



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0028815

(51)⁷ C07C 59/00

(13) B

(21) 1-2019-02908

(22) 03/06/2019

(45) 25/07/2021 400

(43) 25/07/2019 376A

(76) Nguyễn Thị Ánh Nguyệt (VN)

Số 8, tổ dân phố Chiến Thắng, phường Vạn Phúc, quận Hà Đông, thành phố Hà Nội

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HỢP CHẤT CANXI HỮU CƠ VÀ SẢN PHẨM BỔ SUNG CANXI HỮU CƠ TỪ VỎ TRỨNG GÀ

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hợp chất canxi hữu cơ, cụ thể là các muối canxi hữu cơ, từ nguyên liệu là vỏ trứng gà. Các hợp chất canxi hữu cơ này là hữu ích để làm thực phẩm chức năng bổ sung canxi cho người, đặc biệt là trẻ nhỏ, cũng như hữu ích để làm nguồn canxi bổ sung trong các loại thực phẩm khác như bột canh bổ sung canxi hữu cơ hoặc bánh tập nhai bổ sung canxi hữu cơ cho trẻ nhỏ. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất các thực phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hợp chất canxi hữu cơ, cụ thể là các muối canxi hữu cơ, từ nguyên liệu là vỏ trứng gà. Các hợp chất canxi hữu cơ này là hữu ích để làm thực phẩm chức năng bổ sung canxi cho người, đặc biệt là trẻ nhỏ, cũng như hữu ích để làm nguồn canxi bổ sung trong các loại thực phẩm khác như bột canh bổ sung canxi hữu cơ hoặc bánh tập nhai bổ sung canxi hữu cơ cho trẻ nhỏ. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất các thực phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vỏ trứng chiếm 12-13% khối lượng của trứng, có ba lớp: vỏ cứng và hai lớp vỏ mỏng. Vỏ cứng được tạo thành bởi khoảng 95% muối canxi cacbonat; 3,5% protein bao gồm glycoprotein và proteoglycan; 0,14% lipid; 1,2% nước; và các thành phần khác như magie, phospho, silic, natri, kali, sắt, nhôm,... Dưới lớp vỏ cứng là hai lớp màng vỏ, màng dày hơn tiếp giáp với lớp vỏ cứng và màng mỏng hơn tiếp giáp với lòng trắng. Hai lớp màng này gắn chặt vào với nhau và chỉ tách nhau ra ở đầu to của quả trứng để hình thành một khoảng trống được gọi là buồng khí. Vỏ cứng có độ dày không đều, trung bình là 0,2 đến 0,6mm, đầu nhỏ dày hơn đầu to. Vỏ trứng đã được sử dụng làm nguồn bổ sung canxi cho người và động vật trong đời sống.

Canxi là một khoáng chất quan trọng đối với sức khỏe con người và có giá trị dinh dưỡng. Hiện nay, thiếu hụt canxi là một vấn đề sức khỏe cộng đồng lớn trên toàn thế giới, đặc biệt là với trẻ em, phụ nữ sau mãn kinh. Mặc dù loãng xương có thể xảy ra ở mọi lứa tuổi, nó thường được coi là một bệnh của người già. Hầu hết canxi trong chế độ ăn uống được lắng đọng trong xương với phần ít hơn là hấp thụ trong mô mềm và dịch ngoại bào. Canxi là một chất dinh dưỡng thiết yếu thường bị thiếu trong cơ thể con người do ăn uống không đủ hoặc hấp thụ kém từ thực phẩm. Nếu chế độ ăn kiêng không thể bổ sung canxi cho nhu cầu của cơ thể, chế độ ăn có bổ sung canxi có thể duy trì mức canxi

tối ưu. Việc bổ sung canxi có thể được thực hiện với hai nguồn canxi chính hiện nay là canxi vô cơ và canxi hữu cơ.

Canxi ở dạng vô cơ được hấp thu hạn chế, phần canxi tự do dư thừa trong máu không hấp thu hết sẽ lắng đọng ở thận gây sỏi thận, táo bón hoặc vôi hóa các thành mạch. Đối với phụ nữ mang thai, canxi dư thừa có thể lắng đọng ở cả bánh rau gây nên hiện tượng canxi hóa bánh rau, làm giảm khả năng trao đổi chất giữa mẹ và thai nhi. Điều này khiến thai chậm phát triển hoặc em bé bị suy dinh dưỡng từ trong bụng mẹ.

Ngược lại, canxi hữu cơ là chất được cấu thành từ ion canxi với các loại hợp chất hữu cơ và được hấp thu tốt hơn trong cơ thể. Canxi tại ruột được hấp thu theo cơ chế vận chuyển thụ động, do đó muốn hấp thu được canxi thì nó phải ở dạng hòa tan hoặc liên kết với hợp chất hữu cơ (dạng canxi hữu cơ) thì mới hấp thu được. Chính vì vậy, canxi hữu cơ có độ sinh khả dụng cao hơn canxi vô cơ.

Là nguồn canxi mới, canxi hữu cơ, đặc biệt là canxi xitrat và canxi gluconat, là muối canxi với các axit hữu cơ là axit xitric và axit gluconic. Canxi hữu cơ dạng các muối này dễ dàng được hấp thụ bởi cơ thể con người do độ tan trong nước cũng như trong các môi trường khác. Hiện nay, canxi hữu cơ được sử dụng khá rộng rãi trong sữa bột, nước trái cây, các sản phẩm sữa, nước giải khát, nước uống thể thao, sữa khô chất rắn, sản phẩm chăm sóc sức khỏe và các sản phẩm ngũ cốc. Tuy nhiên, canxi hữu cơ thường có giá thành đắt hơn nhiều so với canxi vô cơ, điều này hạn chế phạm vi ứng dụng của canxi hữu cơ trong đời sống.

CN104116725A bộc lộ phương pháp điều chế viên sủi chứa canxi chelat hóa bằng cách lấy vỏ trứng làm nguyên liệu thô bao gồm các bước làm sạch vỏ trứng bằng dung dịch NaOH, sau khi màng vỏ trứng nổi lên trong dung dịch, vớt vỏ trứng ra, dùng nước rửa sạch vỏ trứng để loại bỏ màng trên vỏ trứng, thu vỏ trứng; cho vào lò sấy trong 5 giờ, nghiền vỏ trứng, sàng vỏ trứng bằng rây; thêm nước cất và dung dịch hỗn hợp axit hữu cơ vào bột vỏ trứng, khuấy đều, đặt hỗn dịch vào ấm đun cách thủy nhiệt độ không đổi để phản ứng trong 2 giờ, sau đó để qua đêm ở nhiệt độ phòng, cô đặc và tinh chế chất lỏng phản ứng, rửa bằng nước khử ion cho đến giá trị pH của chất lỏng rửa là 6, rửa bằng cồn

và sấy khô, kiểm soát nhiệt độ sấy để không được cao hơn 80°C trong quá trình làm khô, và nghiền và sàng bột vỏ trứng sau khi làm khô để thu được bột canxi tổng hợp. Phương pháp theo tài liệu này cho hiệu suất không cao đồng thời muối canxi thu được cũng không có độ tinh khiết cao.

CN101659625A bộc lộ phương pháp điều chế canxi chelat hóa bằng cách sử dụng vỏ trứng, bao gồm các bước rửa vỏ trứng; nghiền nhỏ; thêm vỏ trứng đã nghiền vào dung dịch axit hữu cơ; khuấy và lọc dưới môi trường nhiệt độ phòng; thêm natri hydroxit vào dịch nổi và điều chỉnh giá trị pH nằm trong khoảng từ 3 đến 6; bổ sung axit amin và ly tâm sau khi nhiệt độ không đổi; và rửa và kết tủa nhiều lần bằng cách sử dụng dung môi và làm khô để thu được thành phẩm. Phương pháp theo tài liệu này không cho hiệu suất và độ tinh khiết của muối canxi hữu cơ điều chế được.

Như vậy, có nhu cầu đối với phương pháp điều chế muối canxi hữu cơ có hiệu suất và độ tinh khiết cao với chi phí rẻ để đáp ứng nhu cầu đời sống.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà bao gồm các bước sau:

- (i) thu vỏ trứng gà và rửa bằng nước sạch để loại bỏ chất bẩn;
- (ii) ngâm vỏ trứng thu được từ bước (i) với etanol 70% trong thời gian một ngày kèm với khuấy nhẹ, sau đó thu vỏ trứng ra và làm khô;
- (iii) xử lý vỏ trứng thu được ở bước (ii) bằng dung dịch kiềm có nồng độ 5-10% trọng lượng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 180°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 4 đến 6 giờ, sau đó thu vỏ trứng, rửa bằng nước sạch cho tới khi nước rửa không còn kiềm;
- (iv) khuấy vỏ trứng thu được ở bước (iii) với etanol trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 50°C, sau đó thu vỏ trứng và rửa bằng nước;

(v) sấy vỏ trứng thu được ở bước (iv) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 120°C trong thời gian 5 giờ;

(vi) nghiền vỏ trứng đã sấy ở bước (v) thành bột vỏ trứng với kích cỡ hạt nhỏ hơn 1mm;

(vii) cho bột vỏ trứng thu được ở bước (vi) phản ứng với axit hữu cơ trong dung môi là nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 75 đến 85°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 3 đến 5 giờ;

(viii) lọc nóng hỗn hợp phản ứng qua phễu lọc có kích cỡ lỗ lọc nhỏ hơn 0,5mm để thu dịch lọc;

(ix) làm lạnh phần dịch lọc thu được ở bước (viii) đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 2 đến 4°C và duy trì trong thời gian 24 giờ để kết tinh sản phẩm muối canxi hữu cơ, sau đó lọc thu tinh thể;

(x) làm khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 85°C trong thời gian 24 giờ để thu sản phẩm muối canxi hữu cơ thành phẩm.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà bao gồm các bước sau:

(i) thu vỏ trứng gà và rửa bằng nước sạch để loại bỏ chất bẩn;

(ii) ngâm vỏ trứng thu được từ bước (i) với etanol 70% trong thời gian một ngày kèm với khuấy nhẹ, sau đó thu vỏ trứng ra và làm khô;

(iii) xử lý vỏ trứng thu được ở bước (ii) bằng dung dịch kiềm có nồng độ 5-10% trọng lượng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 180°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 4 đến 6 giờ, sau đó thu vỏ trứng, rửa bằng nước sạch cho tới khi nước rửa không còn kiềm;

(iv) khuấy vỏ trứng thu được ở bước (iii) với etanol trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 50°C, sau đó thu vỏ trứng và rửa bằng nước;

(v) sấy vỏ trứng thu được ở bước (iv) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 120°C trong thời gian 5 giờ;

(vi) nghiền vỏ trứng đã sấy ở bước (v) thành bột vỏ trứng với kích cỡ hạt nhỏ hơn 1mm;

(vii) cho bột vỏ trứng thu được ở bước (vi) phản ứng với axit hữu cơ trong dung môi là nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 75 đến 85°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 3 đến 5 giờ;

(viii) lọc nóng hỗn hợp phản ứng qua phễu lọc có kích cỡ lỗ lọc nhỏ hơn 0,5mm để thu dịch lọc;

(ix) làm lạnh phần dịch lọc thu được ở bước (viii) đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 2 đến 4°C và duy trì trong thời gian 24 giờ để kết tinh muối canxi hữu cơ, sau đó lọc thu tinh thể;

(x) làm khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 85°C trong thời gian 24 giờ để thu sản phẩm muối canxi hữu cơ.

(xi) bổ sung muối canxi hữu cơ thu được ở bước (x) vào sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ.

Muối canxi hữu cơ được ưu tiên theo sáng chế bao gồm canxi xitrat và canxi gluconat. Các muối canxi hữu cơ này có độ tinh khiết cao và là nguồn bổ sung canxi tốt cho người và, theo sáng chế, có thể có mặt trong các sản phẩm bổ sung canxi như thực phẩm chức năng bổ sung canxi, bột canh bổ sung canxi hoặc bánh tập nhai bổ sung canxi.

Mô tả chi tiết sáng chế

Vỏ trứng gà thường dính chất bẩn như đất cát và phân của động vật, do đó vỏ trứng khi được thu gom ngoài bị nhiễm bẩn các chất bẩn vô cơ thì còn nhiễm các vi sinh vật, ví dụ như *Salmonella enteritidis*, nấm và mốc có tiềm năng gây bệnh. Do đó, ngoài việc làm sạch các chất bẩn vô cơ bằng nước sạch, việc xử lý vi sinh vật cũng như nấm mốc là thực sự cần thiết. Để xử lý vấn đề này, các tác giả đã ngâm vỏ trứng đã rửa sạch

với nước bằng cách khuấy vỏ trứng với dung dịch etanol 70% trong nước trong thời gian một ngày sau đó làm khô.

Cũng được biết rằng thành phần vỏ trứng gà còn bao gồm protein, cụ thể là glycoprotein và proteoglycan, và lipit. Tác giả sáng chế đã tiến hành các nghiên cứu sâu rộng và phát hiện ra rằng các chất hữu cơ này có thể làm ảnh hưởng tiêu cực đến tiến trình phản ứng cũng như độ tinh khiết của sản phẩm muối canxi hữu cơ. Điều này xảy ra là do các protein hoặc lipit này có thể còn tồn tại ở một lượng nào đó trong suốt quá trình sản xuất các muối hữu cơ hoặc các chất này có thể bị biến tính khi xử lý ở nhiệt độ cao kèm với sự xuất hiện của axit hữu cơ, dẫn đến việc tạo keo trong phản ứng cũng như tạo ra các sản phẩm phụ không mong muốn của phản ứng.

Từ các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm, tác giả sáng chế đã tiến đến giải pháp loại bỏ các chất ra khỏi nguyên liệu đầu của quy trình sản xuất theo sáng chế. Cụ thể, xử lý vỏ trứng thu được sau khi khử khuẩn bằng dung dịch kiềm có nồng độ 5-10% trọng lượng, với sự có mặt hoặc không có mặt của natri borohydrua, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 180°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 4 đến 6 giờ. Thu phần vỏ trứng, rửa bằng nước sạch cho tới khi nước rửa không còn kiềm và tiếp tục khuấy với etanol 50% trong nước trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 50°C, cuối cùng tháo phần chất lỏng ra và rửa vỏ trứng bằng nước.

Việc xử lý bằng dung dịch kiềm đặc ở nhiệt độ cao có tác dụng phân cắt các protein hoặc hòa tan các protein này, đồng thời phân cắt hợp chất lipit, do đó chuyển hóa các chất này thành các chất tan trong nước hoặc trong etanol, nhờ đó loại bỏ các chất này ra khỏi nguyên liệu vỏ trứng cho phản ứng điều chế muối canxi hữu cơ ở bước tiếp theo. Ở đây, các protein có trong vỏ trứng khi được gia nhiệt với dung dịch kiềm, đặc biệt với sự có mặt của natri borohydrua, sẽ bị phân cắt thành các muối axit amin và monosaccarit, hoặc có thể, ví dụ như proteoglycan, hòa tan vào dung dịch kiềm. Bước xử lý với dung dịch kiềm này cũng có tác dụng hòa tan và loại bỏ phần màng vỏ trứng mà bám vào vỏ trứng mà chưa được loại bỏ hết trong quá trình thu vỏ trứng.

Sau bước xử lý kiềm và etanol, vỏ trứng thu được được sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 120°C trong thời gian 5 giờ, tiếp đó được nghiền thành bột vỏ trứng với kích cỡ hạt nhỏ hơn 1mm.

Theo một phương án, bột vỏ trứng sẽ được sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo, tức là bước phản ứng với axit hữu cơ, mà không cần xử lý thêm. Lúc này, phản ứng giữa bột vỏ trứng với axit hữu cơ thực chất là phản ứng của canxi cacbonat và axit hữu cơ. Theo một phương án khác, bột vỏ trứng có thể được xử lý thêm bằng bước xử lý nhiệt độ cao để chuyển hóa canxi cacbonat thành canxi oxit. Bước xử lý nhiệt độ cao này có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 950 đến 1200°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 10 đến 15 giờ.

Bước tiếp theo trong quy trình theo sáng chế là bước phản ứng của bột vỏ trứng, tùy ý được xử lý nhiệt cao hoặc không được xử lý, với axit hữu cơ được tiến hành trong dung môi là nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 75 đến 85°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 3 đến 5 giờ. Đối với bột vỏ trứng được xử lý ở nhiệt độ cao, phản ứng bước đầu có thể không cần phải gia nhiệt, tuy nhiên, sau khi trộn lẫn bột vỏ trứng với axit hữu cơ và bổ sung dung môi nước vào, có thể phải kiểm soát nhiệt độ bằng cách sử dụng nước đá hoặc bể nước lạnh.

Các axit hữu cơ được ưu tiên theo sáng chế là axit xitric và axit gluconic.

Theo một phương án liên quan đến axit hữu cơ là axit xitric, tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit xitric là nằm trong khoảng từ 1:2 đến 1:3, tốt hơn là tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit xitric là 3:7.

Tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit xitric so với dung môi nước ban đầu là nằm trong khoảng từ 1:1,5 đến 1:3, tốt hơn là tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit xitric so với dung môi nước là 1:2.

Phản ứng này với điều kiện gia nhiệt và thoát khí CO₂, do đó, cuối phản ứng, thậm chí trong suốt quá trình phản ứng, nước cần được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng. Khi không còn thấy bọt khí thoát ra, lượng nước bằng ½ lượng nước ban đầu được thêm vào

hỗn hợp phản ứng và gia nhiệt hỗn hợp thu được đến nhiệt độ 80°C trong thời gian 15 phút để tiến hành lọc nóng sau đó để thu dịch lọc.

Theo một phương án liên quan đến axit hữu cơ là axit xitric, tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit gluconic là nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:6, tốt hơn là tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit gluconic là 1:5. Axit gluconic được dùng với lượng dư lớn do khả năng phản ứng kém của axit này, tuy nhiên, axit gluconic hoàn toàn có thể được thu hồi và sử dụng lại cho mẻ tiếp sau đó.

Tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit gluconic so với dung môi nước là nằm trong khoảng từ 1:1,5 đến 1:3, tốt hơn là tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit gluconic so với dung môi nước là 1:2. Sau khi kết thúc phản ứng, nước có thể tiếp tục được bổ sung vào và hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt tới nhiệt độ phản ứng để lọc nóng sau đó để thu dịch lọc.

Việc lọc nóng hỗn hợp được tiến hành bằng cách sử dụng các bình lọc có hút chân không với phễu lọc có kích cỡ lỗ lọc nhỏ hơn 0,5mm. Đối với hỗn hợp phản ứng của phản ứng với axit gluconic, phễu lọc được sử dụng là phễu lọc có kích cỡ lỗ lọc là nằm trong khoảng từ 10 đến $15\mu\text{m}$. Phần dịch lọc là phần chứa muối canxi hữu cơ sẽ được thu gom lại để tiến hành kết tinh thu sản phẩm. Các phần rắn trên phễu lọc sẽ được xử lý tiếp bằng axit hoặc được gộp vào nguyên liệu đầu cho mẻ tiếp theo.

Phần dịch lọc được làm lạnh đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 2 đến 4°C và duy trì trong thời gian 24 giờ để kết tinh sản phẩm muối canxi hữu cơ, tiếp đó lọc thu tinh thể.

Sản phẩm dạng tinh thể thu được sau khi lọc được làm khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 85°C trong thời gian 24 giờ để thu sản phẩm muối canxi hữu cơ thành phẩm.

Các sản phẩm muối hữu cơ có thể được tinh chế thêm để đạt được độ tinh khiết mong muốn đáp ứng các mục đích sử dụng khác nhau. Theo một phương án, sản phẩm có thể được khuấy với etanol 96% với tỷ lệ trọng lượng tinh thể so với etanol 96% là 1:3,

sau đó lọc bỏ etanol và rửa tinh thể bằng nước cất. Theo một phương án khác, sản phẩm có thể được tinh chế thêm bằng cách kết tinh lại tinh bằng nước cất hai lần và lặp lại quy trình làm khô.

Các sản phẩm muối canxi hữu cơ thu được theo quy trình của sáng chế có độ tinh khiết cao và là nguồn bổ sung canxi tốt cho người và, theo sáng chế, có thể có mặt trong các sản phẩm bổ sung canxi như thực phẩm chức năng bổ sung canxi, bột canh bổ sung canxi hoặc bánh tập nhai bổ sung canxi. Việc bổ sung canxi hữu cơ vào các sản phẩm thực phẩm bổ sung canxi hữu cơ có thể được thực hiện bằng các phương pháp trộn lẫn, hòa tan với các nguyên liệu khác.

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn với các ví dụ thực hiện hiện sáng chế. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng các ví dụ này đơn thuần là các ví dụ minh họa của sáng chế mà không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Chuẩn bị bột vỏ trứng

Trong thùng lớn, 10kg vỏ trứng gà được rửa bằng nước sạch để loại bỏ chất bẩn. Tiếp đó, ngâm vỏ trứng thu được với 20l dung dịch etanol 70% trong thời gian một ngày kèm với khuấy nhẹ. Sau đó, tháo cạn dung dịch etanol và lấy vỏ trứng ra và để khô.

Cho vỏ trứng đã khô vào 15l dung dịch NaOH có nồng độ 8% trọng lượng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 170°C trong thời gian 5 giờ, sau đó thu phần vỏ trứng, rửa bằng nước sạch cho tới khi nước rửa không còn kiềm.

Cho 15l etanol vào phần vỏ trứng sau khi rửa sạch bằng nước và khuấy trộn trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 50°C, sau đó tháo etanol ra và rửa vỏ trứng bằng nước;

Phần vỏ trứng thu được được sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 110°C trong thời gian 5 giờ. Sau đó, đem nghiền bằng máy nghiền bột để thu được bột vỏ trứng (9,4kg).

Ví dụ 2: Chuẩn bị bột vỏ trứng

Trong thùng lớn, 10kg vỏ trứng gà được rửa bằng nước sạch để loại bỏ chất bẩn. Tiếp đó, ngâm vỏ trứng thu được với 20l dung dịch etanol 70% trong thời gian một ngày kèm với khuấy nhẹ. Sau đó, tháo cạn dung dịch etanol và lấy vỏ trứng ra và để khô.

Cho vỏ trứng đã khô vào 20l dung dịch NaOH có nồng độ 5% trọng lượng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 180°C trong thời gian 5 giờ, sau đó thu phần vỏ trứng, rửa bằng nước sạch cho tới khi nước rửa không còn kiềm.

Cho 15l etanol vào phần vỏ trứng sau khi rửa sạch bằng nước và khuấy trộn trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 50°C, sau đó tháo etanol ra và rửa vỏ trứng bằng nước;

Phần vỏ trứng thu được được sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C trong thời gian 5 giờ. Sau đó, nâng nhiệt độ lên tới 1000°C trong thời gian 15 giờ, để nguội và tùy ý nghiền hoặc không nghiền thành bột (5kg).

Ví dụ 3: Sản xuất canxi xitrat

Cho 5kg bột vỏ trứng nguyên liệu thu được ở ví dụ 1 và 11,7kg axit xitric vào nồi phản ứng, đảo trộn đều hỗn hợp này. Cho 33,4l (33,4kg) nước vào hỗn hợp bột vỏ trứng và axit xitric này. Khuấy và điều chỉnh nhiệt độ phản ứng khoảng 80°C, phản ứng xảy ra kèm theo sự bay hơi mạnh của CO₂. Trong quá trình phản ứng nếu lượng nước cạn thì cần bổ sung lượng nước cho phản ứng, tránh trường hợp nước bị hết dẫn đến sự tạo thành khối rắn.

Sau khoảng 3 đến 5 giờ, khi không còn thấy bọt khí sủi lên, phản ứng kết thúc, cho thêm 16,7l nước vào, tiếp tục duy trì khuấy thêm 15 phút nữa rồi dừng trong khi vẫn giữ nhiệt độ ở 80°C.

Lọc nóng hỗn hợp qua màng lọc thô có kích thước lỗ nhỏ hơn 0,5mm và thu dịch lọc. Phần rắn trên màng lọc có thể gộp với nguyên liệu phản ứng cho mẻ sau.

Phần dịch được làm nóng lại ở 80°C trong 5 phút, khuấy đều và lọc nhanh qua màng lọc kích thước lỗ 0,1mm. Thu phần rắn trên màng lọc, cho vào 1,5kg axit xitric và 5l nước, khuấy phản ứng trong khoảng 45 phút, lọc nóng và thu dịch lọc

Gộp các phần dịch lọc và làm lạnh phần dịch lọc xuống nhiệt độ nằm trong khoảng từ 2-4°C, sau 24 giờ, lọc để bỏ dịch lỏng, thu các tinh thể sản phẩm.

Cho sản phẩm dạng tinh thể vào etanol 96% với tỷ lệ 1:3 về khối lượng, khuấy đều rồi lọc lấy sản phẩm dạng rắn.

Sấy sản phẩm ở nhiệt độ 80°C trong khoảng 24 giờ để thu 11,3kg sản phẩm. Độ tinh khiết của sản phẩm đạt trên 99,8%.

Ví dụ 4: Sản xuất canxi xitrat

Cho 3kg bột vỏ trứng nguyên liệu thu được ở ví dụ 2 và 11kg axit xitric vào nồi phản ứng, đảo trộn đều hỗn hợp này. Cho 28l (28kg) nước vào hỗn hợp bột vỏ trứng và axit xitric này. Khuấy và điều chỉnh nhiệt độ phản ứng khoảng 80°C. Trong quá trình phản ứng nếu lượng nước cạn thì cần bổ sung lượng nước cho phản ứng, tránh trường hợp nước bị hết dẫn đến sự tạo thành khối rắn.

Sau khoảng 3 đến 4 giờ, phản ứng kết thúc, cho thêm 14l nước vào, tiếp tục duy trì khuấy thêm 15 phút nữa rồi dừng trong khi vẫn giữ nhiệt độ ở 80°C.

Lọc nóng hỗn hợp qua màng lọc thô có kích thước lỗ nhỏ hơn 0,5mm và thu dịch lọc. Phần rắn trên màng lọc có thể gộp với nguyên liệu phản ứng cho mẻ sau. Làm lạnh phần dịch lọc xuống nhiệt độ nằm trong khoảng từ 2-4°C, sau 24 giờ, lọc để bỏ dịch lỏng, thu các tinh thể sản phẩm.

Cho sản phẩm dạng tinh thể vào etanol 96% với tỷ lệ 1:3 về khối lượng, khuấy đều rồi lọc lấy sản phẩm dạng rắn.

Sấy sản phẩm ở nhiệt độ 80°C trong khoảng 24 giờ để thu 12,22kg sản phẩm. Độ tinh khiết của sản phẩm đạt đến 99,9%.

Ví dụ 5: Sản xuất canxi gluconat

Trộn đều 3kg bột vỏ trứng thu được từ ví dụ 2 với 15kg axit gluconic. Thêm 36l (36kg) nước và khuấy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 4,5 giờ.

Sau 4,5 giờ, nâng nhiệt độ đến sôi hỗn hợp trong khoảng 5 phút rồi ngừng gia nhiệt, để nguội bột rồi lọc qua màng lọc có kích thước lỗ $< 10 - 15\mu\text{m}$. Thu dịch lọc và bỏ phần cặn rắn trên màng lọc.

Làm lạnh dịch lọc đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 2 đến 4°C trong thời gian 24 giờ, sau đó lọc bỏ dịch lỏng, thu các tinh thể sản phẩm và sấy ở nhiệt độ 75°C đến khô.

Kết tinh lại sản phẩm bằng nước cất 2 lần rồi lặp lại quy trình sấy để thu được 6,86kg sản phẩm. Độ tinh khiết của sản phẩm đạt trên 99,8%.

Ví dụ 6: Sản xuất canxi gluconat

Trộn đều 2kg bột vỏ trứng với 8kg axit gluconic. Thêm 20l (20kg) nước và khuấy và điều chỉnh để duy trì nhiệt độ ở 80°C trong thời gian 4 giờ.

Sau 4 giờ, nâng nhiệt độ đến sôi hỗn hợp trong khoảng 5 phút rồi ngừng gia nhiệt, để nguội bột rồi lọc qua màng lọc có kích thước lỗ $< 10 - 15\mu\text{m}$. Thu dịch lọc và bỏ phần cặn rắn trên màng lọc.

Làm lạnh dịch lọc đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 2 đến 4°C trong thời gian 24 giờ, sau đó lọc bỏ dịch lỏng, thu các tinh thể sản phẩm và sấy ở nhiệt độ 75°C đến khô.

Kết tinh lại sản phẩm bằng nước cất 2 lần rồi lặp lại quy trình sấy để thu được 8,1kg sản phẩm. Độ tinh khiết của sản phẩm đạt trên 99,9%.

Ví dụ 7: Sản xuất bột canh bổ sung canxi hữu cơ

10kg bột canh được sản xuất theo các phương pháp thông thường được bổ sung 50g canxi hữu cơ theo sáng chế đã được nghiên cứu. Tiếp đó trộn đều hỗn hợp và đóng gói thành các gói chứa 200g.

Ví dụ 8: Sản xuất bánh cho trẻ tập nhai chứa canxi hữu cơ

1kg bột bánh để làm bánh tập nhai cho trẻ nhỏ được sản xuất theo các phương pháp thông thường được bổ sung 10g canxi hữu cơ theo sáng chế đã được nghiên cứu. Trộn đều hỗn hợp rồi tiến hành sản xuất theo quy trình sản xuất bánh thông thường.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà bao gồm các bước sau:

- (i) thu vỏ trứng gà và rửa bằng nước sạch để loại bỏ chất bẩn;
- (ii) ngâm vỏ trứng thu được từ bước (i) với etanol 70% trong thời gian một ngày kèm với khuấy nhẹ, sau đó lấy vỏ trứng ra và làm khô;
- (iii) xử lý vỏ trứng thu được ở bước (ii) bằng dung dịch NaOH có nồng độ 5-10% trọng lượng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 180°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 4 đến 6 giờ, sau đó thu vỏ trứng, rửa bằng nước sạch cho tới khi nước rửa không còn kiềm;
- (iv) khuấy vỏ trứng thu được ở bước (iii) với etanol trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 50°C, sau đó thu phần chất rắn và rửa bằng nước;
- (v) sấy vỏ trứng thu được ở bước (iv) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 120°C trong thời gian 5 giờ;
- (vi) nghiền vỏ trứng đã sấy ở bước (v) thành bột vỏ trứng với kích cỡ hạt nhỏ hơn 1mm;
- (vii) cho bột vỏ trứng thu được ở bước (vi) phản ứng với axit hữu cơ trong dung môi là nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 75 đến 85°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 3 đến 5 giờ;
- (viii) lọc nóng hỗn hợp phản ứng qua phễu lọc có kích cỡ lỗ lọc nhỏ hơn 0,5mm để thu dịch lọc;
- (ix) làm lạnh phần dịch lọc thu được ở bước (viii) đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 2 đến 4°C và duy trì trong thời gian 24 giờ để kết tinh sản phẩm muối canxi hữu cơ, sau đó lọc thu tinh thể;

(x) làm khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 85°C trong thời gian 24 giờ để thu sản phẩm muối canxi hữu cơ thành phẩm.

2. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 1, trong đó axit hữu cơ được sử dụng trong bước (vii) là axit xitric.

3. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 2, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit xitric là nằm trong khoảng từ 1:2 đến 1:3.

4. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 3, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit xitric là 3:7.

5. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 4, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit xitric so với dung môi nước là nằm trong khoảng từ 1:1,5 đến 1:3.

6. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 5, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit xitric so với dung môi nước là 1:2.

7. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước (vii), khi không còn thấy bọt khí thoát ra, lượng nước bằng $\frac{1}{2}$ lượng nước ban đầu được thêm vào hỗn hợp phản ứng và gia nhiệt hỗn hợp thu được đến nhiệt độ 80°C trong thời gian 15 phút.

8. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ở bước lọc nóng (viii), kích cỡ lỗ lọc là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5mm.

9. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó quy trình này còn bao gồm thêm bước khuấy tinh thể thu được ở bước (ix) với etanol 96% với tỷ lệ trọng lượng tinh thể so với etanol 96% là 1:3, sau đó lọc bỏ etanol và rửa tinh thể bằng nước cất.

10. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 1, trong đó axit hữu cơ được sử dụng trong bước (vii) là axit gluconic.

11. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 10, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit gluconic là nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:6.

12. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 11, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit gluconic là 1:5.

13. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 12, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit gluconic so với dung môi nước là nằm trong khoảng từ 1:1,5 đến 1:3.

14. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 13, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit gluconic so với dung môi nước là 1:2.

15. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 14, trong đó ở bước lọc nóng (viii), kích cỡ lỗ lọc là nằm trong khoảng từ 10 đến 15 μ m.

16. Quy trình sản xuất hợp chất canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 15, trong đó quy trình này còn bao gồm thêm bước kết tinh lại tinh thể thu được ở bước (x) bằng nước cất hai lần và lặp lại quy trình làm khô của bước (x).

17. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà bao gồm các bước sau:

(i) thu vỏ trứng gà và rửa bằng nước sạch để loại bỏ chất bẩn;

(ii) ngâm vỏ trứng thu được từ bước (i) với etanol 70% trong thời gian một ngày kèm với khuấy nhẹ, sau đó lấy vỏ trứng ra và làm khô;

(iii) xử lý vỏ trứng thu được ở bước (ii) bằng dung dịch NaOH có nồng độ 5-10% trọng lượng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 180°C trong thời gian nằm trong

khoảng từ 4 đến 6 giờ, sau đó thu vỏ trứng, rửa bằng nước sạch cho tới khi nước rửa không còn kiềm;

(iv) khuấy vỏ trứng thu được ở bước (iii) với etanol trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 50°C, sau đó thu vỏ trứng và rửa bằng nước;

(v) sấy vỏ trứng thu được ở bước (iv) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 120°C trong thời gian 5 giờ;

(vi) nghiền vỏ trứng đã sấy ở bước (v) thành bột vỏ trứng với kích cỡ hạt nhỏ hơn 1mm;

(vii) cho bột vỏ trứng thu được ở bước (vi) phản ứng với axit hữu cơ trong dung môi là nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 75 đến 85°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 3 đến 5 giờ;

(viii) lọc nóng hỗn hợp phản ứng qua phễu lọc có kích cỡ lỗ lọc nhỏ hơn 0,5mm để thu dịch lọc;

(ix) làm lạnh phần dịch lọc thu được ở bước (viii) đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 2 đến 4°C và duy trì trong thời gian 24 giờ để kết tinh muối canxi hữu cơ, sau đó lọc thu tinh thể;

(x) làm khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 85°C trong thời gian 24 giờ để thu sản phẩm muối canxi hữu cơ.

(xi) bổ sung muối canxi hữu cơ thu được ở bước (x) vào sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ.

18. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 17, trong đó axit hữu cơ được sử dụng trong bước (vii) là axit xitric.

19. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 18, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit xitric là nằm trong khoảng từ 1:2 đến 1:3.

20. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 19, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit xitric là 3:7.
21. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 20, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit xitric so với dung môi nước là nằm trong khoảng từ 1:1,5 đến 1:3.
22. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 21, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit xitric so với dung môi nước là 1:2.
23. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 17 đến 22, trong đó ở bước (vii), khi không còn thấy bọt khí thoát ra, lượng nước bằng $\frac{1}{2}$ lượng nước ban đầu được thêm vào hỗn hợp phản ứng và gia nhiệt hỗn hợp thu được đến nhiệt độ 80°C trong thời gian 15 phút.
24. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 17 đến 23, trong đó ở bước lọc nóng (viii), kích cỡ lỗ lọc là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5mm.
25. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 17 đến 24, trong đó quy trình này còn bao gồm thêm bước khuấy tinh thể thu được ở bước (ix) với etanol 96% với tỷ lệ trọng lượng tinh thể so với etanol 96% là 1:3, sau đó lọc bỏ etanol và rửa tinh thể bằng nước cất.
26. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 17, trong đó axit hữu cơ được sử dụng trong bước (vii) là axit gluconic.
27. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 26, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit gluconic là nằm trong khoảng từ 1:4 đến 1:6.

28. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 27, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa bột trứng gà và axit gluconic là 1:5.
29. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 28, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit gluconic so với dung môi nước là nằm trong khoảng từ 1:1,5 đến 1:3.
30. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm 29, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa hỗn hợp bột trứng gà và axit gluconic so với dung môi nước là 1:2.
31. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 26 đến 30, trong đó ở bước lọc nóng (viii), kích cỡ lỗ lọc là nằm trong khoảng từ 10 đến 15 μ m.
32. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ từ vỏ trứng gà theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 26 đến 31, trong đó quy trình này còn bao gồm thêm bước kết tinh lại tinh thể thu được ở bước (x) bằng nước cất hai lần và lặp lại quy trình làm khô của bước (x).
33. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 17 đến 32, trong đó sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ là thực phẩm chức năng hoặc thực phẩm.
34. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 17 đến 32, trong đó sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ là bột canh bổ sung canxi hữu cơ.
35. Quy trình sản xuất sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 17 đến 32, trong đó sản phẩm bổ sung canxi hữu cơ là bánh mềm dùng cho trẻ tập nhai chứa canxi hữu cơ.