

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **027862**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.09.29

(51) Int. Cl. **C08B 31/08 (2006.01)**
C08B 31/12 (2006.01)

(21) Номер заявки
201600004

(22) Дата подачи заявки
2015.11.24

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТИОННОГО КРАХМАЛА, ДИСПЕРГИРУЕМОГО В ХОЛОДНОЙ ВОДЕ И ИСПОЛЗУЕМОГО В КАЧЕСТВЕ ФЛОКУЛЯНТА

(43) **2017.05.31**

(72) Изобретатель:

(96) **2015/ЕА/0144 (ВУ) 2015.11.24**

**Бутрим Сергей Михайлович, Бутрим
Наталья Степановна, Бильдюкевич
Татьяна Дмитриевна, Юркштович
Татьяна Лукинична (ВУ)**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ
ФХП БГУ) (ВУ)**

(56) ВУ-C1-17335
ВУ-C1-12849
ЕР-A1-0170743
RU-C1-2430928

(57) Изобретение относится к области физико-химии полисахаридов и касается способа получения и применения катионных крахмалов, диспергируемых в холодной воде, являющихся важными коммерческими продуктами, широко используемыми в качестве добавок в нефтегазодобывающей, косметической, целлюлозно-бумажной, текстильной, химической и других областях промышленности. Задача изобретения - разработка нового эффективного и экономичного способа получения катионного крахмала, диспергируемого в холодной воде и используемого в качестве флокулянта. Поставленная задача достигается тем, что применяют способ получения катионного крахмала, диспергируемого в холодной воде и используемого в качестве флокулянта, включающий смешивание картофельного, или восковидного, или кукурузного, или пшеничного, или тапиокового, или рисового крахмалов, или их смеси с твердым щелочным катализатором, в качестве которого используют оксид кальция или натрия, перемешивание с водным раствором катионирующего реагента, в качестве которого используют 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорид или глицидилпропилтриметиламмоний хлорид в присутствии раствора щелочного катализатора гидроксида кальция или натрия, после чего выдерживают при температуре 15-85°C, нейтрализуют полученный катионный крахмал, отмывают и высушивают, крахмалы или их смесь смешивают с твердым щелочным катализатором, в качестве которого дополнительно используют оксид или гидроксид калия, лития, магния, бария, гидроксид кальция, гидроксид натрия или их смесь, добавляют при перемешивании водный раствор катионирующего реагента дополнительно в присутствии раствора щелочного катализатора гидроксида калия, лития, магния, бария, при этом мольное соотношение компонентов крахмал:катионирующий реагент:щелочной катализатор:вода составляет 1: (0,12-2,0):(0,022-6,30):(1,8-16,6), затем смесь выдерживают в течение 1-96 ч, полученный катионный крахмал при перемешивании нейтрализуют до pH 5,0-7,0 в подкисленном соляной кислотой водно-спиртовом (1:1 по объему) растворе, отмывают водно-спиртовым (1:2 по объему) раствором.

B1

027862

027862

B1

Изобретение относится к области физико-химии полисахаридов и касается способа получения и применения катионных крахмалов, диспергируемых в холодной воде, являющихся важными коммерческими продуктами для нефтегазодобывающей, косметической, целлюлозно-бумажной, текстильной, химической и других областей промышленности. Технический результат изобретения: получение катионного крахмала (имеющего степень замещения по катионным группам $CZ_{кат.} > 0,1$), диспергируемого в холодной воде, обладающего эффективными флокулирующими свойствами, а также повышение производительности производства и снижение себестоимости продукции за счет увеличения эффективности реакции. Такие катионные крахмалы являются наиболее перспективными кандидатами на замену синтетических флокулянтов на основе полиакриламида и его производных.

Получение катионных крахмалов со степенью замещения больше 0,1 (так называемых высокозамещенных катионных крахмалов) может выполняться в гомогенных или гетерогенных условиях (в водном или органическом растворах, водно-органической суспензии) и заключается в введении в макромолекулу крахмала функциональных групп, несущих положительный заряд [1-3], при этом, как правило, реакция проводится при повышенных температурах ($T = 45-80^{\circ}C$), а эффективность реакции катионизации не превышает 30-57%.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому является способ получения катионного крахмала [4], при котором крахмал смешивают с оксидом кальция или оксидом натрия, при перемешивании распыляют водный раствор 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорида или глицидилпропилтриметиламмоний хлорида в присутствии гидроксида кальция или гидроксида натрия, при этом мольное соотношение компонентов крахмал:катионизирующий реагент:щелочной катализатор:вода составляет $1:(0,01-0,07):(0,002-0,220):(1,6-4,3)$, после чего смесь выдерживают при температуре $15-85^{\circ}C$ в течение 0,17-40 ч, полученный катионный крахмал при перемешивании нейтрализуют путем распыления раствора лимонной кислоты и высушивают. Недостатком данного способа является невозможность получения высокозамещенных катионных крахмалов, диспергируемых в холодной воде и обладающих эффективными флокулирующими свойствами.

Задача изобретения - разработка нового эффективного и экономичного способа получения катионного крахмала с необходимой степенью катионизации, диспергируемого в холодной воде и используемого в качестве флокулянта.

Поставленная задача достигается тем, что применяют способ получения катионного крахмала, диспергируемого в холодной воде и используемого в качестве флокулянта, включающий смешивание картофельного, или восковидного, или кукурузного, или пшеничного, или тапиокового, или рисового крахмалов, или их смеси с твердым щелочным катализатором, в качестве которого используют оксид кальция или натрия, перемешивание с водным раствором катионизирующего реагента, в качестве которого используют 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорид или глицидилпропилтриметиламмоний хлорид в присутствии раствора щелочного катализатора гидроксида кальция или натрия, после чего выдерживают при температуре $15-85^{\circ}C$, нейтрализуют полученный катионный крахмал, отмывают и высушивают крахмалы или их смесь, смешивают с твердым щелочным катализатором, в качестве которого дополнительно используют оксид или гидроксид калия, лития, магния, бария, гидроксид кальция, гидроксид натрия или их смесь, добавляют при перемешивании водный раствор катионизирующего реагента дополнительно в присутствии раствора щелочного катализатора гидроксида калия, лития, магния, бария, при этом мольное соотношение компонентов крахмал:катионизирующий реагент:щелочной катализатор:вода составляет $1:(0,12-2,0):(0,022-6,30):(1,8-16,6)$, затем смесь выдерживают в течение 1-96 ч, полученный катионный крахмал при перемешивании нейтрализуют до pH 5,0-7,0 в подкисленном соляной кислотой водно-спиртовом (1:1 по объему) растворе, отмывают водно-спиртовым (1:2 по объему) раствором.

Заявляемый способ иллюстрируется примерами, которые не ограничивают заявляемый способ получения катионного крахмала, диспергируемого в холодной воде и используемого в качестве флокулянта. Сущность изобретения поясняется фиг. 1-4, где изображены кинетические кривые флокуляции 0,1% каолиновых суспензий при $T = 20^{\circ}C$ в присутствии различных доз: фиг. 1 - катионного кукурузного восковидного крахмала ($CZ_{кат.} = 0,18$); фиг. 2 - катионного тапиокового крахмала ($CZ_{кат.} = 0,18$); фиг. 3 - катионного кукурузного крахмала ($CZ_{кат.} = 0,17$); фиг. 4 - катионного картофельного крахмала ($CZ_{кат.} = 0,18$).

Пример 1.

К 117,7 г (0,617 моль, 100 г сухих веществ) картофельного крахмала, помещенного в реактор-смеситель, при перемешивании добавляют 5,5 г (0,149 моль-экв.) $Ca(OH)_2$. Затем к 43,3 г 65%-го раствора 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорида (0,151 моль, что соответствует $CZ_{теор.} = 0,24$) добавляют 19,7 мл 7,8М раствора NaOH (0,153 моль), полученный раствор перемешивают в течение 10 мин, а затем добавляют его при перемешивании к смеси крахмала и гидроксида кальция. При этом общее содержание воды в системе составляет 26,7%. Полученную смесь перемешивают в течение 15 мин, после чего выдерживают при $T = 20^{\circ}C$ в течение 24, 48, 72 и 96 ч. Полученные катионные крахмалы при перемешивании нейтрализуют до pH 5,0-7,0 в подкисленном соляной кислотой водно-этанольном (1:1 по

объему) растворе, отмывают на фильтре водно-этанольным (1:2 по объему) раствором и высушивают при $T = 50^{\circ}\text{C}$. Мольное соотношение компонентов в системе крахмал:катионный реагент: $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}]:\text{H}_2\text{O} = 1:0,24:0,48:4,6$.

Анализ образцов на содержание связанного азота проводят методом Кьельдаля. При этом предварительно определяют содержание связанного азота в нативном крахмале ($N_{\text{исх.}}$), после чего по разности содержания азота в катионном крахмале ($N_{\text{общ.}}$) и содержания азота в нативном крахмале находят содержание связанного катионного азота в катионном крахмале: $N_{\text{кат.}} = N_{\text{общ.}} - N_{\text{исх.}}$. Степень замещения по катионным группам и эффективность реакции катионизации (RE) рассчитывали по формулам

$$C3_{\text{кат.}} = \frac{162,2 \times N_{\text{кат.}}}{1401 - 151,6 \times N_{\text{кат.}}},$$

$$RE = \frac{C3_{\text{кат.}}}{C3_{\text{теор}}} \times 100\%.$$

Результаты анализа (24 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,08\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,14$, $RE = 58,3\%$.

Результаты анализа (48 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,38\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,18$, $RE = 75,0\%$.

Результаты анализа (72 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,49\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,20$, $RE = 83,3\%$.

Результаты анализа (96 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,49\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,20$, $RE = 83,3\%$.

Пример 2.

Опыты проводят аналогично примеру 1, только в качестве сырья используют кукурузный, восковидный кукурузный и тапиоковый крахмалы.

Катионный кукурузный крахмал:

Результаты анализа (48 ч): $N_{\text{кат.}} = 0,85\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,11$, $RE = 45,8\%$.

Результаты анализа (72 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,10\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,14$, $RE = 58,3\%$.

Результаты анализа (96 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,29\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,17$, $RE = 70,8\%$.

Катионный восковидный кукурузный крахмал:

Результаты анализа (48 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,25\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,17$, $RE = 70,8\%$.

Результаты анализа (72 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,34\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,18$, $RE = 75,0\%$.

Результаты анализа (96 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,34\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,18$, $RE = 75,0\%$.

Катионный тапиоковый крахмал:

Результаты анализа (48 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,18\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,16$, $RE = 66,7\%$.

Результаты анализа (72 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,34\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,18$, $RE = 75,0\%$.

Результаты анализа (96 ч): $N_{\text{кат.}} = 1,34\%$, $C3_{\text{кат.}} = 0,18$, $RE = 75,0\%$.

Пример 3.

Опыты проводят аналогично примеру 1, только используют различные типы катализатора и параметры процесса. Условия и результаты химического анализа приведены в таблице.

№ п/п	Мольное соотношение крахмал : катионный реагент : [кат.1 + кат.2] : H_2O	Кат. 1, моль-экв.	Кат. 2, моль-экв.	$T, ^{\circ}\text{C}$	$t, \text{ч}$	$C3_{\text{кат.}}$	RE, %
1	1 : 0,24 : 0,32 : 4,6	CaO 0,080	KOH 0,24	85	1	0,21	87,5
2	1 : 0,12 : 0,33 : 1,3	Ca(OH) ₂ 0,21	LiOH 0,12	15	96	0,11	91,7
3	1 : 2,0 : 6,30 : 16,6	MgO 4,3	NaOH 2,0	25	72	1,52	76,0
4	1 : 0,45 : 0,60 : 7,1	Ba(OH) ₂ 0,15	NaOH 0,45	25	72	0,35	77,8
5	1 : 0,24 : 0,48 : 4,6	Mg(OH) ₂ 0,24	KOH 0,24	45	24	0,18	75,0
6	1 : 0,24 : 0,48 : 4,6	BaO 0,24	NaOH 0,24	25	72	0,19	79,2
7*	1 : 0,35 : 0,022 : 3,3	Ca(OH) ₂ 0,022	-	25	72	0,30	85,7

* - в качестве катионного реагента использовали глицидилпропилтриметил-аммоний хлорид.

Все синтезированные заявляемым способом катионные крахмалы полностью диспергируются в холодной воде с образованием однородного коллоидного раствора.

Пример 4.

Данный пример иллюстрирует возможность применения синтезированных катионных крахмалов в качестве эффективных флокулянтов на модельных 0,1% суспензиях каолина.

Порядок выполнения испытаний: исследования по оценке флокулирующей активности катионных крахмалов проводили при $T = 20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ в стеклянных цилиндрах объемом 550 мл. Каолин суспендировали в дистиллированной воде, перемешивая на магнитной мешалке в течение 15 мин со скоростью 300

об/мин. Флокулянты в виде свежеприготовленных 0,2% водных растворов добавляли к полученной 0,1% суспензии каолина, создавая концентрации от 0,5 до 10 мг/г_{каолин}, затем перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 мин со скоростью 300 об/мин и еще 2 мин при скорости 180 об/мин. После выдержки необходимого времени отбирали аликвоту (2,5 мл) на половине высоты слоя суспензии и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 500$ нм на UV/VIS спектрофотометре SP8001 ("Metertech", Тайвань).

Таким образом, заявляемый способ позволяет получать катионный крахмал с необходимой степенью катионизации, диспергируемый в холодной воде и используемый в качестве флокулянта. Предложенная разработка эффективна и экономична в связи с возможностью проведения самого процесса синтеза при комнатной температуре, возможностью не использовать стадию отмычки продукта и малыми затратами на оснащение технологической линии, минимальными энергозатратами.

Источники информации.

1. D.B. Solarek. Cationic starches, in Modified starches: Properties and uses (Ed. O.B. Wurzburg), CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida. 1986. p. 113-129.

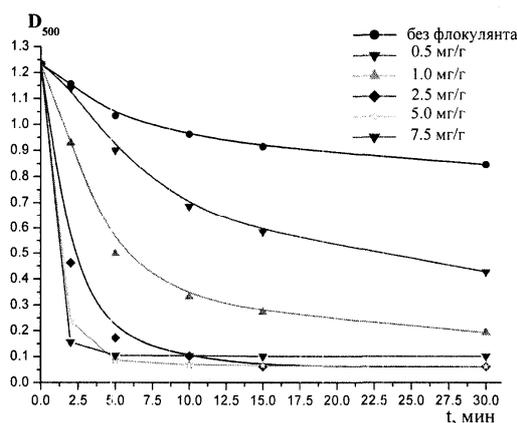
2. Pi-xin Wang, Xiu-li Wub, Xue Dong-hua, Xu Kun, Tan Ying, Du Xi-bing, Li Wen-bo. Preparation and characterization of cationic com starch with a high degree of substitution in dioxane-THF-water media//Carbohydrate Research. 2009. V. 344. p. 851-855.

3. T. Heinze, V. Haack, S. Rensing, Starch Derivatives of High Degree of Functionalization. 7. Preparation of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride starches//Starch/Starke. 2004. V. 56. p. 288-296.

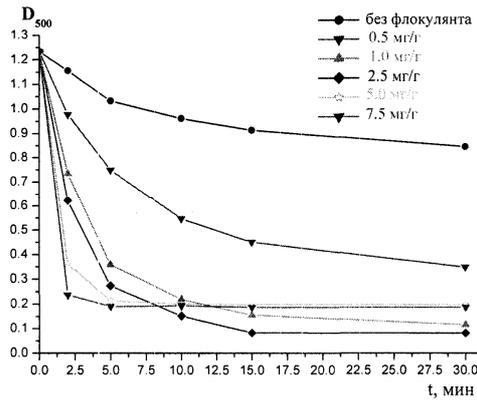
4. Патент BY 17335, C08B 31/00, D21H 17/29, 30.08.2013 г.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

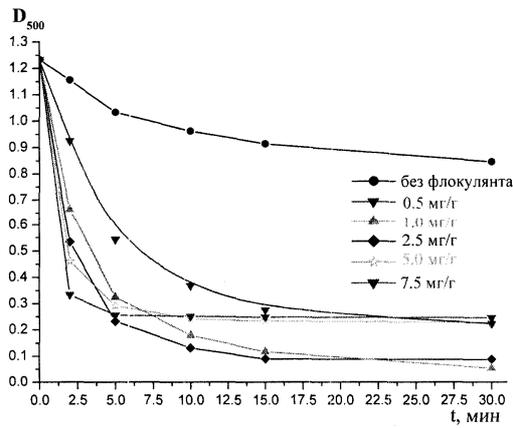
Способ получения катионного крахмала, диспергируемого в холодной воде и используемого в качестве флокулянта, включающий смешивание картофельного, или восковидного, или кукурузного, или пшеничного, или тапиокового, или рисового крахмалов, или их смеси с твердым щелочным катализатором, перемешивание с водным раствором катионизирующего реагента, в качестве которого используют 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорид или глицидилпропилтриметиламмоний хлорид в присутствии раствора щелочного катализатора гидроксида кальция или натрия, после чего выдерживают при температуре 15-85°C, нейтрализуют полученный катионный крахмал, отмывают и высушивают, отличающийся тем, что крахмалы или их смесь смешивают с твердым щелочным катализатором, в качестве которого используют оксид или гидроксид калия, лития, магния, бария, гидроксид кальция, гидроксид натрия или их смесь, добавляют при перемешивании водный раствор катионизирующего реагента в присутствии раствора щелочного катализатора гидроксида калия, лития, магния, бария, при этом мольное соотношение компонентов крахмал:катионизирующий реагент:щелочной катализатор:вода составляет 1:(0,12-2,0):(0,022-6,30):(1,8-16,6), затем смесь выдерживают в течение 1-96 ч, полученный катионный крахмал при перемешивании нейтрализуют до pH 5,0-7,0 в подкисленном соляной кислотой водно-спиртовом (1:1 по объему) растворе, отмывают водно-спиртовым (1:2 по объему) раствором.



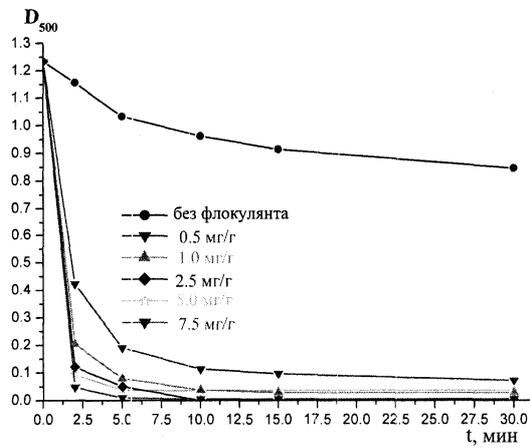
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

