



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114212** (13) **C2**
(51) МПК

C12H 1/04 (2006.01)
C12G 3/08 (2006.01)
C01B 32/30 (2017.01)
B01J 20/20 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2015 06032</p> <p>(22) Дата подання заявки: 18.06.2015</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.05.2017</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 25.12.2015, Бюл.№ 24</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.05.2017, Бюл.№ 9</p>	<p>(72) Винахідник(и): Кузьмін Олег Володимирович (UA), Мирончук Валерій Григорович (UA), Топольник Віра Григорівна (UA), Шендрік Тетяна Георгіївна (UA), Тамаркіна Юлія Володимирівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 104578 C2, 25.02.2014 RU 2173705 C1, 20.09.2001 UA 67433 U, 27.02.2012 RU 2537272 C1, 27.12.2014 RU 2490207 C2, 20.08.2013 RU 2106301 C1, 10.03.1998 GB 179108 A, 04.05.1922 LV 14683 B, 20.10.2013</p>
---	--

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ГОРІЛКИ

(57) Реферат:

Винахід належить до способу виробництва горілки, що передбачає приготування сортівки шляхом змішування спирту-ректифікату з підготовленою водою, обробку холодом, очищення шляхом пропускання самопливом через кварцовий пісок та комбінований склад активованого вугілля, що містить 85 % березового вугілля, внесення згідно з рецептурою інгредієнтів, остаточне фільтрування і розлив, причому комбінований склад активованого вугілля містить 15 % активованого вугілля із карбонізованих деревних відходів, які утворюються при піролізі деревної тріски листяних порід розміром 6×12×3 мм з початковою вологістю 8-12 %, яку додатково звожують до 35-65 % та піролізують при температурі 300-500 °С, отриманий піролізат висушують до постійної маси, насичують та витримують у водному розчині гідроксиду калію, який додають у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, повторно висушують, після чого проводять карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації 600-800 °С з ізотермічною витримкою, після чого отримане активоване вугілля з коефіцієнтом виходу 70-80 % відмивають водою, сушать та фракціонують на ситах з відбором робочої фракції 1,0-3,6 мм.

UA 114212 C2

Винахід належить до лікєро-горілочної промисловості, зокрема до процесів обробки сортівки активним вугіллям при виробництві горілок.

За найближчий аналог (прототип) прийнятий спосіб отримання горілки (Патент України № 104578, МПК С12Н 1/12, С12Н 1/04, опубл. 25.02.2014, Бюл. № 4), який передбачає приготування сортівки шляхом змішування спирту-ректифікату з підготовленою водою, її очищення шляхом пропускання самопливом через кварцовий пісок і активоване вугілля, внесення згідно з рецептурою інгредієнтів, остаточне фільтрування і розлив, причому перед фільтрацією сортівку обробляють холодом, фільтрацію на вугільній колонці здійснюють в динамічних умовах самопливом знизу вгору через комбінований склад активованого березового та кокосового вугілля при співвідношенні березового 85 % і кокосового 15 % від загального об'єму вугільної колонки при швидкості фільтрації сортівки 70-80 декалітрів за годину.

Даний спосіб має такі недоліки:

- використання імпортного активного вугілля із шкаралупи кокосових горіхів, що призводить до збільшення собівартості готової продукції;

- використання комбінованого складу кокосового активного вугілля у горілочному виробництві, що не передбачає адаптації фракційного складу кокосового активного вугілля відносно до березового активного вугілля за розміром часток 1,0-3,6 мм;

- розташування кокосового активного вугілля у верхній частині колонки при руху сортівки знизу вгору, що призводить до "розпушування" часток вугілля у верхньому шарі та його перерозподіл до нижніх шарів вугілля завдяки щільності кокосового активного вугілля, яка вдвічі більша щільності березового активного вугілля;

- "стандартні" органолептичні показники отриманої горілки.

В основу винаходу поставлено наступні задачі:

- заміна імпортного активного вугілля із шкаралупи кокосових горіхів на вітчизняне активне вугілля із карбонізату деревини для зниження собівартості готової продукції;

- адаптація активного вугілля із карбонізату деревини завдяки збільшенню його фракційного складу та масової частки залишку на ситах за розміром часток 1,0-3,6 мм;

- завантаження вугільної колонки активним вугіллям із карбонізату деревини з більшою щільністю та механічною міцністю у "лобовому" шарі, тобто у нижній частині колонки для запобігання руйнуванню березового активного вугілля при гідравлічних ударах;

- поліпшення органолептичних показників отриманої горілки.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі виробництва горілки, що передбачає приготування сортівки шляхом змішування спирту-ректифікату з підготовленою водою, обробку холодом, очищення шляхом пропускання самопливом через кварцовий пісок та комбінований склад активованого березового та кокосового вугілля при співвідношенні березового 85 % і кокосового 15 % від загального об'єму вугільної колонки, внесення згідно з рецептурою інгредієнтів, остаточне фільтрування і розлив, причому замість кокосового активного вугілля використовують активне вугілля із карбонізованих деревних відходів з вологістю 35-65 % та коефіцієнтом виходу 30-40 %, які утворюються в процесі копчення харчових продуктів при піролізі деревної тріски листяних порід розміром 6×12×3 мм з початковою вологістю 8-12 % та температурою піролізу 300-500 °С, отриманий карбонікат попередньо висушують до постійної маси, насичують та витримують у водному розчині гідроксиду калію у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, повторно висушують, після чого проводять карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації 600-800 °С при ізотермічній витримці з подальшим відмиванням водою та сушінням, отримане активне вугілля з коефіцієнтом виходу 70-80 % фракціонують на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм та піддоні з відбором робочої фракції 1,0-3,6 мм.

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими ознаками і очікуваним технічним результатом полягає в наступному.

Активне вугілля отримують зі всіляких матеріалів, які містять складні органічні сполуки та здатні за певних умов утворювати твердий вуглецевий залишок, серед них деревина, з якої виробляють близько 36 % вуглецевих сорбентів, кам'яне вугілля - 28 %, буре вугілля - 14 %, торф - 10 %, шкаралупа кокосових горіхів - 10 %, інші органічні матеріали у тому числі органічні відходи - 2 %.

Найбільш перспективною сировиною для виробництва активного вугілля є піролізовані деревні відходи, які утворюються в процесі генерування повітряно-димової суміші при піролізі деревної тріски твердолистяних порід (бук, вільха, дуб, в'яз, липа, ліщина, клен та ін.), а також кісточкових порід (черешня, вишня, яблуна, абрикос, слива та ін.). Дані породи дерев позитивно впливають на склад та концентрацію активних копильних агентів при димному копченні та призводять до зниження смолоутворення та підвищення органолептичних показників м'ясних,

ковбасних виробів, сиру, риби та інших харчових продуктів, при цьому отримують піролізовані деревні відходи при неповному згоранні деревини у вигляді твердого вуглецевого залишку.

5 Тріску отримують подрібненням деревини у формі косокутних паралелепіпедів з гострим кутом у діапазоні 30-60°, заданих розмірів фракцій: великого розміру - 6×12×3 мм; середнього
 10 розміру - 4×6×3 мм; дрібного розміру 1-3 мм; дуже дрібного розміру 0,3-1 мм. Використання технологічної тріски великого розміру фракцій 6×12×3 мм, з масовою часткою остатків тріски на ситах з отворами діаметром 30 мм - не більше 3,0 %, 20 та 10 мм - не менше 86,0 %, 5 мм - не більше 10,0 %, на піддоні - не більше 1,0 %, позитивно впливає на утворення рідких і газоподібних речовин - з коефіцієнтом виходу 60-70 % при отриманні піролізованої тріски - 30-40 %.

15 Розмір фракцій тріски впливає на профіль її застосування, в залежності від температури копчення - холодного (6-22 °С), гарячого (30-50 °С), високотемпературного (80-100 °С), а також методу генерації повітряно-димової суміші за температури піролізу - дим-тління (300-500 °С); дим-тертя (320-380 °С); дим-конденсат (320-380 °С); дим-дистилят (від 300 °С).

15 Дим-тління - найбільш поширений метод генерації повітряно-димової суміші, яка утворюється при безполуменовому спалюванні товстого шару тріски з початковою масовою часткою вологи 8-12 %, зволоженою перед піролізом питною водою (ГОСТ 2874-82) до величини 35-65 %, при температурі піролізу 300-500 °С, при подачі невеликої кількості повітря та постійному перемішуванні.

20 Тріска повинна мати початкову вологість 8-12 %, тому що при вологості більше 12 % у деревині утворюється патогенна мікрофлора та продукти її метаболізму, а використання тріски з вологістю менше 8 % економічно недоцільно, що призводить до додаткових енергозатрат при її сушінні та зберіганні.

25 Перед піролізом тріску звожують питною водою до 35-65 %. При вологості більше, ніж 65 %, відбувається зниження масової концентрації фенолів та збільшення масової концентрації альдегідів і кислот у повітряно-димовій суміші, які призводять до появи кислуватого присмаку у готовому продукті. При вологості тріски менш ніж 35 %, відбувається низьке димоутворення при одночасному збільшенні температури піролізу.

30 Нагрівання деревини до температури вище 300 °С призводить до її руйнування - піролізу. При температурі тління нижче 350 °С у складі диму недостатньо виділяється фенолів та альдегідів, що призводять до слабковираженого смаку, аромату та кольору продуктів після копчення. Температура тління більше 500 °С призводить до розпаду копильних речовин, збільшення вмісту 3,4-бензпірену, що спотворює смак і запах готового виробу, а також призводить до токсикологічної небезпеки. Тому температура тління повинна підтримуватися на рівні 300-500 °С.

35 Подача повітря призводить до збільшення продуктів горіння та взагалі до поліпшення смаку кінцевого продукту, а відсутність перемішування тріски при піролізі призводить до ущільнення поверхневого шару піролізату та нерегульованому температурному режиму всередині; в результаті може виникнути вогнища відкритого полум'я з температурою до 1000 °С.

40 Час піролізу деревної тріски залежить від умов термічної обробки м'ясних, ковбасних виробів, сиру, риби та інших харчових продуктів, які завдяки обсмажуванню з димом або копченням тривають протягом 0,5-48,0 год. Так, варені ковбасні вироби обсмажують з димом впродовж 30-70 хв. (ТУ У 15.1-31406979-001-2002), а сирокочені та сиров'ялені ковбасні вироби коптять впродовж 1-2 діб (ТУ У 15.1-31406979-003-2003).

45 Тому як сировину використовують піролізовані деревні відходи - продукти переробки деревної тріски з розміром фракцій 6×12×3 мм при початковій вологості 8-12 %, яку додатково звожують питною водою до 35-65 %, піролізують при температурі 300-500 °С з коефіцієнтом виходу піролізату 30-40 %, а також отримують рідкі і газоподібні речовини при генеруванні повітряно-димової суміші для копчення та обсмажування з димом харчових продуктів. Отриманий піролізат з підвищеною вологістю 35-65 % висушують до постійної маси.

50 Відомо два способи отримання активного вугілля шляхом хімічної або фізичної активації. Переваги хімічної активації в порівнянні з фізичною: одностадійний процес; нижча температура активації; коротший час активації, великі виходи; високі значення питомої поверхні і добре розвинена мікропористість активного вугілля з контрольованим розподілом мікропор по розмірах.

55 Хімічна активація вуглецевмісних матеріалів передбачає використання хімічного активувального агента ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , $NaOH$, KOH та ін.), який змішують з твердою вуглецевою сировиною, після чого сировину піддають карбонізації - нагріванню до температури активації в атмосфері інертних газів або власних газів піролізу та витримці при температурі активації протягом певного часу (Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. Amsterdam: Elsevier, 60 2006. - 542 p.).

Найбільш перспективним активувальним агентом є гідроксид калію (KOH) за ГОСТ 24363-80, який додають до вуглецевмісної сировини у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1 в твердому або рідкому стані з витримкою до повного просочення сировини, що суттєво впливає на коефіцієнт виходу активного вугілля та питому поверхню пор. Базовий варіант передбачає використання сировина/луг при масовому співвідношенні 1:1 (на 1 г вугілля використовують 1 г лугу). Збільшення масової частки лугу призводить до підвищення питомої поверхні пор та зменшення коефіцієнта виходу активного вугілля, при цьому відбувається збільшення об'єму стічних вод в процесі відмивання вугілля. Зменшення масової частки лугу до вугілля (на 1 г вугілля використовують менше 1 г лугу) призводить до менших значень питомої поверхні та більших значень коефіцієнту виходу, при зменшенні об'єму стічних вод після відмивання.

При карбонізації та активації в струмі інертних газів суміш сировина/луг зазнає неізотермічного нагрівання до температури активації 600-800 °C при подальшій ізотермічній витримці. При цьому в об'ємі карбонізату відбувається утворення низькомолекулярних продуктів термодеструкції органічної речовини карбонізату та продуктів хімічних реакцій карбонізату з лугом. Основні продукти - це оксиди вуглецю, водень, вода, алкани C₁-C₅, ацени, низькомолекулярні спирти, кислоти та інші індивідуальні сполуки аліфатичної та ароматичної природи, їх вихід з об'єму карбонізату формує просторовий каркас карбонізату зсередини, що призводить до утворення мікропор та субнанопор та, як наслідок, підвищення питомої поверхні та загального об'єму пор, що покращує адсорбційні характеристики активного вугілля.

Використання кислот при активації дає їм можливість взаємодіяти з мінеральною складовою вугілля, при цьому утворюються розчинні у воді речовини, які вимиваються із вугілля. В процесі взаємодії кислоти з органічною складовою вугілля утворюються кисневмісні функціональні групи і сульфогрупи, формуються нові пори, в основному мезопори. Таким чином, використання кислот дозволяє утримувати низькозольне хімічно-модифіковане вугілля.

Фракційний склад активного вугілля визначають за ГОСТ 6217-74 завдяки масовій частці залишку на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм, на піддоні. При цьому для лікеро-горілчаного виробництва при динамічному способі обробки сортів активним вугіллям використовують активне вугілля з розміром фракції діаметром від 1,00 до 3,60 мм. Найменші частки розміром до 1,00 мм ускладнюють процес фільтрування сортів, тому для даного способу не використовують.

Запропонований спосіб здійснюється таким чином.

Готують сортівку шляхом змішування спирту-ректифікату з підготовленою водою, обробляють холодом, очищують шляхом пропускання самопливом через кварцовий пісок та комбінований склад березового активного вугілля та активного вугілля із карбонізованих деревних відходів (карбонізовані деревні відходи з вологістю 35-65 % та коефіцієнтом виходу 30-40 %, які утворюються в процесі копчення харчових продуктів при піролізі деревної тріски листяних порід розміром 6×12×3 мм з початковою вологістю 8-12 % та температурою піролізу 300-500 °C, отриманий карбонізат попередньо висушують до постійної маси, насичують та витримують у водному розчині гідроксиду калію у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, повторно висушують, після чого проводять карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації 600-800 °C при ізотермічній витримці з подальшим відмиванням водою та сушінням, отримане активне вугілля з коефіцієнтом виходу 70-80 % фракціонують на ситах з отворами діаметром 3,6 мм, 1,0 мм та піддоні з відбором робочої фракції 1,0-3,6 мм) при співвідношенні березового активного вугілля 85 % та активного вугілля із карбонізованих деревних відходів 15 % від загального об'єму вугільної колонки, внесення згідно з рецептурою інгредієнтів, остаточне фільтрування і розлив.

Приклад здійснення способу.

Згідно з технологічною інструкцією ТУ У 15.1-31406979-002-2002 для виготовлення напівкопчених ковбасних виробів (обсмажування з димом - при температурі 70 °C впродовж 60 хв.; копчення - при температурі 50 °C, впродовж 368 хв.) піроліз проводили при температурі 360 °C впродовж 428 хв., в якості сировини - дубова тріска (6×12×3 мм) з початковою вологістю 9,42 %, зволоженої до 49,08 %. В процесі піролізу отримували карбонізат з вологістю 43,01 % та коефіцієнтом виходу 38,3 %. Сушіння карбонізату проводили впродовж 2 тижнів на відкритому повітрі, а потім у сушарній шафі при 100 °C до повітряно-сухого стану з масовою часткою вологи 6,58 %. Як активувальний агент використовували гідроксид калію (KOH), який вводили імпрегуванням - насиченням піролізованої тріски водним розчином KOH із наступним сушінням. Наважку висушеної піролізованої тріски приводили у контакт із 50 %-м розчином KOH, витримували протягом 24 год. при температурі 21 °C і висушували до постійної маси при температурі 108 °C. Об'єм розчину вибирали таким, щоб створити задане співвідношення активувальний агент/піролізована тріска - 1 г/г. Активацію виконували у вертикальному

циліндричному трубчастому реакторі, який продували аргоном (~2 дм³/год.), осушуваним барботажем через концентровану (96 %) сірчану кислоту. Через 10 хв. після початку подачі аргону включали нагрів печі реактора. Температурний режим процесу включав період неізотермічного нагрівання (4 °С/хв.) до температури активації, ізотермічну витримку при цій температурі протягом 1 год. і швидке охолодження в струмі аргону до 50 °С. Температура активації складала 800 °С при активації за допомогою КОН. Зразки активного вугілля відмивали від активувального агента дистильованою водою та сушили при 105 °С до вологості 5,84 % з коефіцієнтом виходу активного вугілля 70,4 %. Проводили фракціонування активного вугілля із масовою часткою остатку на ситах з отворами діаметром: 3,60 мм - 0,2 %; 1,00 мм - 87,6 %; на піддоні - 12,2 % з відбором робочої фракції на ситі з отворами діаметром 1,0 мм.

Отримане активне вугілля із карбонізованих деревних відходів (15 %) першим завантажують до вугільної колонки, так щоб воно було розташовано на дні колонки, потім завантажують березове активне вугілля (85 %). На лінії підготовки сортівки із напірних ємностей до сортувальних ємностей додають спирт етиловий ректифікований класу "Люкс", а потім - демінералізовану воду, які перемішують за допомогою швидкохідних пропелерних мішалок з асинхронним електродвигуном Vemat VTB80B-8 впродовж 20 хв. Після перемішування за допомогою аналізатора щільності "Anton Paar DMA 4500" визначають міцність сортівки, при відхиленні від заданої, її коригують, повторно перемішують та проводять відбір проб. Після перемішування сортівку відправляють до напірних ємностей, після чого - фільтрують на пісочних фільтрах та обробляють активним вугіллем у адсорберах. З метою звільнення від дрібних часток вугілля сортівку (горілку) знову фільтрують та проводять відбір проб.

В процесі виробництва отримують горілку з наступними характеристиками: об'ємна частка етанолу - 39,88 %; масова концентрація альдегідів - 1,25 мг/дм³; масова концентрація сивушних масел 3,85 мг/дм³; масова концентрація естерів - 2,23 мг/дм³; об'ємна частка метанолу - 0,0037 %; дегустаційна оцінка - 9,70 бали (зовнішній вигляд - безбарвна рідина без осаду; запах - гарний горілочаний, нерізкий; смак - м'який, солодкуватий).

Технічний результат від використання запропонованого способу виробництва горілки дозволяє отримати горілку з поліпшеними органолептичними показниками та зниженою собівартістю завдяки використанню вітчизняного активного вугілля із карбонізату деревини, яке адаптовано до горілочного виробництва за фракційним складом з розміром часток 1,0-3,6 мм, при використанні у "лобовому" шарі вугільної колонки, при цьому відбувається запобігання руйнуванню березового активного вугілля при гідравлічних ударах та заміна імпортного активного вугілля із шкаралупи кокосових горіхів.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб виробництва горілки, що передбачає приготування сортівки шляхом змішування спирту-ректифікату з підготовленою водою, обробку холодом, очищення шляхом пропускання самопливом через кварцовий пісок та комбінований склад активованого вугілля, що містить 85 % березового вугілля, внесення згідно з рецептурою інгредієнтів, остаточне фільтрування і розлив, який **відрізняється** тим, що комбінований склад активованого вугілля містить 15 % активованого вугілля із карбонізованих деревних відходів, які утворюються при піролізі деревної тріски листяних порід розміром 6×12×3 мм з початковою вологістю 8-12 %, яку додатково зволожують до 35-65 % та піролізують при температурі 300-500 °С, отриманий піролізат висушують до постійної маси, насичують та витримують у водному розчині гідроксиду калію, який додають у масовому співвідношенні 1:0,5-1:1, повторно висушують, після чого проводять карбонізацію та активацію при неізотермічному нагріванні до температури активації 600-800 °С з ізотермічною витримкою, після чого отримане активоване вугілля з коефіцієнтом виходу 70-80 % відмивають водою, сушать та фракціонують на ситах з відбором робочої фракції 1,0-3,6 мм.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

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