

УДК 665.383

РАЦІОНАЛЬНІ УМОВИ ФРАКЦІЙНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ПАЛЬМІТИНОВОГО ТИПУ ІЗ РОЗЧИНУ

К. В. Куниця
Аспірант*

E-mail: ekaterina-kunitsa@mail.ru

О. А. Литвиненко

Кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник*

E-mail: ealitinenko@yandex.ua

Ф. Ф. Гладкий

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри
технології жирів та продуктів бродіння*

E-mail: gladky2009@gmail.com

*Кафедра технології жирів та продуктів бродіння

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

Стаття присвячена визначенню раціональних умов фракціонування соняшникової олії пальмітинового типу із розчину. Наведено обґрунтування вибору розчинника для процесу фракційної кристалізації. Отримано дані щодо виходу цільової фракції та її температури плавлення в залежності від основних параметрів процесу, а саме: темпу охолодження та концентрації олії в розчиннику

Ключові слова: соняшникова олія пальмітинового типу, фракційна кристалізація, бутиловий спирт, розчин

Статья посвящена определению рациональных условий фракционирования подсолнечного масла пальмитинового типа из раствора. Приведено обоснование выбора растворителя для процесса фракционной кристаллизации. Получены данные по выходу целевой фракции и ее температуры плавления в зависимости от основных параметров процесса, а именно: темпа охлаждения и концентрации масла в растворителе

Ключевые слова: подсолнечное масло пальмитинового типа, фракционная кристаллизация, бутиловый спирт, раствор

1. Вступ

У харчовій промисловості в даний час спостерігається попит на високоякісну сировину, зокрема на жири спеціального призначення. Цей попит постійно зростає у зв'язку з активними інноваціями в галузях харчової промисловості. Це створює необхідність постійно шукати нові шляхи одержання таких жирів та розширювати їх асортимент. Використання технологій модифікування жирів, таких як фракціонування, дозволяє виробляти високоякісні жири широкого спектру спеціального призначення.

2. Постановка проблеми і аналіз літературних даних

Значну частину спеціальних твердих жирів із заданими властивостями нині одержують шляхом гідрування рідких рослинних олій. Однак, такі жири мають суттєвий недолік – значний вміст промислових транс-ізомерів жирних кислот, які, як вже доведено, при постійному і значному вживанні з їжею наносять шкоду організму людини. Однією з актуальних тенденцій розвитку харчових галузей провідних країн світу є розробка і використання жирів з мінімальною кількістю промислових транс-ізомерів. Тоді як використання технології фракціонування жирів дозволяє виробляти високотехнологічні жири спеціального

призначення з заданими властивостями без хімічного модифікування початкового жиру.

За останні роки в Інституті рослинництва ім. В. Я. Юр'єва (м. Харків, Україна) створено нові лінії насіння соняшнику, олія яких за своїм складом істотно відрізняється від класичної, містить підвищену кількість насичених жирних кислот. Переробка олії з насіння нових ліній соняшнику як сировини вітчизняного виробництва могла би стати альтернативою гідрогенованим та тропічним оліям та посприяти розвитку вітчизняного агропромислового комплексу і розширенню асортименту спеціальних жирів.

Одним із промислових методів фракційної кристалізації олій та жирів є метод фракціонування в органічному розчиннику з поділом фракцій фільтрацією під вакуумом, так званий процес «Бернардіні» [1].

Розділення жирів на фракції шляхом кристалізації з легких розчинників засновано на тому, що по мірі зниження насиченості або молекулярної ваги ацилгліцерини набувають здатності краще розчинятися в органічних розчинниках. Таким чином, якщо розчин жиру в органічному розчиннику охолодити до температури, при якій розчинна тільки ненасичена фракція, то можна відокремити насичену фракцію і після дистиляції розчинника отримати дві фракції з різними фізико-хімічними показниками.

При фракціонуванні в розчиннику досягається максимальна швидкість кристалізації і забезпечується

найбільша селективність при розділенні сумішей триацилгліцеринів, відбувається прискорення росту кристалів, утворення кристалів β та β' типу, а також поліпшення процесу поділу фракцій за рахунок зниження в'язкості систем, що розділяються у порівнянні з фракціюванням в розплаві [2]. Більш «чисті» кристали твердої фракції можна отримати шляхом промивання їх розчинником, який потім видаляється дистиляцією [3].

У промислових умовах процес фракціювання в розчиннику проводять різними способами – періодичним, напівбезперервним або безперервним [4].

Технологічний процес фракціювання в розчиннику наступний: олія, що потрапляє на фракціювання, змішується у певному співвідношенні з органічним розчинником. Отриманий розчин піддають попередньому охолодженню та перекачують у кристалізатори, в яких частина ацилгліцеринів, кристалізується, випадає в осад. Суміш розділяють на рідку фракцію олії в розчиннику і на тверду – кристалів ацилгліцеринів та розчинника. Обидві фракції відділяють від розчинника шляхом дистиляції [1, 5].

В технології фракціювання відомо застосування наступних розчинників: ацетону, гексану, 2-нітропропану, ізопропілового спирту, фурфуролу, зріджених вуглеводнів та інших, вибір яких визначається сферою використання фракцій і техніко-економічними факторами [6, 7]. Кристалізатори, фільтри і системи регенерації розчинників можуть різнитися за конструкцією, крім того в процесі фракціювання можливе використання суміші органічних розчинників. Деякі способи захищені патентами і є приватною власністю, але всі вони вимагають контролю певних параметрів процесу: підбору сировини (натуральні, гідрогенізовані та переетерифіковані олії, а також будь-які їх суміші); концентрації жиру в розчині; температури фракціювання; темпу охолодження; часу перебування в кристалізаторі та умов поділу.

Температура кристалізації варіюється в залежності від сировини та природи розчинника, концентрації олії в розчині і необхідних характеристик кінцевих фракцій. Змінюючи кількість розчинника і температуру, досягають необхідної ступені фракціювання.

Фракційна кристалізація з розчину призводить до більш ефективного розподілу з високим виходом, меншої тривалості процесу і підвищення чистоти продуктів, ніж при фракціюванні без розчинника. Ці переваги частково, а для деяких продуктів повністю перекриваються високими капітальними витратами на обробку і регенерацію розчинників, а також підвищеними вимогами до продуктивності охолоджуючого обладнання. З використанням технології фракціонування з розчинником отримують ряд продуктів з унікальними функціональними характеристиками [8].

Фракціювання у розчиннику використовується у виробництві жирів, призначених для харчових, хімічних та фармацевтичних потреб [9], однак даний метод не можна позиціонувати як екологічно чистий [10].

3. Мета дослідження

Метою роботи є визначення раціональних умов фракціювання соняшникової олії пальмітинового

типу із розчину та отримання залежностей виходу цільової фракції і її температури плавлення від основних параметрів процесу, а саме: темпу охолодження та концентрації олії в розчиннику.

4. Методика дослідження

Важливе значення в процесі фракціювання має точне визначення завершення кристалізації.

Для контролю протікання і завершення процесу фракційної кристалізації соняшникової олії пальмітинового типу в роботі розглянуто зміну показника кута заломлення розчину. Спосіб контролю процесу фракціювання передбачає аналіз розчину шляхом виміру фізичного показника в процесі кристалізації олії та встановлення моменту закінчення фракціювання за припиненням зміни цього показника.

Зміну показника кута заломлення вимірювали за допомогою рефрактометра УРЛ-1, що призначений для безпосереднього вимірювання показника кута заломлення рідких і твердих речовин. Межі допустимої похибки та збіжність вимірювань показника заломлення складають $\pm 1 \cdot 10^{-4}$. Результати вимірювань показника кута заломлення отримано при кімнатній температурі та перераховано до температури 20 °С.

Процес кристалізації вважають завершеним, якщо два останні вимірювання фізичного показника дали однакові значення. Тривалість фракціювання визначають за періодом у часі від початку процесу до припинення зміни фізичного показника.

Визначення температури плавлення цільової фракції здійснювали методом визначення температури плавлення у відкритому капілярі. Для цього було застосовано лабораторний термометр з ціною поділки 0,1 °С, що має допустиму похибку вимірювання $\Delta = \pm 0,1$ °С.

5. Експериментальні дані та їх обробка

Для ефективного проведення процесу фракційної кристалізації надзвичайно важливим є правильний вибір розчинника.

Літературні дані щодо взаємної розчинності рідин дають підставу вважати, що чим ближче за величиною сили взаємодії молекул в двох рідинах, тим легше вони змішуються одна з одною, тобто тим більше їх взаємна розчинність, і навпаки. Як наближену характеристику, що відображає сили молекулярної взаємодії, можна прийняти діелектричну проникність, яка певною мірою характеризує полярність молекул.

Олії відносяться до рідин з невеликою полярністю. Для більшості олій діелектрична проникність при звичайній температурі знаходиться в межах 3,0–3,2. Виняток становить рицинова олія, діелектрична проникність якої дорівнює 4,6–4,7, що пояснюється присутністю великої кількості в її триацилгліцеринах залишків рицинолевої кислоти, яка містить полярні гідроксильні групи.

Тому майже всі олії повинні добре розчинятися (змішуватися у всіх відношеннях) в неполярних гідрофобних розчинниках із діелектричною проникністю близькою до діелектричної проникності олії. Так, олії

змішуються в будь-яких співвідношеннях з гексаном, бензином, бензолом, діхлоретаном та іншими органічними розчинниками. Розчинність у аліфатичних вуглеводнях (бензині, гексані та ін.) обумовлена силами міжмолекулярної взаємодії Ван-дер-Ваальса між вуглеводневими радикалами жирних кислот і молекулами вуглеводнів.

По мірі збільшення різниці значень діелектричних проникностей розчинника і олій їх взаємна розчинність погіршується. Ацетон (безводний) займає в цьому ряду крайнє положення ($\epsilon=21,5$ при 20°C). Він змішується з оліями в будь-яких співвідношеннях, хоча вже може змішуватися з водою.

Етиловий, метиловий та ізопропіловий спирти при кімнатній температурі змішуються з оліями тільки в обмежених відношеннях, при нагріванні розчинність підвищується.

Розчинність жирів в спиртах обумовлюється утворенням водневих зв'язків гідроксиду спиртів з карбоксилем ацильних груп і силами міжмолекулярного притягання між вуглеводневими радикалами кислот і спиртів. Внаслідок дії цих сил розчинність у спиртах підвищується при збільшенні молекулярної ваги останніх, а отже, і діючих сил міжмолекулярного притягання. Як вже зазначалося найбільш дослідженим та розповсюдженим серед розчинників є ацетон. Достатньо відомостей в літературі щодо використання для фракціювання наступних розчинників: гексан, ізопропіловий спирт, 2-нітропропан, фурфурол, зріджені вуглеводні, а також абсолютний етиловий спирт.

Зважаючи на вище сказане, новим та перспективним розчинником для процесу фракціювання олій та жирів є бутанол.

До недавнього часу бутанол вважався синтетичним і його виробництво було обмеженим. Нині розроблено методи і технології отримання бутанолу з поновлюваної сировини. У всьому світі бутанол позиціонується, насамперед, як альтернатива нафтовому бензину і етанолу. В найближчому майбутньому експерти прогнозують зближення цін біобутанолу та біоетанолу, і навіть більш низькі ціни для біобутанолу, ніж для біоетанолу [11].

Порівняльну характеристику фізичних показників найбільш розповсюджених розчинників для процесу фракційної кристалізації наведено в табл. 1 [12 – 14].

Перевагою бутанолу в порівнянні з іншими спиртовими розчинниками (ізопропіловим спиртом та етанолом), зважаючи на діелектричну проникність, є краща змішувальність бутанолу з ліпідною сировиною.

Оскільки на процес кристалізації істотний вплив чинить не тільки природа розчинника, але й інші параметри, а саме: температура фракціювання, концентрація жиру в розчині, темп охолодження та тривалість, необхідно дослідити вплив зазначених чинників та визначити раціональні умови проведення процесу фракціювання соняшникової олії пальмітинового типу.

Проведені раніше дослідження процесу кристалізації олії насиченого типу лінії Мх 53 Б за допомогою прилада Жукова [15], показали, що при кристалізації на кривій застигання спостерігається один чітко виражений пік в інтервалі температур 4–5 °С, який відповідає кристалізації високоплавких триацилгліцеринів. Таким чином, температура фракціювання соняшни-

кової олії насиченого типу кристалізацією з розчину в бутиловому спирті знаходиться в діапазоні 4–5 °С.

Таблиця 1

Порівняльна характеристика фізичних показників розчинників

Назва показника	Ацетон	Гексан	Етиловий спирт	Ізопропіловий спирт	Бутиловий спирт
Температура кипіння, °С	56,24	68,74	78,33	82,40	117,73
Температура плавлення, °С	-95,35	-95,34	-114,50	-89,50	-89,53
Молекулярна вага, г/моль	58,08	86,17	46,09	60,09	74,12
Густина (20 °С), г/см ³	0,7899	0,6548	0,7893	0,7851	0,8096
Показник заломлення (20 °С)	1,3588	1,3750	1,3611	1,3776	1,3990
Діелектрична проникність	20,70	1,89	24,30	18,30	17,10
Гранично допустима концентрація, мг/л	0,2	0,3	1,0	0,2	0,2

Темп охолодження є важливим параметром процесу кристалізації, що залежить від виду олії і її попередньої обробки. Спираючись на дані літературних джерел [16] щодо темпу охолодження розчинів пальмової олії з використанням розчинників спиртової природи (етилового спирту), для встановлення раціонального значення параметру було обрано діапазон темпу охолодження 7,5–60 °С/год. Концентрація олії в розчині варіювалася в діапазоні 20–80 % (вагових).

Для проведення фракційної кристалізації соняшникову олію у бутанолі нагрівають до температури 30 °С – 35 °С і охолоджують до 5 °С з різним темпом. Для контролю протікання і завершення процесу фракційної кристалізації соняшникової олії пальмітинового типу в роботі розглянуто зміну показника кута заломлення розчину. Тривалість процесу визначається за періодом у часі від початку процесу до припинення зміни фізичного показника. Цільову фракцію відокремлюють фільтрацією під вакуумом, розчинник з обох фракцій видаляють дистиляцією під вакуумом.

Для визначення впливу темпу охолодження на кінетику процесу фракційної кристалізації було проведено дослідження зміни показника кута заломлення розчинів з тривалістю процесу. Зміна показника кута заломлення розчину з часом в залежності від концентрації олії в розчині та темпу охолодження представлено на рис. 1 – 4.

В результаті досліджень встановлено, що тривалість процесу фракціювання з 20 % розчину олії складає 12 годин, 40–60 % – 16 годин, 80 % – 24 години. В той час як процес кристалізації без використання розчинника триває 68 годин [15]. Таким чином, кристалізація з бутилового спирту як розчинника призводить до прискорення процесу кристалізації. Крім того, незалежно від концентрації олії в розчині темп охолодження впливає на кінетику процесу, чим вища концентрація олії в розчині, тим більш значимий вплив

темпу охолодження на кінетику процесу. За рахунок прискорення темпу охолодження розчину завершення процесу затримується.

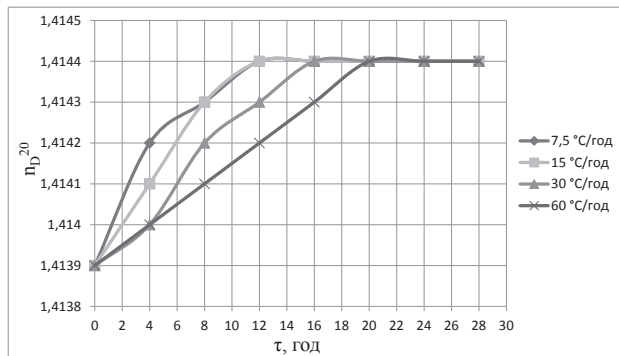


Рис. 1. Кінетична залежність показника кута заломлення (n_D^{20}) 20 % розчину олії в розчиннику від часу процесу кристалізації (τ)

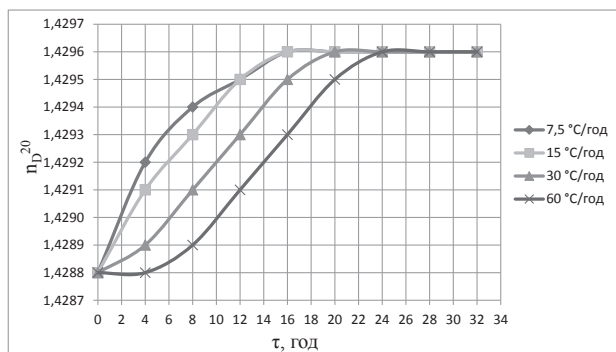


Рис. 2. Кінетична залежність показника кута заломлення (n_D^{20}) 40 % розчину олії в розчиннику від часу процесу кристалізації (τ)

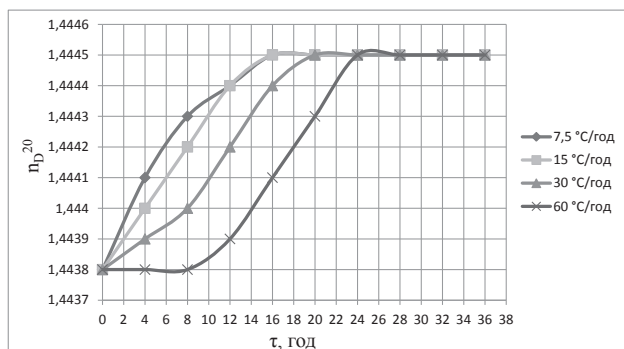


Рис. 3. Кінетична залежність показника кута заломлення (n_D^{20}) 60 % розчину олії в розчиннику від часу процесу кристалізації (τ)

Отримані результати досліджень дозволили стверджувати, що при використанні бутилового спирту як розчинника в процесі фракційної кристалізації раціональним є застосування діапазону темпу охолодження розчину 7,5–15 °C/год, що сприяє швидшому завершенню процесу кристалізації.

Подальші дослідження виконувалися з темпом охолодження розчинів 15 °C/год. Вихід та температура плавлення отриманих в процесі кристалізації фракцій

з використанням бутилового спирту як розчинника та темпі охолодження 15 °C/год наведено на рис. 5.

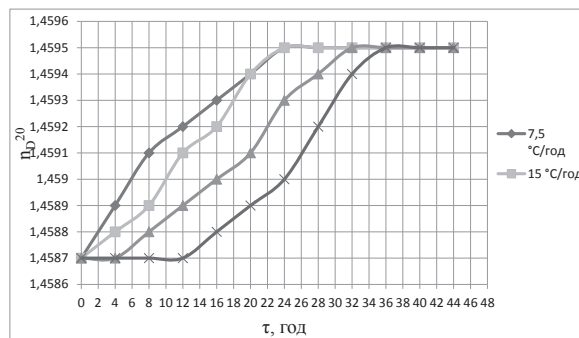


Рис. 4. Кінетична залежність показника кута заломлення (n_D^{20}) 80 % розчину олії в розчиннику від часу процесу кристалізації (τ)

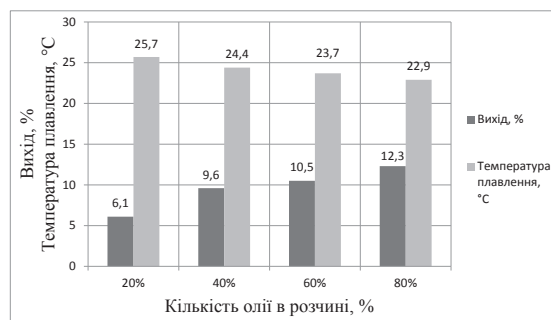


Рис. 5. Вихід (%) та температура плавлення цільової фракції (°C), отриманої фракційною кристалізацією із розчину в залежності від концентрації олії в розчині

Оскільки різниця значень виходу та температури плавлення цільових фракцій незначні, а час процесу для зразків 40 % і 60 % розчину олії в бутиловому спирті однакові і складають 16 годин, то раціональним є проведення процесу фракціонування 60 % розчину, тим самим забезпечується більший вихід цільової фракції та зменшуються витрати на розчинник та його дистиляцію.

6. Висновки

Фракціонування в бутиловому спирті суттєво скорочує тривалість процесу фракційної кристалізації. Фракціонування з бутилового спирту призводить до збільшення швидкості процесу кристалізації олії, зменшення захвату рідкої фракції, і забезпечує досягнення вищих температур плавлення цільової фракції в порівнянні з фракціонуванням із розплаву. При використанні бутилового спирту відбувається прискорення процесу кристалізації у 4,3 рази: з 68 годин без розчинника до 16 годин для 40–60 % розчинів олії в розчиннику.

Практичне значення одержаних результатів полягає у визначенні вихідних даних щодо створення раціональної технології одержання спеціальних жирів із соняшникової олії насиченого типу. Фракції, одержані в результаті кристалізації в розчиннику, мають високу якість і можуть бути використані у виробництві жиророзчинних продуктів харчування.

Література

1. Литвиненко, О. А. Промислові способи модифікації пальмової олії [Текст] / О. А. Литвиненко, В. К. Тимченко // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків : НТУ "ХПІ", 2006. – № 12. – С. 34–39.
2. Меламуд, Н. Л. Из опыта переработки пальмового масла [Текст] / Н. Л. Меламуд, А. А. Шмідт, Г. В. Чеботарева. – М. : ЦИНТИпищепром, 1977. – 46 с.
3. Thomas, A. E. Solvent fractionated fats [Текст] / A. E. Thomas, F. R. Paulicka // Chemistry and Industry. – 1976. – P. 774–779.
4. Deffense, E. Dry multiple fractionation: trends in products and applications [Текст] / E. Deffense // Lipid Technology. – 1995. – Vol. 7. – P. 34–38.
5. Kreulen, H.P. Fractionation and winterization of edible fats and oils [Текст] / H. P. Kreulen // J. Am. Oil Chemists' Soc. – 1976. – Vol. 53. – No. 6. – P. 393–396.
6. Mertens, W. G. The production of salad oil by fractional crystallization with solvents [Текст] / W. G. Mertens, L. J. Rubin, B. F. Teasdale // J. Am. Oil Chemists' Soc. – 1961. – Vol. 38. – No. 6. – P. 286–289.
7. Preparation of sharp-melting hard palm midfraction and its use as hard butter in chocolate [Текст] / S. Hashimoto, T. Nezu, H. Arakawa [et al] // J. Am. Oil Chemists' Soc. – 2001. – Vol. 78. – No. 5. – P. 455–460.
8. О'Браєн, Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение [Текст] / Р. О'Браєн; [пер. с англ. [В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н. С. Селивановой, Н. В. Маглы]]. – [2-е изд.] . – СПб. : Профессия, 2007. – 752 с.
9. Технологія модифікованих жирів [Текст] : навч. посіб. / Ф. Ф. Гладкий, В. К. Тимченко, І. М. Демидов та ін. – Харків: НТУ «ХПІ», 2012. – 210 с.
10. Предыбайло, А. В. Фракционирование – основной метод получения заменителей масла какао [Текст] / А. В. Предыбайло // Кондитерская сфера. – 2008. – № 5 (24). – С. 54.
11. Демидов, И. Н. О перспективах получения биодизельного горючего в Украине [Текст] / И. Н. Демидов, Мунир Шавкат Садик // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 39. – С. 108 – 116.
12. Крешков, А. П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа [Текст] / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1970. – 472 с.
13. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки [Текст] / [Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. и др.]. – М. : Иностранная литература, 1958. – 518 с.
14. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. 1 Органические вещества [Текст] / Под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. - Изд. 5-е, пер. и доп. - Л.: Химия, 1965. - 831 с.
15. Куниця, К. Визначення раціональних умов фракційної кристалізації соняшникової олії пальмітинового типу із розплаву [Текст] / К. Куниця, О. Литвиненко, Ф. Гладкий // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 4, N. 6(64). - С. 36-43.
16. Кузнецова, Л. М. Дослідження фракціонування пальмової олії [Текст] / Л. М. Кузнецова, П. Ф. Петік, І. М. Демидов // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – 2012. – № 1. – С. 100 – 104.