбавлена концентрація спирту, тим вище може бути температура процесу без незворотного пошкодження протеїнів.

Таким чином, вибирається якомога більш висока температура, іншими словами, як можна ближче до 60 °C (для чистої води) для того, щоб розчинити якомога більше матеріалів, наприклад, протеїнів, лецитинів, гліколіпідів і т. д. Целюлоза, лігнін і такі матеріали, як натрій

або фітати кальцію можуть, таким чином, бути виділені як важкорозчинні або нерозчинні компоненти фракції оболонок або з фракцією оболонок. Проте, слід бути уважним, щоб температура залишалася досить низькою відповідно до параметрів процесу: часом і концентрацією спирту (і, можливо, тиском).

5 Осаджені протеїни присутні у вигляді протеїнового сиру (важка фаза). Вони є ще одним матеріалом із добутих придатних вторинному використанню матеріалів. Дана фаза може бути легко висушена з одержанням порошку.

В цілому, одержують фазу протеїнового концентрату, яка також візуально приваблива і, таким чином, добре підходить для вторинного використання і якій можна привласнити значення 10 RAL 1015 (колір світлої слонової кістки) або RAL 1013 (перламутрово-білий), або класифікувати як суміш даних двох тонів на шкалі класифікації кольорів RAL. Уніфіковані кольори позначені як кольори RAL (RAL GmbH, дочірнє підприємство Інституту RAL). Чотиризначний номер кольору присвоюється кожному кольору. Теоретично для способу можна використовувати будь-яку макуху.

15 Переважна температурна характеристика для етапів способу A-H не відноситься до температури пресування в процесі виробництва макухи під час добування олії. Чим вище була температура протягом попередніх етапів процесу, тим коричневіше стає протеїнова фаза або протеїнова фракція. Дане відбувається внаслідок реакції Майяра цукру з протеїнами з однієї 20 сторони і окислення фенолу з іншої сторони. У порівнянні з DE 10 2011 050 905 A1 виходить особливо привабливий продукт, який зокрема добре підходить для вторинного використання, зокрема, за рахунок використання оптимально обраного вихідного матеріалу (переважно ріпакову макуху холодного пресування, переважно дуже свіжу).

Особливо переважно використання матеріалу холодного пресування, зокрема ріпакової макухи холодного пресування (температура під час процесу пресування переважно менше 25 70 °C, особливо переважно навіть менше 60 °C) як вихідний матеріал або як подавальний об'єм матеріалу. Під час процесу пресування матеріал гарячого пресування піддається впливу набагато більш високих температур (до 100 °C і вище). При використанні матеріалу холодного пресування як вихідний матеріал в способі за даним винаходом можна одержати протеїнову фазу або протеїн і/або сироподібну фазу зі значно кращими властивостями (з точки зору 30 кольору значно світлішу і, таким чином, краще підходить для обробки, зі значно більш високою здатністю до зв'язування води, наприклад, 1 частина сироподібного порошку +3 частини води), і зі значно більш високим виходом, ніж при використанні вихідного матеріалу гарячого або холодного пресування. До теперішнього моменту дане не було відомим в попередньому рівні техніки. Завданням звичайних способів пресування ріпаку є високий вихід олії, тому перевага 35 віддається використанню більш високих температур під час процесу пресування. Як побічний ефект слід констатувати, що поліфенол деградує, що саме по собі було б переважним для протеїнової фракції. Проте, початковий (тобто, нередукований) вміст поліфенолу в макухі холодного пресування не створює ніяких проблем для кінцевого продукту в разі способу згідно з винаходом, так як поліфенольні сполуки переносяться у водну фазу і, таким чином, по суті, вони 40 не присутні у сироподібній фазі.

Таким чином, сироподібна фаза (яка відповідно до способу за винаходом була добута із макухи, яка перед цим була додатково знемаслена гексаном) швидше відповідає тону RAL охри 1024 або слонової кістки 1014. Переважно обробка відбувається при тиску навколишнього середовища.

45 У водному середовищі також містяться додаткові цінні інгредієнти, яке зокрема відносно багате альбуміном. Таким чином, практично і переважно підвищувати концентрацію альбуміну, наприклад, шляхом фільтрації водної фази з попереднього етапу для одержання альбумінової фази як іншого придатного для вторинного використання матеріалу.

Особливо переважний варіант способу пояснений з посиланням на нижченаведений 50 приклад.

Етапи А, В: в даному прикладі вихідний матеріал є ріпаковою макухою (або також шротом соняшнику або шротом бобових, в ідеальному випадку, які подаються за допомогою щадного холодного пресування з типовим залишковим вмістом олії 10 %, хоча навіть більш високий вміст олії не буде представляти проблему). Макуху розбивають, в ідеальному випадку відразу ж 55 після пресування, поки вона ще тепла.

Етап С: диспергують у воді гранулят макухи (1 частина макухи і максимально 6 частин води) і ретельно перемішують (протягом 1 години).

Етап D: після або під час етапу В, рН даної дисперсії регулюють лужним розчином, переважно лужним розчином NaOH, від 10 до 11, і перемішують щадним чином, переважно 60 протягом від 15 хвилин до 1 години.

Етап Е: дисперсію з етапу D доводять до концентрації 12 % EtOH за допомогою EtOH (етанол, переважно 30-60 % етанолу); кількість води, таким чином, зменшується на кількість води, що міститься в цьому 30-60 % EtOH.

Етап F1: в етанолі оболонки відокремлюються від ендосперму (сім'ядолі) за допомогою залишкової олії, при цьому вони можуть бути відокремлені, наприклад, шляхом центрифугування, за допомогою фітинової кислоти, яка несподівано накопичується на фракції оболонок або на твердій фазі, що містить оболонки, у вигляді частини твердої фази.

Також можливе виконання способу з іншими водорозчинними органічними розчинниками, такими як інші водорозчинні спирти, наприклад, ізопропанол.

У способі також може бути використаний гідроксид кальцію. При цьому утворюється фітат кальцію, який менш розчинний, ніж фітат натрію. При даному останньому зміщенні pH від кислоти в менш кислу область до нейтральної області, розчинена фітинова кислота осідає у вигляді фітату і, таким чином, може бути відокремлена від рідини, наприклад, центрифугуванням, гравітаційною взаємодією або фільтрацією.

Експеримент 1

Фракцію оболонок, яка містить фітинову кислоту і добута за допомогою етапів A-F1, як описано вище, додатково обробили з метою добування фітинової кислоти.

З даною метою 220 г фракції оболонок змішали з 300 г води при кімнатній температурі (в даному випадку 20 °C) на етапі F2-A. Час реакції становив 5 хвилин. Через 5 хвилин значення pH об'єму з оболонок/води змістилося в кислу область до pH=3,7 з використанням хлористоводневої кислоти (в даному випадку 11,1 г 10 %-вої хлористоводневої кислоти (HCl)) (етап F2-B). Час реакції становив 5 хвилин.

Випробування центрифугуванням показало, що фаза оболонок, яка становить приблизно 30 % від об'єму зразка, осаджена на самому дні хімічної склянки. Над нею лежала жовта протеїнова фаза, що становить приблизно 15 % від об'єму, над якою зібралася каламутна, жовтувата фаза з води, спирту і фітинової кислоти, що складає 54 % від об'єму. І, нарешті, над даною фазою з води, спирту і фітинової кислоти зібрався плаваючий зверху шар, який не міг бути чітко визначений і який становив приблизно 1 % від об'єму в хімічному стакані (етап F2-C1).

У промисловому масштабі тверда фаза може осідати з фази води, спирту і фітинової кислоти або вона може бути відокремлена від неї іншим способом, наприклад, під дією відцентрових сил, зокрема, в декантаторі.

Таким чином, переважно, якщо значення pH рідкої фази з етапу F2-C1 зміщується в менш кислу, переважно нейтральну область. В експерименті дане досягалося шляхом додавання 0,87 грамів 16 %-ого розчину гідроксиду натрію в жовту фазу з води, спирту і фітинової кислоти. У випробуванні центрифугуванням фітинова кислота зібралася в нижній частині хімічної склянки і склала приблизно 5 % (% за об'ємом) рідкої фази, при цьому над нею осаджено фазу з води/спирту, яка склала приблизно 94 % рідкої фази. Над даною фазою з води/спирту утворився плаваючий шар, який не міг бути чітко ідентифікований і який становив близько 1 % за об'ємом в хімічному стакані (етап F2-C1).

В цілому декілька грамів фітинової кислоти можуть бути добути таким чином з фракції оболонок з етапу F1.

Вміст фітинової кислоти в ріпаковій макусі як правило становить 3-4 % за вагою сухої маси ріпакової макухи. Він збільшується до приблизно 6-7 % за вагою, наприклад, сухої маси ріпакової макухи, якщо використовується очищене від оболонок насіння. При використанні насіння ріпаку в ріпаковій макусі, яке все ще містить частину своїх початкових оболонок (наприклад, 30 % або більше оболонок), вміст фітинової кислоти для конкретної оболонки відповідно збільшується.

Експеримент 2

Фракцію оболонок, що містить фітинову кислоту і добута на етапах A-F1, як описано вище, додатково обробляли для одержання фітинової кислоти.

З даною метою 100 г фракції оболонок ріпаку змішали з 150 г води при кімнатній температурі (в даному випадку 20 °C) на етапі F2-A. Час реакції становив 5 хвилин. Після 5 хвилин значення pH об'єму оболонок/води змістилося в кислу область до pH=3,7 з використанням хлористоводневої кислоти (в даному випадку 3,4 г 10 %-вої хлористоводневої кислоти (HCl)) (етап F2-B). Час реакції знову становив 5 хвилин.

Випробування центрифугуванням показало, що фаза оболонок, що становить приблизно 30 % від об'єму зразка, осаджена на самому дні хімічної склянки. Над нею лежала жовта протеїнова фаза, що становить приблизно 20 % від об'єму, над якою зібралася дещо більш темна фаза фітинової кислоти, що становить 3 % від об'єму. Фаза з води/спирту, що становить

приблизно 47 % від об'єму, зібралася над даною фазою фітинової кислоти. Фаза фітинової кислоти може бути в свою чергу відокремлена окремо.

Крім того, відповідно можна добути протеїнову фазу з рідкої фази з етапу F1 в кожному випадку.

5 З даною метою доцільно осадити протеїн з верхньої секції шляхом підкислення легкої фази, переважно до pH=4,5-7,2. Після розділення, перед підкисленням дана легка фаза спочатку має значення pH переважно 9,7-10,5.

10 Розділення на оліє-водянисту фазу - фазу протеїнового концентрату (протеїновий сир) або розділення на фазу з олії/води і фазу протеїнового концентрату може підтримуватися за допомогою інтенсивного зміщення, щоб прискорити випуск олії.

Таким чином, переважно відділення осажденного протеїну у вигляді сиру відбувається у важкій фазі, що є як правило твердою фазою або так званою сироподібною фазою. Крім того, опціонально можуть бути добути тригліцериди у вигляді легкої олії з верхньої секції, тобто легкої фази, зокрема, шляхом центрифугування і, можливо, шляхом фільтрації водної фази для підвищення концентрації альбуміну.

15 Як особливо переважним слід відмітити мокре відділення оболонок від відщеплених і розпухлих протеїнів з одночасним витіснювачим добуванням тригліцеридів (фаза олії) зі шроту, що містить олію або залишкову олію, або з борошна, з бобових і одночасним добуванням фенолу.

20 Детальні переваги способу

За допомогою вищеописаного способу можна досягти низьких розбавлених і тим самим низьких об'ємних витрат в процесі при невеликій кількості відходів розчинників.

В результаті забезпечується більш висока концентрація поліфенолу під час добування у водній фазі (етапи способу 2-5).

25 Оскільки процес виконують при максимальній температурі 50-55 °C або нижче, в кінцевому продукті також містяться природні протеїни, чутливі до температури.

В цілому можна досягти порівняно високих виходів протеїну до 70 %, при цьому до 45 % і близько 22-24 % можуть бути добути, відповідно, із "сироподібною фазою" і із фази альбуміну.

30 Оскільки залишки оболонок, а також поліфеноли, вуглеводи, фітинова кислота і/або фітати, лігнін і целюлоза повністю видалені або збіднені, може бути одержаний кінцевий продукт вищої якості (об'єм протеїнів).

35 Протеїнова фаза містить "природний" протеїн, набухаюча фракція якого залишається набухненою після добування, при цьому його розчинні у воді фракції залишаються розчинними у воді після добування. Крім того, білкова фракція є майже вільною від тригліцеридів і має тільки низький залишковий вміст олії, в основному полярні ліпіди.

Гарне середовище для росту мікроорганізмів внаслідок низької концентрації спирту спрощує санітарію процесу.

Розведений спирт може бути вторинно використовуватися в циклі.

40 У даному випадку замість добування небажаних матеріалів з високо знемасленого, дуже дрібно подрібненого вихідного матеріалу у вигляді ріпакового шроту або ріпакової макухи, що є типовим для звичайних способів, спочатку відбувається мокре розділення оболонок. Дане досягається в багатоступінчатому процесі за допомогою того, що макуха спочатку розламується без додаткового подрібнення фрагментів ядер.

45 Особливо переважно залишити оболонки якомога більшими. Переважно вони повинні мати середній діаметр 0,5 мм або більше. Краплі олії не повинні бути більше; при цьому важливі не окремі молекули або невеликі кластери з молекул, а "частинки".

Потім додають воду при щадному перемішуванні в лужній області. За допомогою цього розчиняється водорозчинна частина протеїнів, в той час як інша частина набухає. Додавання водного спирту витісняє вільний тригліцерид з дисперсії як специфічно легку фазу. Лецитини, зокрема фосфатидилхоліни, розчинні при низьких концентраціях спирту (див. документ EP 1272048 B1 і пов'язане з ним сімейство патентів).

У даній комбінації з лужного розчину - водного спирту, дві або три фази

1) важка = оболонки і 2) легка = протеїн-лецитин-поліфенол-вуглевод разом з піною, що містить олію; або

55 1) важка = оболонки, 2) середня = протеїн-лецитин-поліфенол-вуглевод, 3) легка = тригліцерид,

переважно є роздільними, переважно відцентровим способом, в експерименті в хімічному стакані або в промисловому масштабі.

60 Чим краще відділення оболонок, тим менше втрати протеїну і тим більше ступінь чистоти кінцевого продукту. Навіть оболонки, що розпухли семикратно при додаванні води, важче

протеїнів в спирто-водній дисперсії. Дане є істотним для гравітаційного розділення. Однак дане розділення ускладнюється міцним приклеюванням до оболонок алейронових тіл, які містять протеїни (альвеолярний шар). Дані комірки є товстостінними. Оскільки мембрани майже всіх комірок містять лецитин (поряд з протеїнами і іншими речовинами), приклеювання може бути

5 зведене до мінімуму за допомогою відповідних заходів по "розчиненню" лецитинів.

Зокрема, дане досягається за рахунок того, що водна фаза має концентрацію спирту 5-40 % за об'ємом (див. етапи S2-S4), ідеально від 12 до 20 %.

Вирішальним фактором є вже якість вихідного матеріалу. Залишковий вміст олії, як правило, вище в макусі холодного пресування. Це не є перешкодою в описаному в даному документі

10 способі. Навпаки: щадне пресування є надзвичайно корисним; чим менше температура преса і чим менше тиск преса, тим легше після цього відокремити оболонки від сім'ядоль (зародкові листки, внутрішність ядра).

Спосіб також може бути використаний зі "звичайною", тобто макухою гарячого пресування.

При цьому відповідно нижче буде тільки вихід протеїнів.

15 На доданих кресленнях, на фіг. 1 і фіг. 2, пояснюється приблизний варіант здійснення способу відповідно до винаходу.

Для простоти докладно не показані подача і опціональне подрібнення відповідно до етапів A і B.

20 Після додавання води, NaOH і етанолу, які переважно додаються окремо, але також можуть бути додані одночасно, відбувається розділення на важку фазу, що містить оболонки, і на верхню секцію. Додаткове переважне добування придатних для вторинного використання матеріалів з верхньої секції описано зокрема на фіг. 2.

На фіг. 1 додають розведену хлористоводневу кислоту (HCl) у важку фазу, що містить оболонки (етап F2-A). Обробка відбувалася при кімнатній температурі і при pH, наприклад, що дорівнює 3,7.

25 Дисперговану після цього фазу потім розділяють на фракцію оболонок і на фракцію верхньої секції способом, що вже описаний на етапі F2-B.

30 Фракцію верхньої секції потім зміщують в менш кислу область pH, переважно від 5,5 до 7, шляхом додавання лужного розчину (наприклад, NaOH або $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або KOH). Додавання лужного розчину відповідає етапу F2-B1, в залежності від того, чи повинна бути добутою тільки фітинова кислота як фітат або додатково з даної фракції повинні бути добути протеїни.

Нарешті, тверді речовини, такі як протеїн, відокремлюють від води і фітинової кислоти подібно з етапами H і F2-C. Друге очищення (розділення фітинової кислоти і води) може бути здійснено на опціональному етапі F2-D.

35 Фіг. 2 показує добування інших придатних для вторинного використання продуктів на додаток до фітинової кислоти. Дані етапи добування описані вище.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

40 1. Спосіб одержання щонайменше одного або декількох придатних для вторинного використання матеріалів з об'єму природного матеріалу, що містить фітинову кислоту або фітат, причому згаданий щонайменше один придатний для вторинного використання матеріал є фітиновим продуктом, за допомогою наступних етапів:

45 - етап A: подають об'єм природного матеріалу, що містить фітинову кислоту і/або фітат з насіння, що містить фітинову кислоту або фітат, з твердими, руйнівальними оболонками у вигляді об'єму матеріалу з цільного насіння або з насіння, з яких вже (частково) видалили олію у вигляді експелерного шроту або макухи, що залишилася у вигляді відходу при добуванні олії за допомогою преса,

50 - етап B: якщо матеріал об'єму із етапу A ще не був подрібнений, подрібнюють матеріал об'єму, причому в будь-якому випадку руйнують оболонки;

- етап C: диспергують об'єм подрібненого матеріалу з етапу A або B з водою або водним розчином, причому додають максимально до 8 частин води до однієї частини об'єму подрібненого матеріалу, при цьому воду і об'єм подрібненого матеріалу перемішують так, що утворюється текуча пульпа або дисперсія;

55 - етап D: регулюють значення pH пульпи (I) з етапу C в лужній області $\text{pH} > 9,5$;

- етап E: додають водорозчинний органічний розчинник в пульпу D після регулювання pH пульпи на етапі D так, що досягається концентрація спирту, яка складає менше 30 %, для відділення оболонок від ендосперму насіння/плодів;

60 - етап F1: відокремлюють тверду фазу, що має переважну фракцію оболонок, від пульпи з етапу E в центрифугу у відцентровому полі;

- етап F2: виділяють фітинову кислоту або фітат з твердої фази на етапі F, який відрізняється тим, що етап F2 має наступні підетапи:
- етап F2-A: змішують тверду фазу з етапу F1 з водою і/або з водним розчином так, щоб утворилася текуча фаза, яка містить оболонки і насичена водою, яка містить фітинову кислоту і/або фітат і значення рН якої зміщено в кислу область; і
- етап F2-B: відокремлюють тверду фазу, що має переважну фракцію оболонок, від рідкої фази, що містить фітинову кислоту і/або фітат, і
- етап F2-C: відокремлюють фітинову кислоту від рідкої фази, що містить фітинову кислоту або фітат, безпосередньо або після виконання одного або декількох додаткових етапів, причому між етапами F2-B і F2-C виконують наступний підетап:
- етап F2-B1: зміщують значення рН рідкої фази з етапу F2-B в область зі значенням рН>5.
- 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що згаданий фітиновий продукт є, зокрема, фітиноюв кислотою і/або щонайменше одним фітатом, згадане насіння є насінням із плодів ріпаку, причому на етапі С до однієї частини об'єму подрібненого матеріалу додають переважно максимально до 6 частин, зокрема максимально до 5 частин, води.
- 3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на етапі Е додають водорозчинний органічний розчинник, переважно водорозчинний спирт, зокрема етанол, переважно в розведеному вигляді, при цьому на етапі F2-A: тверду фазу з етапу F1 змішують з розведеною хлористоводневою кислотою.
- 4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що також виконують такі додаткові етапи:
 - етап G: зміщують значення рН пульпи, яка звільнена від оболонок з етапу F, в область від рН=4,5 до рН=7,2; і
 - етап H: розділяють вільну від оболонок пульпу, значення рН якої було зміщено в кислу область на етапі G, переважно в центрифугі, зокрема в щонайменше одному декантаторі або сепараторі, на декілька фаз, при цьому одна з даних фаз є фазою протеїнового концентрату, що містить глобулін (протеїновий сир).
- 5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що на етапі H виконують розділення наступних фаз на одному або двох етапах, переважно в центрифугі, зокрема, в декантаторі або сепараторі:
 - фаза, яка містить олію із вмістом тригліцеридів;
 - водна фаза із вмістом альбуміну; і
 - фаза протеїнового концентрату (протеїновий сир).
- 6. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що на етапі H виконують наступне розділення фаз на наступні дві фази придатного для вторинного використання матеріалу на одному або двох етапах, переважно в центрифугі, зокрема в декантаторі або сепараторі:
 - водна фаза із вмістом альбуміну і залишковим вмістом олії; а також
 - фаза протеїнового концентрату (протеїновий сир).
- 7. Спосіб за будь-яким з пп. 4-6, який **відрізняється** тим, що фільтрують водну фазу з етапу H для підвищення концентрації альбуміну, щоб добути фазу альбуміну як придатний для вторинного використання матеріал.
- 8. Спосіб за будь-яким з пп. 4-7, який **відрізняється** тим, що добувають фазу протеїнового концентрату, якій відповідають значення RAL 1015 або RAL 1013 на шкалі класифікації кольорів RAL або яка є сумішшю даних двох кольорних тонів.
- 9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що як об'єм матеріалу/вихідного матеріалу обробляють "виготовлений незадовго перед цим проміжний продукт", іншими словами від попереднього етапу пройшло не більше 31 дня, або що як об'єм матеріалу/вихідного матеріалу обробляють "свіжий проміжний продукт", іншими словами від попереднього етапу могло пройти не більше 3 днів, переважно менше 48 годин або навіть 24 години.
- 10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що як об'єм матеріалу на етапі А використовують матеріал холодного пресування, зокрема ріпакову макуху холодного пресування, що була пресована при температурі менше 70 °С, зокрема переважно навіть менше 60 °С.
- 11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що один або декілька етапів розділення за пп. 1-10, в кожному випадку, виконують в трифазному декантаторі або щонайменше в два етапи в двофазних декантаторах.
- 12. Спосіб добування щонайменше одного або декількох придатних для вторинного використання матеріалів з об'єму природного матеріалу, що містить фітинову кислоту або фітат, за допомогою наступних етапів:

100) подають об'єм подрібненого природного матеріалу, що містить фітинову кислоту і/або фітат з насіння, що містить фітинову кислоту і/або фітат;

200) попередньо обробляють об'єм подрібненого матеріалу для одержання текучої лужної пульпи;

5 300) відокремлюють тверду фазу, що містить фітинову кислоту і/або щонайменше один фітат, від текучої пульпи в центрифугі у відцентровому полі; і

400) виділяють фітинову кислоту і/або фітат з твердої фази після виконання одного або декількох додаткових етапів, причому на даному етапі змішують тверду фазу з водою і/або з водним розчином так, щоб утворилася текуча фаза, яка містить оболонки і насичена водою, яка

10 містить фітинову кислоту і/або фітат і значення рН якої зміщено в кислу область; і відокремлюють тверду фазу, що має переважну фракцію оболонок, від рідкої фази, що містить фітинову кислоту і/або фітат;

зміщують значення рН рідкої фази в область зі значенням $pH > 5$; і

15 відокремлюють фітинову кислоту від рідкої фази, що містить фітинову кислоту або фітат, безпосередньо або після виконання одного або декількох додаткових етапів.

13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що придатний для вторинного використання матеріал є, зокрема, продуктом фітинової кислоти, переважно фітинової кислоти і/або фітату, при цьому текуча лужна пульпа переважно є спирто-лужною пульпою, причому тверду фазу змішують з розведеною хлористоводневою кислотою, причому об'єм природного подрібненого

20 матеріалу, що містить фітинову кислоту і/або фітат, складається із насіння, яке містить фітинову кислоту з усіма оболонками насіння або частиною оболонок насіння, і тим, що фітинова кислота і/або фітат зміщені в тверду фракцію об'єму матеріалу, що містить оболонки.

14. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що об'єм природного подрібненого матеріалу, що

25 містить фітинову кислоту і/або фітат, складається з насіння, яке містить фітинову кислоту без фракції оболонок, і тим, що фітинова кислота і/або фітат зміщені в тверду фракцію об'єму матеріалу.

15. Спосіб за п. 12 або 13, який **відрізняється** тим, що етап 400 включає наступні підетапи:

- етап 400-А: змішують тверду фазу з етапу 300 з водою і/або з водним розчином, зокрема з розведеною хлористоводневою кислотою, так, щоб утворилася текуча фаза, яка містить

30 оболонки і насичена водою, яка містить фітинову кислоту і/або фітат, значення рН якої зміщено в кислу область рН, зокрема $pH < 4$; і

- етап 400-В: відокремлюють тверду фазу, яка опціонально має переважну фракцію оболонок, від рідкої фази, що містить фітинову кислоту і/або фітат, і

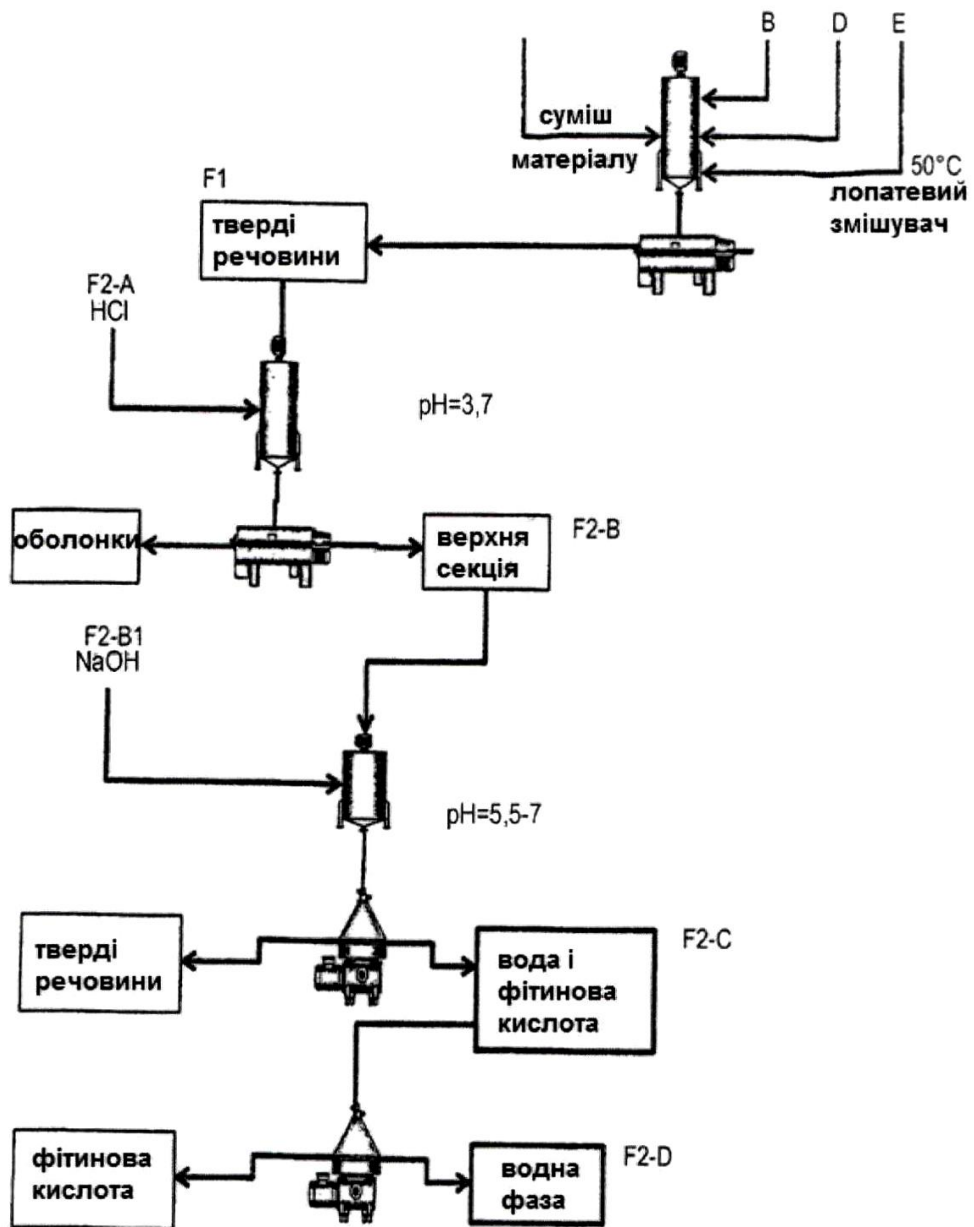
35 - етап F400-С: відокремлюють фітинову кислоту від рідкої фази, яка містить фітинову кислоту або фітат, безпосередньо або після виконання одного або декількох додаткових етапів.

16. Спосіб за п. 15, який **відрізняється** тим, що між етапами F400-В і F400-С виконують наступний підетап:

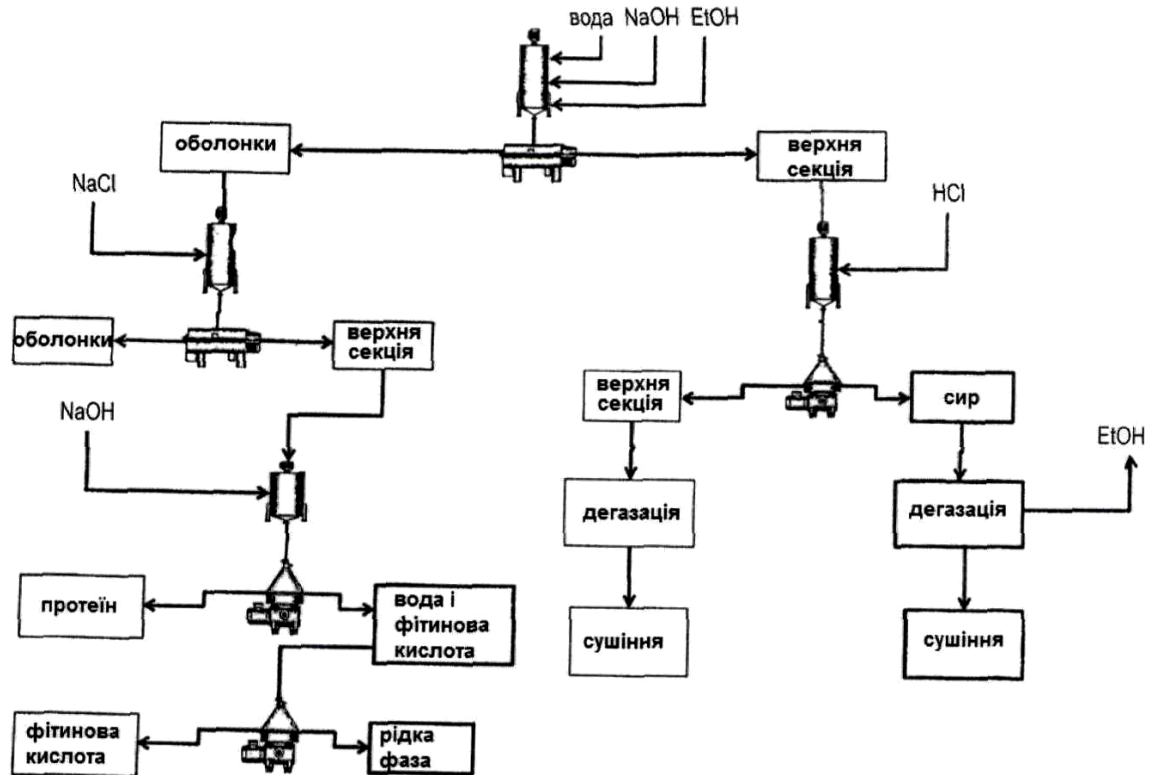
- етап F400-В1: зміщують значення рН рідкої фази з етапу F400-В в область зі значенням $pH > 5$

за допомогою використання лужного розчину.

40



ФІГ. 1



ФІГ. 2

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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