

NANOTECHNOLOGIES: TECHNOLOGICAL ASPECTS OF OIL AND FAT RAW MATERIAL HYDROGENATION

N. Osejko, E. Golodna

National University of Food Technologies

Key words:

Nanotechnologies
Hydrogenation process
Catalyst
Tropical butters
Sunflower-seed oil
Products of butter
hydrogenation
Physical and chemical
properties

Article history:

Received 27.04.2014
Received in revised form
08.05.2014
Accepted 29.05.2014

Corresponding author:

A. Gonta
Email:
nikios@ukr.net

ABSTRACT

Nanotechnological three phase system (butter — catalyst — hydrogen) has been studied in this article. As a result of analytical consideration of scientific and technical sources, the critical points of hydrogenation process have been investigated and the necessity of experimental researches has been proved. The physical and chemical indexes of raw material and products have been defined using standard methods. The results of experimental studies of raw material indexes (tropical butters, mixtures of butters) and the obtained products are presented. With the use of N1 and N2 catalysts assortment fats having the set temperature of melting and set degree of hardness (consistency) have been developed. The catalyst rate of N1 and N2 catalysts is of 0.7 ... 1.1 kg/t and hydrogen rate is 10.7... 33.6 nm³/t. A new technical solution is developed, namely, the method of vegetable butters hydrogenation. The assortment of fats with the rational temperatures of melting and hardness (consistency) has been developed for the production of margarine, confectionary and culinary fats, as well as for the production of fats of special setting.

НАНОТЕХНОЛОГІЇ: ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ГІДРУВАННЯ ОЛІЄЖИРОВОЇ СИРОВИНИ

М.І. Осейко, О.В. Голодна

Національний університет харчових технологій

У статті розглянуто нанотехнологічну трифазну систему (олія-катализатор-водень). У результаті аналітичного розгляду науково-технічних джерел виявлено критичні точки процесу гідрування та підтверджено необхідність експериментальних досліджень. Фізико-хімічні показники вихідної сировини і продуктів гідрогенізації визначено стандартними методами. Наведено результати експериментальних досліджень показників сировини (тропічних олій, купажованої олії) та отриманих гідрогенізаторів. З використанням катализаторів Н1 і Н2 отримано асортимент гідрогенізаторів із заданою температурою плавлення і твердістю (консистенцією). Витрата катализаторів Н1 і Н2 склала 0,7 ... 1,1 кг/т, водню — 10,7 ... 33,6 нм³/т.

Запропоновано нове технічне рішення (спосіб гідрування рослинних олій). Отримано асортимент жирів із раціональними температурами плавлення і твердістю (консистенцією) для виробництва маргаринів, кондитерських, кулінарних жирів і жирів спеціального призначення.

Ключові слова: нанотехнології, процес гідрування, каталізатор, тропічні олії, соняшникова олія, продукти гідрування олій, фізико-хімічні характеристики.

Технологія як засіб створення штучного світу розвивається за двома напрямками. Перший пов'язаний з проникненням у глибину матерії — нанотехнології, другий — з виходом на широкі рівні управління виробництвом [1].

«Нанотехнології — це будь-які технології створення об'єктів, споживчі властивості яких визначаються необхідністю контролю і маніпулювання окремими нанорозмірними об'єктами. При цьому об'єкти, що створюються, можуть мати будь-які розміри — від «нано» до традиційних» (Б. Оккама, 2007). Наявність терміна «окремі» віддаляє визначення від традиційної хімії та однозначно вимагає наявності найбільш передового наукового, метрологічного і технологічного інструментарію, здатного забезпечити контроль за окремими, а за необхідності навіть за конкретними нанооб'єктами. Саме при індивідуальному контролі ми отримуємо об'єкти, що мають споживчу новизну. Тобто якщо ми здатні знайти конкретний нанорозмірний об'єкт, проконтролювати і за необхідності змінити його структуру і зв'язки, то це — «нанотехнології». «Нанорозмірний об'єкт» — це атом, молекула, надмолекулярне утворення [2, 3].

Нанорозмірними об'єктами у технологічних процесах гідрування [1, 4] є:

1. Олієжирова сировина (ОЖС). Ефективний діаметр молекул жирних кислот C18 0,5 нм при довжині 1,51...2,46 нм. Діаметр молекул триацилгліцеринів (ТАГ) у 3...5 разів більший за діаметр вільних (неасоційованих) жирних кислот і приблизно дорівнює 1,5 нм.

2 Каталізатор. Розмір пор нікельвмісного каталізатору 2,5...12 (переважно 3...5) нм при довжині його часток 5...15 (переважно 5...7) мкм.

3 Водень. Діаметр молекули водню 0,25 нм.

У технологічних процесах гідрування змінюються структура і зв'язки в ОЖС: утворюються позиційні і просторові ізомери, змінюється молекулярний (жирнокислотний, ацилгліцериновий) склад кінцевого продукту (саломасу) тощо.

У технології аналітичного контролю використовуються, крім стандартних фізико-хімічних, сучасні інструментальні методи контролю нанорозмірних об'єктів і надмолекулярних утворень (хроматографічні, маспектрометричні, спектрометричні, ядерний магнітний резонанс, капілярний електрофорез тощо [1].

Слід зазначити, що важливою проблемою олієжирового комплексу України в умовах СОТ і ЄС є забезпечення споживачів якісними, безпечними і конкурентоспроможними продуктами, тому аналітичне й експериментальне обґрунтування способів гідрування олій і жирів та створення науково

обґрунтованої інноваційної технології виробництва заданого асортименту харчових саломасів є доцільним і актуальним.

Складністю технологічного процесу гідрування ОЖС є те, що технологічна система трифазна (олія/жир — каталізатор — водень). Крім того, рідка фаза є полікомпонентною стосовно вмісту ацилгліцеринів.

При звичайних умовах гідрогенізації коріандрової жирної олії отримані саломаси не відповідають вимогам щодо маргаринової продукції за співвідношенням між температурою плавлення і твердістю. При температурі плавлення 31—36 °С мають твердість менше 100 г/см, а саломаси з необхідною твердістю 160—320 г/см мають температуру плавлення від 39°С і вище. При експериментально визначених технологічних умовах гідрування ОЖС (склад суміші з оліями лінолево-олеїнової групи, витрата водню в реактор, збільшення концентрації нікелевого каталізатору з 0,1—0,2 % до 0,2—0,5 %) отримано харчові саломаси необхідної якості [5].

При дослідженні впливу показників бавовняної олії різної якості на її гідроємність в лабораторних умовах з нікель-мідним каталізатором СКД отримано саломаси, які за йодним числом і температурою плавлення відповідають вимогам щодо технічних саломасів [6].

При гідруванні бавовняної олії на порошкоподібному нікелевому каталізаторі отримано низькоплавкі саломаси для виробництва наливних маргаринів. Наголошується також на необхідності пошуку і розробки нових технологій, підборі та використанні ефективних каталізаторів для гідрогенізації бавовняної олії [7, 8].

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Незважаючи на значні досягнення в галузі гетерогенного каталізу, природу активних центрів і каталітичної дії каталізаторів досі не встановлено, тому вибір гетерогенних каталізаторів здійснюється, головним чином, емпіричним шляхом. У технологіях гідрування ОЖС переважно використовуються нікелеві або нікель-мідні каталізатори на носіях [9].

На основі аналітичного огляду опублікованих джерел і виконаних досліджень визначено критичні точки в нанотехнологіях гідрування ОЖС:

- вид, склад і якість ОЖС;
- вид, склад і якість каталізатора. Нано і мікророзміри, технологічні умови використання каталізатору;
- якість і технологічні умови використання водню. Попереднє глибоке очищення водню;
- раціоналізація технологічних умов ведення й управління процесом гідрування ОЖС;
- деметалізація гідрогенізату (саломасу).

Метою роботи є експериментальне дослідження технологічних аспектів нанотехнології щодо отримання гідрованої ОЖС для виробництва маргаринів, кондитерських, кулінарних жирів і жирів спеціального призначення.

Об'єкт дослідження — процес гідрування ОЖС.

Предмет дослідження — фізико-хімічні й технологічні властивості вихідної ОЖС, проміжних і кінцевих продуктів.

За стандартними методиками досліджено фізико-хімічні й технологічні властивості вихідної ОЖС і кінцевих продуктів.

Результати дослідження та їх обговорення. Характеристика вихідної ОЖС, зокрема тропічних олій і сумішей із соняшниковою олією, що досліджувались, наведено у табл. 1. Значення кислотного числа (К.ч) і пероксидного числа (П.ч) в оліях не перевищували 0,30 і 5,0 відповідно. За величинами йодного числа (Й.ч), температурою плавлення ($T_{пл}$) і твердістю (Тв) олії знаходились у межах, що характерні виду ОЖС. Умови гідрування зразків вихідної ОЖС наведено в табл.2. Початкова температура гідрування становила 165 ... 170 оС, доза каталізаторів Н1 і Н2 при заданому співвідношенні становила 0,7 ... 1,1 кг/т, витрата водню складала від 10,7 до 33,6 нм³/т.

Таблиця 1. Характеристика зразків вихідної ОЖС

Зразок	Вихідна сировина	К.ч, мг КОН/г	П.ч, ммоль ½ O ₂ /г	Й.ч, г I ₂ /100г	T _{пл} , °C	Тв, г/см
1	Олія пальмова	0.20	4.48	63.0	36.5	193
2	Олія пальмова і соняшникова 7 : 3	0.27	3.02	62.5	36.0	119
3	Олія пальмоядрова	0.26	2.13	24.1	28.0	380
4	Олія соняшникова і кокосова 0.92 : 0.08	0.23	1.37	19.7	23.5	380
5	Олія соняшникова і кокосова 0.5 : 0.5	0.28	3.27	70.4	21.0	100

Таблиця 2. Умови гідрування зразків вихідної ОЖС

Зразок	Початкова температура, °C	Каталізатор	Доза каталізатора, кг/т	Подача водню, нм ³ /г	Витрата водню, нм ³ /т
1	165	Н1 + Н2 1:4.1	0,7	50	22,8
2	170	Н1 + Н2 2:1	1,0	200	30,4
3	170	Н1 + Н2 2.5: 1	0,7	100	10,7
4	170	Н1 + Н2 2:1	1,0	50	13,0
5	165	Н1 + Н2 4.3:1	1,1	500	33,6

Фізико-хімічні показники отриманих гідрогенізаторів наведено в табл. 3. Значенням кислотного числа (К.ч) і пероксидного числа (П.ч) гідрогенізаторів становили 0,53 і 0,64 відповідно. Відмічено зменшення величини П.ч. Йодні числа (Й.ч) зменшились до 9,3 ... 43,3, температури плавлення ($T_{пл}$) і твердості (Тв) гідрогенізаторів знаходилися в межах 32,0 ... 44,6 і 500 ... 880 відповідно. За визначеними показниками отримані харчові саломаси відповідають маркам М2, М3 , М5 [10]

З метою раціонального управління процесом гідрування досліджено вплив витрати водню на температуру плавлення і твердість саломасів при

гідруванні пальмоядрової олії (зразок №3) та суміші соняшникової і кокосової олій (зразок №5). Результати дослідження відображено на рис. 1, 2.

З наведених даних видно, що тільки за рахунок зміни витрати водню на гідрування визначеного виду ОЖС можливо управляти процесом і отримувати асортимент саломасів для олієжирового комплексу та інших галузей. За результатами досліджень (табл.4) запропоновано нове технічне рішення способу отримання гідрованих олій для виробництва маргаринів, кондитерських, кулінарних жирів і жирів спеціального призначення.

Таблиця 3. Характеристика зразків вихідної ОЖС після гідрування

Зразок	Вихідна сировина	К.ч , мг КОН/г	П.ч , ммоль ½O/кг	Й.ч , г I₂/100г	T _{пл} , °C	T _в , г/см
1	Олія пальмова	0,34	0,61	43,3	44,6	880
2	Олія пальмова і соняшникова 7 : 3	0,41	0,64	43,0	44,3	849
3	Олія пальмоядрова	0,53	0,37	10,1	34,0	735
4	Олія кокосова і соняшникова 0,92 : 0,08	0,52	0,49	9,3	33,2	665
5	Олія кокосова і соняшникова 0,5 : 0,5	0,44	0,10	35,0	32,0	500

Таблиця 4. Вплив дози каталізаторів (Кт) Н1 і Н2 та витрати водню на температуру плавлення (Тпл) і твердість (Тв) гідрованої пальмоядрової олії (приклади 1 — 4), гідрованої пальмової олії (приклади 5 — 7), гідрованої суміші соняшникової і кокосової олій (приклади 8 — 10)

№ прикладу	Кт Н1 і Н2, кг/т	Витрата водню, м³	T _{пл} , °C	T _в , г/см	Призначення саломасу (асортимент)
1	0,7	65	28,0	521	Саломас спеціального призначення
2	0,7	101	28,5	625	— « —
3	0,7	137	31,0	654	— « —
4	0,7	160	34,0	735	— « —
5	0,9	200	38,0	233	— « —
6	0,9	267	40,1	442	Для маргаринової продукції та кулінарних жирів. Саломас марки М1 — 2
7	0,9	343	44,8	871	Для маргаринової продукції, кондитерських жирів. Саломас марки М5

№ прикладу	Кт Н1 і Н2, кг/т	Витрата водню, м ³	Тпл, °С	Тв, г/см	Призначення саломасу (асортимент)
8	1,1	300	22,0	222	Для маргаринової продукції та кулінарних жирів.
9	1,1	487	30,0	420	Для кондитерського жиру, маргаринової продукції.
10	1,1	500	32,0	500	Для кондитерського жиру, маргаринової продукції.

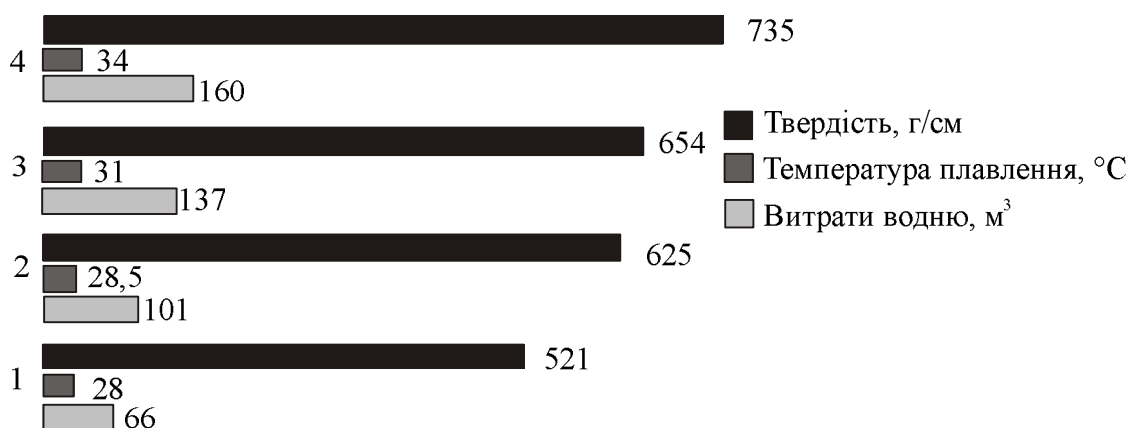


Рис. 1. Зміна температури плавлення і твердості саломасу від витрати водню на гідрування зразка №3

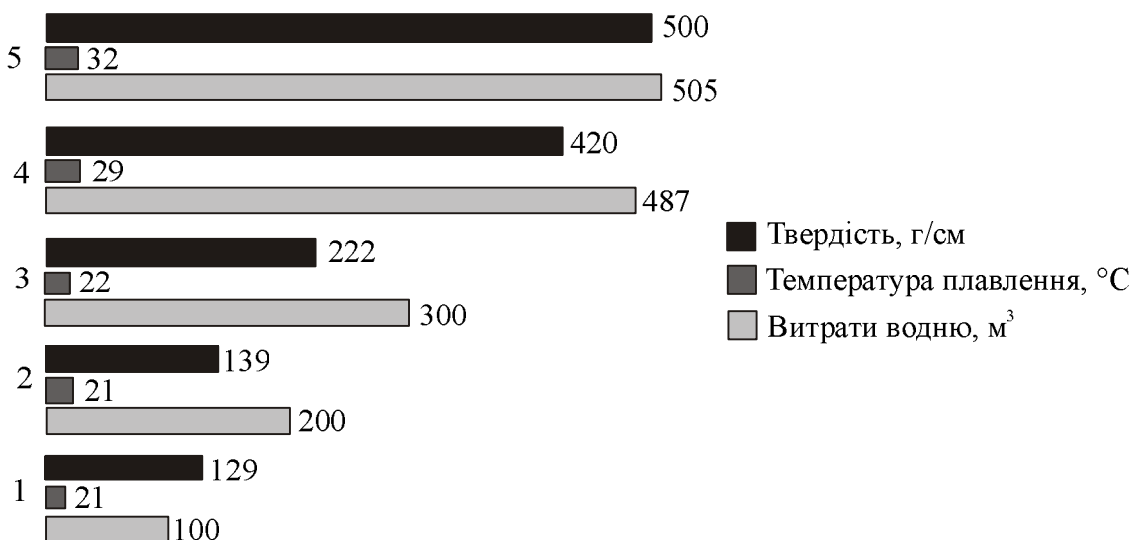


Рис. 2. Зміна температури плавлення і твердості саломасу від витрати водню на гідрування зразка №5

Висновки

В результаті виконаного дослідження запропоновано нове технічне рішення щодо отримання гідрованої оліежированої сировини з раціональними темпе-

ратурами плавлення і твердістю (консистенцією) для виробництва маргаринів, кондитерських, кулінарних жирів і жирів спеціального призначення.

Подальші дослідження у цьому напрямі будуть спрямовані на нейтралізацію критичних точок, виявлення і використання чинників впливу на нанопроцеси для отримання якісної і конкурентоспроможної продукції.

Література

1. *Осейко М.І.* Технологія рослинних олій. — Київ: ВВ «Варта», 2006. — 280 с.
2. *Нанотехнологии.* Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. — М.: Физматлит, 2008. — 368 с.
3. *Осейко М.І.* Нанотехнології ліпидовмісних продуктів, екстрактів і добавок в системі КТІОЛ®. Матеріали 2-ї міжнар. Науково-практичної конф. «Химия и технология жиров. Перспективы развития масло-жировой отрасли» / АР Крим, м. Алушта, 20—25.09.2009. — С. 56—59.
4. *Технология переработки жиров* / Н.С. Арутюн, Е.П. Корнена, Л.И. Янова и др. — М.: Пищепромиздат, 1999. — 452 с.
5. *Патент РФ 2054464, МПК С11С 3/12* Способ получения пищевого саломаса / Азнаурьян М.П., Аскинази А.И., Комаров и др. — Опубл. 20.02.1996.
6. *Рузибаев А.Т., Кадиров Ю.К., Юнусов О.К.* Интенсификация процесса гидрогенизации хлопкового масла. — МЖП. — 2011. — № 6. — С. 33—34.
7. *Мажидов К.Х.* Производство жидких и твердых пищевых жиров на основе каталитической модификации хлопкового масла / К.Х.Мажидов, К.К.Саттаров, Ш.Хожиев и др. // Масложировая промышленность. — 2007. — № 3. — С.48—49.
8. *Мажидова Н.К., Кадиров Ю.К., Рахимов М.Н.* Гидрирование хлопкового масла на катализаторах нового поколения // Масложировая промышленность. — 2011. — № 2. — С. 11—12.
9. *Технологія модифікованих жирів: навч. посіб.* / Ф.Ф. Гладкий, В.К. Тимченко, І.М. Демідов та ін. — Х.: НТУ «ХПБ», 2012. — 210 с.
10. *ДСТУ 5040:2008* Саломаси нерафіновані та рафіновані. Технічні умови. — К.: Держспоживстандарт України, 2009. — 15 с.

НАНОТЕХНОЛОГИИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГИДРИРОВАНИЯ МАСЛОЖИРОВОГО СЫРЬЯ

Н.И. Осейко, Е.В. Голодная

Национальный университет пищевых технологий

В статье рассмотрена нанотехнологическая трехфазная система (масло — катализатор — водород). В результате аналитического рассмотрения научно-технических источников обнаружены критические точки процесса гидрирования и необходимость экспериментальных исследований. Физико-химические показатели исходного сырья и продуктов определены стандартными методами. Приведены результаты экспериментальных иссле-

дований показателів сиров'язя (тропічних масел, смесей масел) и полученных продуктів. С использованием катализаторов Н1 и Н2 получен асортимент жирів с заданной температурой плавления и твердостью (консистенцией). Расход катализаторов Н1 и Н2 составил 0,7...1,1 кг/т, водорода — 10,7...33,6 нм³/т. Предложено новое техническое решение (способ гидрирования растительных масел). Получен асортимент жирів с рациональными температурами плавления и твердостью (консистенцией) для производства маргаринів, кондитерских, кулинарных жирів и жирів специального назначения.

Ключевые слова: нанотехнологии, процесс гидрогенизации, катализатор, тропические масла, подсолнечное масло, продукты гидрогенизации масел, физико-химические характеристики.