



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

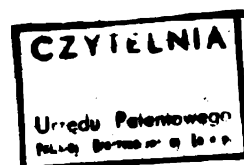
Zgłoszono: 28.12.79 (P. 220988)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.07.81

Opis patentowy opublikowano: 1.07.1985

Int. Cl.³ C08B 31/06
C13L 1/08



Twórcy wynalazku: Zenon Kosicki, Hilary Bielarz, Michał Grześkowiak,
Krystyna Słowińska

Uprawniony z patentu: Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego,
Poznań (Polska)

Sposób otrzymywania zagęstnika skrobiowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zagęstnika skrobiowego metodą **estryfikacji** skrobi nieorganicznymi solami kwasów fosforanowych za pomocą obróbki termicznej w złożu fluidalnym, przeznaczonego do celów spożywczych.

Znane sposoby otrzymywania fosforanowych zagęstników skrobiowych polegają na zmieszaniu krochmalu z fosforanami metali alkalicznych, wysuszeniu tej mieszaniny po jej przereagowaniu do wilgotności kilkunastu procent i następnie wyprężeniu. Mieszanie krochmalu z fosforanami dokonywane jest w roztworach wodnych o różnych stężeniach, tak w przeliczeniu na suchą substancję krochmalu, jak też w przeliczeniu na stężenie związków fosforowych, przy czym ilościowe stosunki krochmal — związki fosforowe zależą od sposobu dalszej obróbki, jak też od żądanych cech jakościowych końcowego produktu, głównie lepkości. Suszenie mieszaniny skrobi z fosforanami tzw. krochmalu fosforanowego, dokonuje się zwykle w znanych suszarkach pneumatycznych, prężenie natomiast w prażalnikach bębnowych z płaszczem grzejnym, a w przypadku produktu do celów technicznych również w urządzeniach fluidacyjnych.

Nieodzownym wymaganiem stawianym podobnego typu produktom skrobiowym przeznaczonym do celów spożywczych jest całkowity brak posmaku dekstryn i nieobecność niezwiązanych ze skrobią związków fosforowych. Dlatego tego typu fosfora-

2

nowe estry skrobiowe poddawane są dodatkowemu oczyszczaniu za pomocą organicznych rozpuszczalników, np. alkoholu etylowego.

Procesy estryfikacji skrobi fosforanami znane są z opisów patentowych PRL nr 67 206, 74 512 i 74 513.

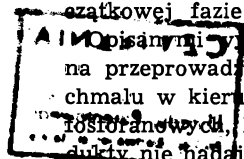
Według opisu patentowego nr 67 206 wodną zawiesinę krochmalu z dodatkiem fosforanów odwadnia się mechanicznie, suszy w suszarce w temperaturze 55 do 70°C, a następnie praży w prażalniku w temperaturze 150 do 155°C do osiągnięcia w preparacie 2% wody. Otrzymany fosforanowy ester skrobiowy, po przemyciu alkoholem w celu usunięcia dekstryn i nadmiaru fosforanów, służy jako półprodukt do wytwarzania zagęstnika skrobiowego.

W opisach patentowych PRL nr nr 74 512 i 74 513 w celu skrócenia cyklu produkcyjnego i obniżenia dawki fosforanów zastosowano dodatek mocznika, co w zasadzie dyskwalifikuje produkt jako środek spożywczy. Ponadto konieczność stosowania procesu rozdrobnienia przed procesem prężenia stanowi zbędną komplikację technologiczną.

Sposoby otrzymywania skrobi fosforanowej według opisów patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 3 317 514 i 3 320 327 wymagają stosowania dużych ilości fosforanów w stosunku do krochmalu i wysokich temperatur, co prowadzi do uzyskania produktów nieprzydatnych do celów spożywczych.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 284 443

proces estryfikacji prowadzi się albo w ciągłych lub periodycznych prażalnikach bębnowych z zastosowaniem mechanicznego transportu krochmalu oraz przedmuchu powietrza grzejnego przez warstwę krochmalu bez wytwarzania złoża fluidalnego albo w periodycznym urządzeniu fluidyzacyjnym z nadmuchem powietrza przez perforowaną płytę, jednak bez możliwości doprowadzenia dodatkowego ciepła. Uzyskanie odpowiedniej temperatury estryfikacji wymaga bardzo wysokiej temperatury powietrza fluidyzacyjnego powodującej przesuwanie się reakcji przemiany krochmalu raczej w kierunku tworzenia się dekstryn, przynajmniej w początkowej fazie decydującej o przebiegu reakcji.



Opisanymi już sposobami i urządzeniami można przeprowadzić procesy termicznej obróbki krochmalu w kierunku uzyskania skrobiowych estrów fosforanowych, lecz uzyskane tymi sposobami produkty nie nadają się do celów spożywczych z uwagi na dużą zawartość wolnych związków fosforowych i/lub wysoki stopień zdekstrynizowania skrobi, zależnie od stosowanej technologii, bez dodatkowych procesów oczyszczania za pomocą rozpuszczalników organicznych.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu prowadzenia procesu estryfikacji krochmalu za pomocą związków fosforowych, aby zminimalizowana została nieunikniona zawartość dekstryn do poziomu poniżej wyczuwalnego posmaku dekstrynowego oraz obniżona została do niezbędnego minimum ilość stosowanych związków fosforowych, a przez to wyeliminowana została konieczność dodatkowego procesu oczyszczania w przypadku produktu spożywczego.

Okazało się na podstawie analizy mechanizmu powstawania niepożądanych dekstryn w czasie obróbki termicznej krochmalu fosforanowego i zachodzącej estryfikacji skrobi, że rozkład skrobi w kierunku dekstryn zachodzi szczególnie szybko w obecności wody, nawet w ilościach śladowych. Szybkość tworzenia się dekstryn uwydatnia się szczególnie w dwóch fazach procesu: w czasie przejścia fazy suszenia krochmalu fosforanowego w fazę obróbki termicznej, gdy krochmal zawiera jeszcze dużą ilość wody pozostałej z procesu suszenia, oraz w fazie strukturalnych zmian fosforanów w czasie obróbki cieplnej, gdy odłączają się cząsteczki wody od fosforanów i są jednocześnie adsorbowane przez niezwykle chłonną w tym okresie skrobię, przyspieszając jej dekstrynizację.

Według wynalazku sposób otrzymywania zagęstnika skrobiowego polega na tym, że podsuszony w suszarce krochmal fosforanowy (mieszanina skrobi z fosforanami) poddaje się przed estryfikacją dodatkowemu procesowi dosuszania w fazie fluidalnej do wilgotności nieprzekraczającej 0,5%.

Proces dosuszania prowadzi się przy temperaturze powietrza wlotowego wynoszącej 70 do 140°C, korzystnie 110°C i temperaturze pary grzejnej w płaszczu i grzejnikach reaktora wynoszącej 130 do 240°C, korzystnie 185°C przez 3 godziny łącznie z czasem dozowania krochmalu fosforanowego do reaktora. Proces dosuszania krochmalu fosforanowego prowadzony być może dwustopniowo, utrzymując w czasie dozowania krochmalu fosforano-

wego temperaturę powietrza wynoszącą 70 do 100°C, korzystnie 90°C, a następnie 100 do 130°C, korzystnie 120°C przez 1 godzinę. Temperatura pary grzejnej podobna, tj. 130 do 240°C, korzystnie 185°C.

Szybkość dozowania krochmalu fosforanowego do reaktora musi być ściśle skorelowana z pojemnością reaktora i szybkością przepływu powietrza fluidyzacyjnego przez reaktor i nie powinna przekraczać 500 g/h/dm³ pojemności reaktora przy szybkości przepływu powietrza zapewniającej co najmniej 120-krotną wymianę powietrza w reaktorze w ciągu godziny.

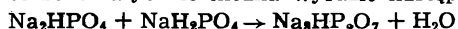
Proces estryfikacji skrobi następujący po całkowitym usunięciu wody z krochmalu fosforanowego prowadzi się w tym samym reaktorze przy szybkości przepływu powietrza fluidyzacyjnego o temperaturze 120° do 170°C, korzystnie 150°C zapewniającej co najmniej 20-krotną wymianę powietrza w reaktorze w ciągu godziny oraz przy temperaturze pary w elementach grzejnych 150 do 240°C, korzystnie 185°C.

Zgodnie z wynalazkiem założony cel podstawowy, to jest ograniczenie szybkości dekstrynizacji, uzyskano przez usuwanie wody z obrabianego medium jeszcze przed fazą prażenia i szybkie odprowadzenie wody również w fazie prażenia oraz prowadzenia procesu o określonych warunkach technologicznych, jak szybkość dozowania, szybkość przepływu powietrza fluidyzacyjnego w reaktorze, temperatura i czas reakcji.

Istotnym elementem procesu według wynalazku jest taki dobór parametrów technologicznych w czasie dosuszania krochmalu fosforanowego oraz podczas procesu prażenia czyli właściwego procesu estryfikacji, aby w żadnym miejscu urządzenia fluidalnego, szczególnie w punkcie dozowania krochmalu nie wystąpił punkt rosy. Dlatego w reaktorze fluidalnym powinna następować taka wymiana powietrza, aby bezwzględna wilgotność opuszczającego reaktor powietrza wynosiła maksymalnie 150 g wody w 1 m³. Przy większych wilgotnościach powietrza odlotowego, a w szczególności przy pełnym nasyceniu parą wodną, tj. przy wilgotności względnej 100%, co może wystąpić zwłaszcza w przestrzeni dozowania krochmalu zwykle o temperaturze poniżej 20°C, następuje niekorzystny proces hydrolitycznego rozpadu skrobi, uwydatniający się w zółknięciu produktu i niepożądanym posmaku dekstryn.

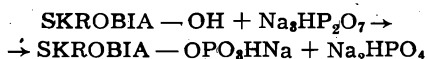
Prowadzenie procesu dosuszania krochmalu fosforanowego w fazie fluidalnej umożliwia stosowanie wysokich temperatur suszenia pod warunkiem dosuszania szybkości dozowania krochmalu, ściślej biorąc ilości wody wprowadzanej z krochmalem, do pojemności reaktora oraz do szybkości przepływu powietrza w reaktorze, wyrażonej w liczbie pełnych wymian. Zachowanie podanych wyżej parametrów technologicznych w fazie dosuszania krochmalu ma decydujące znaczenie dla jakości otrzymywanego w następnej fazie procesu estru fosforanowego skrobi. W procesie prażenia zachowanie odpowiednich stosunków jest znacznie łatwiejsze, lecz nie mniej istotne, bowiem w związku z wysoką temperaturą prażenia szybkość ubocznych

reakcji hydrolitycznych jest ponad 10-krotnie większa i zachodzą one już w obecności śladowych ilości wody. Pomimo całkowitego wysuszenia medium przed prażeniem, podczas prażenia uwalniają się znaczne ilości wody konstytucyjnej z fosforanów, co schematycznie można wyrazić następująco:



Ilość wody wydzielonej w wyniku powyższej przemiany fosforanów wynosi około 1% w odniesieniu do suchej substancji prażonego medium.

Wytworzona w powyższej reakcji kwaśna sól sodowa kwasu trójpolifosforowego wchodzi w reakcję estryfikacji ze skrobią według schematu:



Zgodnie z poprzednią reakcją z otrzymanego kwaśnego ortofosforanu sodowego, ponownie wydzielą się woda, stechiometrycznie licząc w ilości około 0,5% w odniesieniu do suchej substancji prażonego medium, przy założeniu docelowego stopnia podstawienia estrów skrobiowych rzędu 0,2.

Oczywiście rzeczywisty przebieg reakcji jest bardziej złożony, można jednak z dużą dokładnością przyjąć, że w procesie prażenia występuje mniej więcej 10-krotnie mniejsza ilość wody w porównaniu z procesem dosuszania, lecz jest ona nie mniej szkodliwa dla procesu estryfikacji z uwagi na znaczną szybkość reakcji ubocznych. Z tego względu niezwłoczne usuwanie z reaktora wytwarzanej podczas procesu prażenia wody jest zgodnie z wynalazkiem zabiegiem niezbędnym. Dostatecznie szybkie usunięcie wody zapewnia stosowanie w tej fazie minimum 20-krotnej wymiany powietrza w reaktorze.

Niezależnie od technologicznych korzyści wynikających z możliwości kierowania procesem estryfikacji w urządzeniu fluidyzacyjnym sposób według wynalazku, dzięki stosowaniu wysokich temperatur, pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia podstawienia skrobi przy zastosowaniu małej ilości fosforanów. W dotychczasowych metodach dla przyspieszenia reakcji estryfikacji i jednocześnie zmniejszenia wpływu reakcji ubocznych stosuje się duże ilości fosforanów lub dodatki ułatwiające estryfikację np. mocznik. Mniejsze ilości reagentów mają istotny wpływ na zmniejszenie ich pozostałości w końcowym produkcie do takiego poziomu, że można je pominąć lub zrównoważyć niewielkimi ilościami np. związków wapniowych.

Stosowanie sposobu otrzymywania spożywczego zagęstnika skrobiowego według niniejszego wynalazku pozwala na wytwarzanie estru skrobiowego bez zanieczyszczeń, które by musiały być usuwane w następnych fazach procesu produkcji zagęstnika skrobiowego. Dalszy proces polega na zmieszaniu estru skrobiowego z naturalnym krochmalu w środowisku wodnym, skleikowaniu i wysuszeniu otrzymanej mieszaniny. Otrzymany zagęstnik skrobiowy, kleikujący na zimno i dający typowe dla skrobi niebieskie zabarwienie, znajduje zastosowanie do wyrobu deserów typu instant oraz jako zagęstnik do potraw.

Wydajność procesu technologicznego według wynalazku jest bardzo wysoka, a sam proces jest nie-

wocześnie procesem technologicznym zapewniającym otrzymanie produktów o wysokiej jakości.

Sposób według wynalazku znajduje zastosowanie w przemyśle skrobiowym i chemicznym.

Otrzymywanie zagęstnika skrobiowego sposobem według wynalazku przedstawiono w następujących przykładach wykonania.

Przykład I. W 100 l wodnego roztworu fosforanów, zawierającego 25 kg jednosodowego ortofosforanu i 40 kg dwusodowego ortofosforanu rozprowadza się 90 kg krochmalu ziemniaczanego. Po doprowadzeniu mieszaniny do pH 7 i temperatury 40°C miesza się ją przez 30 minut i odwadnia w odwadniaczu próżniowym. Odsączony roztwór fosforanów przeznaczają się do ponownego użycia po uzupełnieniu pierwotnych składników.

Odwodniony krochmal nasycony fosforanami suszy się w suszarce pneumatycznej do wilgotności około 20% i podaje do reaktora fluidalnego o pojemności 4 m³, zachowując następujące parametry procesu w fazie dosuszania krochmalu:

— szybkość dozowania	0,25 kg/h/dm ³
— czas dozowania	1 h
— nadmuch powietrza	2000 m ³ /h
— temperatura powietrza	110°C
— temperatura pary grzejnej- w elementach grzejnych reaktora	185°C
— czas dosuszania łącznie z czasem dozowania	3 h

Po zakończeniu fazy dosuszania uzyskany krochmal fosforanowy, wykazujący 0,5% wilgotności, poddaje się estryfikacji w tym samym reaktorze fluidalnym zmieniając odpowiednio parametry jego pracy:

— nadmuch powietrza	200 m ³ /h
— temperatura powietrza	150°C
— temperatura pary grzejnej w ele- mentach grzejnych reaktora	185°C
— czas estryfikacji	5 h

Otrzymany fosforanowy ester skrobiowy, wykazujący stopień podstawienia skrobi fosforanami 0,2, miesza się w znany sposób z naturalnym krochmalu w stosunku 1:1 w roztworze wodnym. Mieszaninę kleikuje i suszy, najkorzystniej na suszarce walcowej.

Otrzymany zagęstnik skrobiowy kleikuje na zimno, daje niebieskie zabarwienie z jodem, wykazuje stopień podstawienia 0,019 i zawartość fosforu 0,35%. Lepkość 3% roztworu wodnego tego zagęstnika wynosi 1,992 Pa · s w temperaturze 90°C. Naturalny krochmal ziemniaczany wykazuje w tych warunkach lepkość około 1,758 Pa · s.

Przykład II. Przygotowanie odwodnionego i wysuszonego krochmalu fosforanowego przebiega jak w przykładzie I. Dosuszanie krochmalu prowadzi się dwustopniowo przy zmiennych parametrach procesu:

— szybkość dozowania	0,5 kg/h/dm ³
— czas dozowania	30 min.
— nadmuch powietrza	2000 m ³ /h
— temperatura powietrza	90°C
— temperatura pary grzejnej	185°C

Po ukończeniu dozowania krochmalu zmienia się parametry procesu:

- nadmuchi powietrza 1000 m³/h
- temperatura powietrza 120°C
- temperatura pary grzejnej 185°C
- czas dosuszania 60 min.

Otrzymany fosforanowy ester skrobiowy wykazuje stopień podstawienia 0,2. Miesza się go z naturalnym krochmalem w stosunku 1:20 w roztworze wodnym, mieszaninę kleikuje i suszy na suszarce walcowej.

Otrzymany zagęstnik skrobiowy kleikuje na zimno, daje niebieskie zabarwienie z jodem, wykazuje stopień podstawienia 0,015, zawartość fosforu 0,27%. Lepkość 3% jego roztworu wodnego w temperaturze 90°C wynosi 1,875 Pa·s.

Przykład III. Otrzymany według przykładu I lub II fosforanowy ester skrobiowy miesza się z naturalnym krochmalem w stosunku 1:7 w roztworze wodnym, mieszaninę kleikuje i suszy na suszarce walcowej.

Otrzymany zagęstnik kleikuje na zimno, daje z jodem niebieskie zabarwienie, wykazuje stopień podstawienia 0,025, zawartość fosforu 0,48%. Lepkość jego 3% roztworu wodnego wynosi 2,030 Pa·s w temperaturze 90°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania zagęstnika skrobiowego metodą estryfikacji skrobi solami kwasów fosforowych za pomocą obróbki termicznej w złożu fluidalnym oraz przez skleikowanie i wysuszenie powstałego estru skrobiowego w mieszaninie z na-

turalną skrobią ziemniaczaną, **znamienny tym**, że poduszony w suszarce krochmal fosforanowy poddaje się przed estryfikacją dodatkowemu procesowi dosuszania, w fazie fluidalnej, do wilgotności nieprzekraczającej 0,5% przy temperaturze powietrza wlotowego wynoszącej 70—140°C, korzystnie 110°C i temperaturze pary w elementach grzejnych wynoszącej 130—240°C, korzystnie 185°C przez 3 godziny łącznie z czasem dozowania krochmalu i przy szybkości dozowania krochmalu fosforanowego do reaktora nieprzekraczającej 500 g/h/dm³ pojemności reaktora i szybkości przepływu powietrza zapewniającej co najmniej 120-krotną wymianę powietrza w reaktorze w ciągu godziny a następnie w reaktorze fluidalnym prowadzi się proces estryfikacji skrobi przy szybkości nadmuchu powietrza o temperaturze 120—170°C, korzystnie 150°C zapewniającej co najmniej 20-krotną wymianę powietrza w reaktorze na godzinę oraz przy temperaturze pary w elementach grzejnych 150—240°C korzystnie 185°C i z kolei otrzymany ester skrobiowy w znany sposób poddaje się w mieszaninie ze skrobią naturalną dalszej obróbce technologicznej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowy proces dosuszania krochmalu fosforanowego prowadzi się dwustopniowo utrzymując w pierwszym stopniu, w czasie dozowania krochmalu, temperaturę powietrza wynoszącą 70—100°C, korzystnie 90°C, a następnie w drugim stopniu temperaturę 100—130°C, korzystnie 120°C, w ciągu 1 godziny.