

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.Н. Ларин

ОБЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОТРАСЛИ

Учебное пособие

Иваново 2006

УДК 665.1.09(07)

Ларин А.Н. Общая технология отрасли: Учеб. пособие/ Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2006. – 76 с. ISBN

Учебное пособие содержит базовый материал лекционного курса по дисциплине "Общая технология отрасли", которая изучается студентами специальности 270700 "Технология жиров".

Табл. 3. Ил. 14. Библиогр.: 3 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты: кафедра химии ГОУ ВПО "Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова";
доцент кафедры ТПП и БТ ИГХТУ Н.В. Степычева.

ISBN...

© А.Н. Ларин, 2006

© Ивановский государственный
химико-технологический университет,
2006

ВВЕДЕНИЕ

Масложировая отрасль пищевой промышленности производит растительные масла, гидрированные жиры – саломасы, маргариновую продукцию (маргарин), майонезы, кулинарный, кондитерский и другие жиры. Она занимает в структуре отраслей, перерабатывающих растительное сырье, одно из ведущих мест. Удельный вес её продукции, которая используется на питание населения, превышает 45 %.

Помимо широкого ассортимента пищевых жиров предприятия отрасли выпускают продукты технического назначения: глицерин, жирные кислоты, мыла, растительные белки, парфюмерно-косметическую продукцию.

Производственная база масложировой отрасли Российской Федерации на начало текущего десятилетия включала 74 промышленных предприятия, в том числе 9 масложировых комбинатов, 39 маслозаводов, 1 завод по гидрированию растительных масел и 7 маргариновых заводов. Остальные предприятия заняты переработкой эфиромасличных культур, производством мыла и синтетических моющих средств, косметических продуктов.

Большие резервы в улучшении работы отрасли заложены в технологических аспектах производства, в совершенствовании действующих и создании новых технологических процессов. В настоящее время в качестве приоритетных выбраны пять научных направлений развития масложировой отрасли:

- биологически полноценные экологически чистые пищевые растительные масла;
- модифицированные жиры для маргариновой, хлебопекарной и других отраслей промышленности;
- высококачественная маргариновая продукция, в том числе диетического назначения;
- новые виды диетических майонезов;
- пищевой растительный белок.

Осуществление предлагаемых приоритетов развития масложировой отрасли позволит преодолеть трудности, имеющиеся сегодня в отрасли и, в конечном итоге, выпускать масложировую продукцию в необходимом количестве и ассортименте для нужд населения России.

1. ОЧИСТКА И ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖИРОВ И МАСЕЛ

В широком смысле термином "жир", как известно, обозначают продукты животного и растительного происхождения, которые по химическому составу представляют собой триглицериды жирных насыщенных и ненасыщенных кислот. В узком смысле слово "жир" используют тогда, когда речь идет о жирах животного происхождения, а слово "масло" – когда говорят о жирах растительного происхождения, собственно – растительных маслах. Здесь мы будем рассматривать, в основном, растительные масла, равнозначно используя для их обозначения оба эти термина.

Растительные масла, получаемые любым способом и из любого сырья, обязательно подвергаются очистке. По степени очистки пищевые масла разделяют на:

- 1) сырые;
- 2) нерафинированные;
- 3) рафинированные.

Масла, подвергнутые только фильтрации, называются сырыми и являются наиболее полноценными пищевыми продуктами; в них полностью сохраняются витамины, фосфолипиды, стерины и другие биологически ценные компоненты. Сырые масла отличаются более высокими вкусовыми качествами.

Нерафинированные масла подвергают частичной очистке – отстаиванию, фильтрации, в некоторых случаях гидратации. Эти масла имеют меньшую биологическую ценность, поскольку в процессе гидратации из них удаляется часть фосфолипидов и стеринов.

Рафинированные масла подвергаются обработке по полной схеме очистки – рафинации (рафинация < фр. raffiner – очищать). Такая схема включает в себя механические, химические и физико-химические способы обработки. В результате проведения рафинации обеспечивается прозрачность масла, отсутствие отстоя, неприятного запаха и вкуса. Рафинированные масла менее ценны в биологическом отношении, поэтому их зачастую искусственно обогащают фосфолипидами и витаминами. Следует заметить, что рафинированные масла не имеют преимуществ при хранении перед нерафинированными. Исключение составляет лишь касторовое масло, которое без очистки быстро портится.

Очистка масел, используемых в пищу и для технических нужд, преследует различные цели. Для пищевых масел это хороший, привлекательный внешний вид, цвет, а также вкус и запах (или их отсутствие); для технических масел – получение, как правило, возможно более химически чистого масла, состоящего из одних триглицеридов жирных кислот. Примером тому служат, так называемые, "лаковые масла"

для лакокрасочной промышленности, которые имеют исключительно высокую степень очистки.

В настоящее время бóльшая часть вырабатываемых растительных масел подвергается той или иной очистке.

1.1. Рафинация жиров и масел

Массовая доля триглицеридов в жирах составляет 93...98 %. Остальные вещества, растворенные в жире и попавшие в него в процессе маслодобывания или вытопки жира, называются сопутствующими.

Содержание сопутствующих веществ в сырых жирах непостоянно. Оно в известной степени зависит от качества и состава жирового сырья и особенно от условий извлечения из него жира. Содержание этих веществ в сыром жире обычно увеличивается при извлечении жира растворителями при высокой температуре.

Помимо сопутствующих веществ, в процессе маслодобывания или вытопки жира в сырой жир попадают и примеси. По своей природе они могут быть органическими (оболочки семян, части листьев и стеблей) и минеральными (земля, камни, песок). К примесям жиров относятся также пестициды, бензин (в экстракционных маслах), мыло (в жирах, рафинированных щелочью), катализаторные металлы (в гидрированных жирах).

Необходимо отметить, что именно сопутствующие вещества и примеси, а не триглицериды определяют цвет, вкус и запах жиров. При этом некоторые сопутствующие вещества (например, фосфолипиды, витамины) повышают пищевую ценность жиров. Наличие же других веществ (воски, госсипол и др.), наоборот, ухудшает качество жиров и затрудняет их технологическую переработку.

1.1.1. Сопутствующие вещества и примеси, присутствующие в маслах

Механические примеси. К ним относятся обрывки клеток растений, органическая и минеральная пыль. Их содержание не превышает 0,1...0,3 %. Содержание механических примесей заметно возрастает в масле, которое подается в производство из нижней части емкостей-хранилищ, т.к. при длительном отстое они оседают на дно.

Свободные жирные кислоты (СЖК). Они могут попадать в масла из растительного сырья или образовываться при переработке или хранении масел в результате частичного гидролиза триглицеридов. Содержание свободных жирных кислот характеризуется кислотным числом (КЧ), величина которого строго нормируется в стандартах. Завышенное кислотное число указывает на недоброкачественность масла. Свободные жирные кислоты удаляются при щелочной рафинации масел.

Фосфолипиды, или фосфатиды. Они представлены, главным образом, глицерофосфатидами группы лецитинов и кефалинов. Фосфатиды имеют большую пищевую ценность, т.к. участвуют в биологическом окислении жиров в организме. Фосфатиды хорошо растворимы в маслах. Однако эти растворы неустойчивы: при попадании в масло даже небольшого количества воды, а также при охлаждении фосфатиды набухают и коагулируют, образуя объемистый осадок – фузу. Такой осадок портит товарный вид масла и затрудняет проведение некоторых технологических операций, например, рафинации и гидрирования. Кроме того, под действием кислорода воздуха фосфолипиды легко окисляются с образованием темноокрашенных соединений, которые ухудшают качество масел.

Поэтому из сырых масел, предназначенных для дальнейшей промышленной переработки, фосфатиды выделяют и после соответствующей обработки используют для пищевых и кормовых целей.

Стерины (алициклические природные или полициклические спирты). Этот вид сопутствующих веществ присутствует в маслах так же в растворенном состоянии в количестве 0,2...0,5 % (в кукурузном масле – до 1,4 %). Стерины входят в неомыляемую часть масел, составляя до 20 % её. Присутствие стеринов не ухудшает органолептических и товарных свойств масел. Более того, являясь провитаминами (предшественниками) витамина D, стерины представляют биологически ценный компонент. Поэтому при переработке и очистке масел потери стеринов стараются свести к минимуму.

Воски и воскообразные вещества (сложные эфиры высших жирных кислот и высших жирных спиртов с $t_{пл.}$ до 90 °С). Они образуют тонкие взвеси (так называемые "сетки") и вызывают помутнение масел, что портит их товарный вид. Воски и воскообразные вещества удаляют "вымораживанием": масло охлаждают до 8...12 °С и фильтруют.

Витамины. Растительные масла сравнительно бедны витаминами. В заметных количествах содержатся лишь витамины группы E – токоферолы (до 0,25 %). Кроме физиологической ценности эти витамины обладают сильно выраженными антиокислительными свойствами, поэтому сохранение токоферолов в маслах желательно.

Красящие вещества (пигменты). Все триглицериды (ацилглицерины), составляющие основу растительных масел и животных жиров, бесцветны. Окраска масел и жиров обусловлена наличием в них окрашенных веществ, которые называются пигментами.

Красные и желтые оттенки в цвете масел определяются присутствием в нем каротиноидов. Наибольшее количество их содержится в кукурузном и

пальмовом масле (до 0,2 %). В подсолнечном, соевом и рапсовом масле их содержание не превышает 0,007 %.

Каротиноиды (>лат. *carota* – морковь) – это соединения, которые принадлежат к углеводородам терпенового ряда и включают в себя свыше 150 пигментов. Каротиноиды подразделяются на каротины (углеводороды, например, самый распространенный β -каротин – $C_{40}H_{56}$) и ксантофиллы (кислородсодержащие производные каротинов – $C_{40}H_{54}(OH)_2$, например, лутенин, придающий окраску яичному куриному желтку). Красный оттенок придают каротины, желтый – ксантофиллы.

Зеленый оттенок, характерный для соевого, кукурузного, рапсового, горчичного и ряда других масел, обусловлен присутствием в них хлорофиллов (А и В). Хлорофиллы – это пигменты, которые обуславливают зеленую окраску растений. Все хлорофиллы являются магнием замещенными производными порфирина. Примеси хлорофиллов в количестве $10^{-4} \dots 10^{-2}$ % окрашивают в зеленый цвет такие растительные масла, как рапсовое, соевое, конопляное, оливковое.

В хлопковом масле содержится токсичный пигмент госсипол (до 2,5 %), который образует различные темноокрашенные продукты.

Пигменты удаляются из масел при отбеливании.

Ароматические (одорирующие) (>лат. *odor* – запах) вещества. Это вещества природного происхождения, которые придают характерный запах и вкус растительным маслам. Однако, некоторые ароматические и вкусовые вещества накапливаются в масле в процессе его переработки. Например, при гидрировании масел появляется характерный "саломасный" запах; после щелочной рафинации может появиться мыльный привкус; при окислении на воздухе – вкус и запах прогорклости и т.д.

Ароматические и вкусовые вещества удаляются из масел при дезодорации. При дезодорации происходит также удаление таких недопустимых в пищевых продуктах примесей как пестициды (ядохимикаты).

Органические растворители. В масле, получаемых методом экстракции, остаются следы экстрагента-растворителя (гексан, бензин и др.). При использовании масел для пищевых целей растворитель полностью удаляется при дезодорации. Остаток растворителя в экстракционных маслах контролируется по температуре вспышки, которая должна быть не ниже 225...230 °С.

Влага. Жиры и масла при обычной температуре практически не растворяют воду. Однако они способны достаточно прочно удерживать до 0,2...0,3 % механически связанной воды. Такая влага удаляется только при сушке масел под вакуумом.

1.1.2. Методы рафинации

Для правильного построения технологических схем рафинации и достижения при этом максимального эффекта, установления оптимальных параметров проведения технологического процесса имеет значение классификация отдельных методов рафинации.

В зависимости от характера главного процесса, который положен в основу той или иной технологии, различают следующие методы рафинации жиров и масел.

1) **Отстаивание, центрифугирование, фильтрование.** В основу этих методов рафинации положены гидромеханические процессы, скорость которых определяется законами гидродинамики. К этим процессам относится разделение жидких неоднородных сред в гравитационном поле, в поле центробежных сил или под действием разности давлений при движении через пористый слой.

2) **Гидратация** (извлечение фосфатидов и других гидрофильных веществ), **вымораживание** (извлечение высокоплавких примесей), **нейтрализация** (удаление свободных жирных кислот), **промывка** (удаление мыла и других водорастворимых веществ), **сушка** (удаление влаги и других легколетучих веществ). В основу этих методов положены физико-химические процессы, скорость которых определяется химической кинетикой и условиями массопереноса реагирующих веществ, а также физическим воздействием на систему извне.

3) **Отбеливание** (удаление пигментов и других окрашенных веществ, а также мыла), **дезодорация** (удаление одорирующих веществ), **дистилляционная рафинация** (удаление свободных жирных кислот и одорирующих веществ). В основу данных методов очистки положены массообменные процессы, которые связаны с переносом одного или нескольких компонентов исходной смеси из одной фазы в другую.

Использование каждого из перечисленных методов без учета их взаимной связи и зависимости может привести к неправильному построению всего процесса рафинации в целом. Поэтому необходимо ясное понимание основных принципов каждого метода, знание его потенциальных возможностей, а также наиболее рациональное их сочетание для достижения требуемой степени очистки масел.

По способу организации процессы рафинации делятся на периодические и непрерывные.

Методы очистки растительных масел и животных жиров, количество и последовательность проводимых при рафинации технологических операций зависят от многих факторов. Определяющими являются требования к

качеству жиров, которые используются в тех или иных целях. В одних случаях проводят лишь первичную очистку от механических примесей. В других случаях, например, при подготовке жиров для выработки маргариновой продукции, майонеза, жидких салатных масел, производят многоступенчатую последовательную рафинацию.

Если очистка осуществляется на маслозаводах, то рафинация является заключительным этапом технологической схемы производства. Если же очистка осуществляется на жироперерабатывающих предприятиях (маргариновых, гидрогенизационных и др.), то рафинация является предварительным этапом подготовки сырья к дальнейшей переработке. И в том и в другом случае проведение рафинации является важной операцией, которая обеспечивает надлежащее качество вырабатываемой продукции.

В общем виде схема одного из возможных вариантов последовательной рафинации растительных масел и жиров представлен на рис. 1.1.

1.1.3. Механическая очистка (рафинация) масел

К механической очистке масел относятся такие методы как отстаивание, центрифугирование и фильтрование. Эти способы используются на стадиях первичной очистки масел от различных взвешенных и скоагулировавших примесей.

Данные методы широко распространены в технологии жиров и уже подробно рассмотрены в курсе "Процессы и аппараты пищевых производств".

1.1.4. Гидратация растительных масел

Гидратация является первым этапом комплексного процесса рафинации, который определяет эффективность последующих стадий переработки масел. Основной целью технологической операции гидратации является возможно более полное извлечение фосфолипидов (фосфатидов) из растительных масел.

По своей химической природе фосфолипиды являются неполными сложными эфирами ортофосфорной кислоты. В растительных маслах присутствуют глицерофосфолипиды, которые представляют собой сложные эфиры диглицеридов и производных фосфорной кислоты. Они имеют следующее строение (см. схему на с. 11).

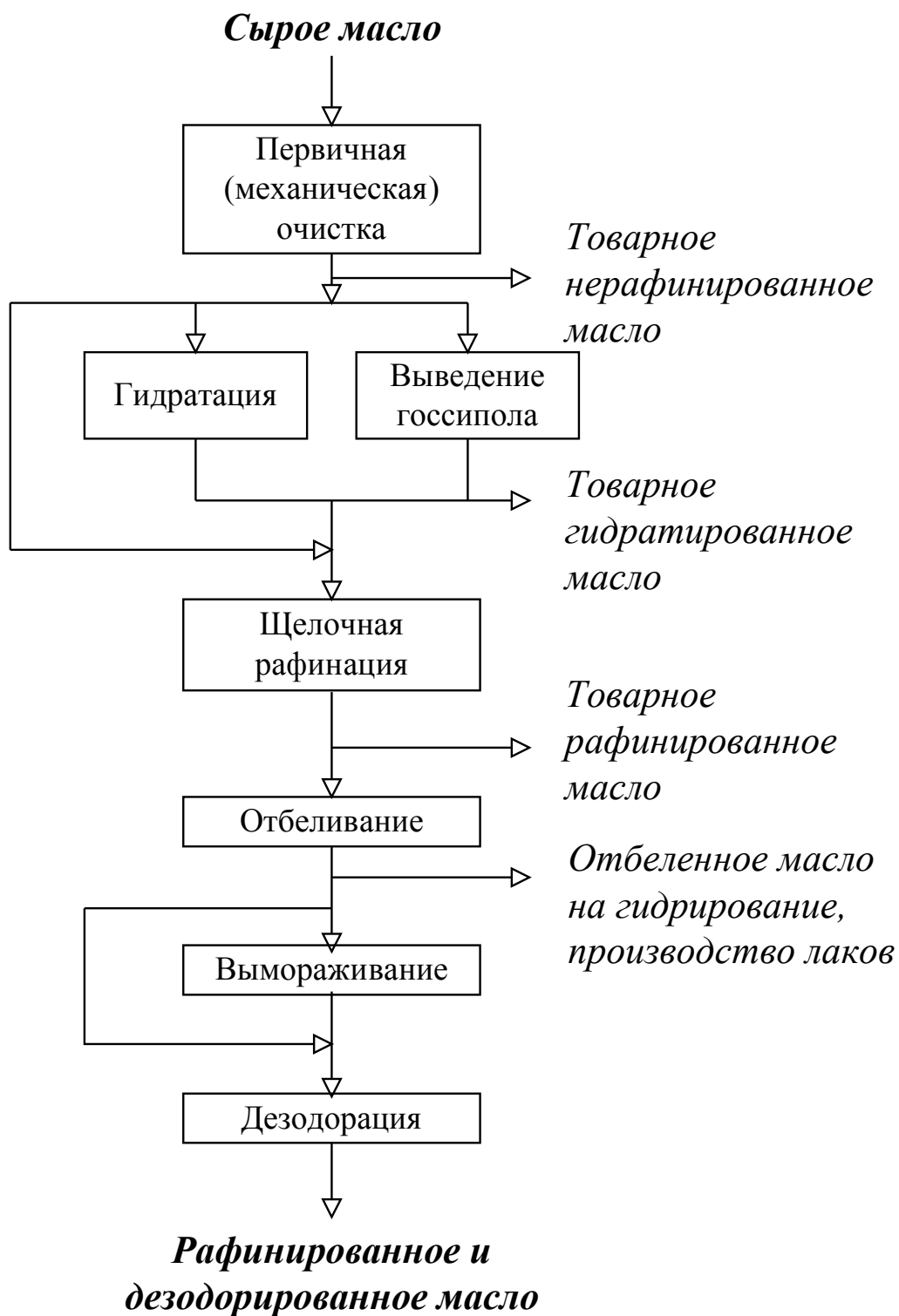


Рис. 1.1. Схема последовательной рафинации растительных масел и жиров (вариант)

Высоко содержание фосфолипидов в соевом масле (1,5...4,5 %), меньше в хлопковом, рапсовом и льняном (0,5...2,8 %), ещё меньше в подсолнечном (0,4...1,3 %). Количество фосфолипидов в прессовом масле меньше, чем в экстракционном приблизительно в 1,5...2 раза.

Сущность процесса гидратации заключается в обработке нерафинированных растительных масел водой или водяным паром. При этом находящиеся в маслах фосфолипиды присоединяют воду (гидратируются) и выделяются в виде осадка, который называется **фосфатидной эмульсией**. Содержание воды в такой эмульсии 45...75 %, остальное составляют фосфолипиды и увлеченное в осадок растительное масло. После сушки фосфатидной эмульсии в вакууме получают **фосфатидный концентрат**, который представляет собой ценный пищевой и кормовой продукт. Практический выход фосфатидного концентрата из соевого масла обычно составляет 2...4 %, из подсолнечного – около 1 %.

Фосфолипиды выделяют не только для получения фосфатидного концентрата, но и для облегчения целого ряда процессов очистки и переработки масел, поскольку из-за высокой поверхностной активности фосфолипиды могут инициировать ряд нежелательных процессов:

- 1) способствовать стабилизации эмульсий и увеличивать тем самым количество отходов при щелочной нейтрализации;
- 2) препятствовать отделению восков при вымораживании;
- 3) отравлять катализаторы при гидрировании и переэтерификации;
- 4) снижать эффективность сорбентов в процессе отбелики;
- 5) при дезодорации создавать нагар в аппаратах.

Как эмульгаторы и увлажняющие вещества фосфатидные концентраты используются при выпечке хлеба, приготовлении пирогов, пирожных, печенья, а также как антиразбрызгиватели в маргарине и для устранения ломкости шоколада и карамели. Фосфатидный концентрат вводится в пищевые продукты в количестве 0,1...2,0 %.

Фосфатидные концентраты используются как питательные добавки к комбикормам, жмыхам и шротам. Они применяются также при производстве ряда фармацевтических и косметических препаратов, в технических целях (смазки, покрытия, эмульсии).

Физико-химическая сущность процесса гидратации. Молекула фосфолипида имеет строение, представленное на рис. 1.2. Фосфолипиды находятся в масле преимущественно в форме сферических коллоидных частиц – мицелл. В таких мицеллах полярные части молекул фосфолипидов, содержащие фосфор и остаток азотистого основания **X**, образуют ядро, а неполярные углеводородные радикалы – остатки жирных кислот R_1, R_2, \dots – оболочку коллоидной частицы (рис. 1.2).

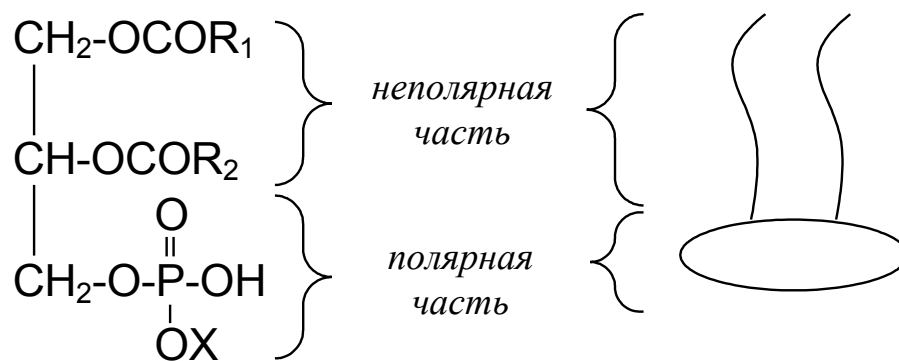


Рис. 1.2. Схема молекулы фосфолипида

Вода, проникая внутрь мицеллы, гидратирует полярные группы фосфолипида (рис. 1.3, I). Связь между молекулами фосфолипида ослабевает, и мицелла разрывается (рис. 1.3, II). Гидратированные молекулы фосфолипидов объединяются в новую мицеллу, которая имеет обратное строение: неполярные радикалы обращены внутрь, а гидратированные полярные группы – наружу (рис. 1.3, III). Размер мицелл, которые образуются в присутствии воды, составляет около 7 нм. Новые, гидратированные мицеллы объединяются друг с другом, коагулируют и выпадают в осадок, который называется гидратационным осадком (фузом), или фосфатидной эмульсией.

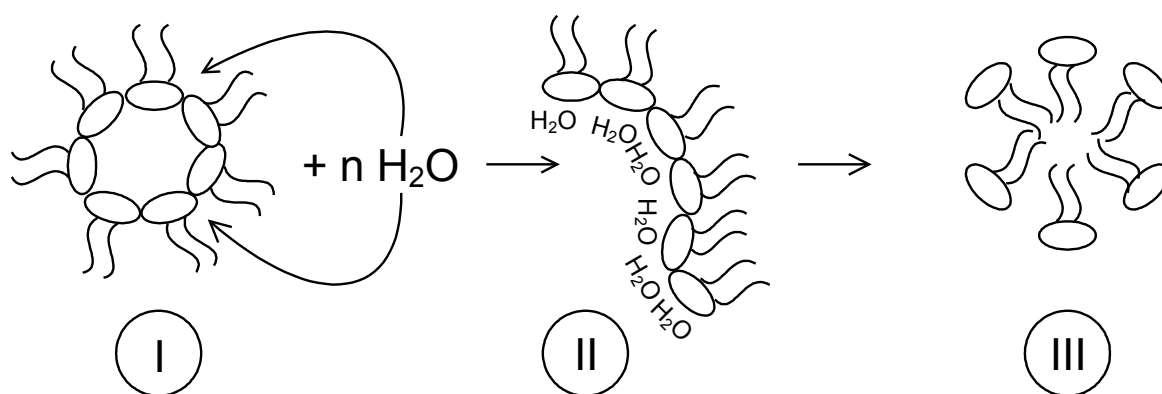


Рис. 1.3. Схема гидратации фосфолипидов

При гидратации не удастся полностью удалить фосфолипиды по причине наличия в их составе трудногидратируемых соединений кальция и магния. Ионы этих металлов связывают фосфатные группы соседних молекул фосфолипидов в ядре мицеллы, препятствуя тем самым проникновению в них воды и разрушению (рис. 1.3, I). Поэтому для проведения процесса гидратации растительных масел необходимо

использовать либо дистиллированную воду, либо конденсат, либо умягченную воду.

Технология гидратации. Технологический процесс гидратации состоит из следующих основных стадий:

- 1) смешение масла с водой или водяным паром;
- 2) выдержка (экспозиция) смеси масло-вода для обеспечения полноты процесса коагуляции фосфатидов;
- 3) разделение образовавшихся фаз гидратированное масло/фосфатидная эмульсия;
- 4) высушивание гидратированного масла и получение товарного продукта;
- 5) высушивание фосфатидной эмульсии и получение фосфатидного концентрата.

Основными технологическими параметрами, которые влияют на процесс гидратации являются количество гидратирующего агента, температура гидратации и время экспозиции.

Количество гидратирующего агента (воды) зависит от содержания фосфатидов (табл. 1.1) и их состава. Оно колеблется от 0,5 до 6,0 % (наибольшее количество воды – для соевого масла). Уменьшение количества воды против оптимального значения приводит к недостаточной гидратации и неполному отделению фосфатидов, а увеличение – к образованию стабильных эмульсий, что затрудняет разделение фаз.

Интервал температур, при которых можно проводить гидратацию масел, достаточно широк: от 20 до 120 °С. При выборе оптимального температурного режима проведения гидратации необходимо учитывать следующее.

- При температуре 20...40 °С наиболее прочна связь между молекулами воды и фосфолипидов. Однако скорость процесса гидратации мала из-за сравнительно высокой вязкости масла, что накладывает ограничения на процесс диффузии воды внутрь мицелл фосфолипидов.
- До недавнего времени считался основным режим гидратации масел при температуре 50...60 °С и содержании воды в системе 1...4 %. При использовании этого режима остаточное содержание фосфолипидов в подсолнечном масле после гидратации составляет 0,15...0,25 %, в соевом масле – 0,2...0,3 %. Повысить степень очистки масел в этом случае удастся путем проведения гидратации в магнитном поле, которое, как считается, повышает прочность ассоциатов фосфолипидов с водой (рис. 1.3, II).

•Высокотемпературная гидратация проводится при 105...120 °С с последующим охлаждением смеси до 60...80 °С. Гидратация осуществляется путем смешения масла с паром или водой. Такие температурные условия считаются оптимальными, т.к. при их соблюдении увеличивается скорость диффузии и растворимость воды в масле, вследствие диссоциации мицелл на отдельные молекулы облегчается гидратация фосфолипидов. Последующее охлаждение смеси способствует повышению прочности ассоциатов фосфолипидов с водой (рис. 1.3, II). Остаточное содержание фосфолипидов после проведения высокотемпературной гидратации составляет в подсолнечном масле от 0,05 до 0,12 %, в соевом масле – от 0,13 до 0,22 %.

Эффективность отделения фосфатидной эмульсии от гидратированного масла тем выше, чем больше разность между плотностями разделяемых фаз и чем крупнее агрегаты частиц фосфолипидов. Поэтому требуется некоторое время для набухания и разрастания гидратных оболочек – экспозиция, продолжительность которой обычно составляет 10...30 минут.

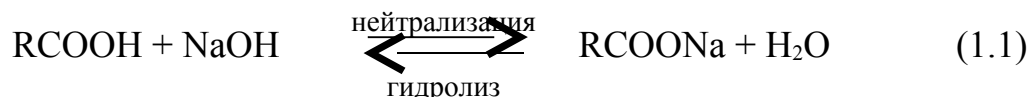
Разделение образовавшейся двухфазной системы на гидратированное масло и фосфатидную эмульсию проводится в тарельчатом отстойнике или на сепараторе. Полученные продукты – гидратированное масло и фосфатидная эмульсия – высушиваются в вакуум-сушильных аппаратах или роторно-пленочных испарителях при температуре 80...90 °С и остаточном давлении не более 3 кПа.

1.1.5. Щелочная рафинация (нейтрализация) жиров

Щелочная рафинация, или нейтрализация проводится с целью очистки жиров от свободных жирных кислот. Кроме того, при обработке жиров растворами щелочей из них удаляются и другие вещества кислотного характера: следы минеральных кислот, продукты сульфатирования и фосфатирования жиров, производные фенолов (госсипол).

В качестве щелочных агентов для нейтрализации применяют водные растворы каустической соды NaOH, кальцинированной соды Na₂CO₃, реже едкого кали KOH и аммиачной воды NH₄OH. Самым удобным реагентом является NaOH, самым дешевым – Na₂CO₃. Недостатком кальцинированной соды является сильное пенообразование, которое происходит из-за обильного выделения углекислого газа при нейтрализации, что может привести к нерегулируемому увеличению объема реакционной смеси и даже её выбросу из реактора.

Химические и физико-химические основы процесса. Жирные кислоты взаимодействуют с водным раствором щелочи на границе раздела фаз жир-вода. Важно отметить, что данный химический процесс носит обратимый характер:



В результате нейтрализации образуются соли жирных кислот – мыла. Мыла щелочных металлов хорошо растворимы в воде с образованием коллоидных растворов, которые в производстве называются соапстоками.

Как видно из схемы (1.1), реакция нейтрализации жирных кислот обратима, поэтому для смещения равновесия в сторону образования мыла используют избыток щелочи.

Непосредственно сам химический акт нейтрализации протекает практически мгновенно. Общая же скорость нейтрализации определяется скоростью протекания наиболее медленной стадии процесса, которой является диффузия молекул жирных кислот к межфазной поверхности.

Образующееся при нейтрализации мыло является поверхностно-активным веществом. В связи с этим на границе раздела фаз масло-вода возникает мыльная пленка, молекулы мыла в которой ориентированы анионом карбоксильной группы в водно-щелочную фазу, а углеводородным радикалом внутрь жира (рис. 1.4).

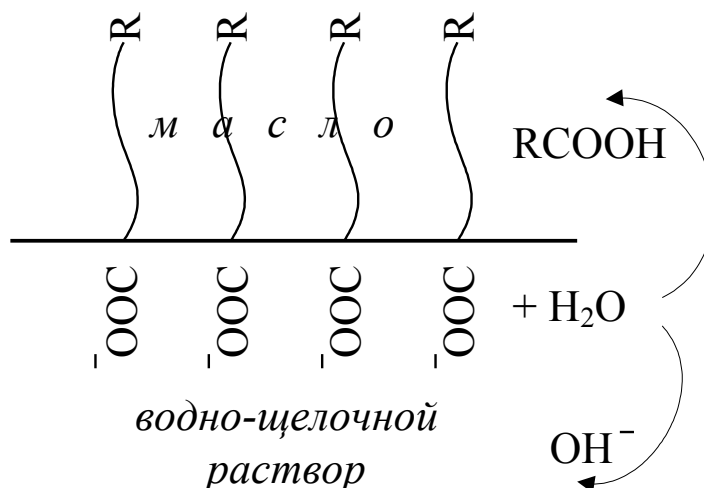


Рис. 1.4. Ориентация молекул мыла на межфазной границе

Контактируя с водой, молекулы мыльной пленки гидролизуются. Образовавшиеся молекулы жирных кислот могут вновь диффундировать в

масло (рис. 1.4). По этой причине при щелочной рафинации не удается полностью извлечь свободные жирные кислоты из масла. Остаточное содержание кислот после нейтрализации составляет 0,06...0,12 %, что соответствует кислотному числу масла порядка 0,12...0,25 мг КОН/г.

При щелочной рафинации могут протекать побочные химические процессы, главным из которых является омыление нейтрального жира с образованием глицерина и мыла. К побочным физико-химическим процессам относится растворение нейтрального жира в мицеллах мыла (солюбилизация жира). В результате этого часть жира уносится с соапстоком, что приводит к увеличению отходов при рафинации. Эффективность и экономичность процесса нейтрализации характеризуется коэффициентом нейтрализации K_n :

$$K_n = \frac{\% \text{ отходов при рафинации (в пересчёте на ЖК)}}{\% \text{ свободных ЖК в нерафинированном масле}}$$

В идеальном случае $K_n = 1$, т.е. при рафинации удаляются только свободные жирные кислоты. В действительности же он всегда больше 1, т.к. в отходы в том или ином количестве попадает солюбилизированный нейтральный жир, омыленный жир, уносимые с соапстоком примеси и продукты их разложения.

Выбор условий проведения нейтрализации. Для проведения нейтрализации применяются растворы NaOH в широком диапазоне концентраций:

слабые – до 90 г/л;

средние – 90...150 г/л;

концентрированные – свыше 150 г/л.

При работе со слабыми растворами щелочи происходит образование особенно стойких эмульсий "вода в жире". В этом случае недопустимо применение энергичного перемешивания, а для снижения количества эмульгируемой воды температуру желательно поднять до 70...95 °С.

Широкое применение при использовании слабых растворов щелочи получил метод рафинации жиров в мыльно-щелочной среде. Он основан на непрерывном пропускании капель жира через разбавленный раствор щелочи с концентрацией около 10 г/л. Образующееся при нейтрализации кислот мыло почти полностью растворяется в слабо щелочном растворе, а всплывающий жир отделяется от мыльно-щелочного раствора в специальном противоточном нейтрализаторе (рис. 1.5).

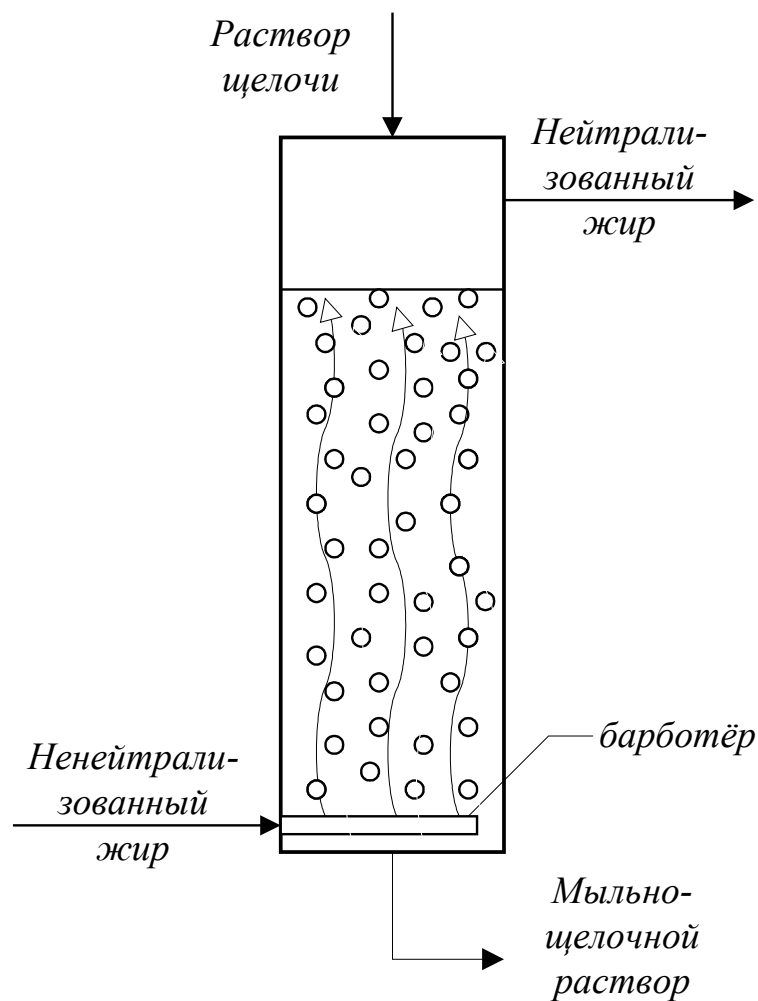


Рис. 1.5. Схема работы противоточного нейтрализатора

Достоинствами этого метода являются минимальное количество отходов и потерь при рафинации ($K_n < 1,3$), минимальный избыток щелочи (5...15%), максимальное удаление свободных жирных кислот из жира. Очень хорошие результаты получаются при использовании этого метода для рафинации саломасов.

Недостаток метода нейтрализации в мыльно-щелочной среде – образование разбавленных соапстоков, которые требуют дальнейшего концентрирования путем выпаривания под вакуумом.

Рафинация жиров растворами щелочей средней концентрации (90...150 г/л) наиболее распространена при использовании нейтрализаторов периодического действия, режимы работы которых приведены в табл. 1.2, и сепарационных линий. В этом случае величина коэффициента нейтрализации $K_n \approx 1,5$.

Таблица 1.2

Режимы нейтрализации (*периодический способ*)

Нейтрализуемое масло	Концентр. раствора щёлочи, г/л	Избыток щёлочи, %	Температура, °С		Время отстаивания, час
			начальная	конечная	
Подсолнечное	85...105	10...20	45...50	55...60	до 6
Соевое	125...145	10...20	45...50	55...60	до 6
Рапсовое	125...150	до 100	60	70	до 6
Кукурузное	180...200	100	50	65	6...8
Китовый жир	80...100	до 50	45...50	55...60	до 6

Работа с очень концентрированными растворами щелочей (более 150, а иногда и более 250 г/л) ведется только в случае труднорафинируемых жиров, кислотное число которых превышает 7 мг КОН/г, или темноокрашенных жиров, например, хлопкового масла. Во избежание весьма вероятного в этом случае омыления масла нейтрализацию проводят при низких температурах (20...25 °С).

Достоинством метода является хорошее осветление масел, недостатком – перерасход щёлочи, большое количество отходов (Кн, как правило, более 2, а иногда и более 7) и соответственно низкий выход рафинированного масла.

Удаление остатков мыла и влаги из нейтрализованных масел.

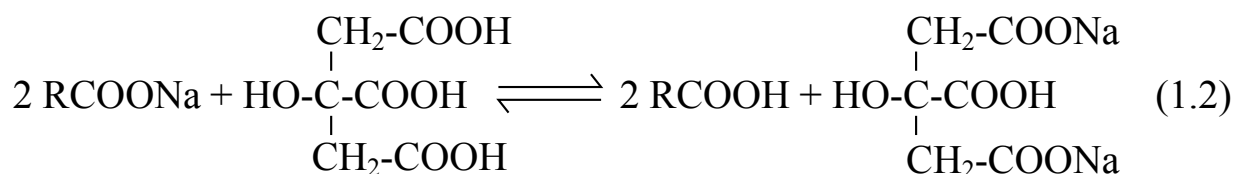
После отделения соапстока в масле всегда содержится некоторое количество мыла, присутствие которого ухудшает вкусовые качества масла, способствует его окислению, негативно сказывается на последующих этапах рафинации. Для освобождения от остатков мыла нейтрализованное масло либо промывают горячей водой, либо обрабатывают раствором лимонной или фосфорной кислоты. При содержании мыла более 0,05 % рекомендуется проводить промывку водой, при меньшем количестве мыла нейтрализованное масло обрабатывают лимонной или фосфорной кислотой.

В основу процесса удаления мыла из масла положена его хорошая растворимость в горячей воде. Для промывки используют конденсат или умягченную воду. Процесс заключается в смешении нейтрализованного масла с горячей водой и последующим разделением фаз. Обычно достаточно

проведения 2...3 промывок. Количество используемой воды составляет 7...10 % от массы масла на каждой промывке.

Обработка лимонной или фосфорной кислотой. В этом случае удается полностью освободить нейтрализованное масло от остатков мыла (при его исходном содержании менее 0,05 %). При обработке **саломаса** кроме разложения мыла происходит также связывание остатков катализаторов гидрирования – ионов железа и никеля.

Лимонная кислота, взятая в некотором избытке, образует при взаимодействии с мылами кислые соли:



Образовавшиеся кислые соли лимонной кислоты не растворимы в сухом, безводном масле и удаляются из него при фильтровании.

При обработке используют 10 %-ый водный раствор лимонной кислоты из расчета 30...50 г кислоты на 1 тонну жира. Обработку проводят при температуре 90...95 °С при интенсивном перемешивании.

Применение **фосфорной кислоты** позволяет экономить дорогостоящую лимонную кислоту. В этом случае фосфорную кислоту вводят в нейтрализованное масло вместе с водой на промывке. Образующиеся гидрофосфаты натрия, хорошо растворимые в воде, отделяются вместе с промывными водами. При обработке фосфорной кислотой достаточно проводить однократную промывку.

Использование соапстоков. Полученные при щелочной рафинации соапстоки имеют сложный и непостоянный состав. Они содержат воду, мыло, увлеченный нейтральный жир, избыточную щелочь.

При рафинации в мыльно-щелочной среде образующиеся соапстоки имеют низкую концентрацию. Использование таких соапстоков, например, в мыловарении очень неудобно, поэтому соапстоки концентрируют. Для этого их обрабатывают минеральными кислотами, преимущественно серной. В результате разложения мыла выделяется смесь свободных жирных кислот:



Смесь образовавшихся жирных кислот и нейтрального жира называется соапсточными липидами. Они находят широкое применение в промышленности. Например, липиды подсолнечного масла используют в

качестве технического олеина, липиды касторового масла – в химической промышленности для синтеза себациновой кислоты.

Технологический процесс разложения сопстоков состоит из следующих основных стадий:

- 1) смешение мыльных растворов (соапстока) и серной кислоты; режим: температура 85...90 °С, концентрация соапстока и серной кислоты – 5...10 %;
- 2) разделение образовавшихся фаз соапсточные липиды – кислые воды;
- 3) промывка выделенных липидов от серной кислоты (расход воды составляет 10...20 % от массы липидов);
- 4) нейтрализация кислых вод 10 %-м раствором кальцинированной соды.

1.1.6. Адсорбционная рафинация (отбелка) масел

Для очистки жиров от ряда примесей используется процесс адсорбции. Как известно, под адсорбцией понимают поглощение какого-либо жидкого или газообразного вещества поверхностным слоем твердого тела или жидкости. Следовательно, при адсорбции происходит концентрирование вещества на границе раздела фаз.

Такой способ очистки применяется для удаления из масел главным образом окрашенных веществ (пигментов) и называется отбелкой. В качестве адсорбентов-поглотителей при отбелке масел используют различные отбельные глины и активированные угли.

Отбельные глины представляют собой продукты минерального происхождения силикатной (SiO_2) или алюмосиликатной ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$) природы. Для повышения отбеливающего эффекта глины активируют, т.е. увеличивают их удельную поверхность. При активировании отбельные глины размалывают до размера частиц не более 0,07 мм, обрабатывают минеральными кислотами (чаще серной) и прокаливают при температуре 250...350 °С. Для отбелки жиров применяют следующие отбельные глины: асконит, гумбрин, трепел, инфузорная земля.

Активированные угли – адсорбенты с хорошо развитой поверхностью. Они используются для отбелки жиров в виде зерен размером до 1 мм.

Наиболее важной характеристикой адсорбентов является фактор обесцвечивания, который показывает насколько уменьшается цветность жира после его обработки адсорбентом. Активированные угли имеют фактор обесцвечивания ~50 %, отбельные глины – ~70 %. Однако, как показывает практика, наиболее эффективно совместное использование этих адсорбентов: в этом случае степень обесцвечивания достигает ~80 %.

С увеличением количества адсорбента степень обесцвечивания жира повышается, но достигает предела, величина которого характерна для каждого адсорбента. Обычно для отбелики вводят от 0,5 до 2,5 % адсорбентов от массы жира. Необоснованное завышение количества вводимого адсорбента приводит к неоправданно высоким потерям жира, которые составляют в среднем 70...130 % от массы адсорбента.

Следует отметить, что при отбелике в первую очередь адсорбируются наиболее полярные и поверхностно-активные вещества: вода, мыла, фосфолипиды, а затем уже такие пигменты, как каротиноиды и хлорофиллы. Поэтому для повышения эффективности адсорбционной очистки из масел необходимо предварительно удалить влагу (вакуум-сушка), мыла (щелочная рафинация + промывка), фосфолипиды (гидратация).

В производственных условиях отбелику жиров (масел) проводят при температуре 60...90 °С, иногда 130 °С, в вакууме при остаточном давлении $P_{\text{ост.}} = 4...6$ кПа. Создание разрежения необходимо для удаления газов с поверхности адсорбентов, что повышает их поглотительную способность, а также для предотвращения окисления жиров кислородом воздуха.

С целью повышения эффективности адсорбционной очистки растительные масла (рапсовое, льняное и др.) перед отбеликой обрабатывают 0,1 %-м раствором фосфорной кислоты. Такая предварительная обработка позволяет перевести хлорофиллы и не удаленные при гидратации фосфолипиды в форму, которая лучше адсорбируется.

После отбеливания суспензия жира и адсорбента направляется на фильтрование, при котором происходит отделение отбеленного жира от твердых частиц отбеливающего порошка. Для увеличения скорости фильтрования (снижение вязкости) его проводят при температуре 70...80 °С.

Отработанные отбеливающие порошки содержат некоторое количество жира, поэтому их утилизируют. В частности, на их основе могут быть изготовлены специальные мыльные пасты. Минеральные вещества, находящиеся в таких пастах, играют роль абразивных наполнителей, которые облегчают мытье сильно загрязненных поверхностей. Отработанные адсорбенты могут также быть использованы как добавки в корм животным, например, их вводят в шрот.

1.1.7. Дезодорация жиров

Завершающей и наиболее ответственной стадией рафинации любого жира является дезодорация. Цель дезодорации – удаление из жиров веществ, которые придают им вкус и запах. Особенно важное значение дезодорация имеет при подготовке жиров для маргариновой продукции и консервного производства.

Вкус и запах маслу или жиру сообщает сложная смесь плохо растворимых в воде труднолетучих веществ (одорирующих веществ). К ним

относятся низкомолекулярные жирные кислоты (капроновая, каприновая и др.) и их глицериды, природные эфирные масла, терпены, альдегиды, кетоны, оксикислоты и др. Для придания специфического запаха и вкуса достаточно присутствие в жире сотых и тысячных долей процента таких веществ. Кроме того, при плохой отмывке масла ощущается мыльный вкус, а применение большого количества адсорбента при отбелке придает маслу "землистый" привкус.

После хорошо проведенной дезодорации один жир по вкусу и запаху трудно отличить от другого. Качество дезодорации оценивается органолептически по 50-балльной шкале, причем жиры, получившие менее 41 балла, не рекомендуют использовать в пищевых продуктах.

Сущность процесса дезодорации. В основе дезодорации жиров лежит процесс отгонки из них ароматических веществ. Интенсифицировать отгонку, особенно трудно летучих веществ, которые имеют высокую температуру кипения, можно, в принципе, двумя путями: либо за счет повышения температуры, либо за счет снижения остаточного давления.

Подъем температуры, при которой проводится дезодорация, имеет известные ограничения, поскольку это может привести к термическому разложению, окислению, полимеризации глицеридов, вследствие чего жир будет испорчен. Поэтому в современных дезодорационных установках непрерывного действия совмещают оба названных фактора: процесс ведут при температуре 210...250 °С и остаточном давлении $P_{ост.} = 0,13...0,40$ кПа (1...3 мм рт. ст.). Но даже таких жестких условий зачастую бывает недостаточно для удаления из жира одорирующих веществ, имеющих очень низкую упругость паров (летучесть).

В связи с этим используют еще один путь интенсификации процесса дезодорации: обрабатывают жир острым водяным паром, чаще перегретым. В условиях вакуума и высоких температур водяной пар легко преодолевает остаточное давление в аппарате. В таких условиях ароматические вещества даже при своей очень низкой упругости паров начинают испаряться и их пары уносятся в смеси с водяным паром.

Острый пар в процессе дезодорации выполняет еще одну важную функцию. Попадая в жир в виде мельчайших пузырьков, он образует парожировую пену с огромной поверхностью контакта пузырьков пара с маслом. Это в значительной степени облегчает и ускоряет процесс дезодорации.

Процесс отгонки одорирующих веществ также существенно облегчается при уменьшении толщины слоя дезодорируемого жира и сокращении пути отводимых погонов. Обычно толщина слоя дезодорируемого жира составляет 30...50 см. В идеальном случае она

должна быть равна толщине свободно стекающей пленки жира, что может быть реализовано, в частности, в роторно-пленочных испарителях.

Технология дезодорации. Жир нагревается до температуры 130...180 °С и под разрежением *деаэрируется* (освобождается от растворенных в нем газов). Затем жир нагревается до температуры дезодорации, величина которой зависит от конструкции применяемого оборудования и давления подаваемого острого пара. В случае использования колонных аппаратов непрерывного действия тарельчатого типа температура дезодорации составляет 210...230 °С при остаточном давлении не более 0,3 кПа. Усредненное время пребывания жира в дезодораторе составляет 20...40 минут. Отходящие вместе с водяным паром погоны одорирующих веществ улавливаются в скруббере.

Жир, выходящий из дезодоратора, охлаждается до температуры 40...50 °С и пропускается через фильтр тонкой очистки. Эта операция называется "полировочным фильтрованием", поскольку благодаря относительно высокой вязкости жира при таких температурах удается добиться высокой степени его очистки. Отфильтрованный жир направляется в емкость для готовой продукции.

В некоторых случаях перед фильтрованием (иногда перед введением в дезодоратор) в жир вводится небольшое количество лимонной кислоты в виде 20...30 %-го водного раствора. Лимонная кислота выполняет роль антиоксиданта, который предотвращает протекание окислительных процессов, приводящих к прогорканию жира.

1.1.8. Бесщелочная рафинация

Если дезодорацию жиров проводить при температуре 220...230 °С, то вместе с ароматическими (одорирующими) веществами из жира будут отгоняться содержащиеся в нем свободные жирные кислоты. На этом основан метод совмещения дезодорации жиров со снижением их кислотности (величины кислотного числа) путем отгонки свободных жирных кислот без проведения предварительной щелочной рафинации (нейтрализации).

При промышленном использовании этого метода – метода бесщелочной рафинации – очистке подвергается, как правило, пищевой саломас с кислотным числом не более 0,7...0,8 мг КОН/г. Саломас подвергают тщательной обработке отбеливающими глинами и после фильтрования направляют на дезодорацию. В этом случае саломас обязательно обрабатывают раствором лимонной кислоты для связывания остатков никелевого катализатора, который используется при гидрировании жиров.

2. ГИДРИРОВАНИЕ (ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ) ЖИРОВ

Сущность процесса гидрирования заключается в целенаправленном изменении жирнокислотного состава масел и жиров в результате присоединения водорода по двойным связям ненасыщенных жирных кислот. Гидрированные жиры называют саломасом. В результате изменения жирнокислотного состава происходит изменение свойств масел и жиров: повышаются их температуры плавления, пластичность, твердость, стойкость к окислению и термическому воздействию.

Так, например, гидрирование глицеридов линолевой и линоленовой кислот до глицеридов олеиновой кислоты и ее изомеров (транс-изомер олеиновой кислоты – элаидиновая кислота) в 10...15 раз повышает стойкость жиров к окислению кислородом воздуха. Общий характер зависимости температуры плавления и твердости жиров от содержания насыщенных кислот в их триглицеридах показан на рис. 2.1.

При гидрировании происходит также миграция (перемещение) двойных связей в молекулярной цепи жирных кислот (изомеризация), что также заметно влияет на физические и химические свойства жиров.

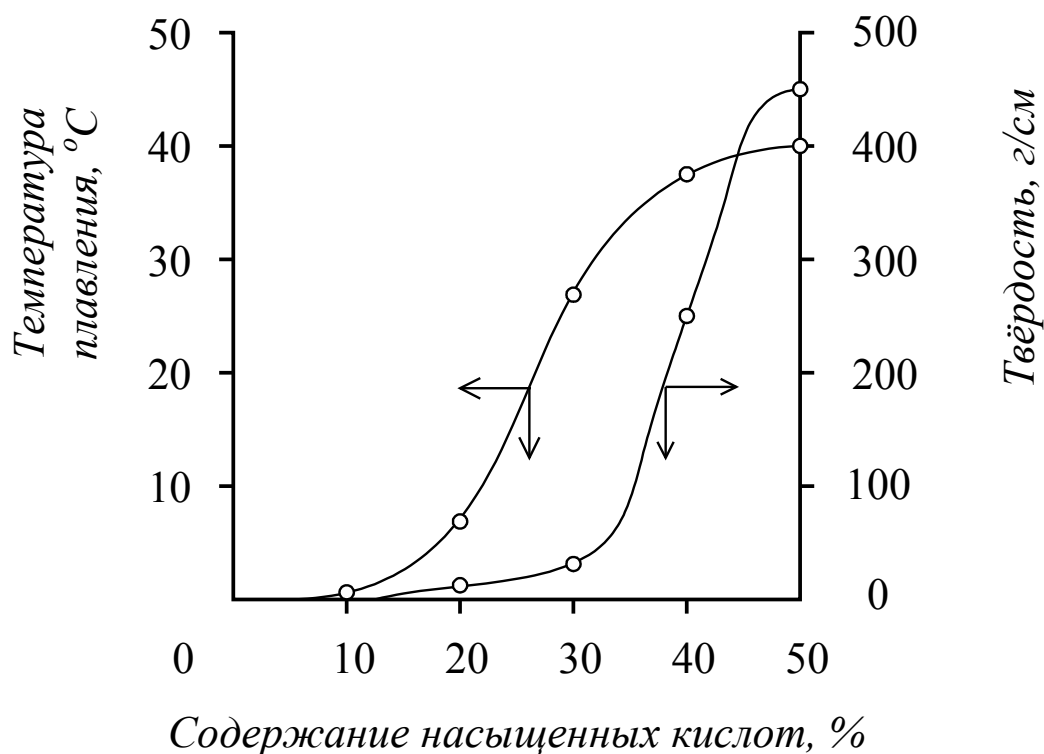


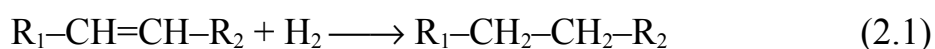
Рис. 2.1. Влияние степени ненасыщенности жира на его свойства

Гидрированию подвергают соевое, подсолнечное, хлопковое, рапсовое (низкоэруковое) и некоторые другие растительные масла, находящиеся в жидком состоянии, а также животные жиры и свободные жирные кислоты, извлеченные из мыльных стоков.

Важнейшей областью применения саломасов является производство маргариновой продукции. Здесь используются частично гидрированные растительные масла с температурой плавления 31...34 °С и твердостью 160...320 г/см. Саломасы с температурой плавления 35...37 °С и твердостью 550...750 г/см широко используются в кондитерском и кулинарном производстве. Масла и жиры с высокой степенью гидрирования ($t_{пл} = 40...50$ °С) – саломасы технического назначения – находят применение в производстве туалетного и хозяйственного мыла, технических смазок, стеариновой кислоты.

2.1. Химические и физико-химические основы гидрирования жиров

Гидрирование жиров всегда проводится в присутствии **катализаторов**. Химическая сущность процесса гидрирования состоит в присоединении водорода к двойным связям углеводородных радикалов остатков жирных кислот глицеридов:



Гидрирование жиров является **гетерогенным** процессом и протекает на границе раздела двух фаз жир – катализатор. Скорость таких процессов пропорциональна площади поверхности катализатора. Поэтому для гидрирования применяют катализаторы с высокой удельной поверхностью – 100 м²/г и выше.

В начальной стадии процесса гидрирования происходит насыщение поверхности катализатора водородом, или активация катализатора (рис. 2.2, *а*). Это наиболее медленная стадия, поэтому она лимитирует скорость протекания всего процесса.

После насыщения поверхности катализатора водородом процесс гидрирования в общем случае может протекать двумя путями. Активированный катализатор может либо присоединить водород к двойным связям жирных кислот (рис. 2.2, *б*) – в этом случае пройдет собственно гидрирование; либо одновременно присоединить и оторвать атом водорода – тогда произойдет смещение двойной связи вдоль молекулярной цепи (рис. 2.2, *в*), т.е. осуществится структурная изомеризация. На катализаторе может происходить также и геометрическая (пространственная) цис-, транс-изомеризация жирнокислотных остатков.

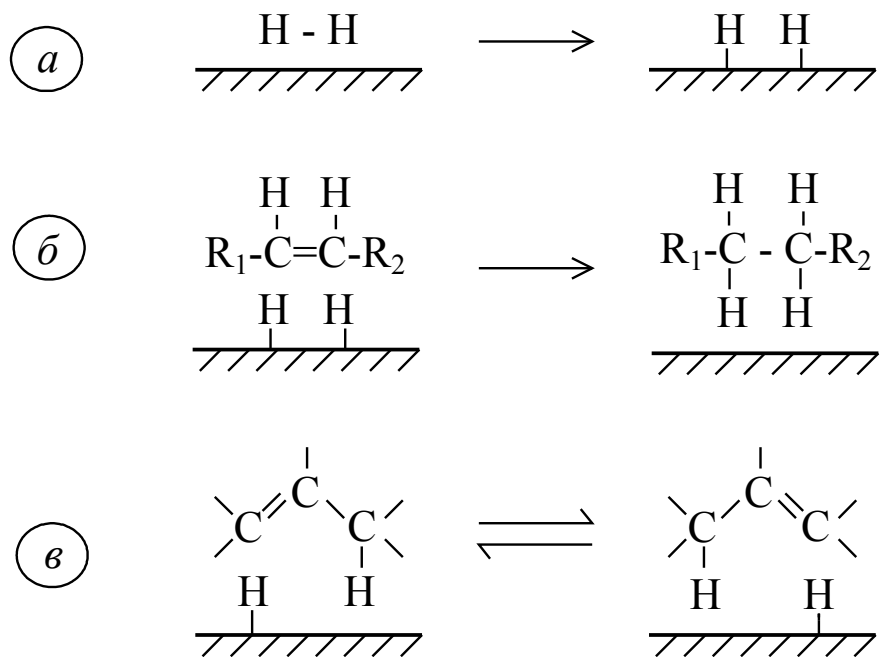


Рис. 2.2. Схема каталитического гидрирования жиров

Следует отметить, что в отличие от гидрирования реакция изомеризации не требует расхода водорода, поэтому она может протекать и после прекращения его подачи в реакционный аппарат.

2.2. Селективность процесса гидрирования

Под **селективностью** (избирательностью) реакции понимают вероятность ее протекания по одному из нескольких возможных направлений. С этой точки зрения для процесса гидрирования жиров характерны следующие общие закономерности:

- 1) полиненасыщенные жирные кислоты гидрируются ступенчато, т.е. последовательно превращаются в кислоты с меньшим числом двойных связей, например:

линоленовая \rightarrow линолевая \rightarrow олеиновая \rightarrow стеариновая;

- 2) скорость гидрирования жирных кислот тем выше, чем больше их ненасыщенность, например, скорость перехода линолевой кислоты в олеиновую в 2...10 раз выше скорости перехода олеиновой кислоты в стеариновую;
- 3) скорость гидрирования практически не зависит от химического строения триглицеридов; скорость гидрирования, например, олеиновой кислоты одинакова в триолеине и в моноолеине.

Если перечисленные основные закономерности соблюдаются полностью, то процесс гидрирования жиров является абсолютно селективным. При абсолютно селективном гидрировании смесей ненасыщенных кислот, например, линолевой и олеиновой, насыщение водородом линолевой кислоты до олеиновой будет предшествовать образованию стеариновой кислоты из олеиновой.

Селективность процесса гидрирования сильно зависит от природы катализатора. Для гидрирования применяют никелевые и никель-медные катализаторы двух видов: *дисперсные* (порошкообразные) и *стационарные* (сплавные – в форме гранул или пористой массы). Достоинством дисперсных катализаторов является высокая селективность (94...97 %) и стабильность хода процесса гидрирования, недостатком – трудность отделения катализатора от образовавшегося саломаса. Стационарные катализаторы закреплены в аппаратуре неподвижно и поэтому не требуют по окончании процесса гидрирования специального отделения от саломаса. Недостатками таких катализаторов являются сложность их регенерации и низкая селективность.

2.3. Влияние технологических режимов на селективность и скорость гидрирования жиров

Основными технологическими параметрами, определяющими течение процесса гидрирования жиров, являются температура, интенсивность перемешивания, давление водорода. Их влияние на скорость гидрирования жиров в общем виде представлено на рис. 2.3.

Температура. Повышение температуры жиров от точки их плавления до ~180 °С приводит к резкому снижению их вязкости и, соответственно, к повышению скорости диффузии молекул. Соотношение скорости массопереноса и скорости присоединения водорода смещается при этом из диффузной в кинетическую область (рис. 2.3, *кр. 1*), т.е. скорость процесса гидрирования в целом будет определяться скоростью протекания химической реакции.

Максимальная скорость и селективность процесса гидрирования наблюдаются в интервале температур от 180 до 200 °С, при которых и проводится получение пищевого саломаса. Дальнейшее повышение температуры приводит к возрастанию степени адсорбции непредельных соединений на катализаторе и образованию никелевых мыл, что заметно снижает скорость гидрирования жиров (рис. 2.3, *кр. 1*).

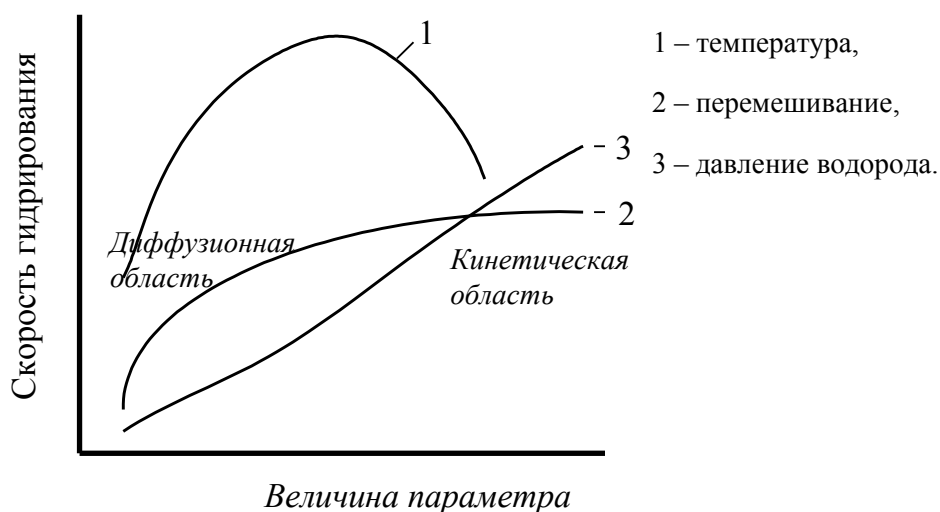


Рис. 2.3. Зависимость скорости гидрирования от параметров процесса

Интенсивность перемешивания. С увеличением интенсивности перемешивания скорость гидрирования возрастает до тех пор, пока не достигнет определенного предела. Если скорость подвода молекул реагентов к катализатору ниже скорости присоединения водорода к двойным связям, то реакция протекает в диффузионной области (рис. 2.3, *кр. 2*). В этом случае повышение интенсивности перемешивания приводит к увеличению скорости гидрирования. Если же скорость подвода молекул реагирующих веществ и отвода образующихся продуктов выше скорости присоединения водорода, то реакция протекает в кинетической области, и дальнейшая интенсификация перемешивания не влияет на ее скорость.

Для селективного гидрирования реакцию необходимо проводить в кинетической области, что достигается при интенсивном перемешивании реакционной массы и ее барботировании водородом.

Давление водорода. С повышением давления водорода увеличивается скорость гидрирования жиров, но падает селективность процесса. Для обеспечения высокой селективности процесса при получении пищевого саломаса гидрирование проводят при давлении водорода не более 0,2 МПа. Повышение давления водорода до 3 МПа и более целесообразно при выработке глубокогидрированных саломасов, которые используются для получения технического стеарина или поверхностно-активных веществ. Селективность реакции гидрирования в этом случае значения не имеет.

2.4. Побочные процессы при гидрировании

При гидрировании жиров кроме основных реакций присоединения водорода к непредельным жирным кислотам и их изомеризации протекают и побочные реакции, многие из которых обуславливают производственные потери жира. К таким реакциям относятся следующие процессы.

- **Термодеструкция глицеридов**, которая приводит к образованию акролеина $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ (токсичен!), быстрополимеризующихся кетенов $\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ и свободных жирных кислот. Термодеструкция усиливается при температурах более 230°C и при снижении интенсивности перемешивания реакционной массы.
- **Гидролиз глицеридов** до свободных жирных кислот и глицерина. Основной причиной гидролиза является примесь воды в поступающем водороде.
- **Термодеструкция гидропероксидов** глицеридов жирных кислот приводит к образованию смеси насыщенных и ненасыщенных альдегидов, спиртов и кислот. Характерный для гидрированных жиров "саломасный" запах придает им примесь альдегидов фракции C_6-C_{11} при их наличии в саломасе в количестве всего $10^{-7}\%$ (!).
- **Разрушение витаминов**. При гидрировании происходит термическое разрушение витамина А, частично – витамина D, но не затрагиваются витамины Е (токоферолы).

2.5. Технология гидрирования жиров

Для проведения промышленного гидрирования жиров используются многочисленные технологические схемы, которые могут быть классифицированы следующим образом:

- ⇒ **по характеру движения жирового сырья** через реактор различают периодический и непрерывный процессы гидрирования;
- ⇒ **по характеру движения газа** через реактор различают гидрирование методом насыщения и гидрирование с внешней циркуляцией водорода. При гидрировании методом насыщения определенное количество водорода, подаваемого в реактор, циркулирует внутри него в течение всего процесса и выводится из аппарата только при его разгрузке. При гидрировании с внешней циркуляцией водорода последний подается в реактор в значительном избытке. Непрореагировавший водород непрерывно выводится из реактора, а затем возвращается в процесс вновь.

⇒ *по типу применяемых катализаторов* различают гидрирование на суспендированных и стационарных катализаторах. Суспендированный катализатор подается в реактор вместе с жиром и выводится из него вместе с саломасом. Стационарный катализатор закреплен в реакторе и выгружается из него лишь при необратимой потере активности.

В зависимости от назначения вырабатываемого саломаса используют ту или иную технологическую схему производства.

Требования к сырью. Главное требование к сырью, поступающему на гидрирование, – высокая степень очистки жиров от примесей, которые вызывают отравление катализаторов. Наиболее сильное дезактивирующее действие на катализаторы оказывают соединения серы в виде сульфидов, мыла, фосфолипиды, вода, госсипол и его производные.

Даже ничтожные количества серы в виде сульфидов (0,001...0,002 %) быстро и необратимо отравляют катализатор. По этой причине гидрирование рапсового и горчичного масел, которые содержат повышенное количество соединений серы, протекает медленно, с увеличенным расходом катализатора.

Щелочные мыла отравляют катализатор, адсорбируясь на его поверхности. Фосфолипиды сравнительно легко образуют фосфорнокислые соли никеля, разрушая тем самым катализатор гидрирования. Вода в условиях высокотемпературного гидрирования стимулирует гидролиз глицеридов и окисление катализатора, что также снижает его активность.

Таким образом, чтобы уменьшить расход катализатора и водорода, снизить температуру гидрирования, уменьшить распад жиров, необходимо гидрируемое сырье и водород максимально освободить от перечисленных примесей. С этой целью проводят рафинацию масел и жиров по полному циклу обработки, а также глубокую сушку жирового сырья, очистку и осушку водорода.

Технологические режимы. Основным элементом промышленных установок для гидрирования жиров является гидрогенизационный аппарат или – чаще – группа (батарея) таких аппаратов. В качестве гидрогенизационного аппарата используют реакторы с мешалками объемом 5...12 м³ или колонные (вертикальные) барботажные аппараты. По конструкции высота таких колонн в 10...20 раз превышает их внутренний диаметр, который составляет 0,5...0,8 м.

Саломасы для маргариновой продукции получают, главным образом, непрерывным методом в батареях из 3-х реакторов с мешалками при давлении водорода 0,05...0,20 МПа. При этом используют суспендированный никель-кизельгуровый катализатор или смесь из 90...

95 % никель-кисельгурового и 5...10 % никель-медного катализаторов. Доля катализатора в гидрируемом сырье составляет 0,1...0,4 %. Температура при переходе из одного реактора в другой повышается от 200 до 240 °С. Расход водорода на всю батарейную установку составляет 700...1000 м³/час.

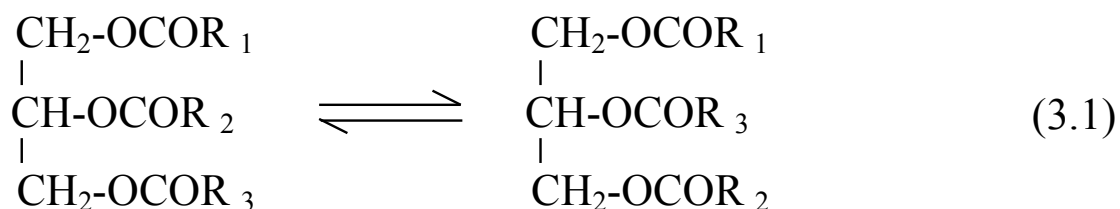
Снижение степени ненасыщенности жирового сырья в установившемся режиме гидрирования сопровождается закономерным и взаимосвязанным изменением свойств получаемого саломаса. Это позволяет контролировать и регулировать ход процесса гидрирования по расходу водорода и по одному из качественных показателей гидрогенизата, например, по изменению температуры плавления или показателя преломления саломаса, величина которого пропорциональна йодному числу продукта. (При гидрировании температура плавления жира возрастает, а величина показателя преломления (йодное число) – снижается).

Саломас, выгружаемый из последнего реактора батарейной установки, охлаждается в теплообменнике до температуры 100...140 °С и направляется на фильтрование. Фильтрование проводится на фильтр-прессах, где происходит отделение саломаса от катализатора, который вновь возвращается в производство (оборотный катализатор). Для поддержания достаточной активности оборотного катализатора к нему добавляют свежий катализатор в соотношении 10 : 1 – 20 : 1.

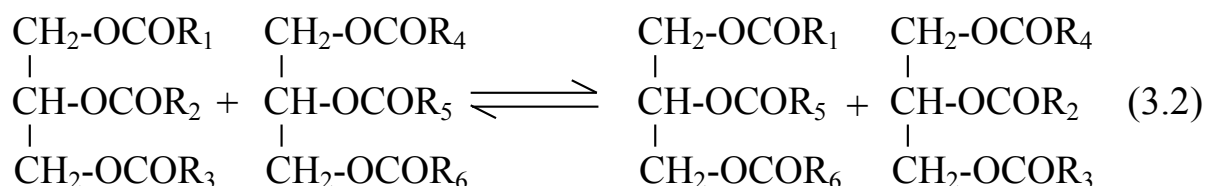
3. ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖИРОВ

Переэтерификация представляет собой процесс обмена ацильными группами (остатками жирных кислот) внутри или между молекулами триглицеридов жиров. В первом случае процесс называется внутримолекулярной переэтерификацией, во втором случае – межмолекулярной переэтерификацией.

При внутримолекулярной переэтерификации изменяется взаимное положение ацильных групп внутри одной молекулы триглицерида:



При межмолекулярной переэтерификации происходит обмен ацильных групп между различными молекулами триглицеридов:



На практике оба эти процесса – (3.1) и (3.2) – протекают одновременно.

Цель переэтерификации. Как известно масла и жиры имеют разнообразный жирнокислотный состав (табл. 3.1). Качественный и количественный состав жирных кислот, входящих в триглицериды, полностью определяет свойства жиров и масел. Следовательно, при изменении жирнокислотного состава будут изменяться и свойства того или иного жира.

Переэтерификация является одним из способов изменения химического состава триглицеридов, благодаря которому можно целенаправленно варьировать такие важные свойства жиров как консистенцию и температуру плавления. Желаемый жирнокислотный состав переэтерифицированного жира и его свойства задаются исходным соотношением твердых и жидких жировых компонентов.

Следует заметить, что цель переэтерификации близка цели гидрирования, но достигается другим способом. Причем в процессе переэтерификации, в отличие от гидрирования, суммарный жирнокислотный состав смеси жиров не изменяется.

Таблица 3.1

Жирнокислотный состав некоторых масел и жиров (по В.С.Стопскому)

Масло, жир	Содержание жирных кислот, масс. %					прочие
	насыщенные		ненасыщенные			
	16 : 0	18 : 0	18 : 1	18 : 2	18 : 3	
тунговое	7,8...9,4		4...10	8...15	71...83	—
льняное	8...11		21,7...28,4	12,2...20,7	41,4...57,5	—
конопляное	5,8...9,9	1,7...5,6	6...17	46...70	14...28	—
кукурузное	5...8	до 6,2	23...49	48...56	0,5...0,8	до 3
подсолнечное	3,5...11,7	1,6...5,7	25...35	55...72	0,3...0,8	0,6...0,8
соевое	7,0...12,1	2...5	20...30	44...60	5...9	до 2
хлопковое	12,8...28,0	0,9...3,3	13,9...35,0	34,0...57,2	0,1	1...3
горчичное	0,7...6,0	0,5...2,1	40...85 ¹	14...24	1...18	—
рапсовое:						
– высокоэруковое	1...4	1...2	13...38	13...17	7...9	28...67 ²
– низкоэруковое	4...7	1...2	55...70	18...24	7...12	0...7 ²
кокосовое	до 90		до 10			—
пальмовое	44...57		43...56			—
говяжий	23...27	21...29	43...47	2...5	—	—
бараний	25...34	20...32	36...44	3...4	—	—
свиной	27...34	12...18	39...54	3...8	—	—
костный	20...21	19...21	53...60	5...10	—	—

Примечания. ¹ Сумма кислот состава 18 : 1, 20 : 1, 22 : 1. ² Сумма кислот состава 20 : 1 и 22 : 1.

Если переэтерификация на протяжении всего процесса осуществляется в одной фазе, то она завершается статистическим, т.е. подчиняющимся законам математической статистики, наиболее вероятным распределением ацильных групп в молекулах триглицеридов. Такая переэтерификация проводится при сравнительно высоких температурах (80...90 °С) и называется **статистической, или высокотемпературной переэтерификацией**.

Если же переэтерификация проводится при относительно низких температурах (15...30 °С), то в ходе её проведения в осадок из жидкой фазы выпадают высокоплавкие глицериды: система становится двухфазной. Такой процесс называется **направленной, или низкотемпературной переэтерификацией**.

В отечественной промышленности при получении главным образом пищевых жировых продуктов находит применение статистическая переэтерификация.

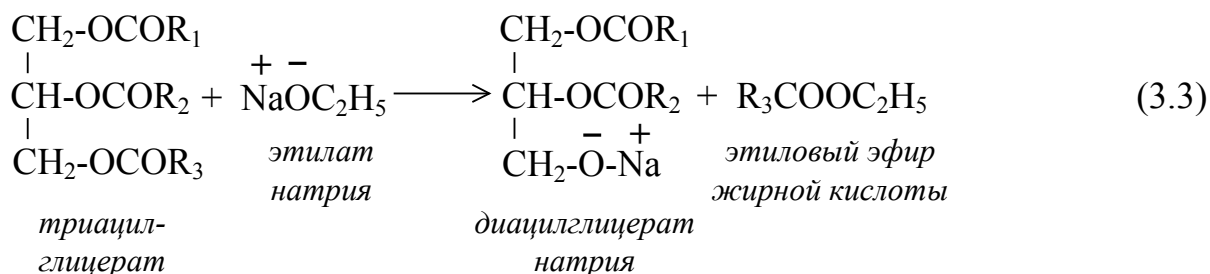
Очень широко переэтерификация используется в производстве пластичных пищевых жиров для маргариновой продукции. Планируется довести производство переэтерифицированных жиров до 15...20 % жирового набора маргариновой продукции.

Получение переэтерифицированных жиров позволяет решить следующие задачи:

- уменьшить удельный расход дорогостоящего саломаса за счет соответствующего увеличения расхода негидрированных жиров и масел;
- перейти к производству пластичных жиров с низким содержанием транс-непредельных кислот путем переэтерификации смесей растительных масел с глубокогидрированными жирами, содержащими насыщенные жирные кислоты;
- сократить удельные затраты пара, воды, электроэнергии на производство маргариновой продукции;
- увеличить ассортимент и повысить качество маргариновой продукции.

В промышленных условиях переэтерификацию проводят в присутствии порошкообразных высокоактивных катализаторов щелочного типа: для статистической (высокотемпературной) переэтерификации используют алкоголяты натрия – метилат натрия CH_3ONa или этилат натрия $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$; для направленной (низкотемпературной) переэтерификации – сплав натрия с калием. Недостатком этих катализаторов является высокая пожаро- и взрывоопасность при их контакте с водой.

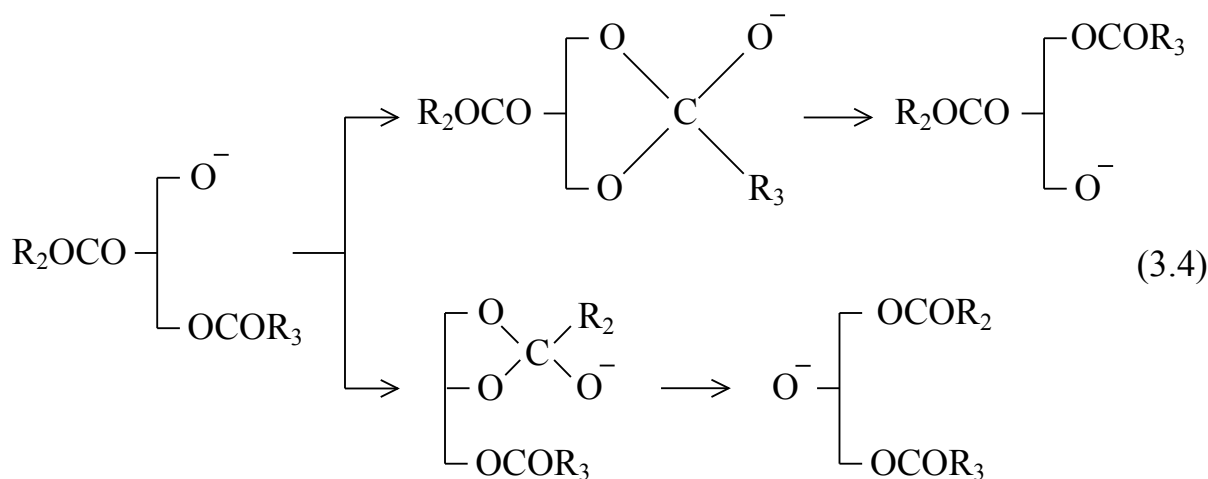
Механизм реакции переэтерификации при использовании в качестве катализатора этилата натрия сводится к образованию на первой стадии процесса диацилглицерата натрия:



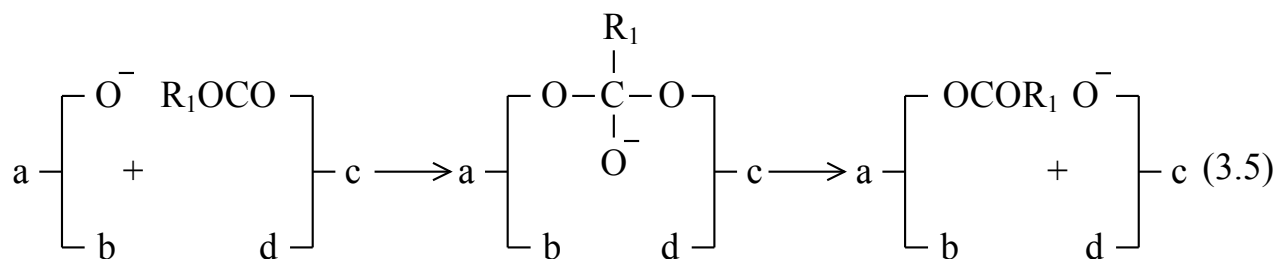
Образовавшийся диацилглицерат натрия собственно и является истинным (действующим) катализатором процесса переэтерификации, а алкоголяты натрия выступают фактически в роли исходных реагентов для получения этого катализатора.

Дальнейший ход переэтерификации описывается следующими схемами реакций:

– внутримолекулярная переэтерификация

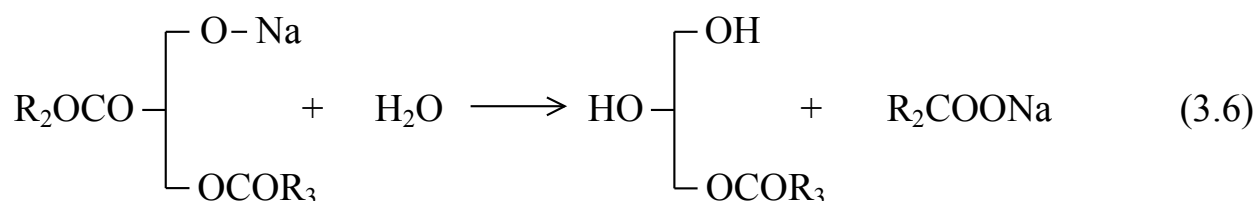


– межмолекулярная переэтерификация



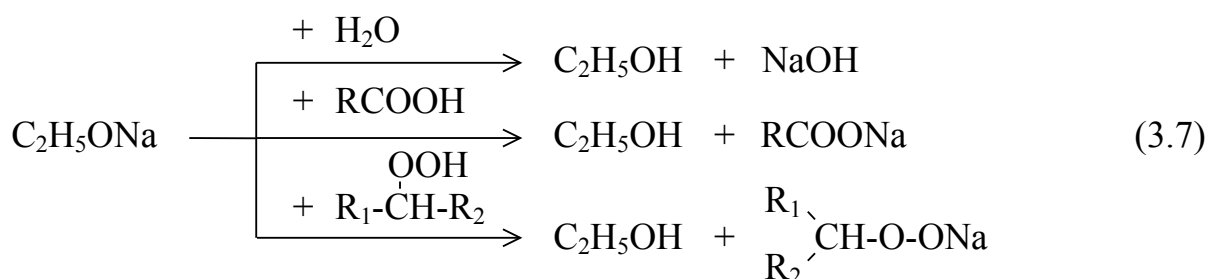
где a, b, c, d – остатки жирных кислот.

По окончании процесса переэтерификации катализатор подвергают дезактивации путем добавления в жир воды или разбавленного раствора фосфорной кислоты:



Затем переэтерифицированный жир отмывают от остатков катализатора и продуктов его распада и направляют на дезодорацию для устранения запаха.

Высокая реакционная способность алкоголятов и ацилглицератов натрия приводит к их химическому взаимодействию с находящимися в жирах примесями воды, свободных жирных кислот и гидропероксидов. Причём это взаимодействие каталитически активных соединений носит необратимый характер:



В связи с этим всё жировое сырьё, которое направляется на переэтерификацию, должно иметь высокую степень очистки от дезактивирующей применяемый катализатор примесей воды, различных кислот и гидропероксидов. Например, жир, который подготовлен для

проведения переэтерификации, должен отвечать следующим минимальным требованиям:

⇒влажность – не более 0,015 %;

⇒кислотное число – не более 0,2 мг КОН/г;

⇒пероксидное число – не более 0,05 % I₂.

Расчёт показывает, что даже в этом случае расход катализатора (этилата натрия) только на погашение примесей, присутствующих в исходном сырье в указанных количествах, составит 0,95 кг/т при общем расходе катализатора 1,2...1,4 кг на 1 т жира.

4. ПРОИЗВОДСТВО МАРГАРИНА, ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ И МАЙОНЕЗА

4.1. Производство маргарина

Промышленное производство маргарина было организовано в 1870 году. Французский химик *Меж-Мурье* предложил эмульгировать легкоплавкую часть топленого говяжьего жира с молоком в присутствии сычужной вытяжки из желудка коров. Полученную смесь охлаждали в ледяной воде и при этом образовывались полутвердые шарики, которые имели перламутровый блеск. *Меж-Мурье* назвал их **маргарином** (>фр. margjaret – жемчуг).

Маргарин представляет собой, подобно сливочному маслу, эмульсию, состоящую из жиров и молока или воды. Маргарин является ценным пищевым продуктом. По усвояемости, которая достигает 93...98 %, он не уступает жирам цельного молока (сливочному маслу), а по энергетической ценности даже превосходит его: в среднем 40,1 кДж/100 г против 38,6 кДж/100 г.

Маргарины в зависимости от назначения и состава подразделяются на следующие группы:

- 1) столовые и марочные (бутербродные);
- 2) для промышленной переработки и сети общественного питания;
- 3) с вкусовыми добавками.

Ассортимент маргариновой продукции, которая выпускается отечественной масложировой промышленностью, насчитывает более 50 наименований.

Назначение маргаринов определяет их товарную форму: они могут быть твердыми, мягкими (наливными) и жидкими. Мягкие маргарины сохраняют пластические свойства при низких положительных температурах, что позволяет использовать их как бутербродные жиры. Жидкие маргарины применяют в хлебопечении, при производстве мучных кондитерских изделий.

Столовые маргарины применяют в качестве бутербродного продукта, а также для приготовления кондитерских и кулинарных изделий. Столовые и марочные маргарины содержат не менее 82 % жира. К ним относятся маргарины молочный, сливочный, "Новый", "Эра", "Экстра" и др. Низкокалорийные маргарины ("Столовый", "Радуга", "Солнечный") содержат от 40 до 75 % жира.

Одним из основных направлений улучшения ассортимента и качества маргаринов является расширение возможности их использования в качестве бутербродного жира. Решение этой задачи может быть достигнуто, в частности, за счет расширения выпуска наливных (мягких) маргаринов.

4.1.1. Характеристика сырья

Основным сырьем для производства маргариновой продукции являются *жиры* и *молоко*. Структура и вкус маргарина в основном определяются набором жиров, которые входят в его состав. Присутствие различных примесей в исходных жирах не позволяет получить продукцию высокого качества, поэтому все жиры должны быть очищены по полной схеме рафинации, включая отбелку и дезодорацию, и иметь кислотное число не более 0,3 мг КОН/г.

Главным жировым компонентом в рецептуре маргариновой продукции являются гидрированные растительные масла. Наиболее широко применяют саломасы на основе подсолнечного, хлопкового, соевого и низкоэрукового рапсового масел. Переэтерифицированные жиры, которые изготавливаются из смесей растительных масел и животных жиров, используют наравне с саломасами. С их помощью очень удобно варьировать консистенцию маргаринов от мазеобразной до твёрдой. Из животных жиров применяют сливочное коровье и топленое масло, говяжий, бараний и свиной топленые жиры.

Для производства маргарина используют свежее пастеризованное молоко, предварительно сквашенное специальными молочнокислыми заквасками или коагулированное раствором лимонной кислоты. Соотношение между различными видами молока определяется рецептурой того или иного вида маргарина.

Сквашенное молоко не только обогащает вкус маргарина, но и обеспечивает его стойкость при хранении. Водно-молочная фаза маргарина должна иметь величину рН, равную 3,0...5,5. В такой слабокислой среде замедляет развитие нежелательных микробиологических процессов во время хранения маргарина.

Поскольку маргарин представляет собой застывшую водно-жировую эмульсию, то немаловажную роль в его рецептуре играют поверхностно-активные вещества – эмульгаторы. Кроме своего основного назначения – стабилизировать эмульсию – эмульгаторы улучшают пластичность маргарина, а в производстве пищевых жиров для хлебопечения обеспечивают увеличение пористости мякиша и объёма готового изделия. Наиболее перспективно использование эмульгаторов на основе моно- и диглицеридов.

Кроме того, для придания маргарину естественного цвета сливочного масла в него вводят пищевые красители, а также вкусовые добавки,

ароматизаторы, витамины, соль, сахар и другие необходимые по рецептуре компоненты.

4.1.2. Технология производства

В основе производства маргариновой продукции лежат процессы **переохлаждения** маргариновой эмульсии с ее одновременной механической обработкой. Технологическая схема производства зависит от того, в какой товарной форме будет выпускаться готовая продукция.

Технологический процесс получения маргарина, например, в твердой товарной форме включает следующие операции:

- дозирование, смешение и эмульгирование исходных компонентов;
- переохлаждение и кристаллизация эмульсии;
- фасовка готового продукта.

При получении жидких маргаринов исключаются операции кристаллизации и фасовки: продукт в переохлажденном текучем состоянии отгружается в автоцистернах.

При рассмотрении технологического процесса необходимо представлять особенность построения рецептур маргаринов. Она заключается в том, что в состав маргаринов входят два укрупненных рецептурных компонента:

- ⇒жировая основа;
- ⇒водно-молочная фаза.

Жировая основа представляет собой смесь жидких и твердых жиров различной пластичности. Она в значительной степени определяет товарный вид, вкусовые качества и технологические свойства маргариновой продукции.

Водно-молочная фаза представляет собой раствор в смеси молока и воды различных водорастворимых компонентов маргарина. Она должна обеспечивать достижение органолептических показателей маргарина, которые приближаются к сливочному маслу.

На долю жировой основы приходится 60...80 % от массы маргарина, на долю водно-молочной фазы – 20...40 %. Таким образом, маргарины, выпускаемые отечественной промышленностью, относятся к эмульсиям прямого типа.

Дозирование, смешение и эмульгирование. Жировая основа и водно-молочная фаза готовятся отдельно друг от друга, поэтому они должны быть хорошо смешены. Для смешения используют смесители с винтовой мешалкой, которая вращается со скоростью около 1 об/с. Водно-молочная смесь вводится в смеситель при температуре 15...20 °С, а жиры – при

температуре на 4...5 °С выше их температуры плавления. Далее смешение и эмульгирование проводится при температуре 38...40 °С.

Переохлаждение и кристаллизация. Эти операции являются основными в технологии производства маргарина. Их сущность состоит в том, что жидкую маргариновую эмульсию охлаждают и кристаллизуют в строго контролируемых условиях, а полученной таким образом пластичной массе придают необходимую товарную форму. Причем формирующаяся при этом кристаллическая структура жировой основы определяет важнейшие качественные показатели готового маргарина: его консистенцию, диапазон пластичности, температуру полного расплавления.

При охлаждении маргариновая эмульсия претерпевает ряд полиморфных превращений, которые связаны с переходом менее устойчивых, метастабильных кристаллических форм через промежуточные к устойчивым, стабильным кристаллическим модификациям. Наиболее низкоплавкая, метастабильная кристаллическая структура обозначается как α -форма, переходная, средняя структура – как β' -форма и наиболее высокоплавкая, стабильная структура – как β -форма.

На формирование кристаллической структуры маргарина оказывают влияние следующие факторы:

⇒ скорость охлаждения – при значительной скорости охлаждения образуется неустойчивая кристаллическая модификация;

⇒ скорость перемешивания – при быстром перемешивании образуется более однородная смесь с мелкокристаллической структурой;

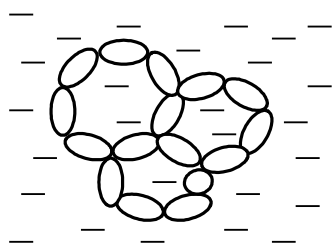
⇒ содержание насыщенных и ненасыщенных глицеридов – чем больше в жировой фазе маргарина глицеридов ненасыщенных жирных кислот, тем выше доля неустойчивых кристаллических модификаций.

При медленном охлаждении маргариновой эмульсии происходит последовательная кристаллизация глицеридов в соответствии с их температурой застывания. В результате образуются крупные кристаллы, характерные для наиболее высокоплавкой устойчивой кристаллической β -формы. Наличие в маргарине β -формы обуславливает неоднородность его структуры, придает готовому продукту грубый вкус, "мучнистость", "мраморность" и т.д. В процессе хранения такой маргарин приобретает хрупкость.

При быстром охлаждении наблюдается переохлаждение системы, и образование кристаллов начинается при температуре более низкой, чем температура застывания жиров. В этом случае становится возможным образование более низкоплавких, менее устойчивых кристаллических форм. Кристаллы жира в маргарине обычно присутствуют в β' -форме; переход же в β -форму отрицательно влияет на консистенцию маргарина из-за образования

более крупных кристаллов. Такой переход может произойти, в частности, при хранении маргарина при повышенной температуре.

Для достижения однородной структуры маргарина после глубокого охлаждения необходимо интенсивное перемешивание и относительно длительная механическая обработка. При этом мелкодиспергированные кристаллы твердой фазы образуют в жидкой фазе коагуляционные структуры (рис. 4.1).



Благодаря наличию подобных структур маргарин при хранении менее подвержен образованию твёрдых кристаллических модификаций.

Рис.4.1. Коагуляционные структуры маргарина

Основным аппаратом при производстве маргарина методом переохлаждения является переохладитель, который обеспечивает тонкое эмульгирование, охлаждение и механическую обработку маргариновой эмульсии. Переохладитель состоит из нескольких трубчатых теплообменников, соединенных последовательно. Температура эмульсии при прохождении через переохладитель сравнительно быстро понижается (за счет использования жидкого аммиака) с 38...40 °С до 10...12 °С. Завершение формирования необходимой кристаллической структуры происходит в кристаллизаторе, представляющем собой цилиндрический аппарат, который снабжен фильтром-гомогенизатором. В кристаллизаторе маргарин доводится до требуемой твердости, однородности и пластичности.

Готовый маргарин фасуется в соответствующую тару фасовочными автоматами.

4.2. Производство пищевых жиров

К пищевым жирам относятся кондитерские, хлебопекарные и кулинарные жиры. Эти жиры не содержат водно-молочной фазы и целиком состоят из смеси растительных масел, гидрированных и переэтерифицированных жиров, а также животных жиров. В зависимости от назначения они могут содержать такие добавки, как эмульгатор, краситель, витамины и ароматизаторы.

Технология изготовления пищевых жиров существенно проще технологии маргарина, т.к. в ней отсутствуют операции, связанные с подготовкой водно-молочной фазы. В остальном технологический процесс и

производственные линии сходны с технологией и линиями по производству маргарина.

Особенностью получения пищевых жиров является необходимость соблюдать такие технологические режимы, которые бы обеспечили хорошую подвижность и дозируемость продукта при его фасовке в крупную тару (10...20 кг). Кроме того, необходимо, чтобы продукт быстро принимал в таре необходимую форму и при этом сохранял однородную консистенцию. Для этого после операции переохлаждения производят дополнительную механическую обработку с целью **декристаллизации** структуры получаемого продукта.

Такой интенсивной механической обработке пищевые жиры подвергаются в декристаллизаторах.

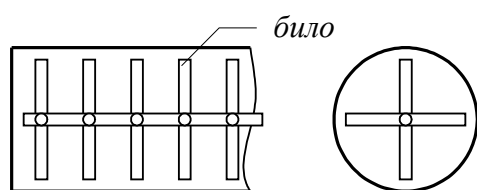


Рис. 4.2. Элемент декристаллизатора

Они представляют собой три последовательно соединенных между собой горизонтальных цилиндра, которые снабжены валами с установленными на них билами (рис. 4.2). Частота вращения валов около 100 оборотов в минуту.

После декристаллизатора продукт не теряет текучести при наливке даже в крупную тару, например, короба. Готовые пищевые жиры приобретают пластичную консистенцию, которая сохраняется длительное время при пониженных температурах.

4.3. Производство майонеза

Майонез является пищевым продуктом, который используется в качестве приправы к различным кулинарным блюдам для повышения их питательности и придания характерного вкуса. В настоящее время отечественная масложировая промышленность выпускает майонезы, которые представляют собой микрогетерогенную систему – эмульсию типа "вода в масле". В них дисперсионной средой является вода с растворёнными в ней компонентами, а дисперсной фазой – растительное масло. Принципиальное отличие заключается в том, что дисперсная фаза в маргарине представлена жиром, находящимся в твёрдом или пластичном состоянии, а в майонезе дисперсная фаза жидкая.

Ассортимент. Майонезы в зависимости от их состава и назначения подразделяют на столовые, диетические, с пряностями, с вкусовыми и железирующими добавками, для детского питания. Наибольшее распространение имеют столовые майонезы ("Провансаль", "Любительский") и майонезы с пряностями ("Весна").

Основное сырье. К основному сырью, которое используется для производства майонезов, относятся:

- рафинированные дезодорированные растительные масла;
- сухое молоко;
- яичный порошок;
- сахар, соль, уксусная кислота, горчица;
- пищевые и вкусовые добавки.

Из растительных масел используют в основном подсолнечное, реже соевое и хлопковое. К растительным маслам предъявляются высокие требования по их чистоте и органолептическим характеристикам. В частности, они не должны содержать даже незначительных примесей саломаса, т.к. его присутствие приводит к разрушению майонезной эмульсии.

Сухое молоко и яичный порошок, кроме собственно пищевой функции, играют роль эмульгаторов. Кроме того, сухое молоко является одновременно и структурообразователем, поскольку белки молока в присутствии влаги способны набухать. Это помогает удерживать влагу и обеспечивает структурирующее действие в отношении всех компонентов майонеза.

Соль придает вкус продукту и оказывает консервирующее действие. Сахар, уксусная кислота и горчица выполняют, в основном, роль вкусовых добавок.

В качестве примера можно привести базовую рецептуру широко распространённого в нашей стране столового майонеза "Провансаль" (в %%):

масло растительное —	65,4
яичный порошок —	5,0
молоко сухое обезжиренное —	1,6
сахар-песок —	1,5
поваренная соль —	1,1...1,3
сода питьевая —	0,05
горчичный порошок —	0,75
уксусная кислота (80 %-я) —	0,55...0,75
вода —	23,65...24,05

Технология. Технологический процесс производства майонеза на автоматизированной линии состоит из следующих операций:

- 1) подготовка, дозировка, смешение компонентов и получение грубой майонезной эмульсии;
- 2) фильтрация, деаэрация и механическая обработка грубой майонезной эмульсии;
- 3) розлив майонеза.

В отдельной емкости готовят водно-уксусный раствор с концентрацией, которая соответствует рецептурному содержанию воды и уксусной кислоты в вырабатываемом виде майонеза. Приготовленный раствор уксусной кислоты перекачивают в смеситель. Туда же дозируются сыпучие компоненты в такой последовательности: яичный порошок, затем – через некоторое время – сухое молоко, горчичный порошок, сахар, соль, сода и растительное масло. Последовательность загрузки компонентов имеет в данном случае принципиальное значение. В результате перемешивания получают грубую майонезную эмульсию.

Грубую майонезную эмульсию перекачивают насосами через фильтры в деаэратор. Здесь под вакуумом из эмульсии удаляется воздух и частично легколетучие ароматические вещества горчицы. Далее эмульсия направляется в специальный аппарат (вотатор), где она обрабатывается при температуре 53...55 °С и быстро охлаждается ледяной водой. После чего эмульсия поступает в двухступенчатый высокоскоростной гомогенизатор, откуда уже тонкодисперсная майонезная эмульсия подаётся в приёмный бак готовой продукции.

Фасовка майонеза проводится на автоматизированных поточных линиях в различную тару: стеклянные и пластмассовые банки, пластиковые пакеты.

5. ПРОИЗВОДСТВО ГЛИЦЕРИНА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ

5.1. Химический состав, свойства, области применения глицерина и жирных кислот

Глицерин (>греч. *glikeros* – сладкий) – простейший трехатомный спирт $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$. Это бесцветная, вязкая жидкость сладкого вкуса без запаха. Смешивается в любых соотношениях с водой. Поглощает влагу из воздуха (до 40 % от своей массы).

Благодаря наличию в молекуле трех реакционноспособных гидроксильных групп может образовывать три ряда производных: моно-, ди- и три-.

Глицерин впервые был получен в 1779 году шведским химиком *Шееле* при омылении оливкового масла в присутствии свинцового глета PbO . Однако промышленное производство глицерина начало развиваться только в середине 19 века.

Глицерин находит самое широкое применение в производстве пластических масс, лакокрасочных материалов, а также пищевых продуктов (производство моно- и диглицеридов), парфюмерно-косметических и фармацевтических препаратов. Глицерин используется также в текстильной, целлюлознобумажной, резинотехнической и других отраслях промышленности.

Жирные кислоты, точнее **высшие жирные кислоты** (ВЖК) – это натуральные (природные) и синтетические карбоновые кислоты алифатического ряда с числом атомов углерода в молекуле не менее 6. В нашем случае интерес представляют натуральные ВЖК, или просто – жирные кислоты (ЖК).

Натуральные жирные кислоты представляют собой одноосновные кислоты нормального строения с четным числом атомов углерода в молекуле; могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными (табл. 3.1). Кроме карбоксильной группы $-\text{COOH}$, они могут содержать другие функциональные группы, например, гидроксильную группу $-\text{OH}$ (рицинолевая оксикислота). В животных жирах и растительных маслах наиболее распространены кислоты с 10...22 атомами углерода в молекуле.

Жирные кислоты применяются для получения мыла, высших жирных спиртов, в производстве алкидных смол, сиккативов, алифатических аминов, в производстве пластификаторов, замасливателей для тканей и др. Как правило, в промышленности используют смеси жирных кислот. Для технических нужд выпускаются олеиновая, стеариновая и рицинолевая кислоты. Производство других индивидуальных жирных кислот, например, линолевой и линоленовой кислот и их метиловых и этиловых эфиров, не имеет большого распространения.

Следует заметить, что ресурсы производства натуральных жирных кислот, причем ресурсы возобновляемые, значительны. Однако фракционный состав их узок и ограничивается кислотами состава C₁₂...C₁₈, а главным образом – C₁₆ и C₁₈. Возросший интерес различных отраслей промышленности к кислотам, содержащим менее 12-ти и более 20-ти атомов углерода, стимулирует развитие производства жирных кислот из нефтехимического сырья, на долю которых в настоящее время приходится только около 10 %.

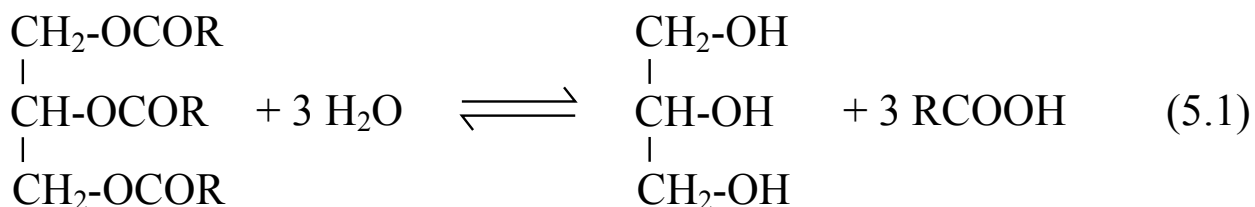
5.2. Теоретические основы процесса гидролиза жиров

Одним из распространенных способов получения глицерина и жирных кислот является *гидролиз* жиров, т.е. гидролиз триглицеридов растительного и животного происхождения. Способы осуществления процесса гидролиза весьма разнообразны:

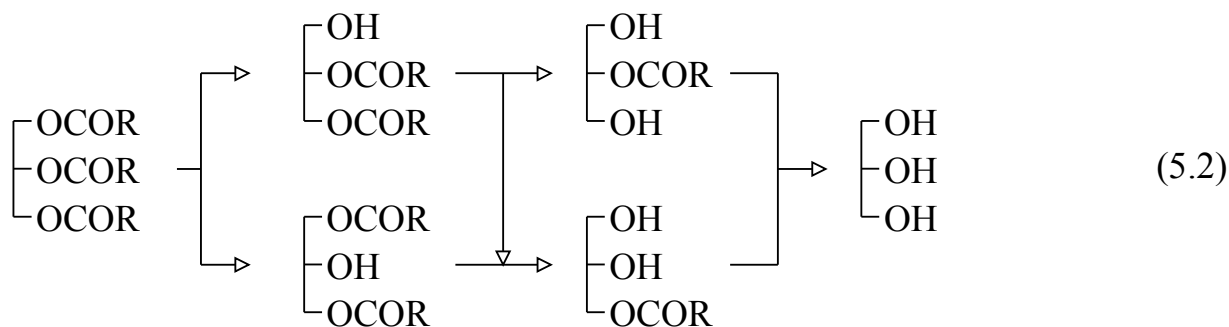
- 1) ферментативный гидролиз с применением жирорасщепляющих ферментов, в частности, *липаз*;
- 2) гидролиз с использованием гетерогенных катализаторов, например, оксидов металлов;
- 3) гидролиз с использованием кислотных катализаторов;
- 4) гидролиз с использованием щелочных катализаторов (*омыление*);
- 5) безреактивный (некаталитический) гидролиз.

Переработку жиров с целью получения глицерина и свободных жирных кислот или солей жирных кислот преимущественно осуществляют двумя последними способами – (4) и (5).

Гидролиз (омыление) жиров – это процесс химического взаимодействия триглицеридов жирных кислот с водой. Суммарная реакция процесса гидролиза жиров может быть представлена следующим образом:



Гидролиз триглицеридов протекает ступенчато с образованием разнообразных промежуточных продуктов в виде ди- и моноглицеридов:



Теоретический выход глицерина из жира X при его гидролизе можно рассчитать по формуле (в %):

$$X = (\text{ч.о.} - \text{к.ч.}) \cdot 0,59, \quad (5.3)$$

где ч.о. и к.ч. – число омыления и кислотное число жира, мг КОН/г;
 0,59 – эквивалент глицерина по КОН при полном омылении жира.

Фактический выход глицерина всегда меньше теоретического в связи с потерями на различных технологических стадиях его производства, а также в связи с обратимостью самого процесса гидролиза (5.1).

Влияние различных факторов. На скорость гидролиза жиров влияют различные факторы:

- химическая природа исходного жира (жирнокислотный состав, α -, β -положение жирнокислотных остатков в молекуле триглицерида);
- температура;
- давление;
- присутствие катализаторов.

Химическая природа жира. В общем случае скорость гидролиза сложноэфирной связи для низкомолекулярных жирных кислот выше, чем для высокомолекулярных, а для насыщенных кислот – больше, чем для равных им по молекулярной массе ненасыщенных жирных кислот. Данные закономерности объясняются следующим.

Гидролиз жиров является типичным *гетерогенным* процессом. Акты химического взаимодействия протекают на границе раздела двух фаз жир/вода. Молекулы триглицеридов ориентируются у межфазной границы таким образом, что полярные сложноэфирные группы $\sim\text{OCO}\sim$ находятся в контакте с водой, а неполярные углеводородные радикалы жирнокислотных

остатков располагаются в жировой фазе. Причем молекулы триглицеридов, которые содержат остатки непредельных жирных кислот, контактируют с водой на межфазной границе не только сложноэфирной группой. Такой контакт весьма вероятен также и по месту положения слабо полярной двойной связи $\sim\text{CH}=\text{CH}\sim$. Поэтому количество омыляющихся сложноэфирных групп, которое приходится на единицу межфазной поверхности, будет больше, например, у тристеарина, чем у триолеина (рис. 5.1). Следовательно, скорость гидролиза тристеарина будет больше, чем скорость гидролиза триолеина.

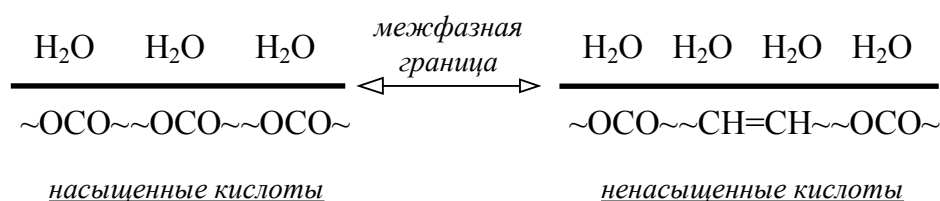


Рис. 5.1. К влиянию природы жирных кислот на процесс гидролиза

Влияние на скорость гидролиза молекулярной массы остатков жирных кислот, входящих в состав триглицеридов, связано с их различной растворимостью в воде. Известно, что низкомолекулярные кислоты растворяются лучше, чем высокомолекулярные (у них выше "удельная полярность" молекул – полярность/мол.масса). В связи с этим в случае низкомолекулярных триглицеридов облегчается межфазное взаимодействие на границе жир/вода и, как следствие этого, скорость гидролиза возрастает.

Температура. Установлено, что омыление жира протекает преимущественно в жировой фазе, поэтому решающее влияние на скорость процесса в целом оказывает растворимость воды в жире. При температуре около 60 °С в жире растворяется приблизительно 1 % воды, а при температуре 250 °С – уже до 12...25 %. Увеличение растворимости воды в жире при повышении температуры связано, главным образом, с уменьшением поверхностного натяжения на границе раздела фаз жир/вода. При некоторой "критической" температуре межфазное натяжение становится равным нулю, поверхность раздела фаз исчезает и происходит полное взаимное растворение компонентов. Система из гетерогенной переходит в гомогенную, что значительно ускоряет реакцию гидролиза жиров.

Величина такой "критической" температуры жирных кислот, например, животного жира (сала) составляет порядка 320 °С, а жирных кислот кокосового масла – 293 °С. Однако, проведение процесса гидролиза при высоких температурах нецелесообразно по двум причинам:

- 1) в условиях полного растворения жира в воде и воды в жире затруднено разделение образующихся при гидролизе жирных кислот и глицерина;
- 2) ухудшаются качественные показатели, и снижается выход жирных кислот и глицерина в результате термического распада жира и ускорения окислительных процессов.

Поэтому на практике предельно допустимой температурой гидролиза жиров считается 260 °С.

Давление. Создание высокого давления позволяет проводить процесс гидролиза жиров при повышенных температурах, сохраняя при этом воду в жидком состоянии. В настоящее время большинство отечественных установок по промышленному гидролизу жиров работают под давлением от 0,6...0,8 до 2,0...2,5 МПа. За рубежом имеются колонные аппараты, которые работают под давлением 4 МПа и температуре до 250 °С.

Катализаторы. Скорость процесса гидролиза жира и его глубина могут быть увеличены (при прочих равных условиях) путем введения в реакцию систему катализаторов. В качестве катализаторов используют оксиды металлов (CaO, MgO, ZnO и др.), а также вещества, которые содержат или образуют в условиях реакции ионы H^+ или OH^- . Большую роль в этом отношении играет резкое увеличение степени диссоциации воды с ростом температуры. Так, при температуре 25 °С ионное произведение воды составляет $1,04 \cdot 10^{-14}$ моль²/л², а при 200 °С – $46 \cdot 10^{-14}$ моль²/л². Такой концентрации ионов H^+ и OH^- достаточно, чтобы обеспечить высокую скорость гидролиза жиров без добавления специальных катализаторов.

Важно отметить, что на скорость гидролиза жиров также оказывает влияние присутствие промежуточных продуктов реакции – моно- и диглицеридов. Обладая большей полярностью, чем триглицериды, они увеличивают растворимость воды в жире и, следовательно, увеличивают скорость гидролиза. Одновременно с этим, действуя как ПАВ, они способствуют образованию водно-жировой эмульсии, что увеличивает поверхность контакта водной и жировой фаз, и также ускоряет процесс гидролиза. Таким образом, присутствие в реакционной системе в начальный период гидролиза жиров моно- и диглицеридов обуславливает автокаталитический характер процесса.

Одним из факторов, влияющих на ход гидролиза жиров, является количество воды, которое находится в реакционной системе. Количество воды, теоретически необходимое для полного омыления глицеридов, составляет в среднем 6 % от массы жира. Однако на практике расход воды значительно выше. Это связано с тем, что вода при высоких температурах

является одновременно и поставщиком ионов H^+ и OH^- – катализаторов реакции гидролиза.

Кроме того, согласно принципу Ле Шателье, увеличение количества воды в реакционной системе приводит к смещению гидролитического равновесия (5.1) вправо, т.е. в сторону образования глицерина и жирных кислот. Так, при добавлении воды к жиру в количестве $1/3$ от массы жира равновесие при любой температуре* наступает при глубине гидролиза, равной 77 %; увеличение количества воды в реакционной массе до 50 % повышает глубину гидролиза до 85 %; при соотношении вода/жир = 2 : 1 глубина гидролиза достигает 97 %.

Однако использование больших количеств воды приводит к значительному уменьшению концентрации образующегося глицерина в водной фазе (в так называемом "глицериновом растворе"), что увеличивает энергозатраты на его выпаривание.

В реальных условиях сдвиг равновесия и достижение большей глубины гидролиза достигаются путем проведения процесса в два и более периода (рис. 5.2).

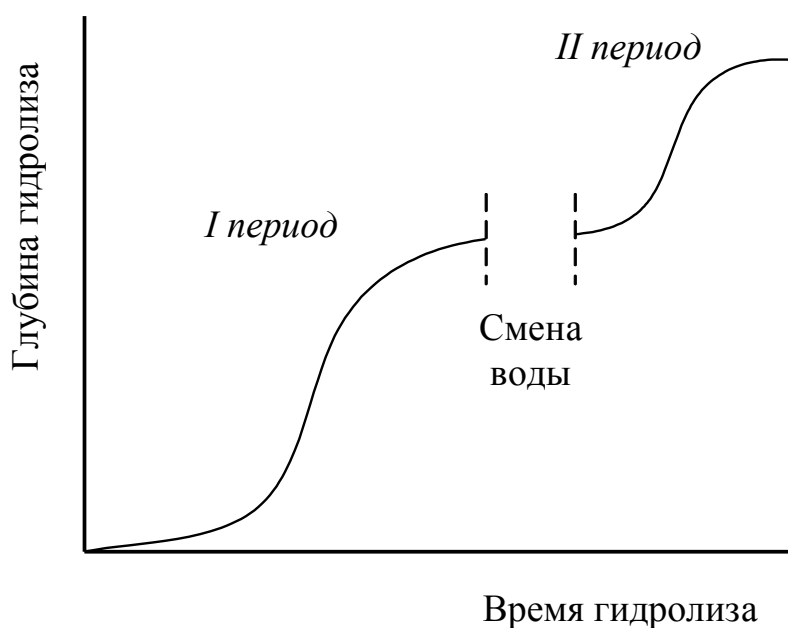


Рис. 5.2. К способам гидролиза жиров

При этом, не добиваясь равновесного состояния, процесс гидролиза прерывают, водный глицериновый раствор удаляют и на второй период подают свежую воду, не содержащую глицерина. Выведение одного из

* В данном случае положение равновесия **не зависит** от температуры, т.к. гидролиз жира протекает **без тепловых эффектов**.

продуктов реакции (глицерина) из сферы реакции смещает химическое равновесие вправо, что приводит к увеличению глубины гидролиза жира.

5.3. Промышленные способы гидролиза жиров

В настоящее время наиболее широкое распространение в промышленности получил безреактивный метод гидролиза жиров, который осуществляется при температуре 200...225 °С и давлении 2,0...2,5 МПа без применения катализаторов. Данный способ обеспечивает высокий выход продуктов гидролиза при стабильно хорошем качестве глицерина и жирных кислот.

Перспективным следует считать ферментативный (энзиматический) гидролиз жиров, который проводится в присутствии препаратов липазы. Этот метод позволяет проводить гидролиз при обычном давлении и температуре около 40 °С.

Безреактивный метод. Данный метод может быть реализован как в периодическом так и в непрерывном варианте.

Периодический процесс гидролиза жиров безреактивным методом проводят в автоклавах. Автоклав представляет собой цилиндрический аппарат объемом 10...20 м³, внутри которого расположена циркуляционная труба 1 (рис. 5.3). В нижнюю часть трубы 1 подается острый пар. Жир и вода подаются по трубе, опущенной до дна автоклава; по этой же трубе производится выгрузка глицериновой воды после первого периода гидролиза. Другая труба (рис. 5.3) служит для выгрузки жирных кислот после проведения 2-го периода гидролиза. В верхней части аппарата имеется штуцер для отвода пролетного (т.е. проходящего через аппарат, не сконденсировавшегося) пара (рис. 5.3).

Работа автоклава. Процесс гидролиза жиров в автоклавах осуществляют в два периода. При этом соблюдают замкнутый поток глицериновых вод, при котором основное количество воды после второго периода используют для проведения процесса в первом периоде. Во втором периоде гидролиза используют водный конденсат.

В начале цикла работы в автоклав загружают жир на остаток глицериновой воды от предыдущей партии. Использование глицериновой воды, которая содержит некоторое количество полярных моно- и диглицеридов, обладающих поверхностно-активными свойствами, позволяет ускорить гидролиз жира (см. раздел 5.2). Смесь нагревают острым паром с давлением 2,4...2,5 МПа до температуры 220...225 °С и кипятят в течение 3-х часов при непрерывной подаче острого и отводе пролетного пара с целью интенсивного перемешивания содержимого автоклава. Глубина гидролиза жира после 1-го периода должна быть не менее 85 %.

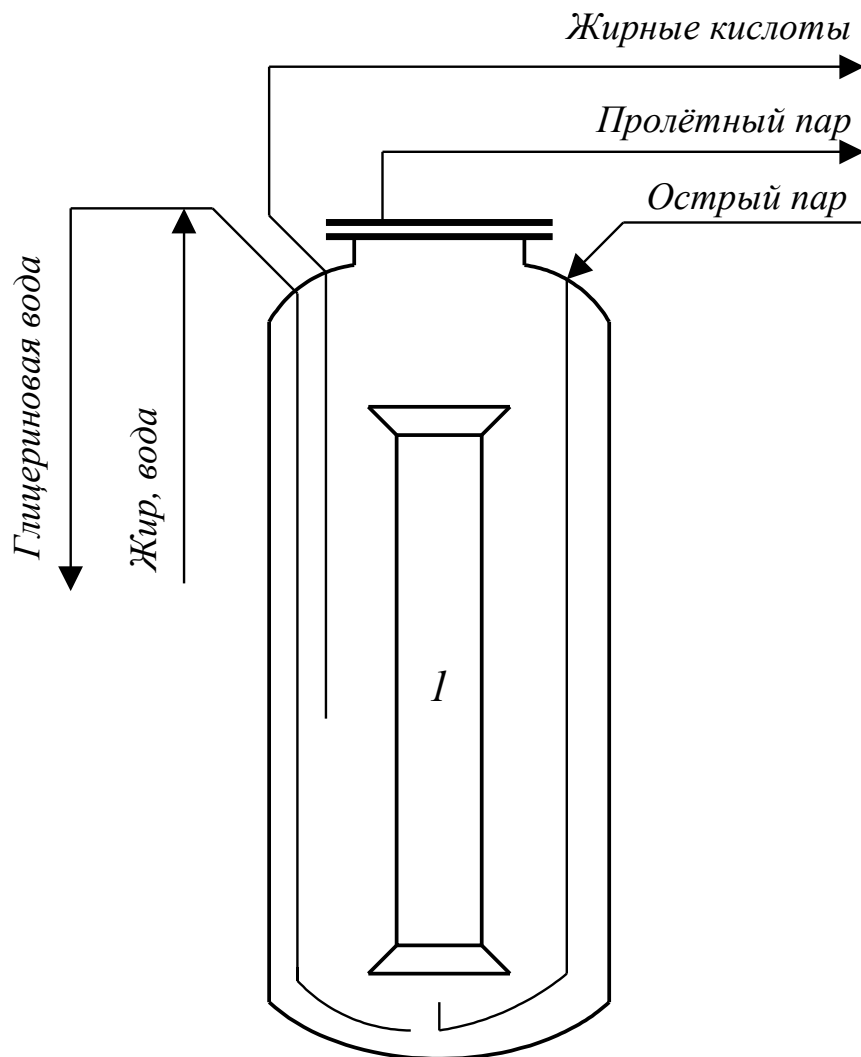


Рис. 5.3. Автоклав

После кратковременного отстаивания (~15 минут) реакционная смесь разделяется на две фазы. Первую глицериновую воду, содержащую 10... 14 % глицерина, выводят из автоклава через специальный теплообменник – понизитель давления. Частично расщепленный жир остается в автоклаве.

Для проведения второго периода гидролиза в автоклав добавляют воду в виде конденсата. Содержимое автоклава кипятят при температуре 220... 225 °С в течение 2-х часов с последующим разделением смеси отстаиванием на две фазы: жирные кислоты (верхний слой) и вторую глицериновую воду, которая содержит 4...5 % глицерина. Жирные кислоты выгружают через понизитель давления, глицериновая вода остается для гидролиза следующей партии жира.

Глубина гидролиза жира после второго периода составляет 95...96 %. Общая продолжительность гидролиза по описанной технологии составляет 8 часов.

Существенным недостатком периодического метода гидролиза жиров является то, что мощность автоклава используется лишь на 60 %, в то время как 40 % времени уходит на выполнение вспомогательных операций – загрузка-выгрузка, нагрев, отстаивание.

Непрерывный метод гидролиза жиров позволяет уменьшить или полностью исключить названные вспомогательные операции. В непрерывном методе гидролиза в качестве основного оборудования используется аппарат колонного типа, принцип работы которого следующий (рис. 5.4). В колонну 1 насосами-дозаторами высокого давления 2 подают снизу жир, а сверху – воду. Для обеспечения необходимой температуры к колонне подводится водяной пар. Образующийся глицерин, растворяясь в воде, направляется вниз, а жир и жирные кислоты как более лёгкие – вверх. При этом почти полностью расщепленный жир в верхней части колонны встречается с потоком чистой воды. Она гидролизует оставшиеся глицериды и вымывает глицерин, растворенный в жирных кислотах, что сводит к минимуму протекание обратной реакции – реакции этерификации (5.1). Этот факт, а также непрерывное удаление из системы образующихся продуктов реакции обуславливают достижение более высокой глубины гидролиза жира в колонне (98...99 %) по сравнению с автоклавом при одинаковом соотношении воды и жира (6 : 10) в обоих аппаратах.

Процесс гидролиза в колонном аппарате осуществляется при температуре 250...260 °С и давлении до 5 МПа. При таких условиях в результате повышения растворимости воды в жире и увеличения степени диссоциации воды скорость реакции омыления жира значительно возрастает по сравнению с периодическим процессом в автоклаве.

Для обеспечения достаточного времени пребывания жира в колонне аппарат (рис. 5.4) имеет большую высоту – до 21 м, диаметр колонны достигает 1,5 м. В случае предварительного подогрева жира и воды вне колонны высота аппарата составляет 15...16 м. Установки колонного типа являются экономически и технологически более эффективными, чем автоклавные установки, т.к. позволяют повысить производительность труда приблизительно на 40 % и сократить расход пара, электроэнергии и воды на 10...15 %.

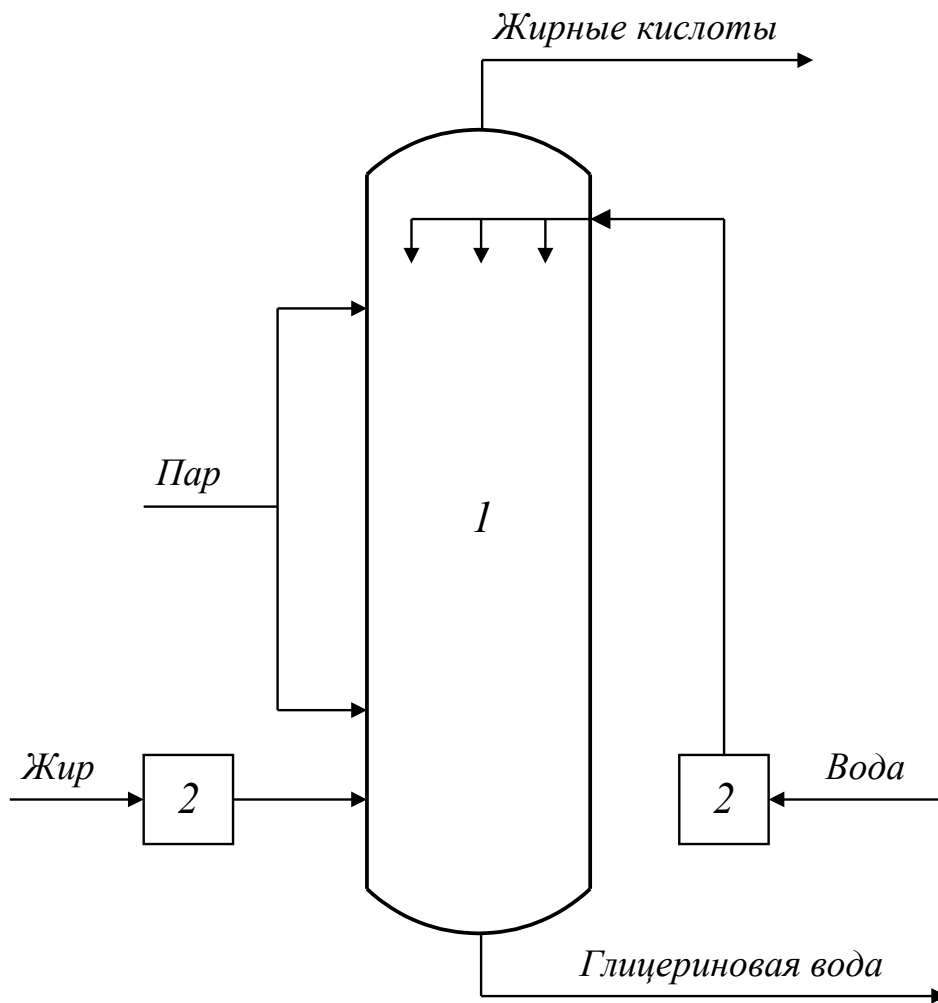


Рис. 5.4. Колонный аппарат для гидролиза жиров

Таким образом, в результате гидролиза жиров, проведенного периодическим или непрерывным методом, получают два полуфабриката: глицерин в виде глицериновой воды и жирные кислоты. Для приобретения товарного вида оба продукта нуждаются в очистке и концентрировании.

При выполнении этого цикла технологических операций **глицерин** проходит 3 этапа переработки:

- 1) очистка глицериновых вод;
- 2) получение технического (сырого) глицерина;
- 3) получение дистиллированного глицерина.

5.3.1. Очистка глицериновых вод

Глицериновые воды, которые получают при безреактивном гидролизе жиров, кроме воды и глицерина содержат примеси органической и минеральной природы. Большую часть примесей составляют липиды, преимущественно жирные кислоты, присутствующие в количестве 0,3... 1,5 % от массы глицериновой воды. Кроме того, в состав примесей входят аминокислоты в количестве 0,05...0,10 %, карбонильные соединения – 0,04...0,08 %, углеводы – 0,004...0,008 % и минеральные соли. Большинство этих соединений обладает поверхностно-активными свойствами, что способствует образованию стойких водно-жировых эмульсий, которые затрудняют переработку глицериновых вод.

Перед концентрированием глицериновые воды подвергают очистке от указанных примесей. При очистке преследуются следующие цели:

- ⇒ получение глицерина, который отвечает требованиям стандарта по чистоте продукта;
- ⇒ обеспечение наиболее благоприятных технологических условий выпаривания глицериновых вод: уменьшение образования накипи на стенках оборудования, предотвращение вспенивания глицерина в вакуум-аппарате и др.;
- ⇒ необходимость предохранения аппаратуры от коррозионного разрушения.

Способы очистки глицериновых вод. Глицериновые воды представляют собой сложные гетерогенные системы, в которых примеси присутствуют в виде истинных растворов, коллоидных растворов, а также в виде эмульсий. Чтобы очистить такие воды от примесей, необходимо осуществить целый ряд операций:

- нарушить устойчивость коллоидной системы;
- разрушить эмульсию липидов в глицериновой воде;
- удалить липиды, водорастворимые ионогенные и неионогенные соединения.

Перечисленные операции могут выполняться несколькими способами.

⇒ Отстаивание, кипячение и охлаждение. В результате разности плотностей глицериновой воды и жирных кислот последние, как более легкие, всплывают при отстаивании на поверхность глицеринового раствора и удаляются с нее тем или иным способом.

При кипячении глицериновой воды происходит разрушение водно-жировой эмульсии с выделением жирных кислот и нейтрального жира с последующим разделением системы отстаиванием. Охлаждение глицериновой воды приводит к снижению растворимости примесей,

кристаллизации и агрегированию труднорастворимых жирных кислот, которые всплывают на поверхность и могут быть удалены отстаиванием или фильтрацией.

⇒Нейтрализация глицериновых вод $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В основе метода лежит химическая реакция взаимодействия свободных жирных кислот с гидроксидом кальция:



Образующиеся при этом кальциевые мыла, обладая развитой поверхностью, частично адсорбируют примеси, в частности, красящие вещества (каротиноиды, хлорофиллы и др.).

Нейтрализацию производят при температуре 80°C известковым молоком (водная суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$) в нейтрализаторах при перемешивании. Известковое молоко подают в количестве, которое обеспечивает слабощелочную реакцию среды.

После нейтрализации смесь отстаивают, удаляют с поверхности пену и часть кальциевых мыл. Глицериновую воду фильтруют на рамных фильтр-прессах. Шлам обрабатывают раствором кальцинированной соды при кипячении для перевода кальциевых мыл в водорастворимые натриевые мыла:



Недостатком метода является сравнительно высокая растворимость кальциевых мыл в глицериновой воде (она выше, чем у жирных кислот), что затрудняет в дальнейшем дистилляцию глицериновых вод и делает метод малоцелесообразным.

⇒Очистка сепарированием. Такая очистка проводится на тарельчатых разделяющих сепараторах при частоте вращения барабана 5000 мин.^{-1} и температуре $70 \dots 80^\circ\text{C}$. Использование этого метода позволяет снизить содержание липидов в глицериновой воде до $0,04 \dots 0,08 \%$ и повысить выход глицерина по сравнению с методом нейтрализации $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

⇒Кислотная обработка. Этот метод предусматривает удаление ПАВ из глицериновой воды путем ее обработки минеральной кислотой. При этом ПАВ, представляющие собой в основном соли низкомолекулярных жирных кислот с кальцием и другими металлами, разлагаются с образованием труднорастворимых сульфатов и свободных жирных кислот. Обезжиренную глицериновую воду обрабатывают концентрированной серной кислотой при

температуре 80...95 °С. Образующиеся жирные кислоты отгоняются при последующем концентрировании глицеринового раствора.

Применение данного метода целесообразно при очистке глицериновых вод, полученных из низкосортных животных жиров и содержащих значительное количество ПАВ.

⇒ Ионообменный метод. Настоящий метод считается наиболее эффективным и перспективным способом очистки, который позволяет получить товарный глицерин непосредственным выпариванием очищенных глицериновых вод, т.е. без дистилляции сырого глицерина. Однако ионообменная очистка имеет в данном случае ряд ограничений:

- глицериновые воды не должны содержать значительного количества примесей;
- концентрация глицерина должна быть не более 30...35 %, поскольку высокая вязкость таких растворов затрудняет их фильтрование;
- наличие минимального количества или полное отсутствие слабодиссоциирующих примесей, т.к. основа метода – ионный обмен.

В зависимости от качества исходного жирового сырья, количества и характера примесей выбирают ту или иную технологическую схему очистки глицериновых вод, которая может включать несколько методов в различных сочетаниях: отстаивание → охлаждение → фильтрование; отстаивание → сепарирование; отстаивание → сепарирование → обработка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ → фильтрование и др.

5.3.2. Получение технического (сырого) глицерина

Очищенная глицериновая вода представляет собой водный раствор с концентрацией глицерина 10...12 %. Для получения сырого глицерина с содержанием основного вещества 86...88 % очищенную глицериновую воду выпаривают (концентрируют). При выпаривании часть глицерина перегоняется с водяным паром. Это приводит к потерям, которые тем больше, чем выше температура при выпаривании и концентрация глицерина. Повышение температуры приводит также к термическим превращениям глицерина, что неблагоприятно влияет на его цвет и уменьшает выход готового продукта. Поэтому выпаривание проводят под вакуумом при остаточном давлении 85...90 кПа и возможно меньшей температуре испарителя вакуум-выпарной установки.

Однако, наиболее эффективно использовать в этих целях роторные плёночные испарители (РПИ), которые подключают на последней стадии концентрирования сырого глицерина. По такой технологической схеме

получения сырого глицерина упаривание глицериновых вод от концентрации 10...12 % до 50 % проводят на двухкорпусной вакуум-выпарной установке, а от концентрации 50 % до 86...88 % – на аппарате РПИ. Остаточное давление в аппарате РПИ поддерживают около 6,5 кПа, температуру – 110...120 °С. Удельный съём пара на плёночном испарителе в 4 раза больше, чем на вакуум-выпарной установке.

5.3.3. Получение дистиллированного глицерина

Дистиллированный глицерин по сравнению с техническим имеет более высокое содержание основного вещества (до 98 %) и незначительное количество примесей (не более 0,14 %). Известны 2 способа получения дистиллированных сортов глицерина:

- 1) дистилляция сырого (технического) глицерина;
- 2) ионообменная очистка глицериновых вод с последующим их концентрированием.

Рассмотрим первый из названных способов.

Дистилляция сырого глицерина. Сущность процесса сводится к очистке сырого глицерина от примесей путем его перегонки с водяным паром под вакуумом.

Температура кипения чистого глицерина при нормальном давлении составляет 290 °С. Перегнать при этой температуре глицерин невозможно, поскольку он разлагается с образованием акролеина и других веществ. Снизить температуру перегонки глицерина можно двумя путями:

- ⇒ проводить процесс дистилляции с острым водяным паром;
- ⇒ применять низкое остаточное давление.

Совместное использование как перегретого пара, так и вакуума позволяет проводить дистилляцию глицерина при температуре 170...180 °С и остаточном давлении 2,2...2,6 кПа, благодаря чему улучшается качество и выход целевого продукта.

Образующаяся при дистилляции паровая смесь состоит из паров глицерина и воды. Она подвергается конденсации в воздушных или водяных теплообменниках. При этом в первую очередь конденсируется высококипящий компонент смеси – глицерин, что позволяет получить глицерин высокой концентрации – 98 % и более. Выход глицерина в товарный продукт составляет 95 % от массы пришедшего на дистилляцию.

В процессе дистилляции накапливается неперегоняемый остаток – гудрон. Гудрон используется для изготовления мягкой кровли, дорожных покрытий, различных пропиток и др.

5.3.4. Производство жирных кислот

Источником получения сырых жирных кислот из натурального сырья являются продукты гидролиза жиров и саломасов, а также продукты щелочной рафинации растительных масел – соапстоки.

Для улучшения качества, а также для удовлетворения потребностей различных отраслей в узких фракциях жирных кислот сырые жирные кислоты подвергают *дистилляции* или *ректификации*.

Дистиллированные жирные кислоты (ДЖК), получаемые из саломасов, применяют в производстве туалетного мыла, резинотехнических изделий, хлопчатобумажных тканей, эмульгаторов, косметических препаратов и др. Жидкая фракция жирных кислот с содержанием олеиновой кислоты не менее 75 % (олеин) используется в производстве химических волокон. Техническая стеариновая кислота (стеарин) находит применение при изготовлении автопокрышек, фотопленки, ударопрочного полистирола, стабилизаторов для полимеров и т.д.

Дистилляция жирных кислот. Цель дистилляции – получение жирных кислот с минимальным содержанием примесей.

При атмосферном давлении жирные кислоты (стеариновая, пальмитиновая, олеиновая, линолевая, линоленовая) не могут достигнуть температуры кипения, т.к. подвержены полимеризации и термодеструкции. Для снижения температуры перегонки дистилляцию жирных кислот проводят под вакуумом в присутствии водяного пара.

При использовании периодического способа сырые жирные кислоты загружают в дистилляционный куб и нагревают до температуры 200...240 °С при остаточном давлении не более 1 кПа. Образующиеся при этих условиях пары выводятся и конденсируются. Полученный продукт перегонки (дистиллят) представляет собой смесь наиболее летучих свободных жирных кислот, отделенных от высококипящих органических красящих веществ, труднолетучих высших жирных кислот и нелетучих продуктов осмоления, оксикислот, металлических мыл, недорасщепленного нейтрального жира.

При непрерывном способе дистилляции сырье подается в установку непрерывно, и также непрерывно отводятся дистиллят и кубовый остаток. Причем состав этих продуктов при поддержании постоянной температуры и вакуума в установке остается достаточно постоянным.

Непрерывно действующая установка работает последовательно в две ступени. На первой ступени отгоняется 60 % общего количества жирных кислот без применения острого пара при остаточном давлении в кубе около 0,25 кПа и температуре до 250 °С. На второй ступени отгоняются оставшиеся жирные кислоты более тяжелых фракций в условиях "мягкого" режима с применением острого перегретого водяного пара при температуре 230 °С и остаточном давлении 0,7 кПа.

6. ПРОИЗВОДСТВО МЫЛА

6.1. Виды, ассортимент и назначение мыл

Мыла представляют собой соли высших жирных, смоляных и нафтеновых кислот. В основном мыла представлены солями натрия, реже – калия.

Основные объемы производства составляют мыла, полученные из смеси жирных кислот с числом атомов углерода от 10 до 20. Водные растворы таких мыл обладают моющим действием, причем наилучшей моющей способностью отличаются натриевые и калиевые соли жирных кислот фракции $C_{12} \dots C_{18}$. Щелочные соли жирных кислот, которые содержат менее 10 или более 20 атомов углерода, моющим действием не обладают. Это связано с тем, что такие соли низших жирных кислот хорошо растворимы в воде, а соли высших жирных кислот практически в воде не растворимы.

В зависимости от назначения мыла подразделяют на следующие виды:

- ⇒ хозяйственное (стирка тканей, мытье различных поверхностей);
- ⇒ туалетное (средство личной гигиены);
- ⇒ металлические мыла – соли щелочноземельных и тяжелых металлов (пропитка тканей, производство пластмасс и резинотехнических изделий, фармация, сиккативы).

Хозяйственное мыло выпускается в твердом и жидком виде. Твердое мыло вырабатывается трех сортов: 60 %-е, 70 %-е и 72 %-е, что соответствует условному содержанию в них жирных кислот (точнее, солей жирных кислот). Жидкое хозяйственное мыло выпускается с содержанием жирных кислот 40 и 60 %.

Туалетные мыла содержат 73...80 % жирных кислот и подразделяются в свою очередь на несколько групп: "Экстра", I, II, III группы и "Детское". Туалетные мыла выпускаются в твердом, жидком и мазеобразном виде. Особую группу туалетных мыл составляют мыла специального назначения, которые содержат различные целевые добавки, например, дезинфицирующие, лечебно-профилактические, пережиривающие вещества.

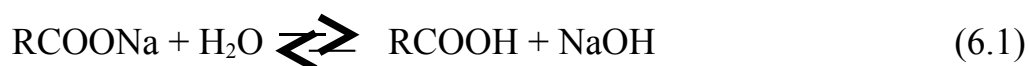
6.2. Физико-химические свойства мыл

Растворимость. Мыла щелочных металлов и жирных кислот до C_{20} включительно хорошо растворимы в воде, причем растворимость калиевых мыл лучше, чем натриевых. Увеличение молекулярной массы жирных кислот приводит к снижению растворимости мыл. Мыла, образованные ненасыщенными кислотами, растворяются лучше мыл на основе

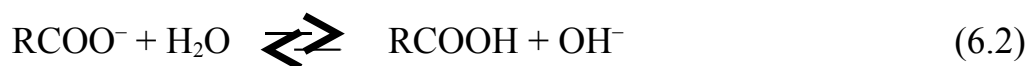
насыщенных кислот. С повышением температуры растворимость мыл увеличивается.

В органических растворителях, за исключением этанола, мыла практически не растворяются. Кислые мыла $\text{RCOONa}\cdot\text{RCOOH}$ в воде труднорастворимы, но хорошо растворяются в неполярных растворителях, например, в бензине.

Гидролиз мыла. Как соли, которые образованы слабой кислотой и сильным основанием, мыла в своих водных растворах подвержены гидролизу:



или в ионной форме:



Накопление гидроксид-ионов обуславливает щелочную реакцию мыльного раствора. Степень гидролиза зависит от природы мыла, его концентрации в растворе, температуры и др. С увеличением молекулярной массы жирной кислоты гидролиз усиливается, что связано со снижением силы кислоты.

При уменьшении концентрации мыльного раствора степень гидролиза возрастает, следствием чего является накопление свободных жирных кислот. Внешне это проявляется в помутнении раствора мыла. Этим объясняется тот факт, что концентрированный прозрачный раствор мыла, так называемый "*мыльный клей*", мутнеет при его разбавлении водой.

С повышением температуры увеличивается степень гидролиза мыла. Так, повышение температуры мыльного раствора с концентрацией 0,25 % от 20 до 90 °С приводит к возрастанию содержания свободной щелочи более чем в 20 раз.

Действие кислот на мыло. Минеральные кислоты разлагают мыло с выделением свободных жирных кислот:



Следует заметить, что для полного разложения мыла требуется длительное кипячение.

Образующиеся при разложении жирные кислоты могут реагировать с нейтральными мылами с выделением кислых мыл:



Реакция обменного разложения. При обработке натриевого мыла раствором карбоната калия (поташом) оно частично переходит в калиевое мыло:



Воздействие раствора соды на нерастворимые в воде кальциевые мыла переводит их в водорастворимые натриевые мыла:



Вязкость растворов. Разбавленные мыльные растворы обладают вязкостью, которая мало отличается от вязкости воды. С повышением концентрации мыла вязкость раствора резко возрастает. С повышением молекулярной массы жирной кислоты вязкость раствора мыла увеличивается в значительной степени. Растворы мыл на основе насыщенных жирных кислот обладают большей вязкостью, чем мыла на основе ненасыщенных жирных кислот с тем же числом атомов углерода.

Следует отметить, что введение большого количества низкомолекулярного электролита, например NaCl, значительно повышает вязкость мыльных растворов с последующим разделением системы на 2 фазы – так называемое мыльное ядро и подмыльный щелок.

Полиморфизм мыл. Товарные твердые мыла состоят из кристаллов натриевых солей жирных кислот. Мыла в зависимости от способа их получения могут находиться в различных полиморфных кристаллических модификациях. Такие кристаллические модификации отличаются формой и размером кристаллов, а мыла на их основе имеют различную твердость, плотность, растворимость. В связи с этим физико-химические свойства мыл зависят от количественного соотношения полиморфных модификаций солей жирных кислот, которые входят в их состав.

Мыла могут существовать в 4-х полиморфных структурах: α , β , δ и ω . Каждая из этих модификаций стабильна в определенной области температур и обладает определенными свойствами.

В обычных товарных мылах присутствует смесь β -, δ - и ω -модификаций. α -модификация является кристаллической формой малогидратированного мыла, которая легко переходит в β -форму путем полной гидратации.

Мыла в β -модификации обладают повышенной растворимостью, хорошей пенообразующей способностью. Они тверже, чем мыла в δ - и ω -форме, мало набухают в воде, более экономично расходуются. На поверхности такого мыла при его использовании не образуется мягкого слизистого слоя в отличие от мыл, которые содержат ω -форму. При

высыхании такое мыло сохраняет свою форму, не образует трещин и не расслаивается.

β -модификация образуется при медленном охлаждении мыльной массы ниже критической температуры ($\sim 70^\circ\text{C}$) или при специальной механической обработке (пилировании) холодного мыла, находящегося в ω -форме. С повышением молекулярной массы жирных кислот содержание β -формы в мыле повышается.

ω -модификация устойчива при температурах выше 70°C . Ее образованию способствует низкая влажность мыла и небольшая молекулярная масса жирных кислот. Мыла в ω -форме плохо пенятся, т.к. скорость их растворения в воде невелика. Они мягче, чем мыла β -формы.

Мыла в δ -форме занимают по своим свойствам промежуточное положение между мыл в β - и ω -формах. δ -модификация образуется при низких температурах (около 30°C) и большом содержании влаги в мыле (более 50 %).

Таким образом, тепловая стабильность полиморфных модификаций мыла увеличивается в ряду $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \omega$. В таком же порядке происходит их превращение с повышением температуры. Товарное мыло можно получить с преимущественным содержанием одной из 3-х указанных модификаций путем его технологической обработки в строго определенных условиях.

Действие электролитов на мыльный клей. Мыльный клей – это концентрированные мыльные растворы с содержанием жирных кислот 40... 60 %. При температуре 60...100 $^\circ\text{C}$ это прозрачная гомогенная жидкость, которая представляет собой коллоидный раствор гидрофильного мыла.

При введении в мыльный клей небольшого количества низкомолекулярного электролита наблюдается понижение вязкости раствора. Однако при дальнейшем добавлении электролита вязкость резко увеличивается, мыльный клей становится мутным, его гомогенность нарушается. При последующем отстаивании система разделяется на 2 или 3 фазы в зависимости от концентрации добавленного электролита в клее.

Подобный процесс коагуляции мыла под действием электролита называется в мыловарении высаливанием. Основная цель высаливания – очистка мыла от примесей. Высаливание мыла начинается при определенной для каждой жирной кислоты, из которой оно образовано, концентрации электролита. Минимальная концентрация электролита, при которой происходит полное высаливание мыльного клея с разделением фаз на мыльное ядро (или, просто – ядро) и подмыльный щелок, называется предельной концентрацией электролита. Ядро представляет собой массу скоагулировавшего мыла, подмыльный щелок включает, преимущественно, все электролиты.

Высаливание мыл может быть полным и неполным, или частичным.

Полное высаливание имеет место тогда, когда в мыльный клей вводят электролиты в количестве, которое превышает предельную концентрацию. При этом система разделяется на 2 фазы:

⇒ ядро и подмыльный щелок.

Частичное высаливание происходит тогда, когда концентрация электролитов ниже предельной. В этом случае в зависимости от концентрации электролитов система может разделиться на 2 или 3 фазы:

⇒ 2 фазы – ядро и подмыльный клей (концентрированный раствор мыла, который остается после коагуляции мыльного ядра);

⇒ 3 фазы – ядро, подмыльный клей и подмыльный щелок.

При полном высаливании мыльного клея практически все мыло переходит в фазу ядра. В подмыльный щелок уходит основная часть электролитов и различные примеси, а также часть низкомолекулярных кислот мыла (0,5...1,0 %). Количество получаемого ядра и подмыльного щелока в основном зависит от концентрации мыльного клея: чем она выше, тем больше выход ядра и меньше – подмыльного щелока.

При частичном высаливании также происходит очистка мыла, т.к. основная масса примесей переходит в подмыльный щелок и подмыльный клей. Однако в этом случае в ядро переходит не все мыло: часть его остается в подмыльном клее, который содержит до 30 % жирных кислот.

На практике процесс высаливания мыла чаще всего осуществляют в 2 этапа:

- 1) полное высаливание мыльного клея с разделением фаз на ядро и подмыльный щелок;
- 2) частичное высаливание мыла из полученного на первом этапе ядра с получением ядра и подмыльного клея.

Полное высаливание проводят концентрированными растворами NaCl и NaOH, а частичное высаливание (его в данном случае называют шлифованием) – разбавленными растворами электролитов, чаще 1...3 %-м раствором NaOH, или горячей водой. При шлифовании проходит дальнейшая очистка мыла от примесей, снижается содержание электролитов в ядре и улучшается структура мыла.

6.3. Жировое сырье и вспомогательные материалы

Качество мыла, в первую очередь цвет и запах, определяется в значительной степени качеством используемых для его изготовления жиров и жирозаменителей.

Животные пищевые жиры (говяжий, бараний, свиной, костный) являются наиболее ценным сырьем для производства мыл, особенно

туалетных. Для производства низкосортного мыла используют также технические (непищевые) животные жиры. При этом их необходимо подвергать тщательной очистке.

Растительные масла применяют в мыловарении в натуральном и гидрированном виде. Наиболее ценными являются твердые при нормальной температуре кокосовое и пальмоядровое масла, которые содержат около 50 % лауриновой (12:0) и 20 % миристиновой (14:0) кислот. Они используются для получения высококачественного туалетного мыла. Лучшим из жидких растительных масел является хлопковое, которое содержит до 30 % насыщенных кислот, в основном, пальмитиновую. Подсолнечное и соевое масла вводят в небольшом количестве в рецептуру жидких хозяйственных мыл. Широко используются при производстве мыла саломасы. Разнообразные жировые отходы (соапстоки, жир из отбельных глин, отстой и др.) используют при варке хозяйственного мыла.

Из жирозаменителей находят применение синтетические жирные кислоты фракции $C_{12} \dots C_{20}$, канифоль, талловое масло (сульфат-целлюлозные щелоки – отход целлюлозно-бумажной промышленности), нафтеновые (нефтяные) кислоты. Они не являются полноценными заменителями натуральных жирных кислот и используются, главным образом, при получении хозяйственного мыла.

Из вспомогательных материалов используются щелочи (NaOH, KOH), карбонаты (Na_2CO_3 , K_2CO_3), силикат натрия Na_2SiO_3 , поваренная соль NaCl; водорастворимые и жирорастворимые красители, оптические отбеливатели, ароматизаторы (отдушки), антиоксиданты, пластификаторы; добавки целевого назначения.

6.4. Технология производства мыла

(на примере получения твердого хозяйственного мыла)

Технологический процесс производства твердого хозяйственного мыла складывается из 2-х укрупненных стадий:

- 1) получение основы мыла;
- 2) обработка мыла, придание ему товарной формы.

6.4.1. Основные процессы, протекающие при варке мыла

Омыление нейтральных жиров. Для омыления нейтральных жиров используются растворы едких щелочей (NaOH, KOH); кальцинированная сода и поташ в обычных условиях очень плохо омыляют жиры. При омылении одновременно протекают 2 процесса: гидролиз триглицеридов и нейтрализация выделяющихся при этом свободных жирных кислот. Эти процессы во многом сходны с уже рассмотренным гидролизом жиров при

получении глицерина и жирных кислот (см. п. 5.2), поэтому коротко остановимся только на особенностях этих процессов.

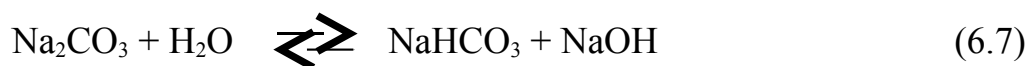
Система жир/водный раствор щелочи является гетерогенной. Именно данное обстоятельство определяет всю специфику протекающих процессов. Для увеличения площади контакта реагирующих веществ необходимо интенсивное перемешивание системы, а также присутствие эмульгаторов. Роль последних выполняет мыло, которое образуется при омылении жира, или же специально вводимые в аппарат добавки. Присутствие мыла обеспечивает образование устойчивой, тонкодисперсной водно-жировой эмульсии, которая имеет очень большую удельную поверхность.

Повышение температуры увеличивает скорость протекания реакции омыления жиров, но одновременно приводит к разрушению эмульсии. В связи с этим вначале процесса, когда велика роль стабилизации образующейся водно-жировой эмульсии, температуру поддерживают сравнительно невысокой (60...80 °С). Затем, по мере накопления мыла в реакционной системе, температуру повышают до 100...105 °С.

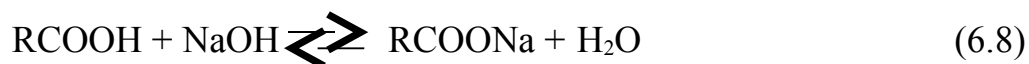
С увеличением концентрации раствора щелочи скорость омыления повышается, однако применение высоких концентраций может вызвать высаливание мыла и разрушение эмульсии. Поэтому в начальный период времени концентрация щелочи в растворе невысока: приблизительно в 2 раза ниже предельной; по мере накопления мыла в системе (20 % и выше) концентрацию раствора щелочи увеличивают. Следует заметить, что омыление нейтральных жиров проводят при обязательном избытке щелочи в реакционной смеси.

Нейтрализация жирных кислот. Для нейтрализации образующихся в результате омыления жирных кислот применяются не только щелочи, но и более дешевые углекислые соли. В этом случае процесс нейтрализации в мыловаренном производстве называется карбонатным омылением. При этом протекают следующие реакции:

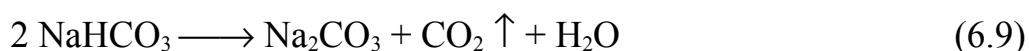
⇒ гидролиз карбонатов



⇒ нейтрализация жирных кислот



⇒ термический распад гидрокарбонатов



Таким образом, количество нейтрализатора – щелочи – зависит от степени гидролиза карбонатов, которая пропорциональна температуре. Поэтому процесс карбонатного омыления ведут при максимально возможных температурах: либо при кипячении раствора, либо при температуре 160...200 °С под давлением.

В обычных условиях при карбонатном омылении нейтрализуется около 70 % жирных кислот. Остальную часть жирных кислот нейтрализуют раствором щелочи при так называемом каустическом доомылении.

Следует помнить, что при нейтрализации жирных кислот в системе должен присутствовать небольшой избыток (0,1...0,3 %) нейтрализующего агента. В противном случае могут образоваться кислые мыла, которые плохо растворяются в воде.

6.4.2. Способы варки мыла

Различают 2 основных способа варки мыла – прямой и косвенный. Независимо от способа варки технологический процесс получения мыла включает в себя две стадии:

- приготовление основы мыла;
- обработка основы мыла.

Прямой способ заключается в том, что посредством обработки исходной жировой смеси щелочными растворами получают мыльный клей, который по содержанию жирных кислот и электролитов соответствует требованиям стандартов. Сваренное таким способом мыло направляют на дальнейшую обработку без проведения дополнительных операций. Данный метод широко применяется при получении хозяйственного мыла из хорошо очищенного жирового сырья.

Косвенный способ варки мыла заключается в том, что сваренный прямым методом мыльный клей дополнительно обрабатывают растворами электролитов. Под действием электролитов происходит высаливание и разделение мыльной массы либо на 2 фазы – ядро и подмыльный щелок или ядро и подмыльный клей, либо на 3 фазы – ядро, подмыльный клей и подмыльный щелок.

Полученное в результате высаливания мыльное ядро с содержанием жирных кислот не менее 60 % подвергают затем охлаждению, сушке и механической обработке. Такой же цикл заключительных операций проводят и с мылом, сваренным прямым способом.

Косвенный способ варки применяется при получении всех видов туалетного мыла, а также при изготовлении хозяйственного мыла из жирового сырья, которое содержит различные примеси (из соапстоков, из темных сортов технических животных жиров и др.).

6.4.2.1. Приготовление основы хозяйственного мыла

Это первая стадия технологического процесса получения мыла. Её можно проводить прямым или косвенным способом в аппаратуре периодического действия (главный аппарат – котёл вместимостью до 200 м³). В качестве исходного сырья используют, как правило, расщеплённые жиры и жирозаменители.

Прямой способ варки мыла заключается в проведении двух последовательных операций:

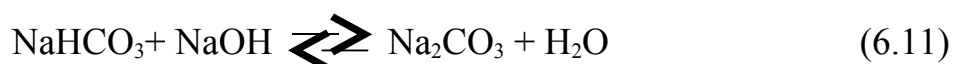
- 1) карбонатное омыление жирового сырья раствором кальцинированной соды;
- 2) нейтрализация оставшихся жирных кислот и омыление нейтрального жира раствором гидроксида натрия (каустическое доомыление).

При карбонатном омылении в реакционный котел загружают расчетное количество раствора Na₂CO₃ с концентрацией 28...30 %, нагревают его острым паром до кипения и вводят горячие жирные кислоты. Во избежание выброса мыльной массы из аппарата в результате выделения большого количества углекислого газа ввод жирных кислот проводят постепенно, при тщательном перемешивании и кипячении реакционной смеси. Следует заметить, что загрузка в котел сначала жирных кислот, а затем раствора соды недопустима из-за возможности образования кислых мыл.

По окончании ввода жировой смеси массу кипятят некоторое время, добиваясь полноты удаления углекислого газа. Карбонатное омыление считается законченным, когда избыток соды в карбонатной массе не превышает 0,5 %. При большем содержании соды проводят корректировку путем добавления соответствующего количества жирных кислот. Содержание жирных кислот в карбонатной массе должно быть 67...70 %.

После карбонатного омыления проводят операцию доомыления с использованием раствора щелочи с концентрацией 40...42 %. Чтобы исключить образование кислых мыл в процессе доомыления в реакционной массе поддерживают избыток щелочи. Этот избыток в конце процесса не должен превышать 0,1...0,2 %.

При доомылении в первую очередь происходит нейтрализация оставшихся в свободном состоянии жирных кислот (6.8), а также образовавшихся кислых мыл и гидрокарбоната натрия:



После этого начинает омыляться нейтральный жир. Каустическое доомыление считается законченным, когда после контрольного кипячения пробы мыльной массы в течение 30 минут содержание в ней свободной щелочи не изменяется.

Нормально сваренный мыльный клей должен представлять собой подвижную, однородную и в тонком слое прозрачную массу. Такой мыльный клей должен содержать не менее 60 % жирных кислот, NaOH – не более 0,2 %, Na_2CO_3 – не более 1,0 %. Мыльный клей перекачивают в мылосборник и направляют на охлаждение, сушку и механическую обработку.

Косвенный способ варки мыла применяют в тех случаях, когда к готовому продукту предъявляются более жесткие требования по цвету и запаху.

Технологический процесс варки хозяйственного мыла косвенным способом включает проведение следующих операций:

— при использовании **очищенного** жирового сырья:

- 1) омыление жирового сырья;
- 2) частичное высаливание мыльного клея с разделением системы на ядро и подмыльный клей;

— при использовании **неочищенного** жирового сырья:

- 1) омыление жирового сырья;
- 2) полное высаливание мыльного клея с получением ядра и подмыльного щелока;
- 3) частичное высаливание (шлифование) ядра с разделением системы на ядро и подмыльный клей.

В случае использования очищенного жирового сырья процесс омыления осуществляют так же, как и в прямом способе варки, т.е. вначале проводят карбонатное омыление, затем – каустическое доомыление с получением мыльного клея, который содержит не менее 52 % жирных кислот в виде мыла (натриевых солей жирных кислот).

Частичное высаливание мыльного клея проводят электролитами – растворами NaCl или NaOH. Для этого в мыльный клей при кипячении и тщательном перемешивании при помощи острого пара (барботаже) подают порциями расчетное количество электролита, чаще 20 %-го раствора NaCl. Количество добавляемого электролита при частичном высаливании не должно превышать 0,8...1,3 % от мыльной массы при содержании в ней жирных кислот в пределах 52...58 %. Причем меньшему содержанию жирных кислот соответствует большее количество вводимого электролита.

При правильном проведении частичного высаливания масса в реакционном котле кипит ровно, на ее поверхности видны пластины шириной 20...25 см.

По окончании процесса частичного высаливания мыльную массу отстаивают в течение нескольких часов. В результате отстаивания образуется 2 фазы:

⇒ ядро, которое содержит 60...63 % жирных кислот – готовая основа мыла;

⇒ подмыльный клей, который содержит 25...30 % жирных кислот.

При использовании неочищенного жирового сырья, а также соапстоков сваренный мыльный клей подвергают полному высаливанию. Для этого в мыльный клей при кипячении и интенсивном перемешивании острым паром вводят порциями 20 %-й раствор NaCl в количестве, которое обеспечивает разделение системы на ядро и подмыльный щелок. По окончании полного высаливания мыльную массу отстаивают в течение 2...4 часов. Подмыльный щелок сливают в отдельную емкость для дальнейшей переработки, а ядро шлифуют (частично высаливают) с целью снижения содержания электролитов и улучшения цвета основы мыла.

При шлифовании ядро вначале превращают в мыльный клей путем кипячения острым паром с добавлением воды. Полученный в результате разварки мыльный клей, содержащий 50...55 % жирных кислот, подвергают частичному высаливанию с последующим разделением смеси на ядро и подмыльный клей.

Обработка подмыльного клея. Подмыльный клей содержит до 30 % жирных кислот в виде мыла, до 1 % щелочи и различное количество электролитов и примесей. В связи с этим проводят обработку подмыльного клея с целью улучшения его качества перед дальнейшим использованием для варки мыла. Эта обработка заключается в нейтрализации свободной щелочи и высаливании полученной мыльной массы раствором NaCl.

Обработка подмыльных щелоков. Подмыльный щелок содержит 8...9 % NaCl, около 0,1 % NaOH, жирных кислот в виде мыла – до 0,8 %. Его обработка проводится с целью снижения потерь, главным образом, жирных кислот, а также дорогостоящей щелочи.

При охлаждении подмыльного щелока до 50 °C извлекается до 50 % омыленных жирных кислот. Оставшееся количество жирных кислот извлекают методом ожиривания. Сущность его заключается в том, что подмыльный щелок нейтрализуют жирными кислотами, которые добавляют в количестве, превышающем на 15...20 % необходимое для полного связывания щелочи и соды. В таких условиях образуются труднорастворимые кислые мыла, которые тем или иным способом выводят из подмыльного щелока и направляют на основные варки мыла.

Подмыльный щелок реализуют потребителям, например, строителям, или сливают в очистную систему.

6.4.2.2. Обработка основы мыла

Для придания товарной формы основе хозяйственного мыла её охлаждают, сушат, подвергают механической обработке и формованию, режут на куски и упаковывают.

Охлаждение и сушка мыла. В процессе охлаждения мыло кристаллизуется и переходит из жидкого состояния в твердое. В настоящее время проводят совмещение операций охлаждения и сушки мыльной основы. Сущность этого метода состоит в том, что мыльную основу, подогретую до определённой температуры, распыляют в замкнутой камере, которая находится, как правило, под разрежением. При этом влага испаряется, и мыло одновременно охлаждается и подсушивается.

Механическая обработка (пилирование) мыла. Данная технологическая операция осуществляется путем тщательного и многократного перетирания высушенной мыльной стружки. Цель операции: получение плотной монолитной массы, обогащение мыла β -модификацией и повышение его пластических свойств.

Механическую обработку мыла проводят на вальцовых и шнековых машинах. При этом кроме перетирания происходит ориентация кристаллических агрегатов мыла, что положительно сказывается на пластичности получаемого мыла.

Правильно шлифованное мыло имеет блестящую, ровную поверхность, без полос, трещин и шероховатости, без вкраплений и других пороков.

Пилированное мыло подвергается резке на куски, маркировке и упаковке на машинах-автоматах.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнян Н.С., Аришева Е.А., Янова Л.И. и др. Технология переработки жиров. – М.: Агропромиздат, 1985. – 368 с.
2. Стопский В.С., Ключкин В.В., Андреев Н.В. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья. – М.: Колос, 1992. – 286 с.
3. Ковальская Л.П., Шуб И.С., Мелькина Г.М. и др. Технология пищевых производств /Под ред. Л.П.Ковальской. – М.: Колос, 1997. – 752 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОЧИСТКА И ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖИРОВ И МАСЕЛ.....	4
1.1. Рафинация жиров и масел.....	5
1.1.1. Сопутствующие вещества и примеси, присутствующие в маслах	5
1.1.2. Методы рафинации.....	8
1.1.3. Механическая очистка (рафинация) масел.....	9
1.1.4. Гидратация растительных масел.....	9
1.1.5. Щелочная рафинация (нейтрализация) жиров.....	15
1.1.6. Адсорбционная рафинация (отбелка) масел.....	21
1.1.7. Дезодорация жиров.....	22
1.1.8. Бесщелочная рафинация.....	24
2. ГИДРИРОВАНИЕ (ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ) ЖИРОВ.....	25
2.1. Химические и физико-химические основы гидрирования жиров....	26
2.2. Селективность процесса гидрирования.....	27
2.3. Влияние технологических режимов на селективность и скорость гидрирования жиров.....	28
2.4. Побочные процессы при гидрировании.....	30
2.5. Технология гидрирования жиров.....	30
3. ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ЖИРОВ.....	33
4. ПРОИЗВОДСТВО МАРГАРИНА, ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ И МАЙОНЕЗА.....	39
4.1. Производство маргарина.....	39
4.1.1. Характеристика сырья.....	40
4.1.2. Технология производства.....	41
4.2. Производство пищевых жиров.....	43
4.3. Производство майонеза.....	44
5. ПРОИЗВОДСТВО ГЛИЦЕРИНА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ.....	47
5.1. Химический состав, свойства, области применения глицерина и жирных кислот.....	47
5.2. Теоретические основы процесса гидролиза жиров.....	48
5.3. Промышленные способы гидролиза жиров.....	53
5.3.1. Очистка глицериновых вод.....	57
5.3.2. Получение технического (сырого) глицерина.....	59

5.3.3. Получение дистиллированного глицерина.....	60
5. Производство жирных кислот.....	61
6. ПРОИЗВОДСТВО МЫЛА.....	62
6.1. Виды, ассортимент и назначение мыл.....	62
6.2. Физико-химические свойства мыл.....	62
6.3. Жировое сырье и вспомогательные материалы.....	66
6.4. Технология производства мыла.....	67
6.4.1. Основные процессы, протекающие при варке мыла.....	67
6.4.2. Способы варки мыла.....	69
6.4.2.1. Приготовление основы хозяйственного мыла.....	70
6.4.2.2. Обработка основы мыла.....	73
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	73
ОГЛАВЛЕНИЕ.....	74

Ларин Александр Николаевич

Общая технология отрасли

Учебное пособие

Редактор

Подписано в печать .06.06. Формат 60×84 1/16. Бумага
Печать плоская. Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ

Ивановский государственный химико-технологический университет.

Учреждение "Издательство ИГХТУ "Политех".
153460, г.Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7.