

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЧЕРНІГІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**



# **Технологія**

## **жирів та жирозамінників**

**тексти лекцій (частина друга)**  
для здобувачів вищої освіти  
для здобувачів вищої освіти за освітньою програмою  
«Харчові технології та інженерія» (освітній ступінь бакалавр)  
всіх форм навчання

Обговорено і рекомендовано  
на засіданні кафедри харчових  
технологій  
Протокол № 1 від 30.09.2022 р.

Чернігів 2022

**Технологія жирів та жирозамінників:** тексти лекцій (частина друга) для здобувачів вищої освіти за освітньою програмою «Харчові технології та інженерія» (освітній ступінь бакалавр) всіх форм навчання / Укл.: Гуменюк О.Л. Чернігів: НУ «Чернігівська політехніка», 2022. 92 с.

**Укладачі:**

**Гуменюк Оксана Леонідівна,**  
кандидат хімічних наук, доцент, доцент  
кафедри харчових технологій  
Національного університету «Чернігівська  
політехніка»

**Відповідальний  
за випуск:**

**Хребтань Олена Борисівна,**  
завідувач кафедри харчових технологій  
Національного університету «Чернігівська  
політехніка», кандидат технічних наук

**Рецензент:**

**Замай Жанна Василівна,**  
кандидат технічних наук, доцент, доцент  
кафедри харчових технологій  
Національного університету «Чернігівська  
політехніка»

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
Лекція 1. ОЧИЩЕННЯ І ПЕРВИННА ПЕРЕРОБКА ЖИРІВ ТА ОЛІЙ.....	6
1.1 Рафінування жирів та олій.....	7
1.1.1 Супутні речовини та домішки, що містяться в оліях.....	8
1.1.2 Методи рафінування.....	10
1.1.3 Механічне очищення (рафінування) олій.....	11
1.1.4 Гідратування (гідратація) рослинних олій.....	11
1.1.5 Лужне рафінування (нейтралізація) жирів.....	17
1.1.6 Адсорбційна рафінація (відбілювання) олій.....	23
1.1.7 Дезодорація жирів.....	25
1.1.8 Безлужне рафінування.....	27
Лекція 2. ГІДРОГЕНІЗАЦІЯ ЖИРІВ.....	28
2.1 Хімічні та фізико-хімічні основи гідрогенізації жирів.....	29
2.2 Селективність процесу гідрогенізації.....	30
2.3 Вплив технологічних режимів на селективність та швидкість гідрогенізації жирів.....	31
2.4 Побічні процеси під час гідрогенізації.....	32
2.5 Технологія гідрогенізації жирів.....	33
Лекція 3. ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЯ ЖИРІВ.....	36
3.1 Суть процесу переестерифікації жирів та олій.....	36
3.2 Мета переестерифікації жирів.....	36
3.3 Механізм реакції переестерифікації.....	38
Лекція 4. ВИРОБНИЦТВО МАРГАРИНУ, ХАРЧОВИХ ЖИРІВ ТА МАЙОНЕЗУ.....	41
4.1 Виробництво маргарину.....	41
4.1.1 Характеристика сировини.....	42
4.1.2 Технологія виробництва.....	43
4.2 Виробництво харчових жирів.....	45
4.3 Виробництво майонезу.....	46
Лекція 5. ВИРОБНИЦТВО ГЛІЦЕРИНУ І ЖИРНИХ КИСЛОТ.....	49
5.1 Хімічний склад, властивості, галузі застосування гліцерину та жирних кислот.....	49
5.2 Теоретичні основи процесу гідролізу жирів.....	50

5.3 Промислові методи гідролізу жирів .....	54
5.3.1 Очищення глицеринових вод .....	58
5.3.2 Одержання технічного (сирого) гліцерину .....	60
5.3.3 Одержання дистильованого гліцерину.....	61
5.3.4 Виробництво жирних кислот .....	62
Лекція 6. ВИРОБНИЦТВО МИЛА .....	64
6.1 Види, асортимент та призначення мила.....	64
6.2 Фізико-хімічні властивості мила.....	65
6.3 Жирова сировина та допоміжні матеріали.....	69
6.4 Технологія виробництва мила .....	69
6.4.1 Основні процеси, що перебігають при варінні мила .....	70
6.4.2 Способи варіння мила .....	71
Лекція 7 Технологія одержання тваринних жирів .....	77
7.1 Класифікація тваринних жирів і сировина для їх виробництва .....	77
7.2 Сировини для виготовлення тваринних жирів .....	79
7.3. Технологія одержання тваринних жирів.....	80
7.4 Сфери застосування тваринних жирів.....	89

## ВСТУП

Олійно-жирова галузь входить до складу агропромислового комплексу України, який є єдиною цілісною виробничо-економічною системою, що об'єднує цілу низку сільськогосподарських, промислових, науково-виробничих і навчальних галузей, спрямованих на одержання, транспортування, зберігання, переробку та реалізацію сільськогосподарської продукції<sup>1</sup>.

Олійно-жирова галузь є сукупністю господарських одиниць (товаровиробників), які характеризуються єдністю технологічних процесів: переробки олійної сировини (екстракційним або пресовим способом) з метою добування рослинної олії, виробництва модифікованих жирів (саломасу, маргаринової продукції, кулінарних та кондитерських жирів), майонезу, мила та іншої продукції на основі рослинної олії. За видом економічної діяльності олійно-жирова галузь належить до переробної промисловості і входить до складу харчової промисловості.

Переробна промисловість займає найбільшу питому вагу у структурі всієї реалізованої промислової продукції в Україні, а олійно-жирова галузь займає у структурі галузей, що переробляють рослинну сировину, одне з провідних місць.

Крім широкого асортименту харчових жирів, підприємства галузі випускають продукти технічного призначення: гліцерин, жирні кислоти, мила, рослинні білки, парфумерно-косметичну продукцію.

Великі резерви у поліпшенні роботи галузі закладено у технологічних аспектах виробництва, у вдосконаленні діючих та створенні нових технологічних процесів. В даний час в якості пріоритетних обрано п'ять наукових напрямів розвитку олійно-жирової галузі:

- біологічно повноцінні екологічно чисті харчові олії;
- модифіковані жири для маргаринової, хлібопекарської та інших галузей промисловості;
- високоякісна маргаринова продукція, зокрема дієтичного призначення;
- нові види дієтичних майонезів;
- харчовий рослинний білок.

---

<sup>1</sup> Регіональна економіка. Підручник // За ред. проф. Качана Є. П. Тернопіль: ТнЕу, 2008. – 800 с.

Здійснення запропонованих пріоритетів розвитку олійно-жирової галузі дозволить випускати олійно-жирову продукцію в необхідній кількості та асортименті і розширити можливості реалізації продукції.

## **ЛЕКЦІЯ 1. ОЧИЩЕННЯ І ПЕРВИННА ПЕРЕРОБКА ЖИРІВ ТА ОЛІЙ**

### План

- 1.1 Рафінування жирів та олій
  - 1.1.1 Супутні речовини та домішки, що містяться в оліях
  - 1.1.2 Методи рафінування
  - 1.1.3 Механічне очищення (рафінування) олій
  - 1.1.4 Гідратування (гідратація) рослинних олій
  - 1.1.5 Лужне рафінування (нейтралізація) жирів
  - 1.1.6 Адсорбційна рафінація (відбілювання) олій
  - 1.1.7 Дезодорація жирів
  - 1.1.8 Безлужне рафінування

У широкому сенсі терміном «жир», як відомо, позначають продукти тваринного та рослинного походження, які за хімічним складом є ацилгліцеридами жирних насичених і ненасичених кислот. У вузькому значенні слово «жир» використовують тоді, коли йдеться про жири тваринного походження, а слово «олія» – коли говорять про жири рослинного походження, власне – рослинні олії.

Рослинні олії, які отримують будь-яким способом і з будь-якої сировини, обов'язково піддаються очищенню. За ступенем очищення харчові олії поділяють на:

- 1) сирі;
- 2) нерафіновані;
- 3) рафіновані.

Олії, піддані тільки фільтрації, називаються сирими і є найбільш повноцінними харчовими продуктами; у них повністю зберігаються вітаміни, фосфоліпіди, стерини та інші біологічно цінні компоненти. Сирі олії відрізняються вищими смаковими якостями.

Нерафіновані олії піддають частковому очищенню – відстоюванню, фільтрації, у деяких випадках гідратуванню. Ці олії мають меншу біологічну цінність, оскільки в процесі їх гідратування видаляється частина фосфоліпідів і стеринів.

Рафіновані олії піддаються обробці за повною схемою очищення – рафінування (рафінування від фр. raffiner – очищати). Така схема включає механічні, хімічні та фізико-хімічні способи обробки. В результаті проведення рафінування забезпечується прозорість масла, відсутність відстою, неприємного запаху і смаку.

Рафіновані олії є менш цінними в біологічному відношенні, тому їх часто штучно збагачують фосфоліпідами та вітамінами.

Слід зауважити, що рафіновані олії не мають переваг під час зберігання перед нерафінованими. Виняток становить лише рицинова олія, яка без очищення швидко псується.

Очищення олій, що використовуються в їжу та для технічних потреб, переслідує різні цілі. Для харчових олій – це гарний, привабливий зовнішній вигляд, колір, а також смак та запах (або їх відсутність); для технічних олій – одержання, як правило, можливо більш хімічно чистої олії, що складається з одних ацилгліцеринів жирних кислот. Прикладом цього є, так звані, «лакові олії» для лакофарбової промисловості, які мають виключно високий ступінь очищення.

В даний час більша частина рослинних олій, що виробляються, піддається тому чи іншому очищенню.

### **1.1 Рафінування жирів та олій**

Масова частка ацилгліцеринів у жирах становить 93...98%. Інші речовини, розчинені в жирі і які потрапили до нього в процесі олієвидобування або витоплення жиру, називаються супутніми.

Вміст супутніх речовин у сирих жирах є непостійним. Він певною мірою залежить від якості та складу жирової сировини і особливо від умов вилучення з неї жиру. Вміст цих речовин у сирому жирі зазвичай збільшується у випадку вилучення жиру розчинниками за високої температури.

Крім супутніх речовин, у процесі олійного добування або витоплення жиру в сирий жир потрапляють і домішки. За своєю природою вони можуть бути органічними (оболонки насіння, частини листя і стебел) і мінеральними (земля, каміння, пісок). До домішок жирів відносяться також пестициди, бензин (в екстракційних оліях), мило (в жирах, рафінованих лугом), каталізаторні метали (в гідрогенізованих жирах).

Необхідно відзначити, що саме супутні речовини та домішки, а не ацилгліцерини визначають колір, смак та запах жирів. При цьому деякі супутні речовини (наприклад фосфоліпіди, вітаміни) підвищують харчову цінність жирів. Наявність інших речовин (воски, госипол та ін.), навпаки, погіршує якість жирів і ускладнює їх технологічну переробку.

### 1.1.1 Супутні речовини та домішки, що містяться в оліях

Механічні домішки . До них відносяться уривки клітин рослин, органічний та мінеральний пил. Їх вміст вбирається у 0,1...0,3 %. Вміст механічних домішок помітно зростає в олії, що подається у виробництво нижньої частини ємностей-сховищ, так як за тривалого відстоювання вони осідають на дно.

*Вільні жирні кислоти (ВЖК).* Вони можуть потрапляти в олії з рослинної сировини або утворюватися під час переробки або зберігання олій у результаті часткового гідролізу ацилгліцеринів. Вміст вільних жирних кислот характеризується кислотним числом (КЧ), величина якого строго нормується у стандартах. Підвищена кислотне число вказує на недоброякісність олії. Вільні жирні кислоти видаляються під час лужного рафінування олій.

*Фосфоліпіди, або фосфатиди.* Вони представлені, головним чином, гліцерофосфатидами групи лецитинів та кефалінів. Фосфатиди мають велику харчову цінність, так як беруть участь у біологічному окисненні жирів в організмі. Фосфатиди добре розчиняються в оліях. Однак ці розчини нестійкі: в результаті попадання в олію навіть невеликої кількості води, а також під час охолодження фосфатиди набухають і коагулюють, утворюючи об'ємний осад – фузу. Такий осад псує товарний вигляд олії та ускладнює проведення деяких технологічних операцій, наприклад, рафінування та гідратації. Крім того, під дією кисню повітря фосфоліпіди легко окиснюються з утворенням темнозбарвлених сполук, які погіршують якість олій.

Тому з сирих олій, призначених для подальшої промислової переробки, фосфатиди виділяють і після відповідної обробки використовують для харчових та кормових цілей.

*Стерини* (аліциклічні природні чи поліциклічні спирти). Цей вид супутніх речовин присутня в оліях так само в розчиненому стані в кількості 0,2...0,5% (у кукурудзяній олії – до 1,4%). Стерини входять в неомилювальну частину олій, становлячи до 20% її.

Присутність стеринів не погіршує органолептичних та товарних властивостей олій. Більше того, будучи провітамінами (попередниками) вітаміну D, стерини є біологічно цінним компонентом.

Тому при переробці та очищенні олій втрати стеринів намагаються звести до мінімуму.

Воски та воскоподібні речовини (складні ефіри вищих жирних



кислот та вищих жирних спиртів з  $T_{пл.}$  до  $90^{\circ}\text{C}$ ). Вони утворюють тонкі суспензії (так звані «сітки») і викликають помутніння олій, що псує їх товарний вигляд. Воски та воскоподібні речовини видаляють «виморожуванням»: олію охолоджують до  $8...12^{\circ}\text{C}$  і фільтрують.

*Вітаміни.* Рослинні олії порівняно бідні на вітаміни. У помітних кількостях містяться лише вітаміни групи Е – токофероли (до 0,25%). Крім фізіологічної цінності ці вітаміни мають сильно виражені антиокислювальні властивості, тому збереження токоферолів в оліях бажано.

Барвникові речовини (пігменти). Усі ацилгліцерини, що складають основу рослинних олій та тваринних жирів є безбарвними. Забарвлення олій і жирів зумовлено наявністю в них забарвлених речовин, які називаються пігментами.

Червоні та жовті відтінки у кольорі олій визначаються присутністю в олії каротиноїдів. Найбільша кількість їх міститься в кукурудзяній та пальмовій олії (до 0,2 %). У соняшниковій, соєвій та рапсовій олії їх вміст не перевищує 0,007 %.

Каротиноїди (лат. *carota* – морква) – це сполуки, які належать до вуглеводнів терпенового ряду і включають понад 150 пігментів. Каротиноїди поділяються на каротини (вуглеводні, наприклад, найпоширеніший  $\beta$ -каротин- $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ ) і ксантофіли (кисневмісні похідні каротинів –  $\text{C}_{40}\text{H}_{54}(\text{OH})_2$ , наприклад, лютенін, що надає забарвлення яєчному курячому жовтку). Червоний відтінок надають каротини, жовтий – ксантофіл.

Зелений відтінок, характерний для соєвої, кукурудзяної, рапсової, гірчичної та інших олій, зумовлений присутністю в них хлорофілів (А і В). Хлорофіли – це пігменти, які зумовлюють зелене забарвлення рослин. Усі хлорофіли є магній заміщеними похідними порфірину. Домішки хлорофілів у кількості 10-4...10-2 % забарвлюють у зелений колір такі рослинні олії, як рапсова, соєва, конопляна, оливкова.

У бавовняній олії міститься токсичний пігмент госипол (до 2,5%), який утворює різні темнозабарвлені продукти.

Пігменти видаляються з олії під час відбілювання.

Ароматичні або одоруючі (від лат. *odor* – запах) речовини. Це речовини природного походження, які надають характерного запаху та смаку рослинним оліям. Однак деякі ароматичні та смакові речовини накопичуються в олії в процесі її переробки. Наприклад, під час гідратування олій з'являється характерний «солом'яний» запах; після

лужного рафінування може з'явитися мильний присмак; під час окиснення на повітрі – смак і запах згіркнення і т.д.

Ароматичні та смакові речовини видаляються з олій при дезодорації. При дезодорації відбувається також видалення таких неприпустимих харчових продуктах домішок як пестициди (отрути хімікати).

*Органічні розчинники.* У оліях, одержуваних методом екстракції, залишаються сліди екстрагента-розчинника (гексан, бензин та ін.). При використанні олії для харчових цілей розчинник повністю видаляється при дезодорації. Залишок розчинника в екстракційних оліях контролюється за температурою спалаху, який повинен бути не нижче 225...230°C.

*Волога.* Жири та олії при звичайній температурі практично не розчиняють воду. Однак вони здатні досить міцно утримувати до 0,2...0,3% механічно пов'язаної води. Така волога видаляється тільки при сушінні олій під вакуумом.

### **1.1.2 Методи рафінування**

Для правильної побудови технологічних схем рафінування та досягнення при цьому максимального ефекту встановлення оптимальних параметрів проведення технологічного процесу має значення класифікація окремих методів рафінування.

Залежно від характеру головного процесу, який покладено основою тієї чи іншої технології, розрізняють такі методи рафінування жирів і олій.

1) *Відстоювання, центрифугування, фільтрування.* В основу цих методів рафінування покладено гідромеханічні процеси, швидкість яких визначається законами гідродинаміки. До цих процесів відноситься поділ рідких неоднорідних середовищ у гравітаційному полі, у полі відцентрових сил або під дією різниці тисків під час руху через пористий шар.

2) *Гідратування* (вилучення фосфатидів та інших гідрофільних речовин), виморожування (вилучення високоплавких домішок), нейтралізація (видалення вільних жирних кислот), промивання (видалення мила та інших водорозчинних речовин), сушіння (видалення вологи та інших легколетких речовин). В основу цих методів покладено фізико-хімічні процеси, швидкість яких визначається хімічною кінетикою та умовами масоперенесення реагуючих речовин, а також фізичним впливом на систему ззовні.

3) *Відбілювання* (видалення пігментів та інших барвникових речовин, а також мила), дезодорування (видалення одоруючих речовин), дистиляційне рафінування (видалення вільних жирних кислот та одоруючих речовин). декількох компонентів вихідної суміші з однієї фази до іншої.

Використання кожного з перерахованих методів без урахування їх взаємного зв'язку та залежності може призвести до неправильної побудови всього процесу рафінування загалом. Тому необхідно ясне розуміння основних принципів кожного методу, знання його потенційних можливостей, а також найбільш раціональне їхнє поєднання для досягнення необхідного ступеня очищення олій.

За способом організації процеси рафінування поділяються на періодичні та безперервні.

Методи очищення рослинних олій і тваринних жирів, кількість і послідовність технологічних операцій, що проводяться під час рафінування, залежать від багатьох факторів. Визначальними є вимоги до якості жирів, що використовуються з тією чи іншою метою. В одних випадках проводять лише первинне очищення від механічних домішок. В інших випадках, наприклад, в ході підготовки жирів для вироблення маргаринової продукції, майонезу, рідких салатних олій, проводять багатоступінчасте послідовне рафінування.

Якщо очищення здійснюється на олієзаводах, то рафінування є заключним етапом технологічної схеми виробництва. Якщо ж очищення здійснюється на жиропереробних підприємствах (маргаринових, гідрогенізаційних та ін.), то рафінування є попереднім етапом підготовки сировини до подальшої переробки. І в тому і в іншому випадку проведення рафінування є важливою операцією, яка забезпечує належну якість продукції, що виробляється.

У загальному вигляді схема одного з можливих варіантів послідовної рафінування рослинних олій та жирів представлений на рисунку 1.1.

### **1.1.3 Механічне очищення (рафінування) олій**

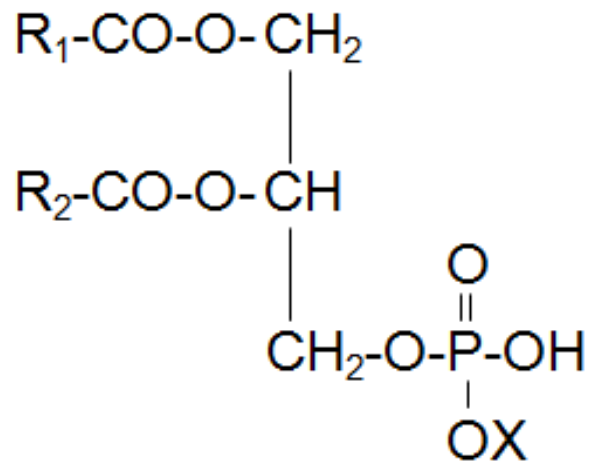
До механічного очищення оліймасел відносяться такі методи як відстоювання, центрифугування і фільтрування.

Дані методи поширені в технології жирів і детально розглядаються в курсі «Процеси та апарати харчових виробництв».

### **1.1.4 Гідратування (гідратація) рослинних олій**

Гідратування є першим етапом комплексного процесу рафінування, що визначає ефективність наступних стадій переробки олій. Основною метою технологічної операції гідратування є більш повне вилучення фосфоліпідів (фосфатидів) з олій.

За своєю хімічною природою фосфоліпіди є неповними естерами ортофосфорної кислоти. В оліях присутні гліцерофосфоліпіди, які є естерами дигліцеридів і похідних фосфорної кислоти. Вони мають таку будову:



В оліях найбільш поширеними є такі гліцерофосфоліпіди:

<i>фосфатидні кислоти</i>	$X = -H$
<i>лецитини (фосфатидилхоліни)</i>	$X = -CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ $OH^-$
<i>кефаліни:</i>	$X = -CH_2CH_2NH_2$ фосфатидилетаноламін
	$X = -CH_2CH(NH_2)COOH$ фосфатидилсерин

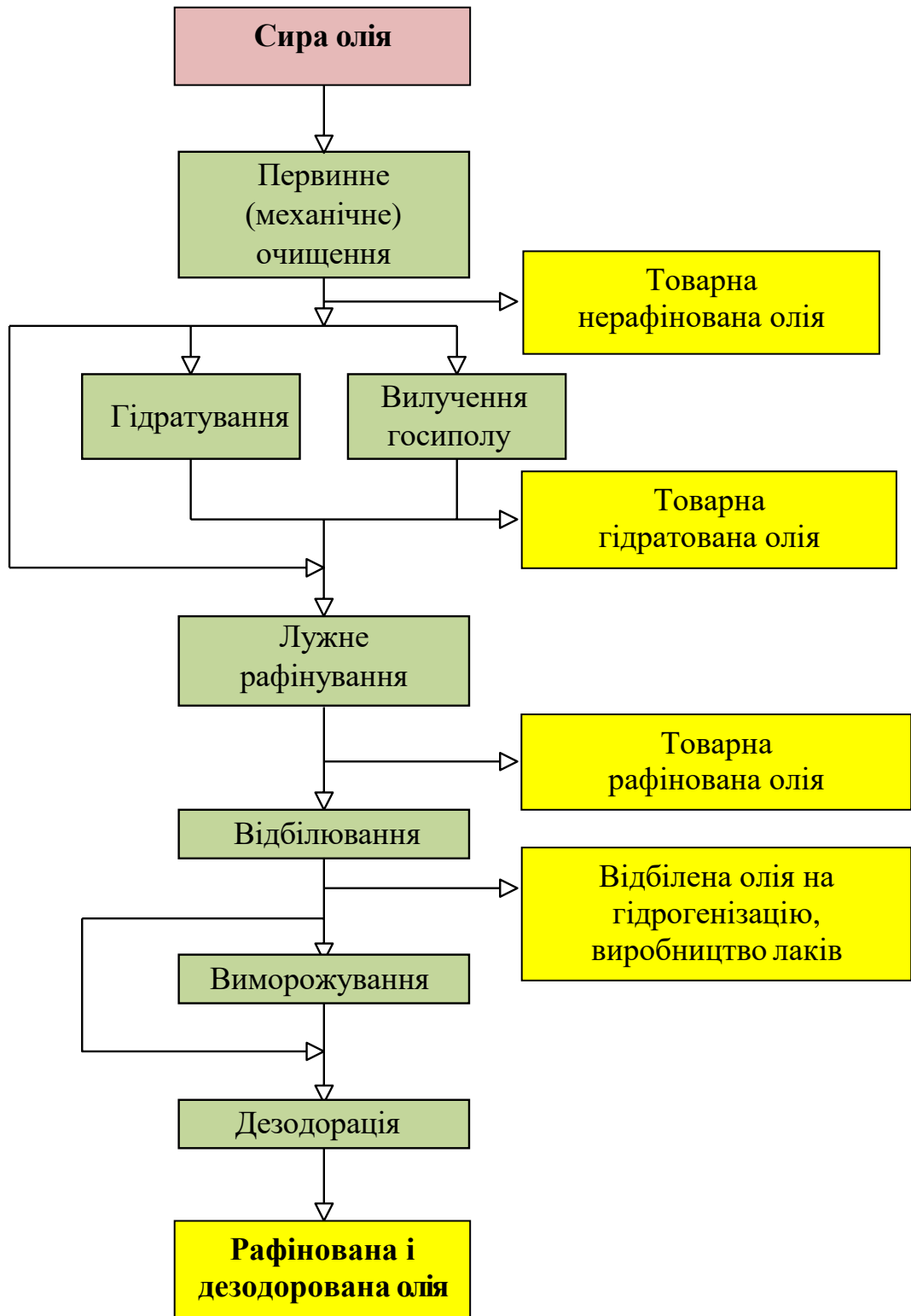


Рисунок 1.1 – Схема послідовного рафінування рослинних олій

Вміст фосфоліпідів в оліях є дуже різним. Він залежить від виду олії та від способу її одержання (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 – Вміст фосфоліпідів в сировині й олії (мас. частка, %)

Олійна культура	Насіння	Нерафінована олія	
		пресова	екстракційна
Соняшник	0,3...0,8	0,4...0,8	0,7...1,3
Соя	1,6...2,9	–	1,5...4,5
Бавовник	1,0...1,8	0,3...1,6	1,0...2,8
Ріпак	0,2...3,6	0,3...0,9	0,5...1,2
Льон	0,4...0,8	0,6...0,9	0,9...1,3
Рицина	0,2...0,3	0,3	–

Високим є вміст фосфоліпідів у соєвій олії (1,5...4,5 %), менший у бавовняній, рапсовій та лляній (0,5...2,8 %), ще менший у соняшниковій (0,4...1,3 %). Кількість фосфоліпідів у пресовій олії є меншим, ніж у екстракційній приблизно 1,5...2 раз.

Сутність процесу гідратування полягає в обробці нерафінованих олій водою або водяною парою. При цьому фосфоліпідів, що знаходяться в оліях, приєднують воду (гідратуються) і виділяються у вигляді осаду, який називається фосфатидною емульсією.

Вміст води в такій емульсії 45...75%, решту складають фосфоліпідів і захоплена в осад рослинна олія. Після сушіння фосфатидної емульсії у вакуумі отримують фосфатидний концентрат, який є цінним харчовим і кормовим продуктом.

Практичний вихід фосфатидного концентрату із соєвої олії зазвичай становить 2...4 %, із соняшnikової – приблизно 1 %.

Фосфоліпідів виділяють не тільки для одержання фосфатидного концентрату, але і для полегшення цілого ряду процесів очищення та переробки олій, оскільки через високу поверхневу активність фосфоліпідів можуть ініціювати ряд небажаних процесів:

- 1) сприяти стабілізації емульсій та збільшувати тим самим кількість відходів під час лужної нейтралізації;
- 2) перешкоджати відокремленню восків в процесі виморожування;
- 3) отруювати каталізатори під час гідратування та переестерифікації;
- 4) знижувати ефективність сорбентів у процесі відбілювання;
- 5) під час дезодорування створювати нагар в апаратах.

Як емульгатори та зволожуючі речовини фосфатидні концентрати

використовуються у випіканні хліба, приготуванні пирогів, тістечок, печива, а також як антирозбризувачі в маргарині та для усунення ламкості шоколаду та карамелі. Фосфатидний концентрат вводиться у харчові продукти у кількості 0,1...2,0 %.

Фосфатидні концентрати використовуються як поживні добавки до комбікормів, макух і шротів. Вони застосовуються також під час виробництва ряду фармацевтичних та косметичних препаратів у технічних цілях (мастила, покриття, емульсії).

Фізико-хімічна сутність процесу гідратування. Молекула фосфоліпиду має будову, представлену на рисунку 1.2. Фосфоліпиди знаходяться в олії переважно у формі сферичних колоїдних частинок – міцел. У таких міцелах полярні частини молекул фосфоліпідів, що містять фосфор та залишок азотистої основи X, утворюють ядро, а неполярні вуглеводневі радикали – залишки жирних кислот R1, R2, – оболонку колоїдної частинки (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Схема молекули фосфоліпиду

Вода, проникаючи всередину міцели, гідратує полярні групи фосфоліпиду (рисунок 1.3, I). Зв'язок між молекулами фосфоліпиду слабшає і міцела розривається (рисунок 1.3, II). Гідратовані молекули фосфоліпідів об'єднуються в нову міцелу, яка має зворотну будову: неполярні радикали обернені всередину, а полярні гідратовані групи – назовні (рисунок 1.3, III). Розмір міцел, які утворюються у присутності води, становить приблизно 7 нм. Нові гідратовані міцели об'єднуються один з одним, коагулюють і випадають в осад, який називається гідратаційним осадом (фузом), або фосфатидною емульсією.

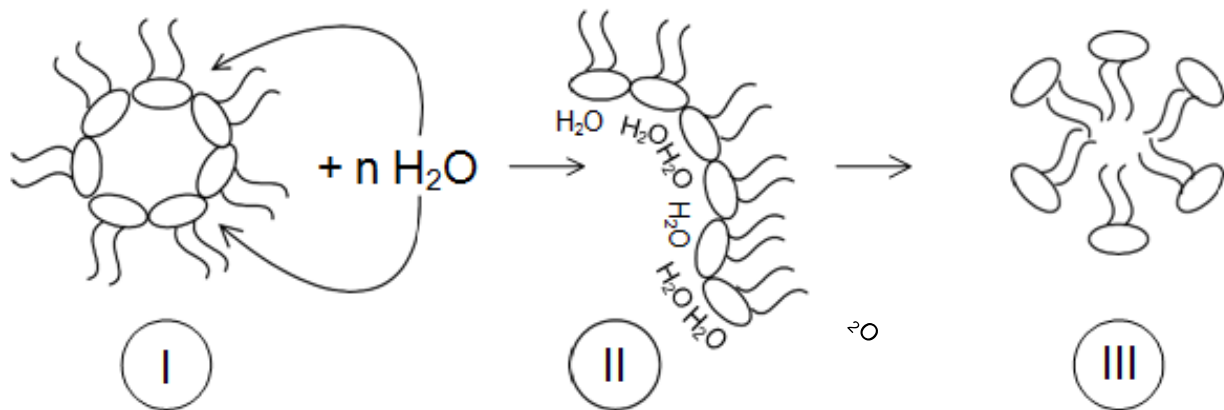


Рисунок 1.3 – Схема гідратування фосфоліпідів

Під час гідратування не вдається повністю видалити фосфоліпиди через наявність у їх складі важкогідратованих сполук кальцію і магнію. Йони цих металів пов'язують фосфатні групи сусідніх молекул фосфоліпідів у ядрі міцели, перешкоджаючи тим самим проникненню в них води та руйнуванню (рисунок 1.3, I). Тому для процесу гідратування рослинних олій необхідно використовувати або дистильовану воду, або конденсат, або пом'якшену воду.

*Технологія гідратування.* Технологічний процес гідратування складається з наступних основних стадій:

- 1) змішування олії з водою або водяною парою;
- 2) витримання (експозиція) суміші масло-вода для забезпечення повноти процесу коагуляції фосфатидів;
- 3) розділення утворених фаз гідратована олія/фосфатидна емульсія;
- 4) висушування гідратованої олії та одержання товарного продукту;
- 5) висушування фосфатидної емульсії та одержання фосфатидного концентрату.

Основними технологічними параметрами, які впливають на процес гідратування є кількість гідратуючого агента, температура гідратування та час експозиції.

Кількість гідратуючого агента (води) залежить від вмісту фосфатидів (таблиця 1.1) та їх складу. Вона коливається від 0,5 до 6,0% (найбільша кількість води – для соєвої олії). Зменшення кількості води в порівнянні з оптимальним значенням призводить до недостатнього гідратування та неповного відділення фосфатидів, а збільшення – до утворення стабільних емульсій, що ускладнює поділ фаз.

Інтервал температур, за яких можна проводити гідратацію олій, є досить широким: від 20 до 120°C. Під час вибору оптимального температурного режиму проведення гідратування необхідно



враховувати наступне:

– За температури 20...40°C зв'язок між молекулами води та фосфоліпідів є найбільш міцним, однак швидкість процесу гідратування є малою через порівняно високу в'язкість олії, що накладає обмеження на процес дифузії води всередину міцел фосфоліпідів.

– До недавнього часу вважався основним режим гідратування олій за температури 50...60°C та вмісту води у системі 1...4 %. За використання цього режиму залишковий вміст фосфоліпідів у соняшниковій олії після гідратування становить 0,15...0,25 %, у соєвій олії – 0,2...0,3 %. Підвищити ступінь очищення олій у цьому випадку вдається шляхом проведення гідратації в магнітному полі, яке, як вважається, підвищує міцність асоціатів фосфоліпідів з водою (рисунок 1.3, II).

– Високотемпературна гідратація проводиться за 105...120°C з подальшим охолодженням суміші до 60...80°C. Гідратація здійснюється шляхом змішування олії з паром чи водою. Такі температурні умови вважаються оптимальними, тому що за їх дотримання збільшується швидкість дифузії та розчинність води в олії, внаслідок дисоціації міцел на окремі молекули полегшується гідратація фосфоліпідів. Подальше охолодження суміші сприяє підвищенню міцності асоціатів фосфоліпідів із водою (рисунок 1.3, II). Залишковий вміст фосфоліпідів після проведення високотемпературної гідратації становить у соняшниковій олії від 0,05 до 0,12 %, у соєвій олії – від 0,13 до 0,22 %.

Ефективність відділення фосфатидної емульсії від гідратованої олії є тим вищою, чим більшою є різниця між густиною фаз, що розділяються, і чим більшими є агрегати частинок фосфоліпідів. Тому потрібен деякий час для набухання та розростання гідратних оболонок – експозиція, тривалість якої зазвичай становить 10...30 хвилин.

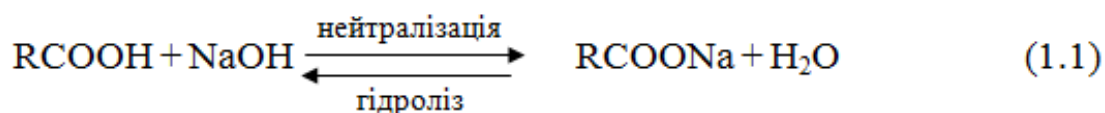
Поділ двофазної системи, що утворилася, на гідратовану олію і фосфатидну емульсію проводиться в тарілчастому відстійнику або на сепараторі. Отримані продукти – гідратована олія та фосфатидна емульсія – висушуються у вакуум-сушильних апаратах або роторно-плівкових випарниках за температури 80...90°C та залишковому тиску не більше 3 кПа.

### **1.1.5 Лужне рафінування (нейтралізація) жирів**

Лужне рафінування або нейтралізація проводиться з метою очищення жирів від вільних жирних кислот. Крім того, під час обробки жирів розчинами лугів з них видаляються інші речовини кислотного характеру: сліди мінеральних кислот, продукти сульфатування і фосфатування жирів, похідні фенолів (госипол).

Як лужні агенти для нейтралізації застосовують водні розчини каустичної соди NaOH, кальцинованої соди Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, рідше їдкого калію KOH і аміачної води NH<sub>4</sub>OH. Найзручнішим реагентом є NaOH, найдешевшим – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Недоліком кальцинованої соди є сильне піноутворення, яке відбувається через рясне виділення вуглекислого газу за нейтралізації, що може призвести до збільшення об'єму реакційної суміші, що не регулюється, і навіть її викиду з реактора.

*Хімічні та фізико-хімічні основи процесу.* Жирні кислоти взаємодіють з водним розчином лугу на межі поділу фаз олія-вода. Важливо відзначити, що цей хімічний процес має оборотний характер:



В результаті нейтралізації утворюються солі жирних кислот – мила.

Мила лужних металів добре розчиняються у воді з утворенням колоїдних розчинів, які у виробництві називаються соапстоками.

Як видно із рівняння 1.1, реакція нейтралізації жирних кислот є оборотною, тому для зміщення рівноваги у бік утворення мила використовують надлишок лугу.

Безпосередньо сам хімічний акт нейтралізації відбувається практично миттєво. Загальна швидкість нейтралізації визначається швидкістю перебігу найбільш повільної стадії процесу, якою є дифузія молекул жирних кислот до міжфазної поверхні.

Мило, що утворюється під час нейтралізації, є поверхнево-активною речовиною. У зв'язку з цим на межі поділу фаз «олія-вода» виникає мильна плівка, молекули мила в якій орієнтовані аніоном карбоксильної групи у водно-лужну фазу, а вуглеводневим радикалом всередину жиру (рисунок 1.4).

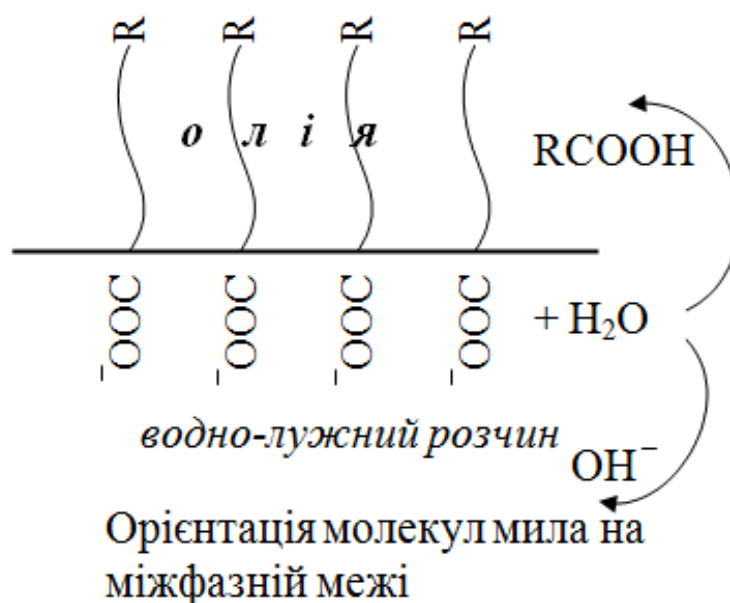


Рисунок 1.4 – Орієнтація молекул мила на міжфазній межі

Контактуючи з водою, молекули мильної плівки гідролізуються. Молекули жирних кислот, що утворилися, можуть знову дифундувати в олію (рисунок 1.4). З цієї причини під час лужного рафінування не вдається повністю вилучити вільні жирні кислоти з олії. Залишковий вміст кислот після нейтралізації становить 0,06...0,12 %, що відповідає кислотному числу олії приблизно 0,12...0,25 мг КОН/г.

Під час лужного рафінування можуть відбуватись побічні хімічні процеси, головним з яких є омилення нейтрального жиру з утворенням гліцерину та мила. До побічних фізико-хімічних процесів відноситься розчинення нейтрального жиру в міцелах мила (солюбілізація жиру). В результаті цього частина жиру виноситься із соапстоком, що призводить до збільшення відходів під час рафінування.

Ефективність та економічність процесу нейтралізації характеризується коефіцієнтом нейтралізації  $K_n$ :

$$K_n = \frac{\% \text{ відходів під час рафінуванні ( в перерахунку на ЖК )}}{\% \text{ вільних ЖК в нерафінованій олії}}$$

В ідеальному випадку  $K_n = 1$ , тобто під час рафінування видаляються лише вільні жирні кислоти. Насправді коефіцієнт нейтралізації завжди більше 1, так як у відходи в тій чи іншій кількості потрапляє солюбілізований нейтральний жир, омилений жир, що несуть із соапстоком домішки та продукти їх розкладання.

*Вибір умов проведення нейтралізації.* Для проведення нейтралізації застосовуються розчини NaOH у широкому діапазоні концентрацій:

- слабкі – до 90 г/л;
- середні – 90...150 г/л;
- концентровані – понад 150 г/л.

Під час роботи зі слабкими розчинами лугу відбувається утворення особливо стійких емульсій «вода в жирі». У цьому випадку неприпустимим є застосування енергійного перемішування, а для зниження кількості води, що емульгується, температуру бажано підняти до 70...95°C.

Широке застосування у випадку використання слабких розчинів лугу отримав метод рафінування жирів у мильно-лужному середовищі. Він ґрунтується на безперервному пропусканні крапель жиру через розведений розчин лугу з концентрацією приблизно 10 г/л. Мило, що утворюється під час нейтралізації кислот, майже повністю розчиняється в слабо лужному розчині, а спливаючий жир відокремлюється від мильно-лужного розчину в спеціальному протитоковому нейтралізаторі (рисунок 1.5).

Перевагами цього методу є мінімальна кількість відходів та втрат при рафінування ( $K_n < 1,3$ ), мінімальний надлишок лугу (5...15 %), максимальне видалення вільних жирних кислот із жиру.

Дуже гарні результати виходять під час використання цього методу для рафінування саломасів.

Недоліком методу нейтралізації в мильно-лужному середовищі є утворення розведених соапстоків, які вимагають подальшого концентрування шляхом випарювання під вакуумом.

Рафінування жирів розчинами лугів середньої концентрації (90...150 г/л) є найбільш поширеною у випадку використання нейтралізаторів періодичної дії, режими роботи яких наведені у таблиці 1.2, та сепараційних ліній. В цьому випадку величина коефіцієнта нейтралізації  $K_n \approx 1,5$ .

Робота з дуже концентрованими розчинами лугів (більше 150, а іноді і більше 250 г/л) ведеться тільки у разі нейтралізації жирів, що важко рафінуються, кислотне число яких перевищує 7 мг КОН/г, або темнозбарвлених жирів, наприклад, бавовняної олії. Щоб уникнути ймовірного в цьому випадку омилення олії нейтралізацію проводять за низьких температур (20...25°C).

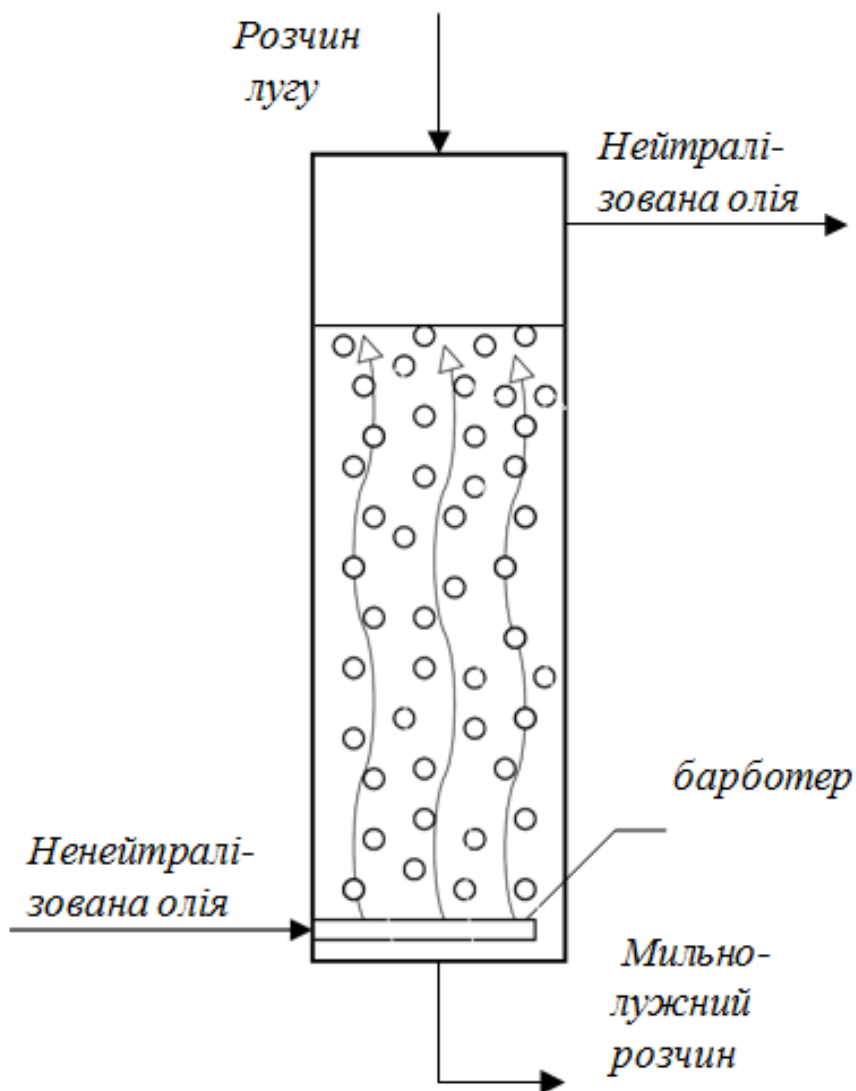


Рисунок 1.5 – Схема роботи противотокового нейтралізатора

Таблиця 1.2 – Режими нейтралізації (періодичний спосіб)

Олія, що нейтралізується	Концентрація, вибраного розчину лугу, С, г/л	Надлишок лугу, %	Температура, °С		Час відстоювання, год
			початкова	кінцева	
Соняшникова	85...105	10...20	45...50	55...60	до 6
Соева	125...145	10...20	45...50	55...60	до 6
Ріпакова	125...150	100	60	70	до 6
Кукурудзяна	180...200	до 100	50	65	6...8
Китовий жир	80...100	до 50	45...50	55...60	до 6

Перевагою методу є гарне освітлення олій, недоліком – перевитрата луку, велика кількість відходів ( $K_n$ , як правило,  $K_n > 2$ , а іноді  $K_n > 7$ ) та відповідно низький вихід рафінованої олії.

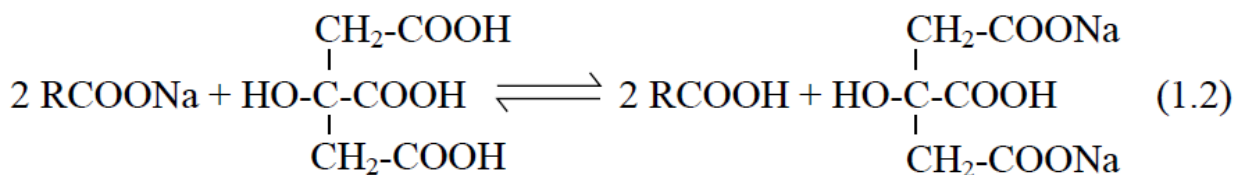
*Видалення залишків мила та вологи з нейтралізованих олій.*

Після відділення соапстоку в олії завжди міститься деяка кількість мила, присутність якого погіршує смакові якості олії, сприяє її окисненню, негативно позначається на наступних етапах рафінування. Для звільнення від залишків мила нейтралізовану олію або промивають гарячою водою або обробляють розчином лимонної або фосфорної кислоти. За вмісту мила більше 0,05% рекомендується проводити промивання водою, за меншої кількості мила нейтралізовану олію обробляють лимонною або фосфорною кислотою.

В основу процесу видалення мила з олії покладено його гарну розчинність у гарячій воді. Для промивання використовують конденсат або пом'якшену воду. Процес полягає у змішуванні нейтралізованої олії з гарячою водою та наступним поділом фаз. Зазвичай достатньо проведення 2...3 промивок. Кількість використовуваної води становить 7...10% від маси масла на кожному промиванні.

*Обробка лимонною чи фосфорною кислотою.* У цьому випадку вдається повністю звільнити нейтралізовану олію від залишків мила (при її вихідному вмісті менше 0,05%). Під час обробки саломасу, крім розкладання мила, відбувається також зв'язування залишків каталізаторів гідрогенізації – йонів заліза та нікелю.

Лимонна кислота, взята в деякому надлишку, утворює під час взаємодії з милами кислі солі:



Кислі солі лимонної кислоти, що утворилися, не розчиняються в сухій, безводній олії і видаляються з неї під час фільтрування.

Для обробки використовують 10% водний розчин лимонної кислоти з розрахунку 30...50 г кислоти на 1 тону жиру. Обробку проводять за температури 90...95°C та за інтенсивного перемішування.

Застосування фосфорної кислоти дозволяє заощаджувати дорогу лимонну кислоту. У цьому випадку фосфорну кислоту вводять у нейтралізовану олію разом із водою на промиванні.

Гідрофосфати натрію, що утворюються, добре розчинні у воді,

відокремлюються разом з промивними водами. Під час обробки фосфорною кислотою достатньо проводити одноразове промивання.

**Використання соапстоків.** Соапстоки містять воду, мило, захоплений нейтральний жир, надлишковий луг.

Під час рафінування в мильно-лужному середовищі соапстоки, що утворюються, мають низьку концентрацію. Використання таких соапстоків, наприклад, у миловарінні є дуже незручним, тому соапстоки концентрують. Для цього їх обробляють мінеральними кислотами, переважно сірчаною. В результаті розкладання мила виділяється суміш вільних жирних кислот:



Суміш жирних кислот, що утворилися, і нейтрального жиру називається соапсточними ліпідами. Вони знаходять широке застосування в промисловості. Наприклад, ліпіди соняшникової олії використовують як технічний олеїн, ліпіди касторової олії – в хімічній промисловості для синтезу себацінової<sup>2</sup> кислоти.

Технологічний процес розкладання соапстоків складається з наступних основних стадій:

1) змішування мильних розчинів (соапстоку) та сірчаної кислоти; режим: температура 85...90°C, концентрація соапстоку і сірчаної кислоти – 5...10%;

2) розділення утворених фаз «соапсткові ліпіди – кислі води»;

3) промивання виділених ліпідів від сірчаної кислоти (витрата води становить 10...20 % від маси ліпідів);

4) нейтралізація кислих вод 10% розчином кальцинованої соди.

### 1.1.6 Адсорбційна рафінація (відбілювання) олій

Для очищення жирів від низки домішок використовують процес адсорбції. Як відомо, під адсорбцією розуміють поглинання будь-якої рідкої або газоподібної речовини поверхневим шаром твердого тіла або рідини. Отже, під час адсорбції відбувається концентрування речовини на межі поділу фаз.

Такий спосіб очищення застосовується для видалення з олій головним чином забарвлених речовин (пігментів) і називається відбілюванням. Як адсорбенти-поглиначі під час відбілювання олій

---

<sup>2</sup> Себацінова кислота (декандіова кислота)  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  — двохосновна насичена карбонова кислота (лат. sebaceus — свічна олія, сало). Має всі хімічні властивості, характерні для карбонових кислот. Солі та етери себацінової кислоти називаються себацінатами.

використовують різні відбілювальні глини та активоване вугілля.

Відбілювальні глини є продуктами мінерального походження силікатної ( $\text{SiO}_2$ ) або алюмосилікатної ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{nSiO}_2$ ) природи. На підвищення відбілюючого ефекту глини активують, тобто збільшують їхню питому поверхню. Для активування відбілювальні глини розмелюють до розміру частинок не більше 0,07 мм, обробляють мінеральними кислотами (частіше сірчаною) і прожарюють за температури 250...350°C.

*Активоване вугілля* – адсорбенти з добре розвиненою поверхнею. Воно використовується для відбілювання жирів у вигляді зерен розміром до 1 мм.

Найбільш важливою характеристикою адсорбентів є фактор знебарвлення, який показує, наскільки зменшується кольоровість жиру після його обробки адсорбентом. Активоване вугілля має фактор знебарвлення  $\approx 50\%$ , відбілювальні глини –  $\approx 70\%$ . Однак, як показує практика, найбільш ефективним є спільне використання цих адсорбентів: у цьому випадку ступінь знебарвлення досягає  $\approx 80\%$ .

Зі збільшенням кількості адсорбенту ступінь знебарвлення жиру підвищується, але досягає межі, величина якої характерна для кожного адсорбенту. Зазвичай для відбілювання вводять від 0,5 до 25% адсорбентів від маси жиру. Необгрунтоване завищення кількості адсорбенту, що вводиться, призводить до невиправдано високих втрат жиру, які становлять в середньому 70...130 % від маси адсорбенту.

Слід зазначити, що під час відбілювання в першу чергу адсорбуються найбільш полярні та поверхнево-активні речовини: вода, мила, фосфоліпіди, а потім уже такі пігменти, як каротиноїди та хлорофіли. Тому для підвищення ефективності адсорбційного очищення з олій необхідно попередньо видалити вологу (вакуум-сушіння), мило (лужна рафінація + промивання), фосфоліпіди (гідратування).

У виробничих умовах відбілювання жирів (олій) проводять за температури 60...90°C, іноді 130°C, у вакуумі за залишкового тиску  $P_{\text{залщк.}} = 4...6$  кПа. Створення розрідження є необхідним для видалення газів із поверхні адсорбентів, що підвищує їх поглинальну здатність, а також для запобігання окисненню жирів киснем повітря.

З метою підвищення ефективності адсорбційного очищення олії (ріпакова, лляна та ін.) перед відбілюванням обробляють 0,1%-м розчином фосфорної кислоти. Така попередня обробка дозволяє



перевести хлорофіли та не видалені під час гідратації фосфоліпиди у форму, яка краще адсорбується.

Після відбілювання суспензія жиру та адсорбенту направляється на фільтрування, під час якого відбувається відділення відбіленого жиру від твердих частинок відбілювального порошку. Для збільшення швидкості фільтрування (зниження в'язкості) його проводять за температури 70...80°C.

Відпрацьовані відбілювальні порошки містять деяку кількість жиру, тому їх утилізують. Зокрема, на їх основі можуть бути виготовлені спеціальні мильні пасти.

Відпрацьовані адсорбенти можуть бути використані як добавки в корм тваринам, наприклад, їх вводять в шрот.

### **1.1.7 Дезодорація жирів**

Завершальною та найбільш відповідальною стадією рафінації будь-якого жиру є дезодорація. Мета дезодорації – видалення з жирів речовин, які надають їм смаку та запаху. Особливо важливе значення має дезодорація під час підготовки жирів для маргаринової продукції та консервного виробництва.

Смаку і запаху олії або жиру надає складна суміш погано розчинних у воді важколетких речовин (одоруючих речовин). До них відносяться низькомолекулярні жирні кислоти (капронова, капринова та ін.) та їх гліцериди, природні ефірні масла, терпени, альдегіди, кетони, оксикислоти та ін. Для надання специфічного запаху і смаку досить присутності у жирі сотих і тисячних часток відсотка таких речовин. Крім того, за поганого відмивання олії відчувається мильний смак, а застосування великої кількості адсорбенту під час відбілювання надає олії «землянистого» присмаку.

Після добре проведеної дезодорації один жир за смаком та запахом важко відрізнити від іншого. Якість дезодорації оцінюється органолептично за 50-бальною шкалою, причому жири, що отримали менше 41 бала, не рекомендують використовувати в харчових продуктах.

*Сутність процесу дезодорації.* В основі дезодорації жирів лежить процес відгону з них ароматичних речовин. Інтенсифікувати відгін, особливо важко летких речовин, які мають високу температуру кипіння, можна, в принципі, двома шляхами: або за рахунок підвищення температури, або за рахунок зниження залишкового тиску.

Підйом температури, за якої проводиться дезодорація, має відомі обмеження, оскільки це може призвести до термічного розкладання, окиснення, полімеризації гліцеридів, внаслідок чого жир буде зіпсований. Тому в сучасних дезодораційних установках безперервної дії поєднують обидва названі фактори: процес ведуть за температури 210...250°C і залишковому тиску  $P_{\text{залиш.}} = 0,13...0,40$  кПа (1...3 мм рт. ст.). Але навіть таких жорстких умов часто буває недостатньо для видалення з жиру речовин, що одорують, мають дуже низьку пружність парів (леткість).

У зв'язку з цим використовують ще один шлях інтенсифікації процесу дезодорації: обробляють жир гострою водяною парою, частіше перегрітою. В умовах вакууму та високих температур водяна пара легко долає залишковий тиск в апараті. У таких умовах ароматичні речовини навіть за своєї дуже низької пружності пари починають випаровуватися і їх пари виносяться у суміші з водяною парою.

Гостра пара в процесі дезодорації виконує ще одну важливу функцію. Потрапляючи в жир у вигляді дрібних бульбашок, вона утворює парожирову піну з величезною поверхнею контакту бульбашок пари з олією. Це значною мірою полегшує та прискорює процес дезодорації.

Процес відгону одоруючих речовин також істотно полегшується за зменшення товщини шару жиру, що дезодорується, і скороченні шляху погонів, що відводяться. Зазвичай товщина шару жиру, що дезодорується, становить 30...50 см. В ідеальному випадку вона повинна дорівнювати товщині вільно стікаючої плівки жиру, що може бути реалізовано, зокрема, в роторно-плівкових випарниках.

*Технологія дезодорації.* Жир нагрівається до температури 130...180°C і під розрідженням деаерується (звільняється від розчинених у ньому газів). Потім жир нагрівається до температури дезодорації, величина якої залежить від конструкції обладнання і тиску гострої пари, що подається. У разі використання колонних апаратів безперервної дії тарілчастого типу температура дезодорації становить 210...230°C за залишкового тиску трохи більше 0,3 кПа. Середній час перебування жиру в дезодораторі становить 20...40 хвилин. Погони одоруючих речовин, що відходять разом з водяною парою, вловлюються в скрубєрі.

Жир, що виходить з дезодоратора, охолоджується до температури

40...50°C і пропускається через фільтр тонкого очищення. Ця операція називається «полірувальним фільтруванням», оскільки завдяки відносно високій в'язкості жиру за таких температур вдається досягти високого ступеня його очищення. Відфільтрований жир прямує у ємність для готової продукції.

У деяких випадках перед фільтруванням (іноді перед введенням у дезодоратор) в жир вводиться невелика кількість лимонної кислоти у вигляді 20...30% водного розчину. Лимонна кислота виконує роль антиоксиданту, який запобігає перебігу окиснювальних процесів, що призводять до згортання жиру.

### **1.1.8 Безлужне рафінування**

Якщо дезодорацію жирів проводити за температури 220...230°C, то разом з ароматичними (одоруючими) речовинами з жиру будуть відганятися вільні жирні кислоти, що містяться в ньому. На цьому заснований метод поєднання дезодорації жирів зі зниженням їхньої кислотності (величини кислотного числа) шляхом відгону вільних жирних кислот без проведення попередньої лужної рафінації (нейтралізації). В промисловому використанні цього методу – методу безлужної рафінації – очищенню піддається, як правило, харчовий саломас з кислотним числом не більше 0,7...0,8 мг КОН/г. У цьому випадку саломас обов'язково обробляють розчином лимонної кислоти для зв'язування залишків нікелевого каталізатора, який використовується під час гідрогенізації жирів.

## ЛЕКЦІЯ 2. ГІДРОГЕНІЗАЦІЯ ЖИРІВ

### План

- 2.1 Хімічні та фізико-хімічні основи гідрогенізації жирів
- 2.2 Селективність процесу гідрогенізації
- 2.3 Вплив технологічних режимів на селективність та швидкість гідрогенізації жирів
- 2.4 Побічні процеси під час гідрогенізації
- 2.5 Технологія гідрогенізації жирів

Сутність процесу гідрогенізації полягає у цілеспрямованій зміні жирнокислотного складу олій та жирів у результаті приєднання водню за подвійними зв'язками ненасичених жирних кислот. Гідрогенізовані жири називають саломасом. В результаті зміни жирнокислотного складу відбувається і зміна властивостей олій та жирів: підвищуються їх температури плавлення, пластичність, твердість, стійкість до окиснення та термічної дії.

Так, наприклад, гідрогенізації гліцеридів лінолевої та ліноленової кислот до гліцеридів олеїнової кислоти та її ізомерів (транс-ізомер олеїнової кислоти – елаїдинова кислота) в 10...15 разів підвищує стійкість жирів до окиснення киснем повітря. Загальний характер залежності температури плавлення та твердості жирів від вмісту насичених кислот у їх триацилгліцеридах показаний на рисунку 2.1.

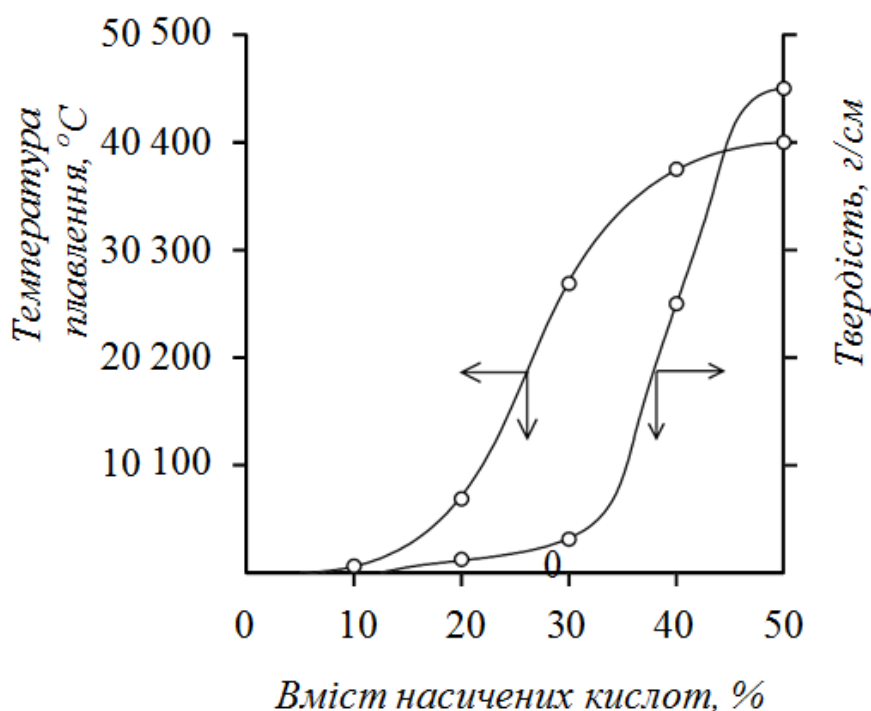


Рисунок 2.1 – Вплив ступеня ненасиченості жиру на його властивості

Під час гідрогенізації відбувається також міграція (переміщення) подвійних зв'язків у молекулярному ланцюгу жирних кислот

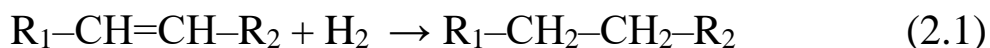
(ізомеризація), що також помітно впливає на фізичні та хімічні властивості жирів.

Гідрогенізації піддають соєву, соняшникову, бавовняну, рапсову (низькоерукову) та деякі інші рослинні олії, що знаходяться в рідкому стані, а також тваринні жири та вільні жирні кислоти, вилучені з соапстоків.

Найважливішою галуззю застосування саломасів є виробництво маргаринової продукції. Саломаси з температурою плавлення 35...37°C та твердістю 550...750 г/см широко використовуються у кондитерському та кулінарному виробництві. Олії та жири з високим ступенем гідрогенізації ( $t_{пл.} = 40...50^{\circ}\text{C}$ ) – саломаси технічного призначення – знаходять застосування у виробництві туалетного та господарського мила, технічних мастил, стеаринової кислоти.

## 2.1 Хімічні та фізико-хімічні основи гідрогенізації жирів

Гідрогенізації жирів завжди проводиться за присутності каталізаторів:



Гідрогенізація жирів є гетерогенним процесом і перебігає на межі поділу двох фаз «жир-каталізатор». Швидкість таких процесів є пропорційною площі поверхні каталізатора. Тому для гідрогенізації застосовують каталізатори з високою питомою поверхнею – 100 м<sup>2</sup>/г та вищою.

У початковій стадії процесу гідрогенізації відбувається насичення поверхні каталізатора воднем або активація каталізатора (рисунок 2.2 а). Це найповільніша стадія, тому вона лімітує швидкість перебігу всього процесу.

Після насичення поверхні каталізатора воднем процес гідрогенізації може проходити двома шляхами.

Активованій каталізатор може або приєднати водень до подвійних зв'язків жирних кислот (рисунок 2.2 б) – в цьому випадку пройде власне гідрогенізація; або одночасно приєднати і відірвати атом водню – тоді відбудеться зміщення подвійного зв'язку вздовж молекулярного ланцюга (рисунок 2.2 в), тобто, відбудеться структурна ізомеризація.

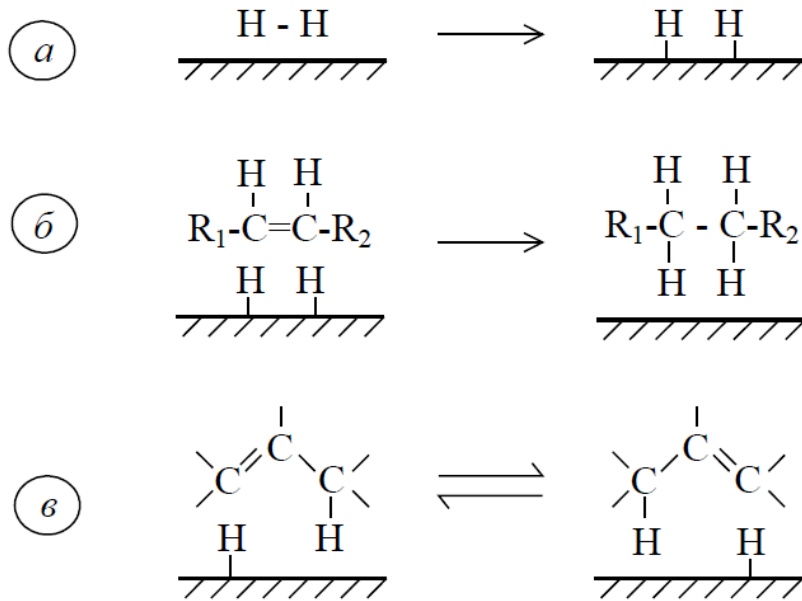


Рисунок 2.2 – Схема каталітичної гідрогенізації жирів

Слід зазначити, що на відміну від гідрогенізації реакція ізомеризації не вимагає витрати водню, тому вона може відбуватись після припинення його подачі в реакційний апарат.

## 2.2 Селективність процесу гідрогенізації

Під селективністю (вибірковістю) реакції розуміють ймовірність її перебігу за одним з кількох можливих напрямів. З цього погляду для процесу гідрогенізації жирів характерні такі загальні закономірності:

1) поліненасичені жирні кислоти гідрогенізуються ступінчасто, тобто. послідовно перетворюються на кислоти з меншим числом подвійних зв'язків, наприклад:

ліноленова → лінолева → олеїнова → стеаринова;

2) швидкість гідрогенізації жирних кислот є тим вищою, чим більшою є їх ненасиченість, наприклад, швидкість переходу лінолевої кислоти в олеїнову в 2...10 разів є вищою за швидкість переходу олеїнової кислоти в стеаринову;

3) швидкість гідрогенізації практично не залежить від хімічної будови тригліцеридів; швидкість гідрогенізації, наприклад, олеїнової кислоти є однаковою в триолеїні та моноолеїні.

Якщо перелічені основні закономірності виконуються повністю, то процес гідрогенізації жирів є абсолютно селективним. За абсолютно селективної гідрогенізації сумішей ненасичених кислот, наприклад, лінолевої та олеїнової, насичення воднем лінолевої кислоти до олеїнової передуватиме утворенню стеаринової кислоти з олеїнової.

Селективність процесу гідрогенізації залежить від природи каталізатора. Для гідрогенізації застосовують нікелеві та нікель-мідні каталізатори двох видів: дисперсні (порошкоподібні) та стаціонарні (сплавні – у формі гранул або пористої маси). Перевагою дисперсних каталізаторів є висока селективність (94...97%) і стабільність ходу процесу гідрогенізації, недоліком – труднощі відділення каталізатора від саломасу, що утворився. Стаціонарні каталізатори закріплені в апаратурі нерухомо і тому не вимагають після закінчення процесу гідрогенізації спеціального відокремлення від саломасу.

Недоліками таких каталізаторів є складність їхньої регенерації та низька селективність.

### **2.3 Вплив технологічних режимів на селективність та швидкість гідрогенізації жирів**

Основними технологічними параметрами, що визначають перебіг процесу гідрогенізації жирів, є температура, інтенсивність перемішування, тиск водню. Їхній вплив на швидкість гідрогенізації жирів у загальному вигляді представлено на рисунку 2.3.

*Температура.* Підвищення температури жирів від точки їх плавлення до  $\approx 180^{\circ}\text{C}$  призводить до різкого зниження їхньої в'язкості і, відповідно, до підвищення швидкості дифузії молекул. Співвідношення швидкості масопереносу і швидкості приєднання водню зміщується при цьому з дифузної в кінетичну ділянку (рисунок 2.3, крива 1), тобто швидкість процесу гідрогенізації в цілому буде визначатися швидкістю перебігу хімічної реакції.

Максимальна швидкість та селективність процесу гідрогенізації спостерігаються в інтервалі температур від  $180$  до  $200^{\circ}\text{C}$ , за яких одержують харчовий саломас. Подальше підвищення температури призводить до зростання ступеня адсорбції ненасичених сполук на каталізаторі та утворення нікелевих мил, що помітно знижує швидкість гідрогенізації жирів (рисунок 2.3, крива 1).

*Інтенсивність перемішування.* Зі збільшенням інтенсивності перемішування швидкість гідрогенізації зростає до тих пір, поки не досягне певної межі. Якщо швидкість підведення молекул реагентів до каталізатора нижче швидкості приєднання водню до подвійних зв'язків, реакція перебігає в дифузійній області (рисунок 2.3, крива 2). У цьому випадку підвищення інтенсивності перемішування призводить до збільшення швидкості гідрогенізації. Якщо ж швидкість

підведення молекул реагуючих речовин і відведення продуктів, що утворюються вище швидкості приєднання водню, то реакція перебігає в кінетичній області, і подальша інтенсифікація перемішування не впливає на її швидкість.

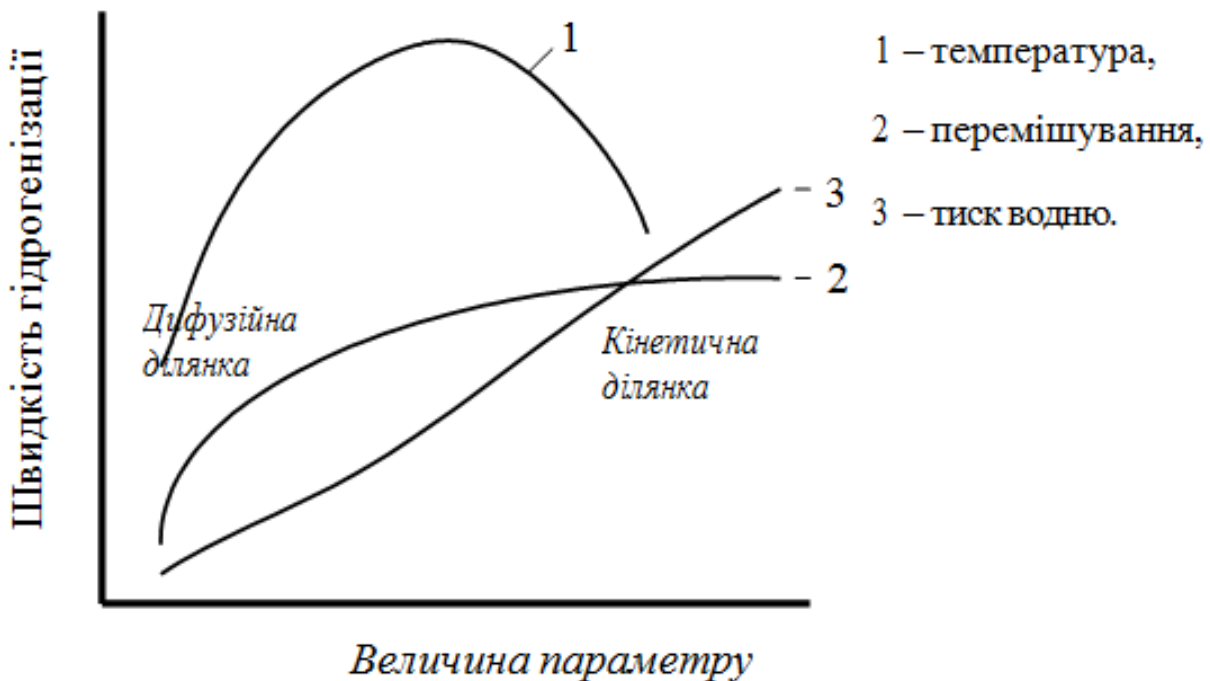


Рисунок 2.3 – Залежність швидкості гідрогенізації від параметрів процесу

Для селективної гідрогенізації реакцію необхідно проводити в кінетичній ділянці, що досягається при інтенсивному перемішуванні реакційної маси та її барботуванні воднем.

*Тиск водню.* З підвищенням тиску водню збільшується швидкість гідрогенізації жирів, але падає селективність процесу. Для забезпечення високої селективності процесу під час одержання харчового саломас гідрогенізації проводять при тиску водню не більше 0,2 МПа. Підвищення тиску водню до 3 МПа та більш доцільно при виробленні глибокогідрованих саломасів, які використовуються для одержання технічного стеарину або поверхнево-активних речовин.

Селективність реакції гідрогенізації у разі значення немає.

## 2.4 Побічні процеси під час гідрогенізації

Під час гідрогенізації жирів крім основних реакцій приєднання водню до ненасичених жирних кислот та їх ізомеризації перебігають і побічні реакції, багато з яких зумовлюють виробничі втрати жиру. До таких реакцій належать такі процеси.

1. *Термодеструкція гліцеринів*, яка призводить до утворення



акролеїну  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$  (токсичний!), кетенів  $\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ , що швидко полімеризуються, і вільних жирних кислот. Термодеструкція посилюється за температур понад  $230^\circ\text{C}$  і зниження інтенсивності перемішування реакційної маси.

2. *Гідроліз ацилгліцеринів* до вільних жирних кислот та гліцерину. Основною причиною гідролізу є домішка води в водні, що надходить.

3. *Термодеструкція гідропероксидів гліцеринів жирних кислот* призводить до утворення суміші насичених та ненасичених альдегідів, спиртів та кислот. Характерний для гідрогенованих жирів «солом'яний» запах надає їм домішка альдегідів фракції  $\text{C}_6-\text{C}_{11}$  за наявності в саломасі у кількості лише 10–7 % (!).

4. *Руйнування вітамінів*. Під час гідрогенізації відбувається термічне руйнування вітаміну А, частково – вітаміну D, але не руйнуються вітаміни Е (токофероли).

## 2.5 Технологія гідрогенізації жирів

Для проведення промислової гідрогенізації жирів використовуються численні технологічні схеми, які можуть бути класифіковані таким чином:

– за характером руху жирової сировини через реактор розрізняють періодичний та безперервний процеси гідрогенізації;

– за характером руху газу через реактор розрізняють гідрогенізацію методом насичення та гідрогенізацію із зовнішньою циркуляцією водню. Під час гідрогенізації методом насичення певна кількість водню, що подається в реактор, циркулює всередині нього протягом усього процесу і виводиться з апарату тільки під час його розвантаженні. Водень, що не прореагував, безперервно виводиться з реактора, а потім повертається в процес знову.

– за типом застосовуваних каталізаторів розрізняють гідрогенізацію на суспендованих та стаціонарних каталізаторах.

Суспендований каталізатор подається в реактор разом із жиром і виводиться з нього разом із саломасом. Стаціонарний каталізатор закріплений у реакторі і вивантажується з нього лише за незворотної втрати активності.

Залежно від призначення саломасу, що виробляється, використовують ту чи іншу технологічну схему виробництва.

Вимоги до сировини. Головна вимога до сировини, що надходить на гідрогенізацію, – високий рівень очищення жирів від домішок, які

викликають отруєння каталізаторів. Найбільш сильну дезактивуючу дію на каталізatori мають сполуки сірки у вигляді сульфідів, мила, фосфоліпіди, вода, госипол та його похідні.

Навіть мізерні кількості сірки у вигляді сульфідів (0,001...0,002 %) швидко і незворотно отруюють каталізатор. З цієї причини гідрогенізація ріпакового та гірчичного олій, що містять підвищену кількість сполук сірки, перебігає повільно, зі збільшеною витратою каталізатора.

Лужні мила отруюють каталізатор, адсорбуючись на його поверхні. Фосфоліпіди порівняно легко утворюють фосфорнокислі солі нікелю, руйнуючи цим каталізатор гідрогенізації. Вода в умовах високотемпературної гідрогенізації стимулює гідроліз гліцеридів та окислення каталізатора, що також знижує його активність.

Таким чином, щоб зменшити витрату каталізатора і водню, знизити температуру гідрогенізації, зменшити розпад жирів, необхідно сировину, що гідрується, і водень максимально звільнити від перерахованих домішок. З цією метою проводять рафінацію олій та жирів за повним циклом обробки, а також глибоке сушіння жирової сировини, очищення та осушування водню.

Технологічні режими. Основним елементом промислових установок для гідрогенізації жирів є гідрогенізаційний апарат або частіше – група (батарея) таких апаратів. Як гідрогенізаційний апарат використовують реактори з мішалками об'ємом 5...12 м<sup>3</sup> або колонні (вертикальні) барботажні апарати. По конструкції висота таких колон в 10...20 разів перевищує їх внутрішній діаметр, який становить 0,5...0,8 м.

Соломаси для маргаринової продукції отримують, головним чином, безперервним методом у батареях з 3-х реакторів з мішалками при тиску водню 0,05...0,20 МПа. При цьому використовують суспендований нікель-кізельгуровий каталізатор або суміш з 90-95% нікель-кізельгурового і 5-10% нікель-мідного каталізаторів. Частка каталізатора в сировині, що гідрогенізується, становить 0,1...0,4 %. Температура при переході з одного реактора до іншого підвищується від 200 до 240 оС. Витрата водню всю батарейну установку становить 700...1000 м<sup>3</sup>/час.

Зниження ступеня ненасиченості жирової сировини в режимі гідрогенізації, що встановився, супроводжується закономірною і взаємопов'язаною зміною властивостей одержуваного саломасу. Це дозволяє контролювати і регулювати хід процесу гідрогенізації за

витратою водню і одним з якісних показників гідрогенізату, наприклад, зміни температури плавлення або показника заломлення саломасу, величина якого пропорційна йодному числу продукту. (Під час гідрогенізації температура плавлення жиру зростає, а величина показника заломлення (йодне число) – знижується).

Саломас, що вивантажується з останнього реактора батарейної установки, охолоджується в теплообміннику до температури 100...140°C і направляється на фільтрування. Для підтримки достатньої активності оборотного каталізатора до нього додають новий каталізатор у співвідношенні 10 : 1 – 20 : 1.

## ЛЕКЦІЯ 3. ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЯ ЖИРІВ

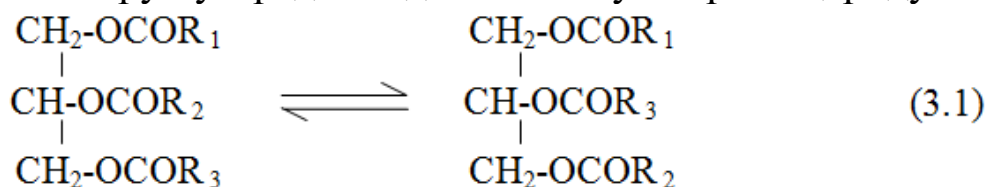
### План

- 3.1 Суть процесу переестерифікації жирів та олій
- 3.2 Мета переестерифікації жирів
- 3.3 Механізм реакції переестерифікації

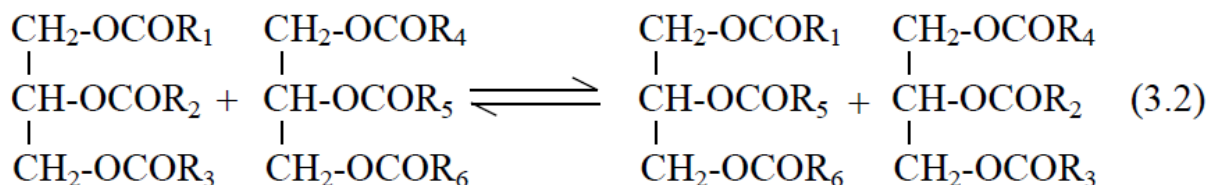
### 3.1 Суть процесу переестерифікації жирів та олій

Переестерифікація є процесом обміну ацильними групами (залишками жирних кислот) всередині або між молекулами тригліцеридів жирів. У першому випадку процес називається внутрішньомолекулярною переестерифікацією, у другому випадку – міжмолекулярною переестерифікацією.

За внутрішньомолекулярної переестерифікації змінюється взаємне положення ацильних груп усередині однієї молекули тригліцериду:



За міжмолекулярної переестерифікації відбувається обмін ацильних груп між різними молекулами тригліцеридів:



На практиці обидва ці процеси – (3.1) та (3.2) – протікають одночасно.

### 3.2 Мета переестерифікації жирів

Як відомо олії та жири мають різноманітний жирнокислотний склад (таблиця 3.1). Якісний та кількісний склад жирних кислот, що входять до тригліцеридів, повністю визначає властивості жирів та олій. Отже, в результаті зміни жирнокислотного складу змінюватимуться і властивості того чи іншого жиру.

Переестерифікація є одним зі способів зміни хімічного складу тригліцеридів, завдяки якому можна цілеспрямовано варіювати такі важливі властивості жирів як консистенцію і температуру плавлення.

Слід зазначити, що мета переестерифікації близька до мети гідрування, але досягається іншим способом. Причому в процесі переестерифікації, на відміну від гідрування, сумарний

жирнокислотний склад суміші жирів не змінюється.

Таблиця 3.1 Жирнокислотний склад деяких олій та жирів\*)

Олія, жир	Вміст жирних кислот, мас. %					
	Насичені		Ненасичені			Інші
	16 : 0	18 : 0	18 : 1	18 : 2	18 : 3	
Тунгова	7,8...9,4		4...10	8...15	71...83	–
Льняна	8...11		21,7...28,4	12,2...20,7	41,4...57,5	–
Конопляна	5,8...9,9	1,7...5,6	6...17	46...70	14...28	до 3
Кукурудзяна	5...8	до 6,2	23...49	48...56	0,5...0,8	0,6...0
Соняшникова	3,5...11,7	1,6...5,7	25...35	55...72	0,3...0,8	до 2
Соєва	7,0...12,1	2...5	20...30	44...60	5...9	1...3
Бавовняна	12,8...28,0	0,9...3,3	13,9...35,0	34,0...57,2	0,1	–
Гірчична	0,7...6,0	0,5...2,1	40...85**	14...24	1...18	28...67***
Ріпакова						
-високоерукова	1...4	1...2	13...38	13...17	7...9	0...7***
-низькоерукова	4...7	1...2	55...70	18...24	7...12	
Кокосова	до 90		до 10			–
Пальмова	44...57		43...56			
Яловичий	23...27	21...29	43...47	2...5	–	–
Баранячий	25...34	20...32	36...44	3...4	–	–
Свинячий	27...34	12...18	39...54	3...8	–	–
Кістковий	20...21	19...21	53...60	5...10	–	

*Примітка.* \* Жирнокислотний склад взятий з джерела «Стопський В.С. Хімія жирів і продуктів переробки жирової сировини / В.С. Стопський, В.В. Ключкін, Н.В. Андреев. – М.: Колос, 1992. – 285 с.»

*Примітка.* \*\* Сума кислот складу 18 : 1, 20 : 1, 22 : 1.

*Примітка* \*\*\* Сума кислот складу 20 : 1 и 22 : 1.

Якщо переестерифікація протягом усього процесу здійснюється на одній фазі, вона завершується статистичним, тобто. підпорядкованим законам математичної статистики, найімовірнішим розподілом ацильних груп у молекулах тригліцеридів. Така переестерифікація проводиться при порівняно високих температурах (80...90°C) і називається статистичною, або високотемпературною переестерифікацією.

Якщо ж переестерифікація проводиться за відносно низьких температур (15...30°C), то під час її проведення осад з рідкої фази випадають високоплавкі гліцериди: система стає двофазною. Такий процес називається спрямованою або низькотемпературною переестерифікацією.

У вітчизняній промисловості під час одержання переважно харчових жирових продуктів знаходить застосування статистична переестерифікація.

Дуже широко переестерифікація використовується у виробництві пластичних харчових жирів для маргаринової продукції. Планується довести виробництво переестерифікованих жирів до 15...20% жирового набору маргаринової продукції.

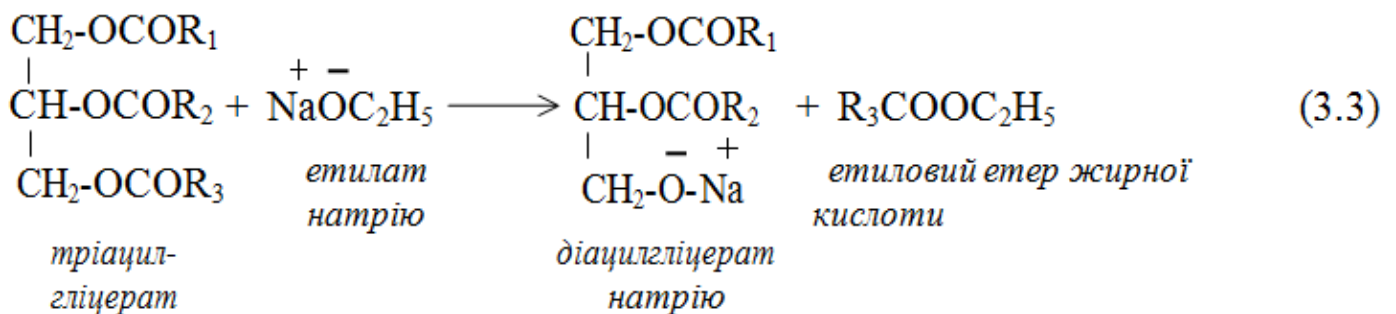
Одержання переестерифікованих жирів дозволяє вирішити такі задачі:

- зменшити питому витрату дорогого саломасу за рахунок відповідного збільшення витрати негідрогенізованих жирів та олій;
- перейти до виробництва пластичних жирів з низьким вмістом транс-ненасичених кислот шляхом переестерифікації сумішей рослинних олій з глибоко гідрогенізованими жирами, що містять насичені жирні кислоти;
- скоротити питомі витрати пари, води, електроенергії на виробництво маргаринової продукції;
- збільшити асортимент та підвищити якість маргаринової продукції.

У промислових умовах переестерифікацію проводять у присутності високоактивних порошкоподібних каталізаторів лужного типу: для статистичної (високотемпературної) переестерифікації використовують алкоголяти натрію – метилат натрію  $\text{CH}_3\text{ONa}$  або етилат натрію  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ; для спрямованої (низькотемпературної) переестерифікації – метал натрію з калієм. Недоліком цих каталізаторів є висока пожежо- та вибухонебезпечність у випадку їх контакту з водою.

### 3.3 Механізм реакції переестерифікації

Механізм реакції переестерифікації за умов використання каталізатора етилату натрію зводиться до утворення на першій стадії процесу діацилгліцерату натрію:

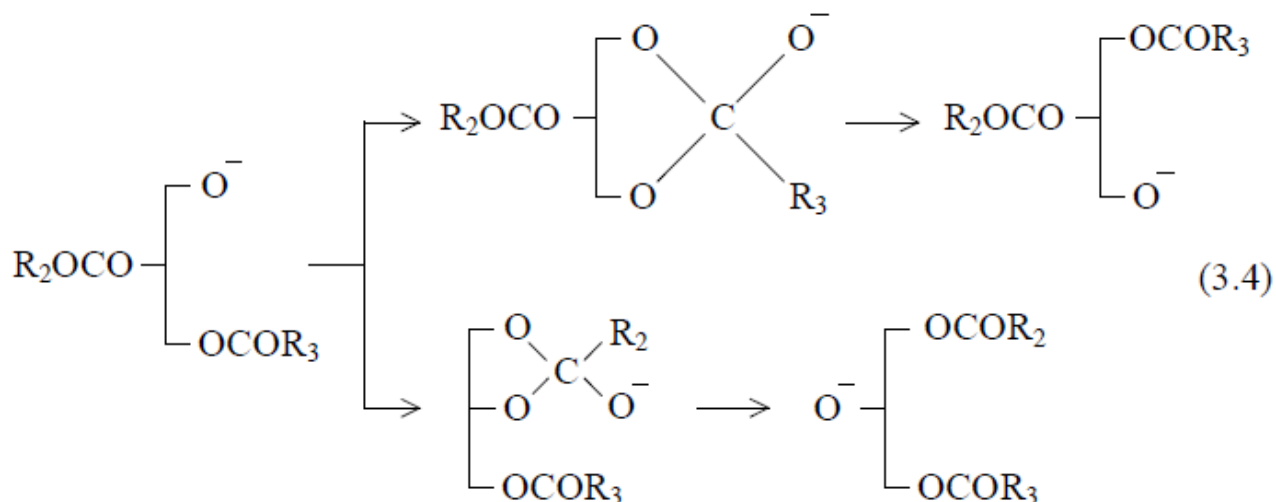


Діацилгліцерат, що утворився, натрію власне і є істинним (діючим) каталізатором процесу переестерифікації, а алкоголяти натрію

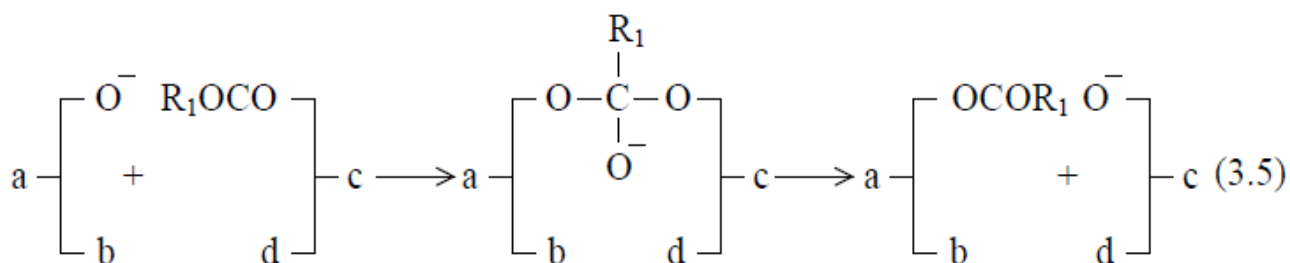
виступають фактично в ролі вихідних реагентів для одержання цього каталізатора.

Подальший перебіг переестерифікації описується такими схемами реакцій:

– внутрішньомолекулярна переестерифікація

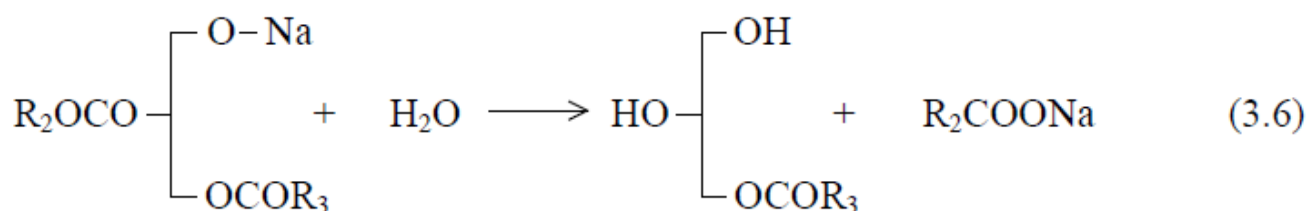


– міжмолекулярна переестерифікація



де a, b, c, d – залишки жирних кислот.

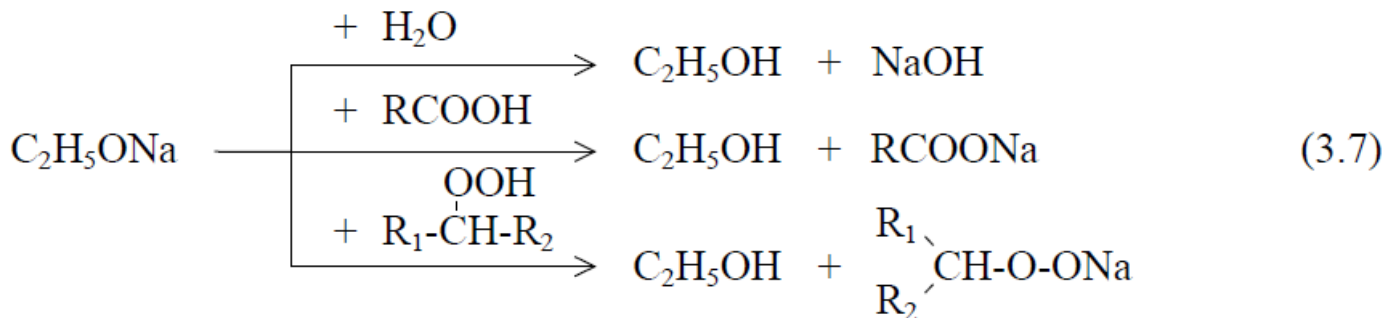
Після закінчення процесу переестерифікації каталізатор піддають дезактивації шляхом додавання до жиру води або розведеного розчину фосфornoї кислоти:



Потім переестерифікований жир відмивають від залишків каталізатора та продуктів його розпаду та направляють на дезодорацію для усунення запаху.

Висока реакційна здатність алкоголятів і ацилгліцератів натрію призводить до їх хімічної взаємодії з домішками води, вільних жирних кислот і гідропероксидів, що знаходяться в жирах.

Причому ця взаємодія каталітично активних сполук має незворотний характер:



У зв'язку з цим вся жирова сировина, яка прямує на переестерифікацію, повинна мати високий ступінь очищення від дезактивуючих домішок води, різних застосовуваних каталізаторів, різних кислот і гідропероксидів. Наприклад, жир, який підготовлений для проведення переестерифікації повинен відповідати наступним мінімальним вимогам:

вологість – не більше 0,015%;

кислотне число – не більше 0,2мг КОН/г;

пероксидне число – не більше 0,05 % I<sub>2</sub>.

Розрахунок показує, що навіть у цьому випадку витрата каталізатора (етилату натрію) тільки на погашення домішок, присутніх у вихідній сировині у зазначених кількостях, складе 0,95 кг/т при загальних витратах каталізатора 1,2 ... 1,4 кг на 1т жиру.



## ЛЕКЦІЯ 4. ВИРОБНИЦТВО МАРГАРИНУ, ХАРЧОВИХ ЖИРІВ ТА МАЙОНЕЗУ

### План

- 4.1 Виробництво маргарину
  - 4.1.1 Характеристика сировини
  - 4.1.2 Технологія виробництва
- 4.2 Виробництво харчових жирів
- 4.3 Виробництво майонезу

### 4.1 Виробництво маргарину

Промислове виробництво маргарину було організовано 1870 року. Французький хімік Між-Мур'є запропонував емульгувати легкоплавку частину топленого яловичого жиру з молоком у присутності сичужної витяжки зі шлунка корів. Отриману суміш охолоджували в крижаній воді і утворювалися напівтверді кульки, які мали перламутровий блиск. Між-Мур'є назвав їх маргарином (фр. margjaret – перли).

Маргарин являє собою, подібно до вершкового масла, емульсію, що складається з жирів і молока або води. Маргарин є цінним харчовим продуктом. По засвоюваності, яка сягає 93...98 %, не поступається жирам незбираного молока (вершковому маслу), а, по енергетичній цінності навіть перевищує його: загалом 40,1 кДж/100 р проти 38,6кДж/100г.

Маргарини залежно від призначення та складу поділяються на такі групи:

- 1) столові та марочні (бутербродні);
- 2) для промислової переробки та мережі громадського харчування;
- 3) зі смаковими добавками.

Асортимент маргаринової продукції, що випускається вітчизняною олійно-жировою промисловістю, налічує понад 50 найменувань.

Призначення маргаринів визначає їх товарну форму: вони можуть бути твердими, м'якими і рідкими. М'які маргарини зберігають пластичні властивості за низьких позитивних температур, що дозволяє використовувати їх як бутербродні жири. Рідкі маргарини застосовують у хлібопеченні, при виробництві борошняних кондитерських виробів.

Столові маргарини застосовують як бутербродний продукт, а також для приготування кондитерських та кулінарних виробів. Столові та марочні маргарини містять не менше 82% жиру. До них відносяться маргарини молочний, вершковий, «Екстра» та ін.

Низькокалорійні маргарини («Столовий», «Сонячний») містять від 40 до 75% жиру.

Одним з основних напрямків покращення асортименту та якості маргаринів є розширення можливості їх використання як бутербродний жир. Вирішення цього завдання може бути досягнуто, зокрема, за рахунок розширення випуску наливних (м'яких) маргаринів.

#### **4.1.1 Характеристика сировини**

Основною сировиною для виробництва маргаринової продукції є жири та молоко. Структура і смак маргарину переважно визначаються набором жирів, які входять до його складу. Присутність різних домішок у вихідних жирах не дозволяє отримати продукцію високої якості, тому всі жири повинні бути очищені за повною схемою рафінування, включаючи відбілювання та дезодорацію, і мати кислотне число не більше 0,3 мг КОН/г.

Головним жировим компонентом у рецептурі маргаринової продукції є гідрогенізовані рослинні олії. Найбільш широко застосовують саломаси на основі соняшникового, бавовняного, соєвого та низькоерукового ріпакового олій. Переестерифіковані жири, які виготовляються із сумішей рослинних олій та тваринних жирів, використовують нарівні із саломасами. З їх допомогою дуже зручно варіювати консистенцію маргаринів від мазеподібної до твердої. З тваринних жирів застосовують вершкове коров'яче та паливне масло, яловичий, баранячий і свинячий топлени жири.

Для виробництва маргарину використовують свіже пастеризоване молоко, попередньо сквашене спеціальними молочнокислими заквасками або коагульоване розчином лимонної кислоти.

Співвідношення між різними видами молока визначається рецептурою тієї чи іншої виду маргарину.

Сквашене молоко не лише збагачує смак маргарину, а й забезпечує його стійкість при зберіганні. Водно-молочна фаза маргарину повинна мати величину рН, що дорівнює 3,0...5,5. У такому слабкокислому середовищі уповільнює розвиток небажаних мікробіологічних процесів під час зберігання маргарину.

Оскільки маргарин є застиглою водно-жирову емульсією, то важливу роль його рецептурі грають поверхнево активні речовини – емульгатори. Окрім свого основного

призначення – стабілізувати емульсію – емульгатори покращують пластичність маргарину, а у виробництві харчових жирів для хлібопечення забезпечують збільшення пористості м'якуші та обсягу готового виробу. Найбільш перспективне використання емульгаторів на основі моно- та дигліцеридів.

Крім того, для надання маргарину природного кольору вершкового масла в нього вводять харчові барвники, смакові добавки, ароматизатори, вітаміни, сіль, цукор та інші необхідні за рецептурою компоненти.

#### **4.1.2 Технологія виробництва**

В основі виробництва маргаринової продукції лежать процеси переохолодження маргаринової емульсії з її одночасною механічною обробкою. Технологічна схема виробництва залежить від того, в якій товарній формі буде випускатися готова продукція.

Технологічний процес одержання маргарину, наприклад, у твердій товарній формі включає наступні операції:

- дозування, змішування та емульгування вихідних компонентів;
- переохолодження та кристалізація емульсії;
- фасування готового продукту.

Під час одержання рідких маргаринів виключаються операції кристалізації та фасування: препарат у переохоложеному текучому стані відвантажується в автоцистернах.

Під час розгляду технологічного процесу необхідно представляти особливість побудови рецептур маргаринів. Вона полягає в тому, що до складу маргаринів входять два укрупнені рецептурні компоненти:

- жирова основа;
- водно-молочна фаза.

Жирова основа є сумішшю рідких і твердих жирів різної пластичності. Вона значною мірою визначає товарний вигляд, смакові якості та технологічні властивості маргаринової продукції.

Водно-молочна фаза є розчином у суміші молока і води різних водорозчинних компонентів маргарину. Вона повинна забезпечувати досягнення органолептичних показників маргарину, що наближаються до вершкового масла.

На частку жирової основи припадає 60...80 % від маси маргарину, частку водно-молочної фази – 20...40 %. Таким чином, маргарини, що випускаються вітчизняною промисловістю, відносяться до емульсій

прямого типу.

*Дозування, змішування та емульгування.* Для змішування використовують змішувачі з гвинтовою мішалкою, яка обертається зі швидкістю приблизно 1 об/с. Водно-молочна суміш вводиться в змішувач за температури 15...20°C, а жири – за температури на 4...5°C вище за температуру плавлення. Далі змішування та емульгування проводиться за нормальної температури 38...40°C.

*Переохолодження та кристалізація.* Ці операції є основними у технології виробництва маргарину. Їхня сутність полягає в тому, що рідку маргаринову емульсію охолоджують і кристалізують у суворо контрольованих умовах, а отриманій таким чином пластичній масі надають необхідну товарну форму. Причому кристалічна структура жирової основи, що формується при цьому, визначає найважливіші якісні показники готового маргарину: його консистенцію, діапазон пластичності, температуру повного розплавлення.

Під час охолодження маргаринова емульсія зазнає ряду поліморфних перетворень, які пов'язані з переходом менш стійких, метастабільних кристалічних форм через проміжні до стійких, стабільних кристалічних модифікацій. Найбільш низькоплавка, метастабільна кристалічна структура позначається як  $\alpha$ -форма, перехідна, середня структура – як  $\beta'$ -форма і найбільш високоплавка, стабільна структура – як  $\beta$ -форма.

На формування кристалічної структури маргарину впливають такі фактори:

- швидкість охолодження – при значній швидкості охолодження утворюється нестійка кристалічна модифікація;
- швидкість перемішування – за швидкого перемішування утворюється більш гомогенна суміш з дрібнокристалічної структурою;
- вміст насичених і ненасичених гліцеридів – чим більше в жировій фазі маргарину гліцеридів ненасичених жирних кислот, тим вище частка нестійких кристалічних модифікацій.

За повільного охолодження маргаринової емульсії відбувається послідовна кристалізація гліцеридів відповідно до їх температури застигання. В результаті утворюються великі кристали, характерні для найбільш високоплавкої стійкої кристалічної  $\beta$ -форми. Наявність у маргарині  $\beta$ -форми зумовлює неоднорідність його структури, надає готовому продукту грубого смаку, «борошністості», «мармуровості» і т.д. У процесі зберігання такий маргарин набуває крихкості.

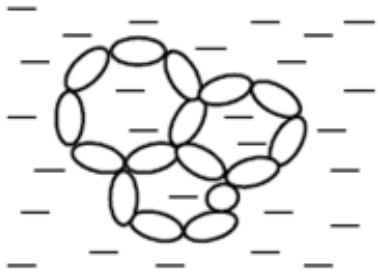


Рисунок 4.1 – Коагуляційні структури маргарину

За швидкого охолодження спостерігається переохолодження системи, і утворення кристалів починається за нижчої температури, ніж температура застигання жирів. У цьому випадку стає можливим утворення нижчих, менш стійких кристалічних форм. Кристали жиру в маргарині зазвичай присутні в  $\beta'$ -формі; перехід же в  $\beta$ -форму негативно впливає на

консистенцію маргарину через утворення великих кристалів. Такий перехід може відбутися, зокрема, під час зберігання маргарину за підвищеної температури.

Для досягнення однорідної структури маргарину після глибокого охолодження необхідне інтенсивне перемішування та тривала механічна обробка. При цьому дрібнодисперговані кристали твердої фази утворюють у рідкій фазі коагуляційні структури (рисунок 4.1).

Завдяки наявності подібних структур маргарин при зберіганні менш схильний до утворення твердих кристалічних модифікацій.

Основним апаратом при виробництві маргарину методом переохолодження є переохолоджувач, який забезпечує тонке емульгування, охолодження та механічну обробку маргаринової емульсії. Переохолоджувач складається з кількох трубчастих теплообмінників, з'єднаних послідовно. Температура емульсії при проходженні через переохолоджувач порівняно швидко знижується (за рахунок використання рідкого аміаку) з  $38...40^{\circ}\text{C}$  до  $10...12^{\circ}\text{C}$ . Завершення формування необхідної кристалічної структури відбувається в кристалізаторі, що є циліндричний апарат, який забезпечений фільтром-гомогенізатором. У кристалізаторі маргарин доводиться до необхідної твердості, однорідності та пластичності.

Готовий маргарин фасується у відповідну тару фасувальними автоматами.

## 4.2 Виробництво харчових жирів

До харчових жирів відносяться кондитерські, хлібопекарські та

кулінарні жири. Ці жири не містять водно-молочної фази і повністю складаються із суміші рослинних олій, гідрованих та переестерифікованих жирів, а також тваринних жирів. Залежно від призначення вони можуть містити такі добавки, як емульгатор, барвник, вітаміни та ароматизатори.

Технологія виготовлення харчових жирів значно простіше технології маргарину, так як ній відсутні операції, пов'язані з підготовкою водно-молочної фази. В іншому технологічний процес та виробничі лінії схожі з технологією та лініями з виробництва маргарину.

Особливістю одержання харчових жирів є необхідність дотримуватися таких технологічних режимів, які б забезпечили хорошу рухливість і дозування продукту при його фасуванні у велику тару (10...20кг). Крім того, необхідно, щоб продукт швидко приймав у тарі необхідну форму і при цьому зберігав однорідну консистенцію. Для цього після операції переохолодження виробляють додаткову механічну обробку з метою декристалізації структури продукту.

Такій інтенсивній механічній обробці харчові жири піддаються в декристалізаторах.

Вони являють собою три послідовно з'єднані між собою горизонтальні циліндри, які забезпечені валами з встановленими на них білами (рисунок 4.2). Частота обертання валів приблизно 100 оборотів за хвилину.

Після декристалізації продукт не втрачає плинності під час наливу навіть у велику тару, наприклад, коробка. Готові харчові жири набувають пластичної консистенції, яка зберігається тривалий час за знижених температур.

### **4.3 Виробництво майонезу**

Майонез є харчовим продуктом, який використовується як приправа до різних кулінарних страв для підвищення їх поживності та надання характерного смаку. В даний час отчественна масложирова промисловість випускає майонези, які являють собою мікрогетерогенну систему – емульсію типу «вода в маслі». Принципова відмінність полягає в тому, що дисперсна фаза в маргарині представлена жиром, що знаходиться в твердому або пластичному стані, а в майонезі дисперсна фаза рідка.

*Асортименти.* Майонези в залежності від їх складу та призначення поділяють на столові, дієтичні, з прянощами, зі смаковими та желюючими добавками, для дитячого харчування. Найбільшого поширення мають столові майонези («Провансаль») і майонези з прянощами.

Основна сировина. До основної сировини, яка використовується для виробництва майонезів, належать:

- рафіновані дезодоровані рослинні олії;
- сухе молоко;
- яєчний порошок;
- цукор, сіль, оцтова кислота, гірчиця;
- харчові та смакові добавки.

З рослинних олій використовують в основному соняшникове, рідше соєве та бавовняне. До рослинних олій пред'являються високі вимоги щодо їх чистоти та органолептичних характеристик. Зокрема, вони повинні містити навіть незначних домішок саломасу, так як його присутність призводить до руйнування майонезної емульсії.

Сухе молоко та яєчний порошок, крім власне харчової функції, відіграють роль емульгаторів. Крім того, сухе молоко є одночасно і структуроутворювачем, оскільки білки молока в присутності вологи здатні набухати. Це допомагає утримувати вологу та забезпечує структурувальну дію щодо всіх компонентів майонезу.

Сіль надає смаку продукту і надає консервувальну дію. Цукор, оцтова кислота та гірчиця виконують в основному роль смакових добавок.

Як приклад можна навести базову рецептуру поширеного в нашій країні столового майонезу «Провансаль» (в %):

олія.....	65,4
яєчний порошок.....	5,0
молоко сухе знежирене.....	1,6
цукор-пісок.....	1,5
кухонна сіль.....	1,1...1,3
сода питна.....	0,05
гірчичний порошок.....	0,75
оцтова кислота (80 %-а).....	0,55...0,75
вода.....	23,65...24,05

*Технологія.* Технологічний процес виробництва майонезу на автоматизованій лінії складається з наступних операцій:

1) підготовка, дозування, змішування компонентів та одержання грубої майонезної емульсії;

2) фільтрація, деаерація та механічна обробка грубої майонезної емульсії;

3) розлив майонезу.

В окремій ємності готують водно-оцтовий розчин з концентрацією, яка відповідає рецептурному вмісту води та оцтової кислоти у виробленому вигляді майонезу. Приготовлений розчин оцтової кислоти перекачують у змішувач. Туди ж дозуються сипучі компоненти у такій послідовності: яєчний порошок, потім – через деякий час – сухе молоко, гірчичний порошок, цукор, сіль, сода і олія. Послідовність завантаження компонентів має у разі важливого значення. В результаті перемішування одержують грубу майонезну емульсію.

Грубу майонезну емульсію перекачують насосами через фільтри в деаератор. Тут під вакуумом з емульсії видаляється повітря та частково легколеткі ароматичні речовини гірчиці. Далі емульсія прямує у спеціальний апарат (вотатор), де вона обробляється за температури 53...55°C і швидко охолоджується крижаною водою. Після чого емульсія надходить у двоступінчастий високошвидкісний гомогенізатор, звідки вже дрібнодисперсна емульсія майонезна подається в приймальний бак готової продукції.

Фасування майонезу проводиться на автоматизованих потокових лініях у різну тару: скляні та пластмасові банки, пластикові пакети.



## ЛЕКЦІЯ 5. ВИРОБНИЦТВО ГЛІЦЕРИНУ І ЖИРНИХ КИСЛОТ

### План

- 5.1 Хімічний склад, властивості, галузі застосування гліцерину та жирних кислот
- 5.2 Теоретичні основи процесу гідролізу жирів
- 5.3 Промислові методи гідролізу жирів
  - 5.3.1 Очищення глицеринових вод
  - 5.3.2 Одержання технічного (сирого) гліцерину
  - 5.3.3 Одержання дистильованого гліцерину
  - 5.3.4 Виробництво жирних кислот

### 5.1 Хімічний склад, властивості, галузі застосування гліцерину та жирних кислот

Гліцерин (від грец. *glikeros* – солодкий) – найпростіший триатомний спирт  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ . Це безбарвна, в'язка рідина солодкого смаку без запаху. Змішується в будь-яких співвідношеннях з водою.

Завдяки наявності в молекулі трьох реакційноздатних гідроксильних груп може утворювати три ряди похідних: моно-, ди- і три-.

Гліцерин вперше був отриманий в 1779 шведським хіміком Шеєле під час омилення оливкової олії в присутності свинцевого глету<sup>3</sup>  $\text{PbO}$ . Проте промислове виробництво гліцерину почало розвиватися лише у середині 19 століття.

Гліцерин знаходить найширше застосування у виробництві пластичних мас, лакофарбових матеріалів, а також харчових продуктів (виробництво моно- та дигліцеридів), парфумерно-косметичних та фармацевтичних препаратів. Гліцерин використовується також у текстильній, целюлознопаперовій, гумотехнічній та інших галузях промисловості.

Жирні кислоти, точніше вищі жирні кислоти (ВЖК) – це натуральні (природні) та синтетичні карбонові кислоти аліфатичного ряду з числом атомів вуглецю в молекулі не менше 6. У нашому випадку інтерес представляють натуральні ВЖК, або просто – жирні кислоти (ЖК).

Натуральні жирні кислоти є одноосновними кислотами нормальної будови з парним числом атомів вуглецю в молекулі; можуть бути як насиченими, і ненасиченими (таблиця 3.1). Крім карбоксильної групи- $\text{COOH}$ , вони можуть містити інші функціональні групи, наприклад,

<sup>3</sup> Глет (з нім. *Glätte f*) — мінерал.

гідроксильну групу-ОН (рицинолева оксикислота). У тваринних жирах і рослинних оліях найбільш поширені кислоти з 10...22 атомами вуглецю в молекулі.

Жирні кислоти застосовуються для одержання мила, вищих жирних спиртів, у виробництві алкідних смол, сикативів, аліфатичних амінів, у виробництві пластифікаторів, замаслювачів для тканин та ін. Як правило, в промисловості використовують суміші жирних кислот. Виробництво інших індивідуальних жирних кислот, наприклад, лінолевої та ліноленової кислот та їх метилових та етилових ефірів, не має великого поширення.

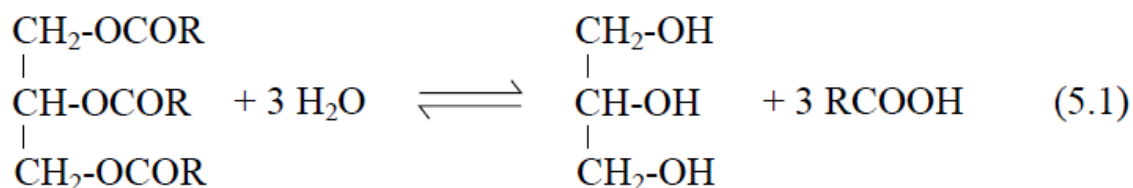
Слід зауважити, що ресурси виробництва натуральних жирних кислот, причому відновлювані ресурси, значні. Однак фракційний склад їх вузький і обмежується кислотами складу  $C_{12}...C_{18}$ , а головним чином –  $C_{16}$  і  $C_{18}$ . Зростаючий інтерес різних галузей промисловості до кислот, що містять менше 12-ти і більше 20-ти атомів вуглецю, стимулює розвиток виробництва жирних кислот з нафтохімічної сировини, частку яких у час припадає лише приблизно 10 %.

## 5.2 Теоретичні основи процесу гідролізу жирів

Однією з поширених способів одержання гліцерину і жирних кислот є гідроліз жирів, тобто, гідроліз тригліцеридів рослинного та тваринного походження. Способи здійснення процесу гідролізу є дуже різноманітними:

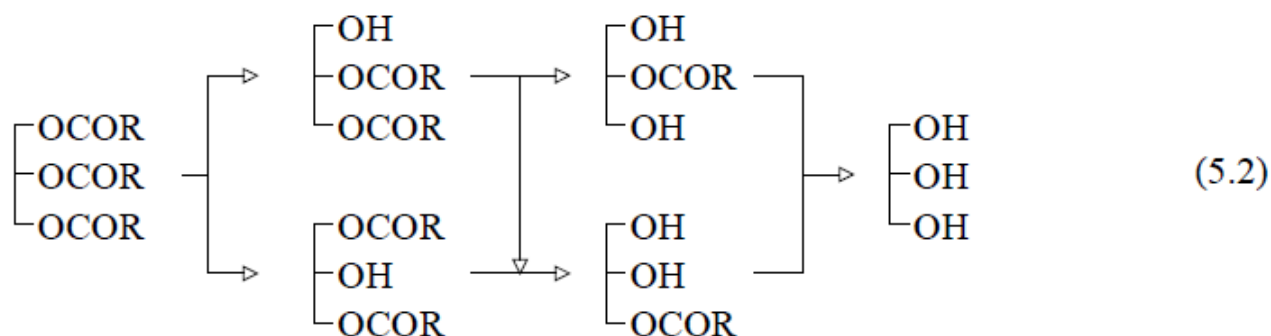
- 1) ферментативний гідроліз із застосуванням жиророзщеплюючих ферментів, зокрема, ліпаз;
- 2) гідроліз з використанням гетерогенних каталізаторів, наприклад, оксидів металів;
- 3) гідроліз із використанням кислотних каталізаторів;
- 4) гідроліз з використанням лужних каталізаторів (омилення);
- 5) безреактивний (некаталітичний) гідроліз.

Переробку жирів з метою одержання гліцерину і вільних жирних кислот або солей жирних кислот переважно здійснюють двома останніми способами.



Гідроліз тригліцеридів перебігає ступінчасто з утворенням

різноманітних проміжних продуктів у вигляді ді- та моногліцеридів:



Теоретичний вихід гліцерину з жиру X під час його гідролізу можна розрахувати за формулою (%):

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

де ч.о. та к.ч. – число омилення та кислотне число жиру, мг КОН/г; 0,59 – еквівалент гліцерину за КОН у випадку повного омилення жиру.

Фактичний вихід гліцерину завжди менший за теоретичний у зв'язку з втратами на різних технологічних стадіях його виробництва, а також у зв'язку з оборотністю самого процесу гідролізу (5.1).

*Вплив різних факторів.* На швидкість гідролізу жирів впливають різні фактори:

- хімічна природа вихідного жиру (жирнокислотний склад,  $\alpha$ -,  $\beta$ -положення жирнокислотних залишків у молекулі тригліцериду);
- температура;
- тиск;
- присутність каталізаторів.

*Хімічна природа жиру.* У загальному випадку швидкість гідролізу естерного зв'язку для низькомолекулярних жирних кислот вища, ніж для високомолекулярних, а для насичених кислот – більше, ніж для рівних їм по молекулярній масі ненасичених жирних кислот. Дані закономірності пояснюються таким.

Гідроліз жирів є типовим гетерогенним процесом. Акти хімічної взаємодії протікають межі поділу двох фаз жир/вода. Молекули тригліцеридів орієнтуються біля міжфазної межі в такий спосіб, що полярні естерні групи –OSO– перебувають у контакті з водою, а неполярні вуглеводневі радикали жирнокислотних залишків перебувають у жировій фазі. Причому молекули тригліцеридів, які містять залишки ненасичених жирних кислот, контактують з водою на

міжфазному кордоні не тільки естерні групою. Такий контакт дуже вірогідний також і за місцем розташування слабкого полярного подвійного зв'язку  $-\text{CH}=\text{CH}-$  (рисунок 5.1). Отже, швидкість гідролізу тристеарину буде більшою, ніж швидкість гідролізу триолеїну.

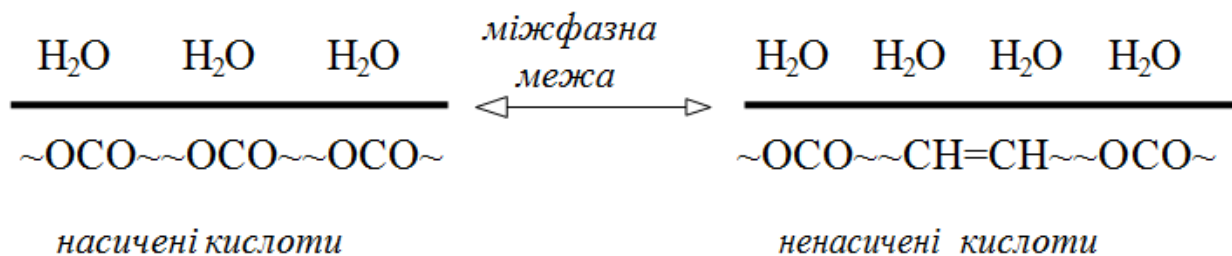


Рисунок 5.1 – Вплив природи жирних кислот на процес гідролізу

Вплив на швидкість гідролізу молекулярної маси залишків жирних кислот, що входять до складу тригліцеридів, пов'язаний з їх різною розчинністю у воді.

Відомо, що низькомолекулярні кислоти розчиняються краще, ніж високомолекулярні (у них вищою є «питома полярність» молекул – полярність/мол.маса). У зв'язку з цим у разі низькомолекулярних тригліцеридів полегшується міжфазна взаємодія на межі жир/вода і, як наслідок цього, швидкість гідролізу зростає.

*Температура.* Встановлено, що омилення жиру перебігає переважно в жировій фазі, тому вирішальний вплив на швидкість процесу в цілому надає розчинність води в жирі. Збільшення розчинності води в жирі за підвищення температури пов'язано, головним чином, зі зменшенням поверхневого натягу на межі поділу фаз жир/вода. За певної «критичної» температури міжфазний натяг стає рівним нулю, поверхня поділу фаз зникає і відбувається повне взаємне розчинення компонентів. Система з гетерогенної переходить у гомогенну, що значно прискорює реакцію гідролізу жирів.

Величина такої «критичної» температури жирних кислот, наприклад, тваринного жиру (салу) становить приблизно 320 оС, а жирних кислот кокосової олії – 293°С. Однак проведення процесу гідролізу за високих температур недоцільно з двох причин:

- в умовах повного розчинення жиру у воді і води в жирі утруднено поділ жирних кислот, що утворюються під час гідролізу, і гліцерину;
- погіршуються якісні показники, і знижується вихід жирних кислот та гліцерину внаслідок термічного розпаду жиру та скорення окисних процесів.

Тому практично гранично допустимою температурою гідролізу

жирів вважається 260°C.

*Тиск.* Створення високого тиску дозволяє проводити процес гідролізу жирів за підвищених температур, зберігаючи при цьому воду в рідкому стані. За кордоном є колонні апарати, які працюють під тиском 4 МПа та за температури до 250°C.

*Каталізатори.* Швидкість процесу гідролізу жиру та його глибина можуть бути збільшені (за інших рівних умов) шляхом введення в реакційну систему каталізаторів. Як каталізатори використовують оксиди металів (CaO, MgO, ZnO та ін.), а також речовини, які містять або утворюють в умовах реакції йони  $H^+$  або  $OH^-$ . Велику роль цьому відіграє різке збільшення ступеня дисоціації води зі зростанням температури. Так, за температури 25°C йонний добуток води становить  $1,04 \cdot 10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>, а за 200°C –  $46 \cdot 10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>. Така концентрація йонів  $H^+$  і  $OH^-$  є достатньою, щоб забезпечити високу швидкість гідролізу жирів без додавання спеціальних каталізаторів.

Важливо, що на швидкість гідролізу жирів також впливає присутність проміжних продуктів реакції – моно- і дигліцеридів. Маючи більшу полярність, ніж тригліцериди, вони збільшують розчинність води в жирі і, отже, збільшують швидкість гідролізу. Одночасно з цим, діючи як ПАР, вони сприяють утворенню водно-жирової емульсії, що збільшує поверхню контакту водної та жирової фаз, і також прискорює процес гідролізу. Таким чином, присутність у реакційній системі у початковий період гідролізу жирів моно- та дигліцеридів зумовлює автокаталітичний характер процесу.

Одним із факторів, що впливають на хід гідролізу жирів, є кількість води, що знаходиться в реакційній системі. Кількість води, теоретично необхідне повного омилення гліцеридів, становить середньому 6 % від маси жиру. Однак на практиці витрата води значно вища. Це пов'язано з тим, що вода за високих температур є одночасно і постачальником йонів  $H^+$  та  $OH^-$  – каталізаторів реакції гідролізу.

Крім того, згідно з принципом Ле Шательє, збільшення кількості води в реакційній системі призводить до усунення гідролітичної рівноваги (5.1) вправо, тобто, у бік утворення гліцерину та жирних кислот. Так, під час додавання води до жиру в кількості 1/3 від маси жиру рівновага за будь-якої температури<sup>4</sup> настає за глибини гідролізу, що дорівнює 77%; збільшення кількості води у реакційній масі до 50 %

---

<sup>4</sup> У даному випадку положення рівноваги залежить від температури, так як гідроліз жиру перебігає без теплових ефектів

підвищує глибину гідролізу до 85 %; за співвідношення вода/жир = 2:1 глибина гідролізу досягає 97 %.

Однак використання великих кількостей води призводить до значного зменшення концентрації гліцерину, що утворюється у водній фазі (у так званому «гліцериновому розчині»), що збільшує енерговитрати на його випарювання.

У реальних умовах зсув рівноваги та досягнення більшої глибини гідролізу досягаються шляхом проведення процесу у два і більше періоди (рисунок 5.2).

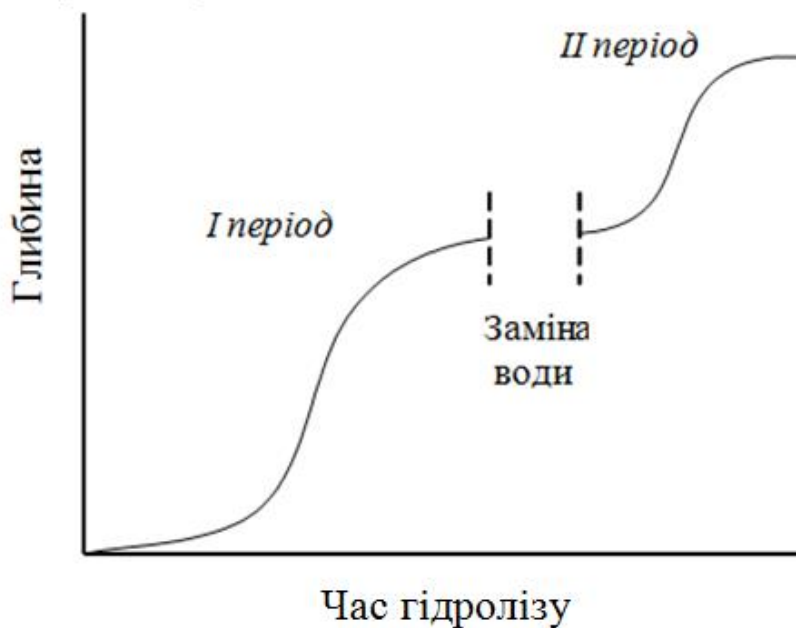


Рисунок 5.2 – Схема способу проведення гідролізу жирів у два періоди

При цьому, не домагаючись рівноважного стану, процес гідролізу переривають, водний гліцериновий розчин видалюють і на другий період подають свіжу воду, яка не містить гліцерину. Виведення одного із продуктів реакції (гліцерину) із сфери реакції зміщує хімічну рівновагу вправо, що призводить до збільшення глибини гідролізу жиру.

### 5.3 Промислові методи гідролізу жирів

В даний час найбільш широке поширення в промисловості набув безреактивного методу гідролізу жирів, який здійснюється за температури 200...225°C і тиску 2,0...2,5 МПа без застосування каталізаторів. Даний спосіб забезпечує високий вихід продуктів гідролізу при стабільно хорошій якості гліцерину та жирних кислот.

Перспективним слід вважати ферментативний (ензиматичний) гідроліз жирів, що проводиться у присутності препаратів ліпази. Цей

метод дозволяє проводити гідроліз при звичайному тиску та температурі приблизно 40°C.

Безреактивний метод. Даний метод може бути реалізований як у періодичному, так і в безперервному варіанті.

Періодичний процес гідролізу жирів безреактивним методом проводять у автоклавах (рисунок 5.3).

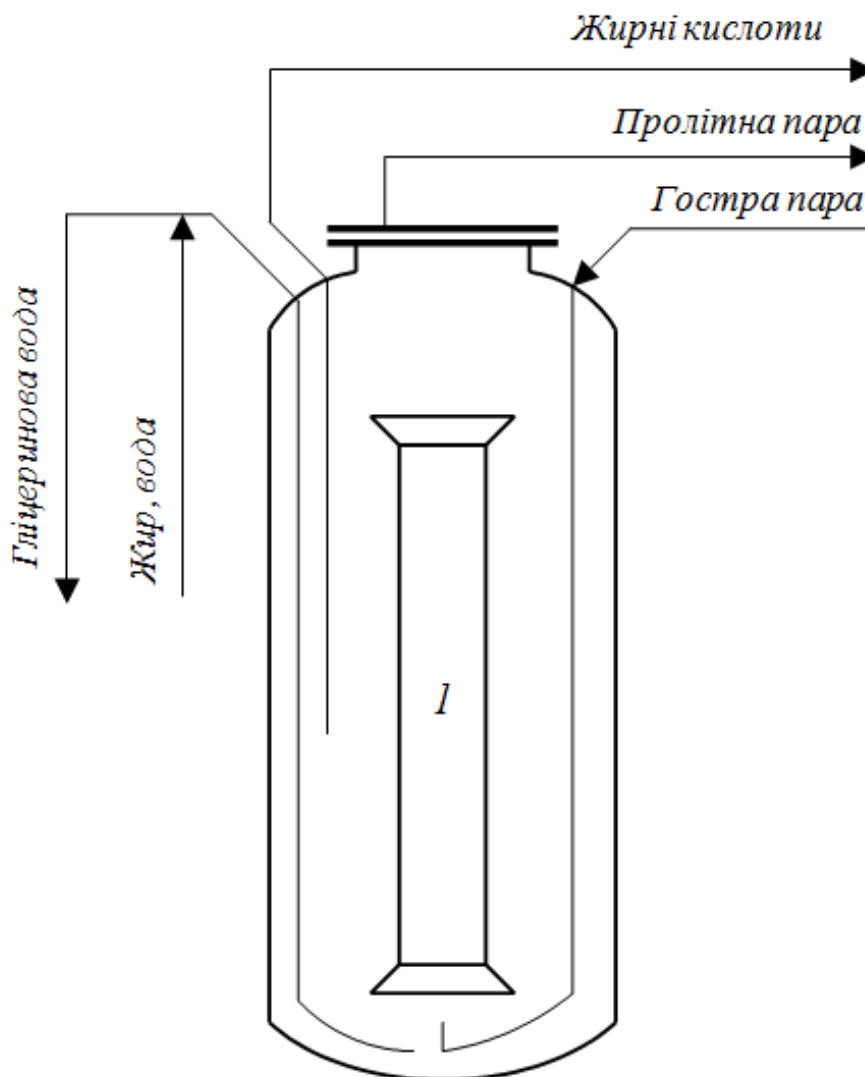


Рисунок 5.3 – Автоклав

Автоклав є циліндричним апаратом об'ємом 10...20 м<sup>3</sup>, всередині якого розташована циркуляційна труба 1 (рисунок 5.3). У нижню частину труби 1 подається гостра пара. Жир і вода подаються трубою, опущеною до дна автоклава; по цій же трубі проводиться розвантаження гліцеринової води після першого періоду гідролізу. Інша труба (рис. 5.3) служить для розвантаження жирних кислот після проведення 2-го періоду гідролізу. У верхній частині апарату є штуцер для відведення прогонової (тобто проходить через апарат, що не

сконденсувався) пари (рисунок 5.3).

*Робота автоклава.* Процес гідролізу жирів в автоклавах здійснюють у два періоди. При цьому дотримуються замкнутого потоку гліцеринових вод, при якому основну кількість води після другого періоду використовують для проведення процесу в першому періоді. У другому періоді гідролізу використовують водний конденсат.

На початку циклу роботи в автоклав завантажують жир на залишок гліцеринової води від попередньої партії. Використання гліцеринової води, яка містить деяку кількість полярних моно- і дигліцеридів, що володіють поверхнево-активними властивостями, дозволяє прискорити гідроліз жиру (див. розділ 5.2). Суміш нагрівають гострою парою з тиском 2,4...2,5 МПа до температури 220...225°C і кип'ятять протягом 3-х годин за безперервної подачі гострої та відведенні прогонової пари з метою інтенсивного перемішування вмісту автоклава. Глибина гідролізу жиру після 1-го періоду має бути не менше 85%.

Після короткочасного відстоювання (~15 хвилин) реакційна суміш поділяється на дві фази. Першу гліцеринову воду, що містить 10...14% гліцерину, виводять із автоклава через спеціальний теплообмінник – знижувач тиску. Частково розщеплений жир залишається в автоклаві.

Для проведення другого періоду гідролізу в автоклав додають воду у вигляді конденсату. 4...5% гліцерину. Жирні кислоти вивантажують через знижувач тиску, гліцеринова вода залишається для гідролізу наступної партії жиру.

Глибина гідролізу жиру після другого періоду становить 95...96%. Загальна тривалість гідролізу за описаною технологією становить 8 годин.

Істотним недоліком періодичного методу гідролізу жирів і те, що потужність автоклава використовується лише з 60 %, тоді як 40 % часу йде виконання допоміжних операцій – завантаження-вивантаження, нагрівання, обстоювання.

Безперервний метод гідролізу жирів дозволяє зменшити або виключити названі допоміжні операції. У безперервному методі гідролізу як основне обладнання використовується апарат колонного типу (рис. 5.4).



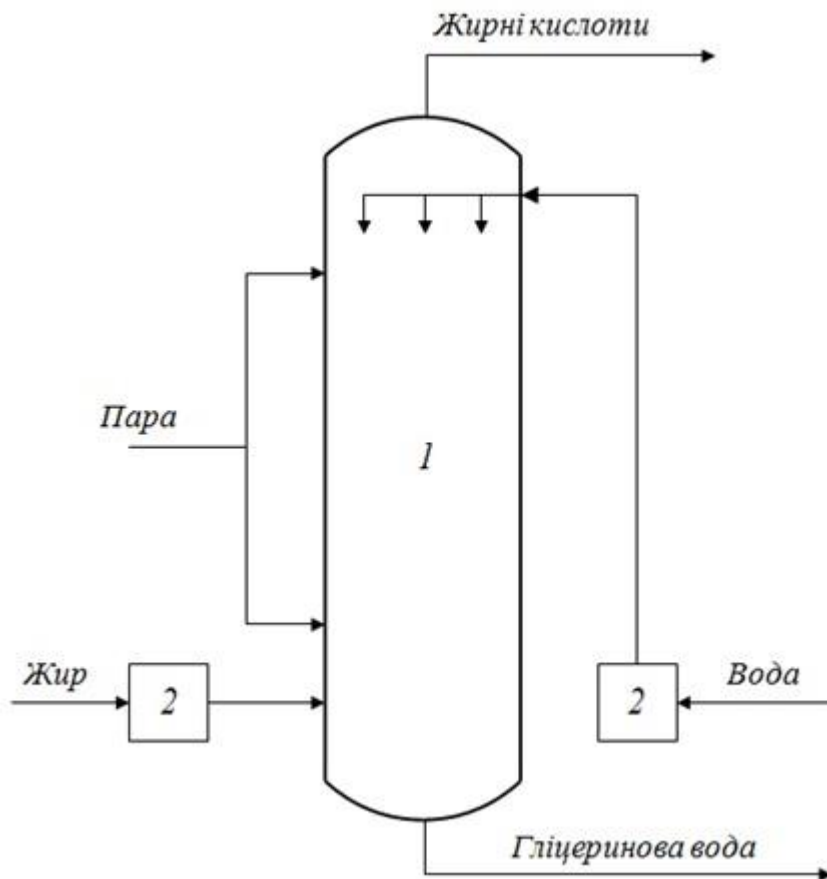


Рисунок 5.4 – Колонний апарат для гідролізу жирів

Принцип роботи колонного апарату наступний. У колону 1 насосами-дозаторами високого тиску подають 2 знизу жир, а зверху – воду. Для забезпечення необхідної температури до колонни підводиться водяна пара. Гліцерин, що утворюється, розчиняючись у воді, прямує вниз, а жир і жирні кислоти як легші – вгору. При цьому майже повністю розщеплений жир у верхній частині колонни зустрічається із потоком чистої води. Вона гідролізує решту гліцеридів і вимиває гліцерин, розчинений у жирних кислотах, що зводить до мінімуму перебіг зворотної реакції – реакції етерифікації (5.1). Цей факт, а також безперервне видалення з системи продуктів реакції, що утворюються, зумовлюють досягнення більш високої глибини гідролізу жиру в колоні (98...99%) в порівнянні з автоклавом при однаковому співвідношенні води і жиру (6: 10) в обох апаратах.

Процес гідролізу в колонному апараті здійснюється за температури 250...260°C та тиску до 5 МПа. За таких умов внаслідок підвищення розчинності води у жирі та збільшення ступеня дисоціації води швидкість реакції омилення жиру значно зростає порівняно з періодичним процесом в автоклаві.

Для забезпечення достатнього часу перебування жиру в колоні апарат (рисунок 5.4) має велику висоту – до 21 м, діаметр колони досягає 1,5 м. У разі попереднього підігріву жиру та води поза колоною висота апарату становить 15...16 м. Установки колонного типу є економічно та технологічно ефективнішими, ніж автоклавні установки, так як дозволяють підвищити продуктивність праці приблизно на 40% і скоротити витрати пари, електроенергії та води на 10...15%.

Таким чином, в результаті гідролізу жирів, проведеного періодичним або безперервним методом, виходять два напівфабрикати: гліцерин у вигляді гліцеринової води та жирні кислоти. Для придбання товарного вигляду обидва продукти потребують очищення та концентрування.

За виконання цього циклу технологічних операцій гліцерин проходить 3 етапи переробки:

- 1) очищення гліцеринових вод;
- 2) одержання технічного (сирого) гліцерину;
- 3) одержання дистильованого гліцерину.

### **5.3.1 Очищення гліцеринових вод**

Гліцеринові води, що виходять при безреактивному гідролізі жирів, крім води та гліцерину містять домішки органічної та мінеральної природи. Більшу частину домішок становлять ліпіди, переважно жирні кислоти, присутні у кількості 0,3... 1,5 % від маси гліцеринової води. 0,4...0,08%, вуглеводи – 0,004...0,008% і мінеральні солі. Більшість цих сполук має поверхнево-активні властивості, що сприяє утворенню стійких водно-жирових емульсій, які ускладнюють переробку гліцеринових вод.

Перед концентруванням гліцеринові води піддають очищенню від зазначених домішок. Під час очищення переслідуються такі цілі:

– одержання гліцерину, який відповідає вимогам стандарту щодо чистоти продукту;

– забезпечення найбільш сприятливих технологічних умов випарювання гліцеринових вод: зменшення утворення накипу на стінках обладнання, запобігання спінювання гліцерину у вакуум-апараті та ін;

– необхідність захисту апаратури від корозійного руйнування.

Способи очищення гліцеринових вод. Гліцеринові води є складними гетерогенними системами, в яких домішки присутні у вигляді істинних

розчинів, колоїдних розчинів, а також у вигляді емульсій. Щоб очистити такі води від домішок, необхідно здійснити низку операцій:

- порушити стійкість колоїдної системи;
- зруйнувати емульсію ліпідів у гліцериновій воді;
- видалити ліпіди, водорозчинні іоногенні та неіоногенні сполуки.

Перелічені операції можуть виконуватися кількома способами.

Відстоювання, кип'ятіння та охолодження. В результаті різниці щільностей гліцеринової води та жирних кислот останні, як легші, спливають при відстоюванні на поверхню гліцеринового розчину і видаляються з неї тим чи іншим способом.

При кип'ятінні гліцеринової води відбувається руйнування водно-жирової емульсії з виділенням жирних кислот та нейтрального жиру з подальшим поділом системи відстоюванням. Охолодження гліцеринової води призводить до зниження розчинності домішок, кристалізації та агрегування жирних кислот, що важко розчиняються, які спливають на поверхню і можуть бути видалені відстоюванням або фільтрацією.

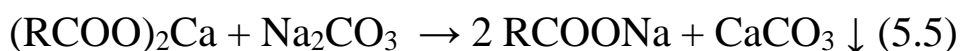
Нейтралізація гліцеринових вод  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В основі методу лежить хімічна реакція взаємодії вільних жирних кислот з гідроксидом кальцію:



Кальційні мила, що утворюються при цьому, володіючи розвиненою поверхнею, частково адсорбують домішки, зокрема, барвники (каротиноїди, хлорофіли та ін).

Нейтралізацію проводять за температури  $80^\circ\text{C}$  вапняним молоком (водна суспензія  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в нейтралізаторах при перемішуванні. Вапняне молоко подають у кількості, що забезпечує слаболужну реакцію середовища.

Після нейтралізації суміш відстоюють, видаляють з поверхні піну та частину кальцієвих мил. Гліцеринову воду відфільтровують на рамних фільтр-пресах. Шлам обробляють розчином кальцинованої соди при кип'ятінні для перекладу кальцієвих мил у водорозчинні натрієві мила:



Недоліком методу є порівняно висока розчинність кальцієвих мил у гліцериновій воді (вона вище, ніж у жирних кислот), що ускладнює надалі дистиляцію гліцеринових вод і робить метод малодоцільним.

Очищення сепарування. Така очищення проводиться на тарілчастих сепараторах, що розділяють, при частоті обертання барабана 5000 хв. - 1 і температурі 70...80°C. Використання цього методу дозволяє знизити вміст ліпідів у гліцериновій воді до 0,04...0,08% і підвищити вихід гліцерину в порівнянні з методом нейтралізації Ca(OH)<sub>2</sub>.

Кислотна обробка. Цей метод передбачає видалення ПАР із гліцеринової води шляхом її обробки мінеральною кислотою. При цьому ПАР, що являють собою переважно солі низькомолекулярних жирних кислот з кальцієм та іншими металами, розкладаються з утворенням важкорозчинних сульфатів і вільних жирних кислот. Знежирену гліцеринову воду обробляють концентрованою сірчаною кислотою за температури 80...95°C. Утворені жирні кислоти відганяються за подальшого концентрування гліцеринового розчину.

Застосування даного методу доцільно при очищенні гліцеринових вод, отриманих з низькосортних тваринних жирів і містять значну кількість ПАР.

*Йонообмінний метод.* Даний метод вважається найбільш ефективним та перспективним способом очищення, який дозволяє отримати товарний гліцерин безпосереднім випарюванням очищених гліцеринових вод, тобто без дистиляції сирого гліцерину. Однак іонообмінне очищення має в цьому випадку ряд обмежень:

- гліцеринові води не повинні містити значної кількості домішок;
- концентрація гліцерину повинна бути не більше 30...35%, оскільки висока в'язкість таких розчинів ускладнює їх фільтрування;
- наявність мінімальної кількості або повна відсутність слабодиссоціюючих домішок, так як основа методу – йонний обмін.

В залежності від якості вихідної жирової сировини, кількості та характеру домішок вибирають ту чи іншу технологічну схему очищення гліцеринових вод, яка може включати декілька методів у різних поєднаннях:

- відстоювання → охолодження → фільтрування;
- відстоювання → сепарування;
- відстоювання → сепарування → обробка Ca(OH)<sub>2</sub> → фільтрування та ін.

### 5.3.2 Одержання технічного (сирого) гліцерину

Очищена гліцерина вода є водним розчином з концентрацією гліцерину 10...12 %. Для одержання сирого гліцерину з вмістом основної речовини 86...88 % очищену гліцеринову воду випарюють (концентрують). При випаровуванні частина гліцерину переганяється з водяною парою. Це призводить до втрат, які тим більше, чим вища температура при випаровуванні та концентрація гліцерину. Підвищення температури призводить також до термічних перетворень гліцерину, що несприятливо впливає на колір і зменшує вихід готового продукту. Тому випарювання проводять під вакуумом при залишковому тиску 85...90 кПа і, можливо, меншій температурі випарника вакуум-випарної установки.

Однак, найбільш ефективно використовувати з цією метою роторні плівкові випарники (РПВ), які підключають на останній стадії концентрування сирого гліцерину. За такою технологічною схемою одержання сирого гліцерину упарювання гліцеринових вод від концентрації 10...12 % до 50 % проводять на двокорпусній вакуум-випарній установці, а від концентрації 50 % до 86...88 % – на апараті РПВ. Залишковий тиск у апараті РПВ підтримують приблизно 6,5 кПа, температуру – 110...120°C. Питома знімання пари на плівковому випарнику в 4 рази більше, ніж на вакуум-випарній установці.

### 5.3.3 Одержання дистильованого гліцерину

Дистильований гліцерин у порівнянні з технічним має більш високий вміст основної речовини (до 98%) та незначну кількість домішок (не більше 0,14%). Відомі 2 способи одержання дистильованих сортів гліцерину:

- 1) дистиляція сирого (технічного) гліцерину;
- 2) йонообмінна очистка гліцеринових вод з подальшим їх концентруванням.

Розглянемо перший із названих способів.

Дистиляція сирого гліцерину. Сутність процесу зводиться до очищення сирого гліцерину від домішок шляхом його перегонки з водяною парою під вакуумом.

Температура кипіння чистого гліцерину за нормального тиску становить 290°C. Перегнати за цієї температури гліцерин неможливо, оскільки він розкладається з утворенням акролеїну та інших речовин.

- Знизити температуру перегонки гліцерину можна двома шляхами:
- проводити процес дистиляції з гострою водяною парою;

– застосовувати низький залишковий тиск.

Спільне використання як перегрітої пари, так і вакууму дозволяє проводити дистиляцію гліцерину за температури 170...180°C та залишковому тиску 2,2...2,6 кПа, завдяки чому покращується якість та вихід цільового продукту.

Парова суміш, що утворюється при дистиляції, складається з пар гліцерину і води. Вона піддається конденсації у повітряних чи водяних теплообмінниках. При цьому в першу чергу конденсується висококиплячий компонент суміші – гліцерин, що дозволяє отримати гліцерин високої концентрації – 98% і більше. Вихід гліцерину в товарний продукт становить 95 % від маси того, хто прийшов на дистиляцію.

У процесі дистиляції накопичується непереганяється залишок-гудрон. Гудрон використовується для виготовлення м'якої покрівлі, дорожніх покриттів, різних просочення та ін.

#### **5.3.4 Виробництво жирних кислот**

Джерелом одержання сирих жирних кислот із натуральної сировини є продукти гідролізу жирів та саломасів, а також продукти лужної рафінації рослинних олій – соапстоки.

Для поліпшення якості, а також для задоволення потреб різних галузей у вузьких фракціях жирних кислот сирі жирні кислоти піддають дистиляції або ректифікації.

Дистильовані жирні кислоти (ДЖК), що отримуються з саломасів, застосовують у виробництві туалетного мила, гумотехнічних виробів, бавовняних тканин, емульгаторів, косметичних препаратів та ін.

Рідка фракція жирних кислот із вмістом олеїнової кислоти не менше 75 % (олеїн) використовується у виробництві хімічних волокон. Технічна стеаринова кислота (стеарін) знаходить застосування при виготовленні автопокришок, фотоплівки, ударостійкого полістиролу, стабілізаторів для полімерів і т.д.

Дистиляція жирних кислот. Мета дистиляції – одержання жирних кислот із мінімальним вмістом домішок.

За атмосферного тиску жирні кислоти (стеаринова, пальмітинова, олеїнова, лінолева, ліноленова) не можуть досягти температури кипіння, так як схильні до полімеризації та термодеструкції. Для зниження температури перегонки дистиляцію жирних кислот проводять під вакуумом у присутності водяної пари.

У випадку використання періодичного способу сирі жирні кислоти завантажують у дистиляційний куб і нагрівають до температури 200...240°C при залишковому тиску не більше 1 кПа. Пари, що утворюються при цих умовах, виводяться і конденсуються.

За безперервного способу дистиляції сировина подається в установку безперервно, і безперервно відводяться дистилят і кубовий залишок. Причому склад цих продуктів за підтримки постійної температури та вакууму в установці залишається досить постійним.

Безперервно діюча установка працює послідовно в два етапи. На другому етапі відганяються жирні кислоти, що залишилися, більш важких фракцій в умовах «м'якого» режиму із застосуванням гострої перегрітої водяної пари за температури 230°C і залишковому тиску 0,7 кПа.

## ЛЕКЦІЯ 6. ВИРОБНИЦТВО МИЛА

### План

- 6.1 Види, асортимент та призначення мил
- 6.2 Фізико-хімічні властивості мила
- 6.3 Жирова сировина та допоміжні матеріали
- 6.4 Технологія виробництва мила
  - 6.4.1 Основні процеси, що перебігають при варінні мила
  - 6.4.2 Способи варіння мила

### 6.1 Види, асортимент та призначення мил

Мила є солі вищих жирних, смоляних і нафтоєвих кислот. В основному мила представлені солями натрію, рідше калію.

Основні обсяги виробництва становлять мила, отримані із суміші жирних кислот з числом атомів вуглецю від 10 до 20. Водні розчини таких мил мають миючу дію, причому найкращою миючою здатністю відрізняються натрієві та калієві солі жирних кислот фракції  $C_{12} \dots C_{18}$ . Лужні солі жирних кислот, які містять менше 10 або більше 20 атомів вуглецю, миючу дію не мають.

Це пов'язано з тим, що такі солі нижчих жирних кислот добре розчиняються у воді, а солі вищих жирних кислот практично у воді не розчиняються.

Залежно від призначення мила поділяють такі види:

- господарське (прання тканин, миття різних поверхонь);
- Туалетний (засіб особистої гігієни);
- металеві мила – солі лужноземельних та важких металів (просочування тканин, виробництво пластмас та гумотехнічних виробів, фармація, сикативи).

Господарське мило випускається в твердому і рідкому вигляді. із вмістом жирних кислот 40 та 60 %.

Туалетні мила містять 73...80% жирних кислот і поділяються у свою чергу на кілька груп: «Екстра», I, II, III групи та «Дитяче». Туалетні мила випускаються в твердому, рідкому та мазеподібному вигляді.

Особливу групу туалетних мил складають мила спеціального призначення, які містять різні цільові добавки, наприклад, дезінфікуючі, лікувально-профілактичні речовини, що пережирують.



## 6.2 Фізико-хімічні властивості мила

**Розчинність.** Мила лужних металів і жирних кислот до C<sub>20</sub> включно добре розчиняються у воді, причому розчинність калієвих мил краще, ніж натрієвих. Збільшення молекулярної маси жирних кислот призводить до зниження розчинності мил. Мила, утворені ненасиченими кислотами, розчиняються краще за мила на основі насичених кислот. З підвищенням температури розчинність мил зростає.

В органічних розчинниках, крім етанолу, мила мало розчиняються. Кислі мила RCOONa·RCOOH у воді важкорозчинні, але добре розчиняються в неполярних розчинниках, наприклад, в бензині.

Гідроліз мила. Як солі, які утворені слабкою кислотою і сильною основою, мила у своїх водних розчинах схильні до гідролізу:



або в йонній формі:



Накопичення гідроксид-іонів зумовлює лужну реакцію мильного розчину. Ступінь гідролізу залежить від природи мила, його концентрації в розчині, температури та ін. Зі збільшенням молекулярної маси жирної кислоти гідроліз посилюється, що пов'язано зі зниженням сили кислоти.

При зменшенні концентрації мильного розчину ступінь гідролізу зростає, наслідком є накопичення вільних жирних кислот. Зовнішньо це проявляється у помутнінні розчину мила. Цим пояснюється той факт, що концентрований прозорий розчин мила, так званий «мильний клей», каламутніє при його розведенні водою.

З підвищенням температури збільшується ступінь гідролізу мила.

Так, підвищення температури мильного розчину з концентрацією 0,25% від 20 до 90°C призводить до зростання вмісту вільного лугу більш ніж 20 разів.

Дія кислот на мило. Мінеральні кислоти розкладають мило з виділенням вільних жирних кислот:



Слід зазначити, що з повного розкладання мила потрібно тривале кип'ятіння.

Жирні кислоти, що утворюються при розкладанні, можуть реагувати з нейтральними милами з виділенням кислих мил:



Реакція обмінного розкладання. Під час обробки натрієвого мила розчином карбонату калію (поташом) воно частково переходить у калієве мило:



Вплив розчину соди на нерозчинні у воді кальцієві мила переводить їх у водорозчинні натрієві мила:



В'язкість розчинів. Розведені мильні розчини мають в'язкість, яка мало відрізняється від в'язкості води. З підвищенням концентрації мила в'язкість розчину різко зростає. З підвищенням молекулярної маси жирної кислоти в'язкість розчину мила збільшується значною мірою. Розчини мил на основі насичених жирних кислот мають більшу в'язкість, ніж мила на основі ненасичених жирних кислот з тим же числом атомів вуглецю.

Слід зазначити, що введення великої кількості низькомолекулярного електроліту, наприклад NaCl, значно підвищує в'язкість мильних розчинів з наступним поділом системи на 2 фази – так зване мильне ядро та підмильний луг.

**Поліморфізм мил.** Товарні тверді мила складаються із кристалів натрієвих солей жирних кислот. Мила в залежності від способу їх одержання можуть перебувати у різних поліморфних кристалічних модифікаціях. Такі кристалічні модифікації відрізняються формою та розміром кристалів, а мила на їх основі мають різну твердість, щільність, розчинність. У зв'язку з цим фізико-хімічні властивості мил залежать від кількісного співвідношення поліморфних модифікацій солей жирних кислот, що входять до їх складу.

Мила можуть існувати у 4-х поліморфних структурах:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  та  $\omega$ . Кожна з цих модифікацій стабільна в певній області температур і має певні властивості.

У звичайних товарних милах присутня суміш  $\beta$ -,  $\delta$ -і  $\omega$ - модифікацій.

$\alpha$ -модифікація є кристалічною формою малогідратованого мила, яка легко переходить у  $\beta$ -форму шляхом повної гідратації.

Мила  $\beta$ -модифікації мають підвищену розчинність, хорошу піноутворювальну здатність. Вони твердіше, ніж мила в  $\alpha$ - та  $\omega$ -формі, мало набухають у воді, більш економічно витрачаються. На поверхні такого мила при його використанні не утворюється м'якого слизового шару на відміну від мил, які містять  $\omega$ -форму.

висиханні таке мило зберігає свою форму, не утворює тріщин і не розшаровується.

$\beta$ -модифікація утворюється за повільного охолодження мильної маси нижче критичної температури ( $\approx 70^\circ\text{C}$ ) або за спеціальної механічної обробки (пілуванні) холодного мила, що знаходиться у  $\omega$ -формі. З підвищенням молекулярної маси жирних кислот вміст  $\beta$ -форми в милі підвищується.

$\omega$ -модифікація є стійкою за температур вище  $70^\circ\text{C}$ . Її утворенню сприяє низька вологість мила та невелика молекулярна маса жирних кислот. Мила в  $\omega$ -формі погано піняться, тому що швидкість їх розчинення у воді є невеликою. Вони м'якші, ніж мила  $\beta$ -форми.

Мила в  $\delta$ -формі займають за своїми властивостями проміжне положення між милами у  $\beta$ - та  $\omega$ -формах.  $\delta$ -модифікація утворюється за низьких температур (близько  $30^\circ\text{C}$ ) і за великого вмісту вологи в милі (понад 50%).

Таким чином, теплова стабільність поліморфних модифікацій мила збільшується у ряді  $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \omega$ . У такому порядку відбувається їх перетворення з підвищенням температури. Товарне мило можна одержати з переважним вмістом однієї з трьох зазначених модифікацій шляхом його технологічної обробки в суворо певних умовах.

*Дія електролітів на мильний клей.* Мильний клей – це концентровані мильні розчини з вмістом жирних кислот 40...60%. За температури  $60...100^\circ\text{C}$  – це прозора гомогенна рідина, яка є колоїдним розчином гідрофільного мила.

У випадку введення в мильний клей невеликої кількості низькомолекулярного електроліту спостерігається зниження в'язкості розчину. Однак за подальшого додавання електроліту в'язкість різко збільшується, мильний клей стає каламутним, його гомогенність порушується. За подальшого відстоювання система поділяється на дві або три фази в залежності від концентрації доданого електроліту в клеї.

Подібний процес коагуляції мила під дією електроліту називається

в миловарінні висолюванням. Основна мета висолювання – очищення мила від домішок. Висолювання мила починається за певної для кожної жирної кислоти, з якої воно утворене, концентрації електроліту. Мінімальна концентрація електроліту, за якої відбувається повне висолювання мильного клею з поділом фаз на мильне ядро (або просто ядро) і підмильний луг, називається граничною концентрацією електроліту. Ядро являє собою масу мила, що скоагулювало, підмильний луг включає, переважно, всі електроліти.

Висолювання мил може бути повним і неповним, або частковим.

Повне висолювання має місце тоді, коли мильний клей вводять електроліти в кількості, яка перевищує граничну концентрацію. При цьому система поділяється на 2 фази:

– ядро та підмильний луг.

Часткове висолювання відбувається тоді, коли концентрація електролітів нижча за граничну. В цьому випадку в залежності від концентрації електролітів система може розділитися на 2 або 3 фази:

– 2 фази – ядро та підмильний клей (концентрований розчин мила, який залишається після коагуляції мильного ядра);

– 3 фази – ядро, підмильний клей та підмильний луг.

За повного висолювання мильного клею практично все мило переходить у фазу ядра. У підмильний луг йде основна частина електролітів і різні домішки, а також частина низькомолекулярних кислот мила (0,5 ... 1,0%). Кількість одержуваного ядра та підмильного луку в основному залежить від концентрації мильного клею: чим вона є вищою, тим більшою є вихід ядра і меншим – підмильного луку.

За часткового висолювання також відбувається очищення мила, так як основна маса домішок переходить в підмильний луг і підмильний клей. Проте в цьому випадку в ядро переходить не все мило: його частина залишається в підмильному клеї, який містить до 30% жирних кислот.

На практиці процес висолювання мила найчастіше здійснюють у два етапи

1) повне висолювання мильного клею з поділом фаз на ядро та підмильний луг;

2) часткове висолювання мила з одержаного на першому етапі ядра з одержанням ядра та підмильного клею.

Повне висолювання проводять концентрованими розчинами NaCl і NaOH, а часткове висолювання (його в даному випадку називають

шліфуванням) – розведеними розчинами електролітів, частіше 1...3% розчином NaOH, або гарячою водою. Під час шліфування проходить подальше очищення мила від домішок, знижується вміст електролітів у ядрі та покращується структура мила.

### **6.3 Жирова сировина та допоміжні матеріали**

Якість мила, в першу чергу колір і запах, визначається в значній мірі якістю використовуваних для виготовлення жирів і жирозамінників.

Тварини харчові жири (яловичий, баранячий, свинячий, кістковий) є найбільш цінною сировиною для виробництва мил, особливо туалетних. Для виробництва низькосортного мила використовують також технічні (нехарчові) тваринні жири. При цьому їх необхідно ретельно очистити.

Рослинні олії застосовують у миловарінні в натуральному та гідрованому вигляді. Найбільш цінними є тверді за нормальної температури кокосова та пальмоядрова олії, які містять приблизно 50 % лауринової (12:0) та 20 % міристинової (14:0) кислот. Вони використовуються для одержання якісного туалетного мила.

Найкращим з рідких рослинних олій є бавовняне, яке містить до 30% насичених кислот, в основному пальмітинову. Соняшникова та соєва олії вводять у невеликій кількості в рецептуру рідких господарських мил. Широко використовуються під час виробництва мила саломаси. Різноманітні жирові відходи (соапстоки, жир відбілювальних глин, відстої та ін.) використовують під час варіння господарського мила.

З жирозамінників знаходять застосування синтетичні жирні кислоти фракції  $C_{12}\dots C_{20}$ , каніфоль, талове масло (сульфат-целюлозні луки – відходи целюлозно-паперової промисловості), нафтеніві (нафтові) кислоти. Вони не є повноцінними заміниками натуральних жирних кислот і використовують для одержання господарського мила.

З допоміжних матеріалів використовуються луки (NaOH, KOH), карбонати ( $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ) силікат натрію  $Na_2SiO_3$ , кухонна сіль NaCl; водорозчинні та жиророзчинні барвники, оптичні відбілювачі, ароматизатори (віддушки), антиоксиданти, пластифікатори; добавки цільового призначення

### **6.4 Технологія виробництва мила**

(На прикладі одержання твердого господарського мила)

Технологічний процес виробництва твердого господарського мила складається з 2-х укрупнених стадій:

- 1) одержання основи мила;
- 2) обробка мила, надання йому товарної форми.

#### **6.4.1 Основні процеси, що перебігають при варінні мила**

Омилення нейтральних жирів. Для омилення нейтральних жирів використовуються розчини їдких лугів (NaOH, KOH); кальцинована сода і поташ у звичайних умовах дуже погано омиляють жири. Під час омилення одночасно перебігають 2 процеси: гідроліз тригліцеридів і нейтралізація вільних жирних кислот, що виділяються при цьому. Ці процеси багато в чому подібні до вже розглянутого гідролізу жирів під час одержання гліцерину і жирних кислот (див. п. 5.2), тому коротко зупинимося тільки на особливостях цих процесів.

Система жир/водний розчин лугу є гетерогенною. Саме ця обставина визначає всю специфіку процесів, що відбуваються. Для збільшення площі контакту реагуючих речовин необхідне інтенсивне перемішування системи, а також наявність емульгаторів. Роль останніх виконує мило, яке утворюється при омиленні жиру, або спеціально додаються до апарату. Присутність мила забезпечує утворення стійкої, дрібнодисперсної водно-жирової емульсії, що має дуже велику питому поверхню.

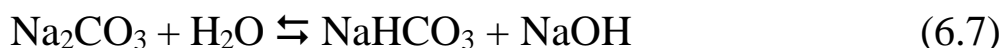
Підвищення температури збільшує швидкість протікання реакції омилення жирів, але водночас призводить до руйнування емульсії. У зв'язку з цим на початку процесу, коли велика роль стабілізації водно-жирової емульсії, що утворюється, температуру підтримують порівняно невисокої (60...80°C). Потім, у міру накопичення мила в реакційній системі, підвищують температуру до 100...105°C.

Зі збільшенням концентрації розчину лугу швидкість омилення підвищується, проте застосування високих концентрацій може викликати висолювання мила та руйнування емульсії. Тому в початковий період концентрація лугу в розчині невисока: приблизно в 2 рази нижче граничної; у міру накопичення мила у системі (20 % і вище) концентрацію розчину лугу збільшують. Слід зауважити, що омилення нейтральних жирів проводять за обов'язкового надлишку лугу реакційної суміші.

*Нейтралізація жирних кислот.* Для нейтралізації жирних кислот, що утворюються в результаті омилення, застосовуються не тільки луги, але і більш дешеві вуглекислі солі. У цьому випадку процес нейтралізації в миловарному виробництві називається карбонатним

омиленням. При цьому перебігають наступні реакції:

– гідроліз карбонатів



– нейтралізація жирних кислот



– термічний розпад гідрокарбонатів



Таким чином, кількість нейтралізатора – лугу – залежить від ступеня гідролізу карбонатів, який пропорційний температурі. Тому процес карбонатного омилення ведуть за максимально можливих температурах: або під час кип'ятінні розчину або за температури 160...200°C під тиском.

У звичайних умовах за карбонатного омилення нейтралізується приблизно 70% жирних кислот. Решту жирних кислот нейтралізують розчином лугу за так званого каустичного доомилення.

Слід пам'ятати, що під час нейтралізації жирних кислот у системі має бути невеликий надлишок (0,1...0,3 %) нейтралізуючого агента. В іншому випадку можуть утворитися кислі мила, які погано розчиняються у воді.

#### 6.4.2 Способи варіння мила

Розрізняють 2 основних способи варіння мила – прямий та непрямий. Незалежно від способу варіння технологічний процес одержання мила включає дві стадії:

- приготування основи мила;
- обробка основи мила.

Прямий спосіб полягає в тому, що за допомогою обробки вихідної жирової суміші лужними розчинами одержують мильний клей, який за вмістом жирних кислот та електролітів відповідає вимогам стандартів. Зварене у такий спосіб мило направляють на подальшу обробку без проведення додаткових операцій. Цей метод широко застосовується за одержання господарського мила з добре очищеної жирової сировини.

Непрямий спосіб варіння мила полягає в тому, що зварений прямим методом мильний клей додатково обробляють розчинами електролітів. Під дією електролітів відбувається висолювання і поділ мильної маси або на 2 фази – ядро і підмильний луг або ядро і підмильний клей, або на 3 фази – ядро, підмильний клей та підмильний луг.

Одержане в результаті висолювання мильне ядро з вмістом жирних кислот не менше 60% піддають охолодженню, сушінню і механічній обробці. Такий самий цикл заключних операцій проводять і з милом, звареним прямим способом.

Непрямий спосіб варіння застосовується під час одержання всіх видів туалетного мила, а також під час виготовлення господарського мила з жирової сировини, що містить різні домішки (з соапстоків, темних сортів технічних тварин жирів та ін.).

#### **6.4.2.1 Приготування основи господарського мила**

Це перша стадія процесу одержання мила. Її можна проводити прямим чи непрямим методом в апаратурі періодичної дії (головний апарат – котел місткістю до 200 м<sup>3</sup>). Як вихідну сировину використовують, як правило, розщеплені жири та жирозамінники.

Прямий спосіб варіння мила полягає у проведенні двох послідовних операцій:

- 1) карбонатне омилення жирової сировини розчином кальцинованої соди;
- 2) нейтралізація жирних кислот, що залишилися, і омилення нейтрального жиру розчином гідроксиду натрію (каустичне доомилення).

За карбонатного омилення в реакційний котел завантажують розрахункову кількість розчину Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> з концентрацією 28...30%, нагрівають його гострою парою до кипіння і вводять гарячі жирні кислоти. Щоб уникнути викиду мильної маси з апарату в результаті виділення великої кількості вуглекислого газу, введення жирних кислот проводять поступово, за ретельного перемішування та кип'ятіння реакційної суміші. Слід зауважити, що завантаження в котел спочатку жирних кислот, а потім розчину соди є неприпустимим через можливість утворення кислих мил.

Після закінчення введення жирової суміші масу кип'ятять деякий час, домагаючись повноти видалення вуглекислого газу. Карбонатне омилення вважається закінченим, коли надлишок соди в карбонатній масі не перевищує 0,5%. За більшого вмісті соди проводять коригування шляхом додавання відповідної кількості жирних кислот.

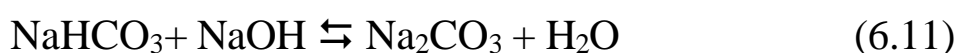
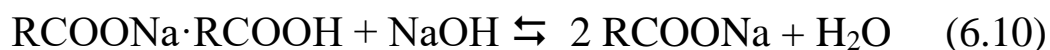
Вміст жирних кислот у карбонатній масі має бути 67...70%.

Після карбонатного омилення проводять операцію доомилення з використанням розчину лугу з концентрацією 40...42%. Щоб унеможливити утворення кислих мил у процесі доомилення в



реакційній масі підтримують надлишок лугу. Цей надлишок наприкінці процесу має перевищувати 0,1...0,2 %.

Під час доомилення в першу чергу відбувається нейтралізація жирних кислот, що залишилися у вільному стані (6.8), а також кислих мил, що утворилися, і гідрокарбонату натрію:



Після цього починає омилятися нейтральний жир. Каустичне доомилення вважається закінченим, коли після контрольного кип'ятіння проби мильної маси протягом 30 хвилин вміст у ній вільного лугу не змінюється.

Нормально зварений мильний клей повинен бути рухомою, однорідною і в тонкому шарі прозорою масою. Такий мильний клей повинен містити не менше 60 % жирних кислот, NaOH – не більше 0,2 %, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – не більше 1,0 %. Мильний клей перекачують у милозбірник і направляють на охолодження, сушіння та механічну обробку.

Непрямою спосіб варіння мила застосовують у тих випадках, коли до готового продукту пред'являються більш жорсткі вимоги щодо кольору та запаху.

Технологічний процес варіння господарського мила у непрямий спосіб включає проведення наступних операцій:

– у випадку використання очищеної жирової сировини:

1) омилення жирової сировини;

2) часткове висолювання мильного клею з поділом системи на ядро та підмильний клей;

– у випадку використання неочищеної жирової сировини:

1) омилення жирової сировини;

2) повне висолювання мильного клею з одержанням ядра та підмильного лугу;

3) часткове висолювання (шліфування) ядра з поділом системи на ядро та підмильний клей.

Що стосується використання очищеної жирової сировини, то процес омилення здійснюють як і, як у прямому способі варіння, тобто, спочатку проводять карбонатне омилення, потім – каустичне

доомилення з одержанням мильного клею, який містить не менше 52% жирних кислот у вигляді мила (натрієвих солей жирних кислот).

Часткове висолювання мильного клею проводять електролітами – розчинами NaCl або NaOH. Для цього в мильний клей під час кип'ятіння і за ретельного перемішування за допомогою гострої пари (барботаж) подають порціями розрахункову кількість електроліту, частіше 20% розчину NaCl. Кількість електроліту, що додається, за часткового висолювання не повинна перевищувати 0,8...1,3% від мильної маси за вмісту в ній жирних кислот в межах 52...58%. Причому меншому вмісту жирних кислот відповідає більша кількість електроліту, що вводиться.

За правильного проведення часткового висолювання маса в реакційному котлі кипить рівно, на поверхні видно пластини шириною 20...25 см.

Після закінчення процесу часткового висолювання мильну масу відстоюють протягом кількох годин. В результаті відстоювання утворюється 2 фази:

- ядро, яке містить 60...63% жирних кислот – готова основа мила;
- підмильний клей, що містить 25...30 % жирних кислот.

У випадку виклристання неочищеної жирової сировини, а також соапстоків зварений мильний клей піддають повному висолюванню. Для цього в мильний клей під час кип'ятіння та інтенсивного перемішування гострою парою вводять порціями 20% розчин NaCl у кількості, що забезпечує поділ системи на ядро і підмильний луг.

Після закінчення повного висолювання мильну масу відстоюють протягом 2...4 годин. Підмильний луг зливають в окрему ємність для подальшої переробки, а ядро шліфують (частково висолюють) з метою зниження вмісту електролітів та покращення кольору основи мила.

Під час шліфування ядро спочатку перетворюють на мильний клей шляхом кип'ятіння гострою парою з додаванням води. Отриманий в результаті розварювання мильний клей, що містить 50...55% жирних кислот, піддають частковому висолюванню з подальшим поділом суміші на ядро і підмильний клей.

*Обробка підмильного клею.* Підмильний клей містить до 30% жирних кислот у вигляді мила, до 1% лугу та різну кількість електролітів й домішок. У зв'язку з цим проводять обробку підмильного клею з метою покращення його якості перед подальшим використанням для варіння мила. Ця обробка полягає в нейтралізації

вільного лугу та висолюванні отриманої мильної маси розчином NaCl.

*Обробка підмільних лугів.* Підмільний луг містить 8...9 % NaCl, приблизно 0,1 % NaOH, жирних кислот у вигляді мила – до 0,8 %. Його обробка проводиться з метою зниження втрат, головним чином жирних кислот, а також дорогого лугу.

Під час охолодження підмільного лугу до 50°C витягується до 50% жирних омилених кислот. Кількість жирних кислот, що залишилася, вилучають методом ожирювання. Сутність його полягає в тому, що підмільний луг нейтралізують жирними кислотами, які додають у кількості, що перевищує на 15...20% необхідне для повного зв'язування лугу та соди. У таких умовах утворюються важкорозчинні кислі мила, які тим чи іншим способом виводять із підмільного лугу і направляють на основні варіння мила.

Прямий луг реалізують споживачам, наприклад, будівельникам, або зливають в очисну систему.

#### **6.4.2.2 Обробка основи мила**

Для надання товарної форми основі господарського мила її охолоджують, сушать, піддають механічній обробці та формуванню, ріжуть на шматки та упаковують.

*Охолодження та сушіння мила.* У процесі охолодження мило кристалізується і переходить із рідкого стану у твердий. В даний час проводять поєднання операцій охолодження та сушіння мильної основи. Сутність цього методу полягає в тому, що мильну основу, підігріту до певної температури, розпорошують у замкненій камері, що знаходиться, як правило, під розрідженням. При цьому волога випаровується, мило одночасно охолоджується і підсушується.

*Механічна обробка (пилювання) мила.* Дана технологічна операція здійснюється шляхом ретельного та багаторазового перетирання висушеної мильної стружки. Мета операції: одержання щільної монолітної маси, збагачення мила  $\beta$ -модифікацією та підвищення його пластичних властивостей.

Механічну обробку мила проводять на вальцьових та шнекових машинах. При цьому крім перетирання відбувається орієнтація кристалічних агрегатів мила, що позитивно позначається на пластичності одержуваного мила.

Правильно шліфоване мило має блискучу, рівну поверхню, без смуг, тріщин та шорсткості, без вкраплень та інших вад.

Пиляне мило піддається різанню на шматки, маркуванню та

доц. Гуменюк О.Л. Тексти лекцій «Технологія жирів та жирозамінників»  
упаковці на машинах-автоматах.

## ЛЕКЦІЯ 7 ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ ТВАРИННИХ ЖИРІВ

### План

- 7.1. Класифікація тваринних жирів і сировина для їх виробництва
- 7.2. Сировини для виготовлення тваринних жирів
- 7.3. Технологія одержання тваринних жирів
- 7.4. Сфери застосування тваринних жирів

### 7.1 Класифікація тваринних жирів і сировина для їх виробництва

#### I. За походженням

- запасні жири наземних тварин
- жири птахів
- жир молока
- жири морських тварин і риб,
- жири земноводних і плазунів.

Тваринні жири добувають з тваринної сировини (жирова тканина – жир-сирець і кістки), до якої належать:

- продукти перероблення м'яса сільськогосподарських тварин (свиней, великої та дрібної рогатої худоби, коней, сільськогосподарської птиці)
- деяких промислових риб і морських ссавців (китів, кашалотів та ін.).

**За консистенцією** тваринні жири поділяються на

- тверді – знаходяться у тканинах наземних ссавців і птахів
- рідкі – знаходяться в тканинах риб і деяких морських ссавців.

В Україні виробництво риб'ячого жиру та жиру морських ссавців дуже обмежене, і зосереджено, головним чином на виробництві жирів для технічних цілей.

**За цільовим призначенням** тваринні жири поділяють на:

- харчові
- кормові
- технічні
- такі, які використовуються в медицині.

Тваринні жири топлени виробляються наступних видів: свинячий, яловичий, баранячий, кінський, кістковий, збірний; в меншій кількості виробляється курячий, гусячий і качиний жир.

Вид тварини, її вік, вгодованість, корми, місце відкладення і глибина залягання жиру в туші – все це фактори, що впливають на хімічний склад і властивості тваринних жирів, які визначають найбільш правильне і доцільне їх використання для кулінарних цілей .

Залежно від виду, якості жирової сировини і методу витоплювання харчові тваринні жири поділяють на:

- яловичий жир вищого і I гатунку
- баранячий вищого і I гатунку;
- свинячий жир вищого і I гатунку;
- кістковий жир вищого і I гатунку;
- збірний і кінський жир.

Крім того, змішуванням тваринних жирів, головним чином яловичого і баранячого, з рослинними оліями одержують кулінарні жири.

### **Температура плавлення тваринних жирів**

Бараняче сало належить до найбільш твердих і тугоплавких тваринних жирів. Залежно від віку тварини і місця відкладення жиру температура плавлення баранячого сала коливається від 44 до 51°C.

Більшою легкоплавкістю і м'якістю відрізняється яловичий жир (плавиться при температурі 42...49°C).

Свинячий жир, найбільш м'який за своєю консистенцією (плавиться при 33...40°C).

### **Хімічний склад твердих топлених жирів**

З точки зору біологічної цінності тваринні жири, за виключенням деяких риб'ячих, поступаються рослинним оліям. Це пов'язано з їх хімічним і, перш за все, жирнокислотним складом. Так, для більшості цих жирів вміст поліненасичених жирних кислот (вітамін F) незначний (1,3...9,4%). Максимальний їх вміст спостерігається у свинячому жирі, але і в ньому він ледь досягає 10% (для порівняння: в оліях соняшниковій, соєвій, кукурудзяній міститься від 50,8% до 59,8% ліноленової кислоти). Сума насичених жирних кислот, головним чином стеаринової і пальмітинової, досягає 50% і вище.

Вміст вітаміну E в тваринних топлених жирах – від 0,9 до 1,7 мг %, а в рослинних оліях коливається від 34 до 114 мг %.

Завдяки високому вмісту вітамінів A і D, які у рослинних оліях не зустрічаються, жир тріскових риб (тріска, сайда), а також підшкіряний жир китів використовують у медичній промисловості. Вміст вітаміну A в цих жирах 1500 – 50000 МО/г; а вітаміну D: 40000 – 60000 МО/г (МО – міжнародні одиниці активності вітамінів; 1 МО вітаміну A відповідає 0,3 мкг ретинолу, а 440 МО вітаміну D – 1 мкг).

Серед тваринних топлених жирів найвищу біологічну цінність має свинячий жир, бо в ньому міститься більше незамінної лінолевої

кислоти 9,4%, вітаміну Е (6 мг %), він має найнижчу температуру плавлення 33...46°C і добре засвоюється (90...96%).

Яловичий і баранячий жир мають найменшу біологічну цінність і засвоюються на (73...84%). Ацилгліцероли яловичого топленого жиру містять 27...29% пальмітинової і 24...29% стеаринової кислот, які мають високу температуру плавлення 42...52°C, температура застигання 34...38°C. Тому цей жир добре засвоюється.

Баранячий жир також є тугоплавким, він містить до 60% високомолекулярних насичених кислот, більше половини припадає на стеаринову.

Кістковий жир з трубчастих кісток має також низьку температуру плавлення і засвоюється на 97%.

## 7.2 Сировина для виготовлення тваринних жирів

Для витоплення жиру використовується **жир-сирець**, тобто жирова тканина, знята з внутрішньої частини туш великої рогатої худоби, свиней та овець.

Жир-сирець поділяють на дві групи:

- I група – підшкірний, навколонишковий, навколосерцевий, обрізки свіжого сала тощо (з цієї групи витоплюється більше жиру в/с);
- II група – жир шлунку, кишковий, жирові обрізки тощо.

*Яловичий жир:*

– вищого ґатунку готується з добірного, свіжого внутрішнього сала-сирцю.

– 1-го ґатунку витоплюється з внутрішнього сала-сирцю

– 2-го ґатунку готується з доброякісного сала-сирцю.

*Баранячий жир* випускається трьох ґатунків:

– вищого ґатунку витоплюється з відбірного свіжого сала-сирцю внутрішньої і курдючної частини туші

– жир 1-го і 2-го ґатунків готується з доброякісного сала-сирцю

*Свинячий жир* випускається чотирьох ґатунків

– жир екстра готується з добірного навколо ниркового сала свинячих туш

– вищого ґатунку витоплюється зі свіжого добірного сала-сирцю, знятого з внутрішньої частини туші

– жир 1-го і 2-го ґатунків витоплюється з доброякісного сала-сирцю

*Жир свійської птиці.* Жир гусей, індиків, качок, курей – відмінний продукт. Він легко засвоюється, плавиться при низькій температурі

(гусячий жир, наприклад, при 35-37°C); запах і смак його приємні. Цей жир добре використовувати для приготування багатьох страв і закусок, перш за все з м'яса цих птахів.

Особливо велика здатність накопичувати жир у гусей; вгодовані екземпляри цього птаха можуть містити до 46% жиру. Чимало жиру у першосортних індичок, качок, курей.

*Кістковий жир.* До тваринних жирів також відносять і пісний жир. Пісний жир випарюється з чистих, свіжих кісток, звільнених від залишків м'яса, сухожиль та ін. За зовнішнім виглядом цей продукт нагадує топлене коров'яче масло. Консистенція кісткового жиру рідка, мазеподібна або щільна. Смак і запах приємні, з легким присмаком підсмаженої шкварки.

*Жир морських тварин і риб.* Цей жир безпосередньо в кулінарії не застосовується, оскільки має специфічний присмак і запах. Відомо, що гідрогенізований китовий (сейвали, фінвалів та ін.) жир відрізняється чудовими якостями, високою поживністю і засвоюваністю.

### **7.3. Технологія одержання тваринних жирів**

Перероблення тваринної сировини з одержанням жиру може бути зображена наступною блок-схемою (рисунок 3.1) і включає такі етапи:

- сортування жирової сировини, охолодження
- попереднє подрібнення і промивка
- остаточне подрібнення
- вилучення жиру
- очищення
- охолодження, пакування і зберігання.



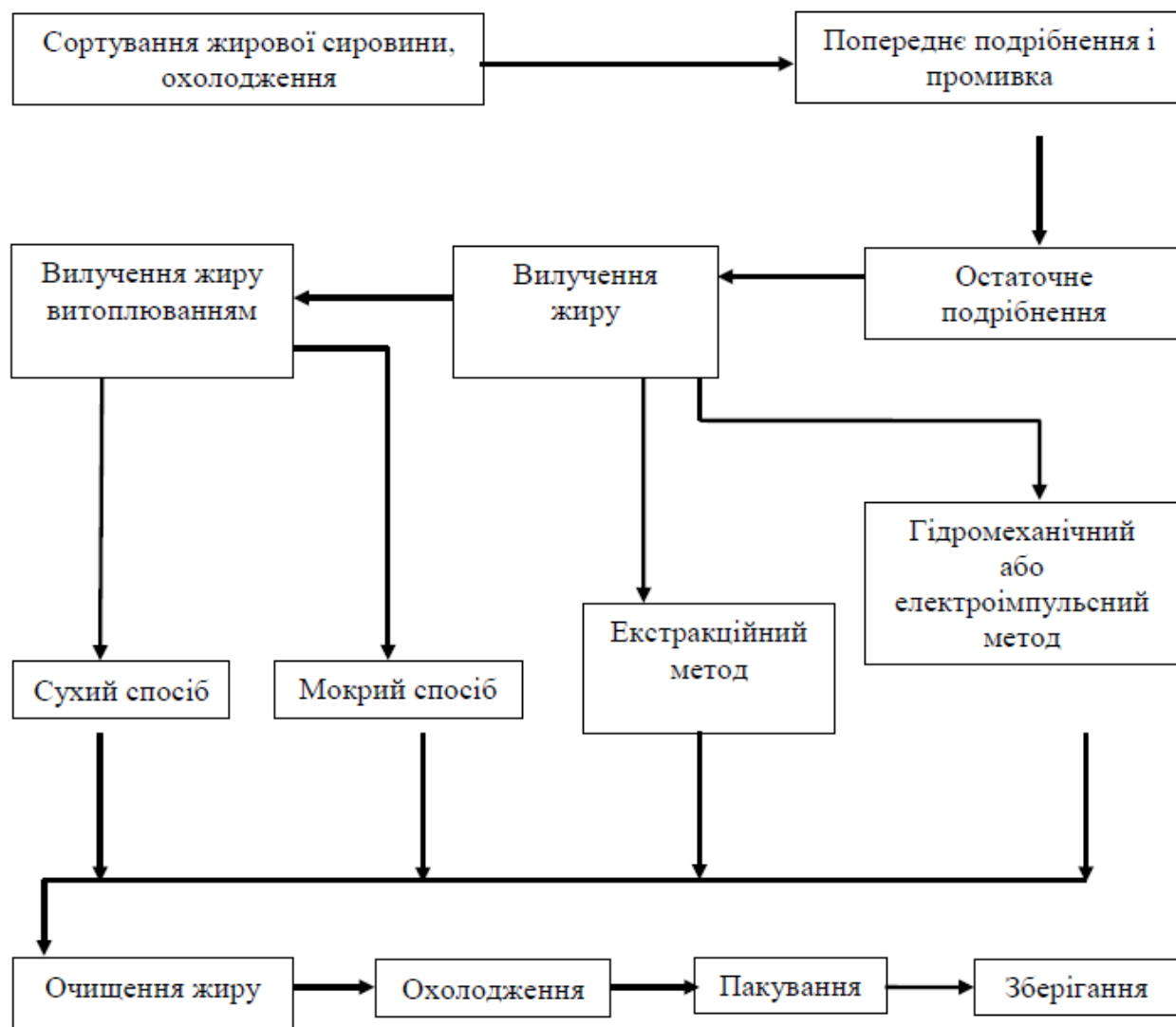


Рисунок 3.1 – Схема перероблення тваринної сировини з одержанням жиру

Головною сировиною, яка використовується у виробництві харчових тваринних жирів є жирова (м'яка) та кісткова (тверда) тканини забійних тварин, що дозволена органами ветеринарно-санітарного нагляду для перероблення на харчові продукти.

**Сортування жирової сировини** необхідне для забезпечення максимально можливого виходу жиру. Жировмісну сировину розсортовують

- за видами тварин
- за анатомічними ознаками.

На цій стадії, крім сортування, виконують операції з відділення від жиру тканин, що містять білкові та вуглеводневі речовини – прирізи м'яса, сухожилля та інші частини туш. Наявність цих речовин призводить до пригорання, викликає підвищення швидкості

гідролітичних процесів, що негативно позначається на якісних характеристиках жиру.

**Промивання і попереднє подрібнення** необхідні для позбавлення від залишків крові, вмісту кишок, що випадково потрапили до сировини та інших забруднень. Для покращення умов промивання сировину спочатку подрібнюють, нарізаючи її на смужки розміром 30-40 мм на спеціальних подрібнювачах і промивають холодною водою (температура 10-12°C), протягом 20-30 хвилин у проточній воді, більш висока температура при наявності в сировині ферментів, що розщеплюють жири (ліпаз), здатна призвести до підвищення кислотного числа жиру.

Для промивання використовують промивні чани і промивні барабани.

При необхідності після подрібнення сировини її охолоджують холодною водою або холодним повітрям у спеціальних камерах. Охолодження жиру-сирцю доцільно у тому випадку, коли необхідно накопичити сировину перед витопленням і зберегти її якість.

Жир-сирець охолоджують наступним чином. В чан наливають холодну воду і в нього завантажують жир-сирець. В процесі охолодження температура крижаної води підтримується на рівні 3-4°C.

Для подрібнення жиру-сирцю використовують вовчки різної конструкції.

Завантажений жир-сирець захоплюється шнеком і направляється в зону ріжучого механізму, де подрібнюється до розміру, обумовленого діаметром отворів чарунки.

Способи витоплення тваринних жирів:

**Вилучення жиру** може здійснюватись декількома методами

Найбільше поширення отримав тепловий метод (рисунок 3.2) вилучення жиру з жиру-сирцю – витоплення, який здійснюється двома способами:

– мокрим (за участі води) в результаті утворюється жир, бульйон і шквара;

– сухий (без води) з утворенням жиру і шквари; остаточне відділення жиру з шкварки здійснюється фізичними методами: пресуванням або центрифугуванням.

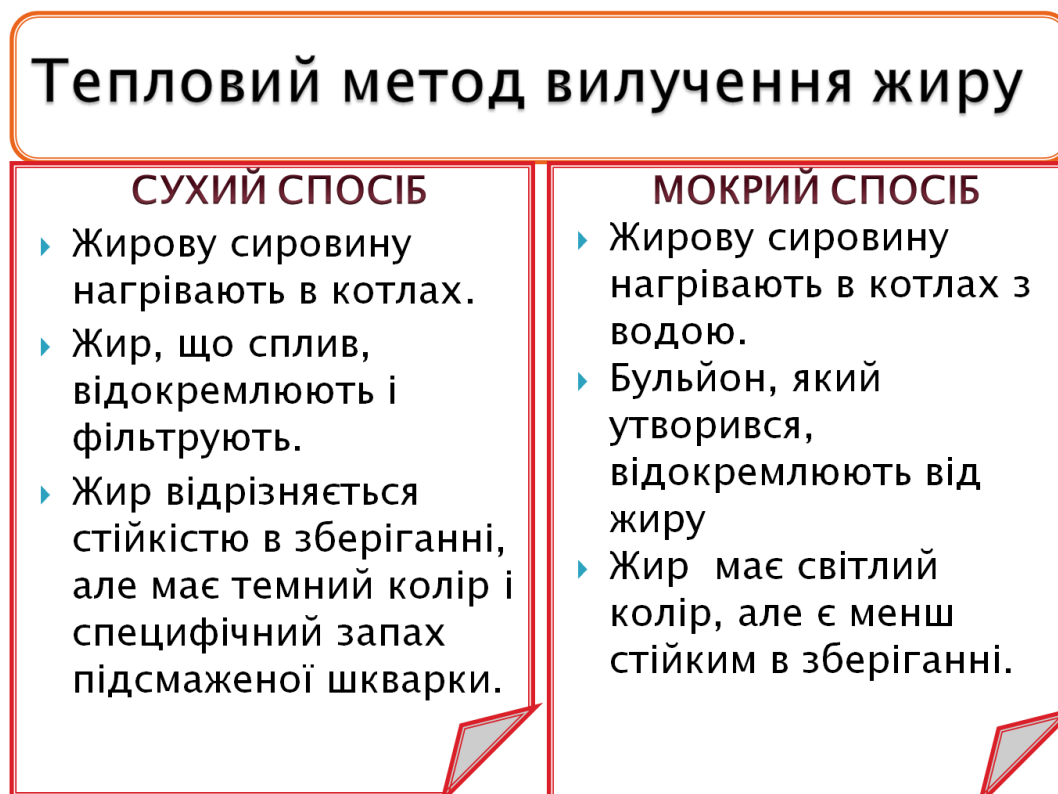


Рисунок 3.2 – Способи теплового методу вилучення жиру

Недоліки мокрого способу – гідролітичні процеси в жирі.

Недолік сухого способу – місцеве перегрівання сировини і часткове руйнування білків та термічне перетворення жирів з утворенням темнозabarвлених речовин з неприємним запахом, що звичайно, погіршує органолептичні властивості готового жиру

Залежно від температури процесу розрізняють

- жири вищого гатунку,  $T = 65...75^{\circ}\text{C}$ ;
- жири 1-го гатунку,  $T = 75...95^{\circ}\text{C}$ ;
- збірний або технічний жир,  $T = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0,2 \text{ МПа}$ ;

Більш прогресивним вважається сухий спосіб витоПЛення жирів, при якому нагрівання сировини виконують глухою парою, а ємкість з сировиною вакуумують. В умовах вакууму і нагрівання волога, що була у сировині, швидко виводиться з апарата, в якому знаходиться двофазна система – жир і суха шкварка (залишки білкових речовин сировини).

При використанні цього методу можливість гідролітичних процесів суттєво зменшується, але не виключаються. Тому з метою запобігання цим процесам необхідно ретельно витримувати параметри процесу і перемішувати сировину. Створення вакууму не тільки сприяє швидкому вилученню води з сировини, а й захищає жир від

окислювального псування, що дозволяє одержати кінцевий продукт достатньо високої якості.

Для вилучення жиру з м'якого жиру-сирцю застосовують відцентрову установку.

Основний апарат установки – відцентрова машина, в якій процеси подрібнення сировини і витоплення жиру суміщені. Жирова сировина з бункера відцентрової машини надходить в обертовий перфорований барабан, де вона подрібнюється і під дією відцентрової сили відкидається до стінки барабана і вдавлюється в отвори. Частинки сировини розміром близько 6 мм, підрізані з іншого боку барабана нерухомими ножами, потрапляють в кільцевий простір між стінкою корпусу і зовнішньою стінкою перфорованого барабана, куди подається гостра пара під тиском 0,15 – 0,2 МПа. Розплавлену масу температурою 85...95°C під тиском 0,03 МПа подають до безперервної відстійної центрифуги, де шкварка відокремлюється від емульсії. Водно-жирова емульсія надходить у відцентрову машину, в ній шкварка додатково подрібнюється, а рідка фракція підігривається до 95°C і подається насосом на перший, а потім другий і третій сепаратори. Очищений охолоджений жир розливають у тару і передають на зберігання, а знежирену і частково зневоднену на центрифугі шкварку направляють в цех кормових і технічних продуктів.

Цикл перероблення жиру-сирцю триває 6...7 хв, вихід жиру 98...98,7% його вмісту в сировині.

Застосовувані методи витоплення поділяють на безперервні та періодичні:

– під час безперервного процесу вилучення проходить в безперервному потоці, коли частинки жиру-сирцю у процесі оброблення переміщуються з одного апарата в інший і від стадії до стадії

– під час періодичного процесу вилучення відбувається в одному апараті, в якому також здійснюються і інші стадії технологічного процесу.

Розроблені методи, що передбачають спільне використання як одного, так і іншого способу виконання технологічного процесу. При цьому вилучення жиру може протікати в апаратурі періодичної дії, а попередні і наступні операції – у безперервних.

Інші методи видобування тваринних жирів:

- пресування;
- оброблення сировини гідрофобними розчинниками;
- гідромеханічний метод;
- електроімпульсний метод;
- метод екстракції леткими розчинниками.

**Гідромеханічний** метод використовується для вилучення жиру з кісток, які надалі використовують для харчового желатину та кісткового клею.

Суть цього методу: за допомогою потужних гідравлічних ударів у холодній воді або іншому рідкому середовищі відбувається руйнування тканин сировини, в тому числі і жирових клітин, та вихід жиру в рідке середовище.

Недолік цього методу – використання досить складної механічної апаратури, за допомогою якої створюється режим гідравлічних ударів та кавітаційних імпульсів, а також (у разі використання води як рідкого середовища) утворення жирових емульсій.

**Електроімпульсний метод** вилучення жиру з кісткової сировини полягає у впливі на кістку гідравлічних імпульсів при електричних розрядах конденсаторів. В установці для електроімпульсного знежирення кістки струм низької напруги (127...220 В) перетворюється в струм високої напруги (50...90 кВ і вище), який накопичується в конденсаторах. При розряді електрична енергія переходить в енергію вибуху, і в результаті виникаючих у рідині імпульсів з кістки вилучається жир. Співвідношення кістки й води (1:2) – (1:4). Одержаний кістковий жир відрізняється високою якістю.

За допомогою **методу екстракції леткими розчинниками** досягається найбільш повне знежирення сировини. До переваг цього методу, крім повноти вилучення жиру, слід віднести високу якість як самих жирів, так і білкових речовин і кісток. Недоліки цього методу: вибухо- та пожежонебезпечність, необхідність ретельного вилучення розчинника з жиру, складна та дорога апаратура. Цей метод застосовується на низці підприємств, основною продукцією яких є клей та желатин.

**Знежирення кістки.** Кістку знежирюють тепловим (мокрим і сухим) і холодним (екстракційним, гідромеханічним, електроімпульсним) способами.

При тепловому знежиренні кістки мокрим методом жир витоплюють при атмосферному тиску й температурі 90...100°C або при

надлишковому тиску 0,3...0,4 МПа. Сухе теплове знежирення виконують у казанах при розрідженні 0,09...0,08 МПа й температурі 60°C.

Екстракційне знежирення кістки виконують леткими розчинниками. При цьому методі вилучення жиру із сировини практично повне. Однак цей метод вимагає складної апаратури, високовартісних і вибухонебезпечних розчинників.

Крім того, з вилученого жиру й знежиреної сировини необхідно ретельно видаляти залишки розчинника. У м'ясній промисловості цей метод застосовують для знежирення кістки на клейових і желатинових підприємствах.

**Відділення витопленого жиру з кістки або жироводної суспензії від шкварки.** Шкварку (знежирену кістку) відокремлюють від води й пари на обертовому сітчастому барабані (ротаційному фільтрі або горизонтальній відстійній центрифугі безперервної дії). При витоплюванні жиру у відкритих казанах з паровою сорочкою шкварку відокремлюють, зливаючи жир з жироводної суміші.

Жиромаса надходить на поділ при 70...90 або 48°C (низькотемпературний режим). Після фільтрування жиромаси на ротаційному фільтрі вологу зі шкварки віджимають на пресі. Масова частка вологи в шкварці після центрифугування або пресування 65...70%, жиру 8...13%.

**Оброблення шкварки.** При одержанні жиру методом витоплення із жиру-сирцю залишки його в шкварці надто великі. Тому зі шкварки різними способами вилучають додаткову кількість жиру. Такі жири нижчі як за якістю, так і за сортом, ніж відповідні жири, вилучені з первинної жирової сировини.

Для більш повного вилучення жиру виконують додаткове сухе витоплення в горизонтальних вакуумних казанах з наступним віджимом шкварки на пресах або шкварку виварюють у воді у відкритих одностінних казанах без мішалки.

Вологу шкварку, отриману у відкритих казанах, знежирюють у воді при атмосферному або надлишковому тиску. Виварювання шкварки у відкритих казанах виконують при 100°C протягом 2,5 год, в автоклавах – 2 год при тиску 0,2...0,25 МПа. По закінченні процесу в казан додають поварену сіль і виконують відстоювання. Виварену шкварку, яка містить до 5% жиру, висушують в умовах вакууму при 0,08 МПа й

температурі 75°C протягом 3,5...4 год. до масової частки вологи 6 – 8% і направляють на виробництво сухих кормів.

Сушу шкварку, одержану в горизонтальних вакуумних казанах, після відціджування жиру при 75...80°C протягом 4 год віджимають на шнекових пресах безперервної дії або гідравлічних пресах періодичної дії. Масова частка жиру в шкварці після пресування не повинна перевищувати 12%. Пресовану шкварку охолоджують і направляють на виробництво кормового борошна.

При знежиренні шкварки з масовою часткою вологи 15...40% у фільтруючих центрифугах ТВ і ТН-800 вміст жиру в ній знижується до 10...44%. Знежирену шкварку досушують у горизонтальних вакуумних казанах. Застосування центрифугування шкварки для знежирення дає жир більше високої якості, ніж пресування.

**Очищення жиру.** Незалежно від способу одержання жиру, особливо жиру зі шкварки, необхідні додаткові операції очищення його від вологи, частинок кісток, шкварки, мінеральних солей. Для цього застосовують такі операції, як фільтрування, відстоювання, сепарація. Ці методи очищення засновані на різниці щільності вологи, домішок і жиру. Найбільш простою з технологічної точки зору, є операція відстоювання, яка виконується при температурі 60...65°C протягом 5...6 год, внаслідок контакту жиру з киснем повітря під час такого відстоювання відбувається процес окиснення жиру, якість жиру знижується.

Для видалення вологи і зважених домішок жир після витоплення очищують шляхом сепарування і відстоювання. Ці методи очищення засновані на різниці щільності вологи, домішок і жиру. На сепарування подають жир при температурі 90...100°C, в нього додають 10...15% води, яка нагріта до 80...90°C.

Жир відстоюють при 60...65°C протягом 5...6 годин. Для прискорення осадження зважених білкових частинок і руйнування емульсії в жир додають суху кухонну сіль (помел №1 або №2) в кількості 1...2%.

Сутність процесу нейтралізації жирів полягає в зниженні вмісту в них вільних жирних кислот за рахунок оброблення лужними реагентами. Нейтралізацію необхідно виконувати перед зливанням жиру в тару або передачею на переохолодження і фасування в тому випадку, коли за останніми показниками, крім підвищеного кислотного числа, жир відповідає вимогам вищого ґатунку.

Нейтралізацію виконують розчином каустичної або кальцинованої соди. Для нейтралізації жир в казані з сорочкою або відстійнику підігрівають до 70...80°C і потім при перемішуванні протягом 10...15 хвилин до нього поступово додають розчин лужного реагенту.

**Сепарування жирів** значно скорочує термін розділення жиру і домішок. На сепарування подають жир при температурі 90...100°C, у нього додають 10...15% води, нагрітої до 80...90°C.

Жир відстоюють при 60...65°C протягом 5...6 год. Для прискорення осадження зважених білкових часток і руйнування емульсії в жир додають суху поварену сіль у кількості 1...2%. Завдяки короткотривалому обробленні окислювальні та гідролітичні процеси не встигають розвинути, і жир одержують високої якості.

**Фільтрування** застосовують для жирів з низьким вмістом вологи (після сухого витоПЛення), жири фільтрують при досить високих температурах (60...65°C), в таких умовах можуть розвиватися процеси окиснення і відбуватись погіршення органолептичних і фізико-хімічних показників жиру. Цього погіршення можна уникнути, якщо застосувати герметичні фільтри.

**Охолодження й пакування.** Для одержання однорідної структури, а також гальмування окисних процесів жири охолоджують у пластинчастих і шнекових охолоджувачах, фризерах, в охолоджуючих барабанах, ротаторах і інших апаратах.

Для охолодження жирів застосовують спеціальні апарати – охолоджувачі безперервної дії, у яких жир не стикається з повітрям і теплові втрати незначні. При відсутності спеціальних охолоджувачів жири можна охолоджувати у двостінних казанах, у сорочку яких подають холодну воду. Бажано, щоб казани були оснащені мішалкою для перемішування жиру в процесі охолодження.

Свинячі топлені жири, призначені для пакування в бочки, ящики й контейнери, охолоджують до 26...35°C, призначені для фасування – до 18...23°C. Яловичі й баранячі жири охолоджують до 37...40°C, кісткові – до 30...35°C.

У бочки, ящики й контейнери перед пакуванням жиру вкладають мішки-вкладиші з полімерних матеріалів. При дрібному фасуванні масою 100, 200 і 250 г жир пакують у пергамент, кашировану фольгу, полімерні матеріали або в скляні банки.

Стійкість жирів при зберіганні залежить від їх якості й виду, вмісту природних антиокислювачів (токоферолу, лецитину) і умов зберігання.



При короткочасному зберіганні (до 1 міс.) жири поміщають у темні, сухі, охолоджені приміщення з температурою 5...6°C і відносною вологістю повітря 80%. Більш тривале зберігання жирів (до 6 міс.) виконують при температурі не вище -8°C і відносній вологості повітря не більше 90%, при -12°C жири зберігають до 12 міс. При зберіганні жирів не допускається коливання температури більше 1°C, інакше можлива конденсація водяної пари і поява цвілі на поверхні тари, це може призвести до мікробіологічного псування жиру (особливо при температурах, вищих за 0°C). Взагалі в топлених жирах вміст вологи низький і мікробіологічне псування при правильному зберіганні їм не загрожує.

Не слід зберігати жири разом із сильно пахучими продуктами, тому що жири легко сприймають сторонні запахи. Періодично, не рідше раз у 6 міс при температурі зберігання -12°C і через 3 міс при -5...-8°C, необхідно контролювати якість жирів для встановлення строків зберігання й подальшого використання.

Стійкість жирів при зберіганні можна підвищити, якщо перед зберіганням і в ході перероблення провести деаерацію, а також якщо пакувати їх у герметичну або непрозору тару або зберігати при низькій температурі в атмосфері азоту або діоксиду вуглецю.

Значний ефект дає введення в жир синтетичних і природних інгібіторів окислювання (антиокислювачів), які сприяють підвищенню стійкості й збереженню в жирах вітамінів і поліненасичених жирних кислот. Антиокислювачі додають після відстоювання або сепарування жирів при 70...90°C. На 1 т топленого жиру додають не більше 200 г антиокислювачів, попередньо розчинених в 2...3 кг жиру, ретельно перемішують протягом 5...10 хв, після чого жири негайно охолоджують і розливають у тару. Часто для попередження окислювального псування при виготовленні цих жирів до них додають відомі антиоксиданти – бутилгідрокситолуол (БГТ) чи бутилгідроксианізол (БГА), або їх суміш у кількості, що не перевищує 0,02%.

#### **7.4 Сфери застосування тваринних жирів**

**Сфери застосування** тваринних жирів досить різноманітні. Харчові тваринні жири головним чином використовують як кулінарні жири, а також при виробництві ковбас, м'ясних виробів, консервному виробництві, у кондитерських виробках. В незначній кількості ці жири

використовують у виробництві маргаринової продукції. Велика частка тваринних жирів витрачається на виробництво високоякісного туалетного мила, косметичних кремів, як складова частина комбікормів, при виробництві жирних кислот, мастильних матеріалів і в деяких галузях техніки.

Медичні жири, що містять вітамін А і використовуються як лікувальний і профілактичний препарат, отримують з печінки тріскових риб: тріски, пікші, сайри та ін. Ветеринарні жири призначаються для підгодівлі сільсько-господарських тварин і птахів і готуються з тканинних і печінкових жирів риб і морських ссавців. Технічні жири використовують у легкій, хімічній, парфумерній промисловості і в інших галузях народного господарства для оброблення шкір, вироблення мийних і піногасильних засобів і різних кремів і помад. Технічний риб'ячий жир одержують переважно в процесі виробництва кормового борошна з різних відходів (голови, кістки, нутрощі, плавці), з малоцінних у харчовому відношенні і некондиційних риб, з некондиційної сировини, що одержується при переробленні вусатих китів і ластоногих; до технічних відносяться також жири, які одержуються з зубастих китів (головним чином кашалотів) і характеризуються великим вмістом воску, що робить їх непридатними для харчових цілей.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. **Гладкий Ф.Ф.** Технологія модифікованих жирів / Ф.Ф. Гладкий, В.К. Тимченко, І.М. Демидов. – Харків: Підручник НТУ «ХПІ», 2014. – 210 с.
2. **Кравців Р.Й.** Технологія жирів: навч. посібн. / Р.Й. Кравців, М.З. Паска, І.М. Ощипок. – Львів, 2008. – 112 с.
3. **Осейко М.І.** Технологія рослинних олій / М.І. Осейко. - К: Варта, 2006. – 280 с.
4. **Паска М.З.** Технологія тваринних жирів: навч. посібн. / М.З. Паска - Львів: 2011. – 135 с.
5. **Пешук, Л. В.** Біохімія та технологія оліє-жирової сировини : навч. посіб. / Л. В. Пешук, Т. Т. Носенко. - К.: НУХТ, 2008. - 296 с.
6. **Тимченко В.К.** Технологія майонезов, салатних соусов и дрессингов / В.К. Тимченко, А.К. Зябченкова, А.А. Савус. – Харьков: НТУ «ХПІ», 2007. – 160 с.
7. **Тимченко В.К.** Технологія м'яких маргаринів. – Харьков : НТУ «ХПІ», 2002. – 128 с.
8. **Хімія жирів:** підручник / За редакцією Гладкого Ф.Ф. – Харків: НТУ «ХПІ», 2002. – 452 с.
9. **Чумак О.П.** Науково-практичні основи технології жирів та жирозамінників: Навчальний посібник / О.П. Чумак, Ф.Ф. Гладкий. – Харків: НТУ «ХПІ», вид-во «Курсор», 2015. – 185 с.