



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 119389

(13) U

(51) МПК

C12F 3/08 (2006.01)

C12G 3/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2017 03048	(72) Винахідник(и): Сукманов Валерій Олександрович (UA), Зав'ялов Володимир Леонідович (UA), Маринін Андрій Іванович (UA), Роговий Іван Станіславович (UA)
(22) Дата подання заявки: 31.03.2017	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.09.2017	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.09.2017, Бюл.№ 18	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СПИРТУ-СИРЦЮ З ВИНОГРАДНИХ ВИЧАВОК

(57) Реферат:

Спосіб одержання спирту-сирцю з виноградних вичавок передбачає їх змішування з водою, екстракцію, піддавання суміші зброджуванню при температурі зброджування 10-35 °С з подальшою перегонкою. Перед екстрагуванням здійснюють сушіння свіжих виноградних вичавок при температурі 73-77 °С до остаточної вологості 4-7 %, подрібнення отриманого агломерату до фракції 2,5-3,5 мм, поєднання із дистильованою водою у співвідношенні вичавки: дистильована вода 1:5-1:10, та як екстрагент використовують субкритичну воду. Екстрагують при температурі 140-160 °С і тиску 11,0-13,0 МПа протягом 30-90 хвилин.

UA 119389 U

Корисна модель належить до спиртової, харчової, переробної галузей та виноробства, а саме до переробки відходів виробництва виноградних соків та вина на спирт-сирець.

Традиційним способом переробки виноградних вичавок є їх зброджування на етанол. Вихід безводного виноградного спирту становить 3,5-4,5 дал на 1 т вичавок. При цьому зброджуються тільки вільні моносахариди (перш за все глюкоза), наявні в виноградних вичавках. Полісахариди (пектини, геміцелюлоза, целюлоза), котрі становлять переважну більшість вуглеводного комплексу виноградних вичавок, збродженню не піддаються. Полісахариди можуть бути перероблені на етиловий спирт після їх гідролізу до моносахаридів.

Інша проблема, яка виникає на шляху повного використання виноградних вичавок, є їх висока вологість, і необхідність їх якнайшвидшої переробки, щоб виключити розвиток цвілевих грибів і запобігти псуванню. Виноградні вичавки починають псуватися через 2-3 доби, а при високій вологості повітря (85-90 %) і підвищених температурах (25-40 °C) термін зберігання становить 8-12 годин.

Відомий спосіб одержання спирту-сирцю з виноградних вичавок, який передбачає їх змішування з водою, екстракцію цукрів з отриманням дифузійного соку, витяг з нього виннокислого вапна, зброджування і перегонку з отриманням спирту-сирцю, перед змішуванням виноградної вичавки з водою в останню вводять пектолітичні і целюлозолітичні ферментні препарати, а екстракцію виноградної вичавки здійснюють в дві послідовні стадії з отримання після кожної стадії дифузійного соку, при цьому витяг виннокислого вапна проводять з дифузійного соку, отриманого після першої стадії екстракції, після чого його об'єднують з дифузійним соком, отриманим після другої стадії екстракції, і піддають суміш зброджуванню з подальшою перегонкою за відомою технологією. Тривалість екстракції на першій стадії 05,-2,0 години і на другий 2-36 годин; екстракцію проводять при 40-60 °C і гідромодуль (співвідношення виноградні вичавки:вода) 1: 2. [Патент 971874 ССРСР, Спосіб производства винно-вислой извести и спирта-сырца /Е.Н. Датунашвили, Л.С. Лосякова, Н.И. Разуваев, В.Н. Ежов, О.П. Кожемякина, И.И. Садыхов, В.Г. Гершикова-заявл. 24.04.81; опубл. 07.11.82, бюл. № 41].

Недоліком даного способу є те, що при переробці використовуються тільки свіжі виноградні вичавки, не забезпечується зброджування всіх зброджуваних цукрів, тривалість процесу відносно велика.

Задачею корисної моделі є розробка способу одержання спирту-сирцю з виноградних сухих вичавок та передбачається використання виноградних вичавок, які мають тривалий термін зберігання, що суттєво підвищує коефіцієнт використання екстракційного обладнання протягом тривалого часу.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що в розробленому способі одержання спирту-сирцю з виноградних вичавок, передбачено екстрагування виноградних вичавок та зброджування суміші при температурі 10-15 °C з подальшою перегонкою за відомою технологією, згідно з корисною моделлю, екстрагування проводять з сухих виноградних вичавок, сушіння свіжих виноградних вичавок проводять при температурі 73-77 °C до остаточної вологості 4-7 %, подрібнення отриманого агломерату проводять до фракції 2,5-3,5 мм; з метою максимального вилучення всіх цукрів, що знаходяться в виноградних вичавках, екстрагування проводять субкритичною дистильованою водою у контейнері при температурі 140-160 °C, тиску 11,0-13,0 МПа протягом 30-90 хв. та співвідношення вичавки:дистильована вода складає 1:5-1:10.

Причинно-наслідковий зв'язок між новими суттєвими ознаками і очікуваним технічним результатом полягає в наступному: використання субкритичної води як екстрагента дозволяє істотно скоротити тривалість процесу, забезпечує екстракцію та зброджування всіх цукрів, що присутні в виноградних вичавках, підвищити титровану кислотність в отриманому екстракті та знизити вартість використовуваного обладнання. Запропонований спосіб одержання спирту-сирцю з виноградних вичавок з використанням субкритичної води дозволяє скоротити тривалість процесу одержання спирту-сирцю та передбачає використання сухих виноградних вичавок, які мають тривалий термін зберігання, що суттєво підвищує коефіцієнт використання екстракційного обладнання на протязі тривалого часу при одержанні спирту-сирцю, забезпечує екстракцію всіх цукрів, присутніх в виноградних вичавках, що забезпечує максимальний вихід спирту-сирцю, який широко використовується в харчовій, переробній та фармацевтичній промисловостях.

Полісахаридних комплекс виноградних вичавок, що становить до 60 % від їх маси, характеризується досить складним складом високомолекулярних сполук, в нього входить целюлоза і геміцелюлози.

В умовах кислотного гідролізу полісахаридів реакції дегідратації неминучі як побічні реакції, що призводять до розпаду одержаних цукрів. Залежно від концентрації кислоти і температури утворюються різноманітні продукти.

Целюлоза, високомолекулярний полісахарид, який має загальну формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$, яку, беручи до уваги три активних гідроксильні в кожній структурній її одиниці, слід записати у вигляді $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Целюлоза в нативному стані являє собою полімолекулярну сполуку, до складу якої входять молекули, ідентичні за своєю будовою, але різні по довжині.

Геміцелюлози, складний комплекс однорідних і змішаних полісахаридів, побудованих з гексоз (гексозани), пентоз (пентозани) і уронових кислот; речовини, розчинні в слабких лужних розчинах, що легко гідролізуються під дією ферментів і слабких мінеральних кислот. Геміцелюлози містяться в виноградних ягодах (30-50 % від загальної кількості полісахаридів) поряд з целюлозою і лігніном; особливо багато їх в дерев'янистих частинах рослин.

Геміцелюлози виноградних вичавок складаються з різних полісахаридів з різною величиною молекули. В їх число входять пентозани $(C_5H_8O_4)_n$ і гексозани $(C_6H_{10}O_5)_n$. З пентозанів виноградних вичавок відомі ксилан і рідше зустрічається арабан, з гексозанів - маннан, галактан, фруктан і глюкан. Всі вони побудовані із залишків відповідних моносахаридів: ксилози, арабнози, манози, галактози, фруктози, глюкози і при кислотному гідролізі переходять в них.

Маннан і ксилан спостерігаються в важко- і легкогідролізуємих формах; майже всі інші геміцелюлози - легкогідролізовані. Взагалі, геміцелюлози - це нерозчинні в воді полісахариди, що гідролізуються значно легше, ніж целюлоза.

Крім залишків зазначених вище моносахаридів, до складу молекул геміцелюлоз у вигляді метилових ефірів входять уронові кислоти.

При гідролізі, що каталізується кислотами, дегідратація призводить до утворення ангідросахаров з внутрішньомолекулярними глікозидними зв'язками (1,6-ангідроглюкози (левоглюкозан) і ін.). Оскільки ці зв'язки можуть легко гідролізуватися, утворюється ряд подальших продуктів, в тому числі ароматичні і конденсовані системи.

При температурі сушіння виноградних вичавок нижче ніж $73^\circ C$ починає збільшуватися тривалість процесу сушіння виноградних вичавок; при температурі більше ніж $77^\circ C$ починають руйнуватися цінні споживчі властивості, що містяться у виноградних вичавках.

Сушіння виноградних вичавок до остаточної вологості нижче ніж 4 % призводить до невиннованих енерговитрат; сушіння виноградних вичавок до остаточної вологості вище ніж 7 % призводить до зменшення терміну зберігання одержуваного сушеного агломерату. Взагалі остаточна вологість сушених виноградних вичавок практично не впливає на титровану кислотність, а впливає лише на термін збереження сушених виноградних вичавок.

Використання сушених виноградних вичавок з фракцією менш ніж 2,5 мм призводить до невиннованого підвищення енерговитрат на процес подрібнення; при екстрагуванні з виноградних вичавок з фракцією більш ніж 3,5 мм зменшується титрована кислотність одержуваного екстракту.

Використання як екстрагента субкритичної води (вода в рідкому стані під тиском (до 21,8 МПа) в температурному діапазоні між звичайною точкою кипіння ($100^\circ C$) і критичною температурою ($374^\circ C$)) пояснюється її перевагами як розчинника: поєднання властивостей газів при високому тиску (низька в'язкість, високий коефіцієнт дифузії) і рідин (висока розчиняюча здатність); поєднання нехтувано малого міжфазного натягу з низькою в'язкістю і високим коефіцієнтом дифузії, що дозволяє субкритичній воді проникати в пористі структури легше в порівнянні з іншими рідинами; висока чутливість розчинної здатності субкритичної води до зміни тиску або температури; простота поділу субкритичної води і розчинених в ній речовин при скиданні тиску. Ці переваги є результатом зміни її фізико-хімічних властивостей в субкритичному стані: константа дисоціації збільшується практично на 2 порядки; відносна діелектрична проникність зменшується в 1,5-2,0 рази; тепло та паротворення зменшується в 1,5 рази; щільність води зменшується в 1,3-1,5 рази; динамічна в'язкість зменшується в 6-7 разів; поверхневий натяг зменшується в 2-3 рази; коефіцієнт самодифузії зростає на порядок; іонний добуток води в зазначеному діапазоні зростає в залежності від тиску в 50-2000 разів.

При співвідношенні вичавки:дистильована вода менш ніж 1:5 зменшується вихід спирту-сирцю; використання співвідношення вичавки:дистильована вода більш ніж 1:10 призводить до збільшення тривалості процесу екстрагування.

При температурі екстрагування нижче ніж $140^\circ C$ починає збільшуватися тривалість процесу та погіршуватися термодинамічні властивості субкритичної води, які впливають на процес екстрагування; при температурі більше ніж $160^\circ C$ починають руйнуватися цінні споживчі властивості одержуваного екстракту та зменшується вихід спирту-сирцю.

При тиску менш ніж 11,0 МПа погіршуються термодинамічні властивості субкритичної води, суттєво важливі для процесу екстрагування; при тиску більш ніж 13 МПа підвищуються енерговитрати на процес екстрагування.

Зменшення тривалості процесу менш ніж 30 хвилин призводить до зменшення титрованої кислотності одержуваного екстракту та виходу спирту-сирцю; збільшення тривалості процесу екстрагування більш ніж 90 хвилин практично не впливає на вихід спирту-сирцю, але суттєво зменшує продуктивність процесу.

Спосіб здійснюється таким чином. Свіжі виноградні вичавки сушили при температурі 73-77 °С до остаточної вологості 4-7 %, подрібнювали отриманий агломерат до фракції 2,5-3,5 мм та змішували з дистильованою водою у співвідношенні вичавки:дистильована вода 1:5-1:10, екстрагування виноградних вичавок проводили субкритичною водою у контейнері при температурі 140-160 °С і тиску 11,0-13,0 МПа протягом 30-90 хв., отриманий екстракт охолоджували і фільтрували. Спиртове зброджування проводили при температурі 10-35 °С, рН 3,0-6,0 як за рахунок культурних (спиртових), так і за рахунок диких дріжджів. Час витримки екстрактів становив від декількох годин до 1,0 тижня. Перед зброджуванням екстракти піддавали інверсії шляхом кип'ятіння з сірчаною кислотою у відкритій колбі. При цьому разом з водяними парами віддувалися летючі речовини - відбувалася очистка екстракту. Після інверсії надлишкову кислоту нейтралізували вапном. Осад відфільтровували на лійці Бюхнера. Спирт-сирець відганяли разом з парами води.

Приклади здійснення способу наведені у таблиці.

Фракція сушених виноградино вичавок, мм	Співвідношення вичавки:дистильована вода	Температура процесу екстрагування, °С	Тривалість процесу екстрагування, хв.	Температура процесу зброджування, °С	Кислотність екстракта, рН	Вихід спирту-сирцю до вихідних сухим речовинам, %
2,5	1:5	140	30	27	3,0	10,503
3,5	1:5	140	30	27	6,0	10,451
2,5	1:10	140	30	33	3,0	10,832
3,5	1:10	140	30	33	6,0	10,709
2,5	1:5	140	60	27	3,0	11,733
3,5	1:5	140	60	27	6,0	11,722
2,5	1:10	140	60	33	3,0	11,986
3,5	1:10	140	60	33	6,0	11,843
2,5	1:5	140	90	27	3,0	12,213
3,5	1:5	140	90	27	6,0	12,189
2,5	1:10	140	90	33	3,0	12,532
3,5	1:10	140	90	33	6,0	12,499
2,5	1:5	160	30	27	3,0	10,950
3,5	1:5	160	30	27	6,0	10,898
2,5	1:10	160	30	33	3,0	10,989
3,5	1:10	160	30	33	6,0	10,906
2,5	1:5	160	60	27	3,0	13,335
3,5	1:5	160	60	27	6,0	13,323
2,5	1:10	160	60	33	3,0	13,520
3,5	1:10	160	60	33	6,0	13,496
2,5	1:5	160	90	27	3,0	13,500
3,5	1:5	160	90	27	6,0	13,489
2,5	1:10	160	90	33	3,0	13,529
3,5	1:10	160	90	33	6,0	13,499

Найбільший вихід спирту-сирцю має місце для екстракту, отриманого з сухих виноградних вичавок фракції 2,5 мм, співвідношенні виноградні вичавки:дистильована вода 1:10, при температурі екстрагування 160 °С і часу екстрагування 90 хв та температурі процесу зброджування 33 °С. При цих умовах вихід спирту-сирцю до вихідних сухим речовинам становить 13,529 % та в перерахунку ця кількість дорівнює ~ 160 (л абсолютного спирту)/(т абсолютно сухих виноградних вичавок).

Технічний результат полягає в отриманні спирту-сирцю з виноградних вичавок, який має широке використання у харчовій, фармацевтичній хіміко-технологічних галузях та медицині.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання спирту-сирцю з виноградних вичавок, який передбачає їх змішування з водою, екстракцію, піддавання суміші зброджуванню при температурі зброджування 10-35 °С з подальшою перегонкою, який **відрізняється** тим, що перед екстрагуванням здійснюють сушіння свіжих виноградних вичавок при температурі 73-77 °С до остаточної вологості 4-7 %,

подрібнення отриманого агломерату до фракції 2,5-3,5 мм, поєднання із дистильованою водою у співвідношенні вичавки: дистильована вода 1:5-1:10, як екстрагент використовують субкритичну воду, екстрагують при температурі 140-160 °C і тиску 11,0-13,0 МПа протягом 30-90 хвилин.

5

Комп'ютерна верстка О. Рябо

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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