



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112258** (13) **U**

(51) МПК (2016.01)

C08B 30/12 (2006.01)

C08B 31/00

C08B 31/18 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2016 05796	(72) Винахідник(и): Стрелко Володимир Васильович (UA), Купчик Лідія Андріївна (UA), Ребенок Євгеній Вікторович (UA), Котинська Людмила Йосипівна (UA), Сич Наталія Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 30.05.2016	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.12.2016	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.12.2016, Бюл.№ 23	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ СОРЕЦІЇ ТА ПРОБЛЕМ ЕНДОЕКОЛОГІЇ НАН УКРАЇНИ, вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ-164, 03164 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНОГО КРОХМАЛЮ

(57) Реферат:

Спосіб модифікування крохмалю шляхом приготування водної суспензії крохмалю, її нагрівання, додавання до неї окиснювача, проведення реакції окиснення, відокремлення модифікованого крохмалю від рідкої фази, його висушування. Як окиснювач використовують вуглецевий протонний каталізатор АК-NaOH-Ar-S. Окиснення ведуть протягом 1,0-1,2 год. до одержання модифікованого крохмалю із здатністю утворювати драглі міцністю не менше 1000 г.

UA 112258 U

Заявлена корисна модель належить до хімічної технології органічних речовин, а саме - до способів одержання модифікованого крохмалю, який може бути використаним в харчовій промисловості як текстуруючий та драглеутворюючий компонент, загущувач та стабілізатор, а також в виробництві паперу, картону, тканин, миючих засобів, косметики, ліків, чорнил та барвників, пластиків, адгезивів у ливарному виробництві та при добуванні нафти.

Відомий спосіб виготовлення модифікованого крохмалю із зернового крохмалю шляхом приготування 40-50 %-ної підкисленої суспензії вихідного крохмалю, її нагрівання до 45-55 °С, додавання в суспензію ферментного препарату α -амілази Spezyme XTRA в кількості 0,127-6,350 од. АС/г СВ крохмалю, витримування суспензії протягом 3-6 год., інактивування ферменту при температурі 130-135 °С, фільтрування та сушіння [1]. Недоліком зазначеного способу є значна тривалість процесу модифікування, складна багатостадійна технологія, що передбачає використання дорогого імпортного ферментного препарату. Модифікований за цим способом крохмаль має низьку міцність драглів, тому може бути використаним виключно для одержання м'яких драглів здебільшого в паперовій промисловості.

Відомий спосіб модифікування крохмалю, що включає проведення процесу в безперервному режимі в присутності модифікатора та окиснюючих реагентів, де вихідний крохмаль має вологість не вище 45 % мас, процес окиснення триває 1-60 хв. при 50-220 °С. Реактор для модифікування має трубчатий корпус та обертаючий вал з лопатями, при цьому використовують потік газу (гарячого повітря), направлений протитоком до суспензії з окиснювачами [2]. Модифікатор являє собою суміш хімічних чи ферментних реагентів, що вибираються із ряду мінеральних кислот: HCl, H₂SO₄ чи H₂PO₄, органічних кислот (лимонна кислота), та окиснюючого реагенту: пероксиду водню чи персульфату. Основними недоліками способу є використання як модифікаторів їдких хімічних речовин, що забруднюють готовий продукт і потребують знешкодження та нейтралізації. Модифікований за цим способом крохмаль має низьку в'язкість та розчинність в воді, що звужує галузі його технологічного використання.

Відомий також спосіб виготовлення модифікованого крохмалю шляхом приготування кислої водної суспензії крохмалю, введення в суспензію катіонного каталізатора - солі металу (а саме сірчаноокисле залізо) і додавання певної кількості (0,1-0,4 % до маси крохмалю) пероксиду водню як окиснювача, достатнього для деструкції зерен крохмалю [3]. Одержаний таким чином окиснений крохмаль має здатність утворювати клейстери низької в'язкості та має невисоку драглеутворюючу властивість. Недоліком цього способу є те, що одержаний продукт містить домішки іонів металів і тому не може бути використаним при виробництві харчових продуктів.

Найближчим технічним рішенням до заявленої корисної моделі є спосіб модифікування крохмалю, що включає приготування водної суспензії крохмалю, нагрівання її до 37-38 °С, додавання в нагріту суспензію розчину окиснювача, за який використовують 10Н розчин соляної кислоти, витримування суспензії протягом 3,5 год. для окиснення крохмалю, нейтралізацію отриманого продукту 5Н розчином карбонату натрію до рН 6,0, відокремлення його від рідкої фази, промивку, центрифугування та висушування в дві стадії при температурі 80 °С до вмісту води не більше 12 % з одержанням готового продукту [4]. Недоліком цього способу є те, що для окиснення крохмалю в значній кількості використовують сильну мінеральну кислоту (соляну) (0,4-0,7 % до маси суспензії), що має сильно виражену корозійну дію (рН 1-1,2). Крім того, перед вилученням із суспензії окисненого крохмалю проводять нейтралізацію суспензії карбонатом натрію (0,05-0,15 % до маси суспензії). Тому при його промиванні утворюється значна кількість промивних вод, що містять шкідливі для довкілля відпрацьовані солі (всього приблизно 4900 мг/л). Значна тривалість реакції окиснення знижує виробничу потужність обладнання. Часткове потрапляння хлориду натрію в крохмаль потребує контролю його вмісту в кінцевому продукті та призводить до зниження драглеутворювальної здатності модифікованого крохмалю, що не відповідає вимогам ТУ 9187-042-00334735-98.

Задачею, на вирішення якої спрямована корисна модель, є розробка ефективної і економічної технології одержання модифікованого крохмалю із прийнятними характеристиками.

Розроблений для вирішення поставленої задачі спосіб одержання модифікованого крохмалю дає можливість одержати технічний результат, що полягає в підвищенні продуктивності процесу за рахунок скорочення тривалості операцій, здатності виготовляти модифікований крохмаль з міцністю драглів не менше 1000 г, з високим ступенем чистоти за рахунок використання вуглецевого каталізатора з необхідними іонообмінними властивостями і відсутності шкідливих іонів металів в одержаному продукті, що дозволяє використовувати його в харчовій промисловості.

Суть запропонованого способу полягає в тому, що у відомому способі одержання модифікованого крохмалю шляхом приготування водної суспензії крохмалю, її нагрівання,

додавання окиснювача з проведенням окиснення і утворенням модифікованого крохмалю, відокремлення його від рідкої фази, висушування одержаного продукту, відповідно заявленій корисній моделі, як окиснювач використовують вуглецевий протонний каталізатор АК-NaOH-Ar-S, окиснення ведуть протягом 1,0-1,2 год. до одержання модифікованого крохмалю, який відокремлюють від рідкої фази центрифугуванням і висушують. Як правило, вуглецевий каталізатор вводять в кількості 0,8-1,5 % від маси сухого крохмалю в суспензії. Спосіб одержання каталізатора описано в [5]. Дані про порувату структуру та іонообмінні властивості використаного в роботі вуглецевого каталізатора наведені в табл. 1.

Таблица 1

Структурно-пороваті та іонообмінні характеристики
кислотного каталізатора АК-NaOH-Ar-S на основі кісточкової сировини

Шифр каталізатора	Вихідна сировина	Технологічні параметри обробки	V_s , см ³ /г	CO ₂ , мг-екв/г	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$S_{\text{ме}}$, м ² /г	V_t , см ³ /г
АК-NaOH-Ar-S	абрикосова кісточка попередньо оброблена NaOH	піроліз в атм. Ar-400 °С, обробка H ₂ SO ₄	0,31	4,7	529	36,4	0,26

Використання в процесі модифікування крохмалю гетерогенних каталізаторів (твердих кислот) має ряд переваг. Якщо при використанні мінеральних кислот швидкість реакції залежить від концентрації останніх, то при використанні твердих каталізаторів - від дисперсності, хімічної стійкості, кислотності та питомої поверхні твердого каталізатора. Перевага технологічного використання вуглецевих каталізаторів полягає в тому, що вони можуть бути легко відокремленими від розчину після реакції і залишатися придатними для повторного використання в процесі модифікування без втрати активності. З урахуванням цього нами були створені нові гетерогенні каталізатори з заданими поруватими та кислотними характеристиками і високою хімічною стабільністю. Це дозволило отримати більш активні і більш селективні каталізатори тривалого використання в циклічних та безперервних процесах. Тим самим зроблено принципово новий крок в удосконаленні існуючих технологій модифікування та гідролізу крохмалю, зокрема, зниження енергозатрат (температури та тривалості проведення реакцій), зменшення вартості та збільшення виходу кінцевих продуктів, зведення до мінімуму проблеми шкідливих викидів та стоків.

Аналіз відомих технічних рішень в даній області, опублікованих в доступних джерелах інформації, дозволяє зробити висновок про відсутність в них сукупності ознак, схожих на суттєві відрізняючі ознаки запропонованого способу і признати заявлене рішення відповідним критерію "НОВИЗНА".

Спосіб одержання модифікованого крохмалю може бути реалізованим наступним чином: до суспензії крохмалю з вмістом сухих речовин 20-40 % мас. додають вуглецевий протонний каталізатор в кількості 0,5-1,5 % мас. до вмісту в суспензії крохмалю та подають до реактора, де суспензію нагрівають до температури 80-220 °С. На практиці, ця температура змінюється в ході окиснення від 100 до 160 °С. Тривалість модифікування може становити 45-120 хв. і лімітується кількома змінними факторами (природою вихідної сировини, температурою реакції та ступенем бажаного модифікування). По закінченні реакції фільтруванням виділяють гранульований каталізатор, який повертають знову в реактор з новою порцією крохмальної суспензії, а отриманий модифікований крохмаль відділяють від рідкої фази центрифугуванням, висушують та просівають. Рідку фазу, що утворюється при центрифугуванні можна використовувати повторно для одержання суспензії крохмалю або для технічних цілей чи виводити на очисні споруди. Перевагами запропонованого способу є те, що відпрацьовані води не містять іонів металів, хлоридів і т.п. Спосіб дозволяє одержувати модифікований крохмаль із здатністю утворювати міцні драглі (біля 1000 г), що розширює можливість його використання в харчовій промисловості як текстуруючого та драглетворючого компонента, загущувача та стабілізатора.

Швидкість модифікування та глибину його контролювали шляхом взяття йодної проби через кожні 15 хвилин. Закінчення процесу гідролізу встановлювали за йодною пробю. Продукти гідролізу крохмалю з йодом змінюють забарвлення проби в наступній послідовності: синє → синьо-фіолетове → фіолетове → червоно-жовтогаряче → жовтогаряче → жовте. Відомо, що синій колір - це крохмаль, синьо-фіолетовий - це декстрини, фіолетовий - еритродекстрини,

червоно-жовтогарячий - мальтоза, жовтогарячий - патока, жовтий - глюкоза. Крім того, проміжні та кінцеві проби крохмалю аналізували на в'язкість їх клейстерів та міцність драглів.

Приклади 1-8.

- 100 г картопляного крохмалю та змінну кількість вуглецевого каталізатора АК-NaOH-Ar-S (0,1-1,6 г) змішували з 500 мл води протягом 10 хв. при кімнатній температурі. Далі суміш вводили в реактор. Внутрішню температуру реактора підтримували (за рахунок електронагріву) приблизно 160-180 °С, таким чином, щоб температура реакції модифікування крохмалю становила 137-148 °С (при надлишковому тиску в апараті 2,5 атм.). Після обробки суспензії в реакторі протягом 1-1,2 год. фільтруванням виділяли гранульований каталізатор, який повертали знову в реактор з новою порцією крохмальної суспензії, а отриманий модифікований крохмаль відділяли від рідини центрифугуванням, висушували, просівали та аналізували за методиками [6]. Умови проведення окиснення крохмалю та результати його аналізу наведені табл. 2.

Таблиця 2

Параметри процесу і характеристики одержаного продукту

№ дослідів	Кількість каталізатора, %	рН		В'язкість клейстеру відносна (ВПЖ-1, 2 % клейстер)	Міцність драглів, г
		вихідна	після реакції		
1	0,1	7,8	4,8	2,7	650
2	0,2	7,6	4,9	2,8	800
3	0,6	7,3	4,6	2,9	950
4	0,8	7,2	4,8	2,9	1000
5	1,0	7,6	4,3	3,1	1250
6	1,2	7,4	4,5	2,7	1150
7	1,4	7,8	4,2	2,1	1100
8	1,6	7,2	4,2	2,0	1000

Таким чином, запропонований спосіб дозволяє одержувати модифікований крохмаль з високою здатністю утворювати міцні драгли, спрощує технологію, скорочує кількість шкідливих скидів та покращує умови виробництва.

Джерела використаної інформації:

1. Патент РФ 2555000, МПК C08B 30/12, опубл. 10.07.2015.
2. Патент РФ 2390528, МПК C08B 30/12, 30/00, C13K 1/06, опубл. 27.05.2010.
3. Патент РФ 2159252, МПК C08B 30/12, 31/18, опубл. 20.11.2000.
4. Патент CN 104558214, МПК C08B 30/12, опубл. 29.04.2015 - прототип.
5. Сыч Н.В., Купчик Л.А., Стрелко В.В. "Получение сульфированных катализаторов на основе косточкового сырья для гидролиза полисахаридов" // Катализ и нефтехимия. -2015. - № 24. - С. 76-79.
6. Трегубов Н.Н. Технохимический контроль крахмало-паточного производства. -М.: Агропромиздат, 1991. - 271 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб модифікування крохмалю шляхом приготування водної суспензії крохмалю, її нагрівання, додавання до неї окиснювача, проведення реакції окиснення, відокремлення модифікованого крохмалю від рідкої фази, його висушування, який **відрізняється** тим, що як окиснювач використовують вуглецевий протонний каталізатор АК-NaOH-Ar-S, окиснення ведуть протягом 1,0-1,2 год. до одержання модифікованого крохмалю із здатністю утворювати драгли міцністю не менше 1000 г.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що вуглецевий каталізатор вводять в кількості 0,8-1,5 % до маси сухого крохмалю в суспензії.

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

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

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