



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106749712 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201710029541.0

(22)申请日 2017.01.16

(71)申请人 无锡市善源生物科技有限公司

地址 214100 江苏省无锡市滨湖区蠡园开发区06-4地块写字楼(滴翠路100号)B幢1005室

(72)发明人 于秋生

(74)专利代理机构 无锡华源专利商标事务所
(普通合伙) 32228

代理人 姬颖敏 聂启新

(51)Int.Cl.

C08B 31/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种半干法制备羧甲基淀粉的方法

(57)摘要

一种半干法制备羧甲基淀粉的方法。以淀粉为原料,无水乙醇溶液为湿润介质,加入NaOH和无水乙醇使淀粉碱化,然后与一定量氯乙酸钠混合,在一定温度下发生醚化反应,冷却,用甲醇清洗,抽滤,洗涤,干燥至恒重并使残余甲醇完全挥发,筛分即可。本发明采取有机溶剂润湿条件下的碱化与醚化反应,并用氯乙酸钠代替氯乙酸做醚化剂,既避免了溶媒法需要消耗大量有机溶剂及反应设备利用率不高等缺点,又避免了干法物料混合不均匀、反应不均匀等缺点,还避免了氯乙酸的毒性和腐蚀性。用半干法制得的羧甲基淀粉取代度(DS)最高可达到0.58。

1. 一种半干法制备羧甲基淀粉的方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 按质量份数计,将4~6份NaOH和4~7份水混合,加入40~50份无水乙醇充分搅拌均匀并使得NaOH彻底溶解,然后将此溶液与15~17份淀粉混合,以使淀粉充分湿润,得到浆泥状混合物;

(2) 将前述浆泥状混合物放入箱式反应器中,在30~45℃下进行碱化反应50~70min,碱化结束后,冷却至室温,与5~6份粉末状氯乙酸钠在粉碎机中充分混合;

(3) 将粉碎机出来的混合物再放入箱式反应器中,在66~75℃下进行醚化反应2~3h,反应结束后,冷却至室温;

(4) 冷却后的反应产物用200~220份质量分数为75~85%的甲醇水溶液洗涤1~1.5h,并加入乙酸中和未反应的碱至中性,过滤,用质量分数为75~85%的甲醇水溶液洗涤滤饼,至无氯化钠,干燥并使残余甲醇完全挥发、粉碎后即得到白色粉末状的羧甲基淀粉。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)中所述搅拌速度为150~180r/min。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)中所述淀粉为分离大米淀粉或者玉米、土豆、木薯淀粉。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(4)中所述洗涤滤饼至无氯化钠的检测方法为用硝酸银水溶液检验,无白色沉淀物产生则为无氯化钠。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(4)中所述干燥为滤饼在干燥器中50~60℃干燥。

一种半干法制备羧甲基淀粉的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及农产品深加工领域,尤其是涉及一种羧甲基淀粉的制备方法。

背景技术

[0002] 羧甲基淀粉的研究始于1924年,我国羧甲基淀粉的研制开始于上世纪80年代中期。羧甲基淀粉(简称CMS)是一类重要的醚化淀粉衍生物,是淀粉在碱性条件下与氯乙酸钠进行醚化反应生成的一种溶于冷水的高分子电解质,目前已广泛应用于食品、纺织、医药、造纸、农业和石油化工等。近几年,国内对羧甲基的应用性研究上,出现了新的热点。如食品质构特性的保鲜剂和稳定剂;药物的赋性剂和崩解剂;洗涤抗污垢再沉淀剂、污水处理的环保絮凝剂;种子的包衣剂、化肥的缓释剂以及与PVA、海藻酸钠或水溶性纤维素等绿色高分子共混制备全生物降解节水型液体地膜等。

[0003] 目前国内CMS生产大多采用水溶法与有机溶剂法。溶剂法制备的产品取代度高,反应温和易于工业化生产,但由于使用大量的有机溶剂,存在着能耗大、生产成本高和环境污染严重等问题,而且原料一氯乙酸具有强烈的腐蚀性和毒性,影响反应装置的使用寿命。一些研究者为了提高取代度会添加碱性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),这是一个有毒物质,所制得的CMS不宜用于食品医药行业,而食品和医药领域使用的CMS取代度也并不需要很高。也有研究者采用干法工艺制备羧甲基淀粉(CMS)。干法制备工艺溶剂加入少、污染小、流程短、能耗低、设备简便。但干法工艺原料混合不均匀,淀粉碱化过程容易结块等问题严重影响羧甲基淀粉的取代度。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的溶剂法污染大、溶剂消耗大、设备容易被腐蚀等,和干法原料混合不均匀,淀粉碱化过程容易结块、反应不均匀等问题,本申请人提供了一种半干法制备羧甲基淀粉的方法。本发明采取有机溶剂润湿条件下的碱化与醚化反应,并用氯乙酸钠代替氯乙酸做醚化剂,既避免了溶媒法需要消耗大量有机溶剂及反应设备利用率不高等缺点,又避免了干法物料混合不均匀、反应不均匀等缺点,还避免了氯乙酸的毒性和腐蚀性。用半干法制得的羧甲基淀粉取代度(DS)最高可达到0.58。由于整个反应过程中不适用任何最终会对人体有害的反应物,因此该方法制备的羧甲基淀粉非常适合用于医药、食品、生物等行业。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种半干法制备羧甲基淀粉的方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 按质量份数计,将4~6份NaOH和4~7份水混合,加入40~50份无水乙醇充分搅拌均匀并使得NaOH彻底溶解,然后将此溶液与15~17份淀粉混合,以使淀粉充分湿润,得到浆泥状混合物;

[0008] (2) 将前述浆泥状混合物放入箱式反应器中,在30~45℃下进行碱化反应50~70min,碱化结束后,冷却至室温,与5~6份粉末状氯乙酸钠在粉碎机中充分混合;

[0009] (3) 将粉碎机出来的混合物再放入箱式反应器中,在66~75℃下进行醚化反应2~3h,反应结束后,冷却至室温;

[0010] (4) 冷却后的反应产物用200~220份质量分数为75~85%的甲醇水溶液洗涤1~1.5h,并加入乙酸中和未反应的碱至中性,过滤,用质量分数为75~85%的甲醇水溶液洗涤滤饼,至无氯化钠,干燥并使残余甲醇完全挥发、粉碎后即得到白色粉末状的羧甲基淀粉。

[0011] 步骤(1)中所述搅拌速度为150~180r/min。

[0012] 步骤(4)中所述洗涤滤饼至无氯化钠的检测方法为用硝酸银水溶液检验,无白色沉淀物产生则为无氯化钠。

[0013] 步骤(4)中所述干燥为滤饼在干燥器中50~60℃干燥。

[0014] 步骤(1)中所述淀粉为市场购买的分离大米淀粉或者玉米、土豆、木薯淀粉,基本不含粗蛋白质。

[0015] 本发明有益的技术效果在于:

[0016] (1) 本发明的制备方法,用氯乙酸钠取代氯乙酸作醚化剂,并用少量水和适量的无水乙醇作为湿润剂,无需使用有毒的相转移剂,有效地解决了反应物混合不均匀、氯乙酸有毒并严重腐蚀设备以及反应不均匀等问题,制得的羧甲基淀粉取代度(DS)可达到0.58,且其取代度可以根据需求在0.42~0.58之间做出调整并比较容易控制。由于整个制备过程中不存在对人体有毒有害的物质(如季铵盐、氯乙酸等),因此特别适合用于食品、医药和生物产品行业使用。

[0017] (2) 本发明的制备方法,由于大幅度降低了有机溶剂的用量,故可以显著减少溶媒法设备体积巨大、能源消耗高等缺点。

[0018] (3) 本发明的制备方法具有简单易行,反应稳定,产品取代度适中等特点,可为大米及其他淀粉的深度加工提供一种新的方法。

[0019] (4) 本发明技术方法所得羧甲基淀粉具有良好的亲水性,可能完全溶胀于热水中,有良好的冻融稳定性和抗冻性能、以及良好的冻结后的抗融性。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施例,对本发明进行具体描述。

[0021] 实施例1

[0022] (1) 以大米淀粉为原料,无水乙醇溶液为湿润介质,按质量份数计,将4份NaOH和5份水混合,加入40份无水乙醇充分搅拌均匀并使得NaOH彻底溶解,搅拌速度为160r/min,然后将此溶液与15份淀粉混合,以使淀粉充分湿润,得到浆泥状混合物;

[0023] (2) 将前述浆泥状混合物放入箱式反应器中,在35℃下进行碱化反应55min,碱化结束后,冷却至室温,与6份粉末状氯乙酸钠在粉碎机中充分混合;

[0024] (3) 将粉碎机出来的混合物再放入箱式反应器中,在67℃下进行醚化反应2.5h,反应结束后,冷却至室温;

[0025] (4) 冷却后的反应产物用200份质量分数为80%的甲醇水溶液洗涤1h,并加入乙酸中和未反应的碱至中性,过滤,用质量分数为80%的甲醇水溶液洗涤滤饼,至无氯化钠(用硝酸银水溶液检验,无白色沉淀物产生),滤饼在干燥器中50℃干燥并使残余甲醇完全挥发,粉碎后即得到白色粉末状的羧甲基淀粉。

[0026] 所得大米羧甲基淀粉的DS值为0.45。

[0027] 所得羧甲基淀粉具有良好的亲水性,可能完全溶胀于热水中,有良好的冻融稳定性和抗冻性能、以及良好的冻结后的抗融性

[0028] 实施例2

[0029] (1)以玉米淀粉为原料,无水乙醇溶液为湿润介质,按质量份数计,将5份NaOH和6份水混合,加入45份无水乙醇充分搅拌均匀并使得NaOH彻底溶解,搅拌速度为150r/min,然后将此溶液与15份淀粉混合,以使淀粉充分湿润,得到浆泥状混合物;

[0030] (2)将前述浆泥状混合物放入箱式反应器中,在40℃下进行碱化反应70min,碱化结束后,冷却至室温,与5份粉末状氯乙酸钠在粉碎机中充分混合;

[0031] (3)将粉碎机出来的混合物再放入箱式反应器中,在73℃下进行醚化反应2h,反应结束后,冷却至室温;

[0032] (4)冷却后的反应产物用210份质量分数为85%的甲醇水溶液洗涤1.2h,并加入乙酸中和未反应的碱至中性,过滤,用质量分数为85%的甲醇水溶液洗涤滤饼,至无氯化钠(用硝酸银水溶液检验,无白色沉淀物产生),滤饼在干燥器中60℃干燥并使残余甲醇完全挥发,粉碎后即得到白色粉末状的羧甲基淀粉。

[0033] 所得玉米羧甲基淀粉的DS值为0.51。

[0034] 所得羧甲基淀粉具有良好的亲水性,可能完全溶胀于热水中,有良好的冻融稳定性和抗冻性能、以及良好的冻结后的抗融性

[0035] 实施例3

[0036] (1)以大米淀粉为原料,无水乙醇溶液为湿润介质,按质量份数计,将6份NaOH和7份水混合,加入50份无水乙醇充分搅拌均匀并使得NaOH彻底溶解,搅拌速度为180r/min,然后将此溶液与16份淀粉混合,以使淀粉充分湿润,得到浆泥状混合物;

[0037] (2)将前述浆泥状混合物放入箱式反应器中,在30℃下进行碱化反应50min,碱化结束后,冷却至室温,与5.5份粉末状氯乙酸钠在粉碎机中充分混合;

[0038] (3)将粉碎机出来的混合物再放入箱式反应器中,在68℃下进行醚化反应3h,反应结束后,冷却至室温;

[0039] (4)冷却后的反应产物用220份质量分数为75%的甲醇水溶液洗涤1.5h,并加入乙酸中和未反应的碱至中性,过滤,用质量分数为75%的甲醇水溶液洗涤滤饼,至无氯化钠(用硝酸银水溶液检验,无白色沉淀物产生),滤饼在干燥器中55℃干燥并使残余甲醇完全挥发,粉碎后即得到白色粉末状的羧甲基淀粉。

[0040] 所得大米羧甲基淀粉的DS值为0.58。

[0041] 所得羧甲基淀粉具有良好的亲水性,可能完全溶胀于热水中,有良好的冻融稳定性和抗冻性能、以及良好的冻结后的抗融性

[0042] 实施例4

[0043] (1)以土豆淀粉为原料,无水乙醇溶液为湿润介质,按质量份数计,将4份NaOH和4份水混合,加入32份无水乙醇充分搅拌均匀并使得NaOH彻底溶解,搅拌速度为170r/min,然后将此溶液与17份淀粉混合,以使淀粉充分湿润,得到浆泥状混合物;

[0044] (2)将前述浆泥状混合物放入箱式反应器中,在45℃下进行碱化反应55min,碱化结束后,冷却至室温,与5份粉末状氯乙酸钠在粉碎机中充分混合;

[0045] (3) 将粉碎机出来的混合物再放入箱式反应器中,在75℃下进行醚化反应2h,反应结束后,冷却至室温;

[0046] (4) 冷却后的反应产物用200份质量分数为78%的甲醇水溶液洗涤1.3h,并加入乙酸中和未反应的碱至中性,过滤,用质量分数为78%的甲醇水溶液洗涤滤饼,至无氯化钠(用硝酸银水溶液检验,无白色沉淀物产生),滤饼在干燥器中58℃干燥并使残余甲醇完全挥发,粉碎后即得到白色粉末状的羧甲基淀粉。

[0047] 所得土豆羧甲基淀粉的DS值为0.42。

[0048] 所得羧甲基淀粉具有良好的亲水性,可能完全溶胀于热水中,有良好的冻融稳定性和抗冻性能、以及良好的冻结后的抗融性

[0049] 实施例5

[0050] (1) 以木薯淀粉为原料,无水乙醇溶液为湿润介质,按质量份数计,将5.5份NaOH和5.5份水混合,加入40份无水乙醇充分搅拌均匀并使得NaOH彻底溶解,搅拌速度为160r/min,然后将此溶液与16份淀粉混合,以使淀粉充分湿润,得到浆泥状混合物;

[0051] (2) 将前述浆泥状混合物放入箱式反应器中,在42℃下进行碱化反应60min,碱化结束后,冷却至室温,与5.6份粉末状氯乙酸钠在粉碎机中充分混合;

[0052] (3) 将粉碎机出来的混合物再放入箱式反应器中,在72℃下进行醚化反应2.6h,反应结束后,冷却至室温;

[0053] (4) 冷却后的反应产物用210份质量分数为82%的甲醇水溶液洗涤1.4h,并加入乙酸中和未反应的碱至中性,过滤,用质量分数为82%的甲醇水溶液洗涤滤饼,至无氯化钠(用硝酸银水溶液检验,无白色沉淀物产生),滤饼在干燥器中58℃干燥并使残余甲醇完全挥发,粉碎后即得到白色粉末状的羧甲基淀粉。

[0054] 所得木薯羧甲基淀粉的DS值为0.55。

[0055] 所得羧甲基淀粉具有良好的亲水性,可能完全溶胀于热水中,有良好的冻融稳定性和抗冻性能、以及良好的冻结后的抗融性

[0056] 实施例6

[0057] (1) 以玉米淀粉为原料,无水乙醇溶液为湿润介质,按质量份数计,将4.5份NaOH和6份水混合,加入38份无水乙醇充分搅拌均匀并使得NaOH彻底溶解,搅拌速度为150r/min,然后将此溶液与16份淀粉混合,以使淀粉充分湿润,得到浆泥状混合物;

[0058] (2) 将前述浆泥状混合物放入箱式反应器中,在32℃下进行碱化反应65min,碱化结束后,冷却至室温,与6份粉末状氯乙酸钠在粉碎机中充分混合;

[0059] (3) 将粉碎机出来的混合物再放入箱式反应器中,在66℃下进行醚化反应2.8h,反应结束后,冷却至室温;

[0060] (4) 冷却后的反应产物用220份质量分数为80%的甲醇水溶液洗涤1h,并加入乙酸中和未反应的碱至中性,过滤,用质量分数为80%的甲醇水溶液洗涤滤饼,至无氯化钠(用硝酸银水溶液检验,无白色沉淀物产生),滤饼在干燥器中55℃干燥并使残余甲醇完全挥发,粉碎后即得到白色粉末状的羧甲基淀粉。

[0061] 所得玉米羧甲基淀粉的DS值为0.48。

[0062] 所得羧甲基淀粉具有良好的亲水性,可能完全溶胀于热水中,有良好的冻融稳定性和抗冻性能、以及良好的冻结后的抗融性

[0063] 以上仅仅是本发明的较佳实施方式,根据本发明的上述构思,本领域的熟练人员还可对此作出各种修改和变换。例如,淀粉的种类、氯乙酸钠的添加时间、方式及速度,碱化及醚化反应温度与时间、各组分之间的配比,以及干燥温度及方式等;然而,类似的这种变换和修改均属于本发明的实质。