

РОЗРОБКА НОВОГО КАТАЛІЗАТОРУ ПЕРЕЕТЕРИФІКУВАННЯ ЖИРІВ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ У ПРОМИСЛОВОСТІ

Н.С. Ситнік, кандидат технічних наук, науковий співробітник, Український науково-дослідний інститут олій та жирів Національної академії аграрних наук України;

І.М. Демидов, доктор технічних наук, професор, професор, кафедри технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут".

У статті узагальнено дані науково-технічної літератури щодо технології переетерифікування олій та жирів, приведено загальну характеристику основних каталізаторів хімічного переетерифікування, використовуваних в олійно-жировій промисловості. Розроблено новий каталізатор на основі гліцератів лужних металів та досліджено його ефективність з використанням тестового жиру – пальмового олеїну.

Ключові слова: переетерифікування, каталізатор, гліцерати лужних металів, тестовий жир.

Постановка проблеми. Освоєння технологічного процесу переетерифікування олій та жирів розглядається в багатьох країнах як відносно новий етап в розвитку жиропереробної промисловості, який забезпечує покращення якості, розширення асортименту та підвищення біологічної цінності харчових жирових продуктів. Переетерифікування дозволяє отримувати різноманітні за фізико-хімічними властивостями жири та жирові продукти, використовуючи обмежений набір жирової сировини: природні та гідровані рослинні олії, тваринні жири.

Модифікація олій та жирів методом низькотемпературного каталітичного переетерифікування відрізняється від інших сучасних методів модифікації природних жирів тим, що воно не впливає на ступінь насичення та не викликає ізомеризації жирних кислот, повністю зберігаючи жирнокислотний склад початкового жиру [1, 2].

Найбільш поширено у промисловості як каталізатори переетерифікування використовуються метилат та етилат натрію. Використання цих речовин ускладнюється наступними недоліками: метилат натрію та етилат натрію є дуже реакційно здатними, вибухо-, пожежонебезпечними речовинами, вони взаємодіють з діоксидом вуглецю, діоксидом сірки, сірководнем, вологою та киснем повітря, внаслідок чого беззворотно втрачають свою каталітичну активність [3–6]. Зважаючи на те, що процес переетерифікування здобуває значного поширення як інструмент модифікації олій та жирів, а також недоліки використання найбільш популярних каталізаторів процесу, представляє інтерес впровадження в якості каталізатору речовини, яка не поступається існуючим

методам за ефективністю, а також позбавлена вищенаведених труднощів, пов'язаних з виробництвом, зберіганням та використанням [7, 8].

Використання гліцерату натрію або калію в якості каталізатору переетерифікування має наступні переваги:

- на відміну від метилату або етилату натрію, виробництво яких є вибухотапожежонебезпечним, гліцерат натрію або калію може бути отримано безпосередньо на виробництві, де застосовується технологія хімічного переетерифікування олій та жирів;

- гліцерат натрію або калію не втрачає беззворотно свою каталітичну здатність під час зберігання;

- гліцерат натрію або калію не є вибухо-, пожежонебезпечною, токсичною речовиною на відміну від інших каталізаторів переетерифікування.

Мета і основні задачі дослідження. *Мета роботи* – дослідження каталітичної активності нових каталізаторів переетерифікування, які являють собою гліцерати лужних металів. Для досягнення поставленої мети сформульовано *наступні задачі*:

- експериментально дослідити каталітичну активність гліцератів лужних металів з використанням тестового жиру – пальмового олеїну – та порівняти з активністю промислового каталізатору – метилату натрію;

- визначити термін придатності розробленого каталізатору та можливість його регенерування;

- встановити залежність каталітичної активності розробленого каталізатору від фізико-хімічних показників початкової жирової сировини.

Результати роботи. Проведено експериментальні дослідження щодо одержання та встановлення каталітичної активності гліцератів калію та натрію. Як показник ефективності проведення переетерифікування використовувалася температура плавлення пальмового олеїну, зростання якої під час переетерифікування свідчить про ефективний перебіг процесу [9]. В табл. 1 наведено температури плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну.

Таблиця 1 – Температура плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну

Пальмовий олеїн	Початковий	Переетерифікований у присутності гліцерату калію	Переетерифікований у присутності гліцерату натрію
Температура плавлення, °С	22,4	38,4	38,7

Отже, значення температур плавлення пальмового олеїну після переетерифікування з кожним з каталізаторів є близькими, отже гліцерати калію та натрію є однаково активними каталізаторами переетерифікування.

Однією з труднощів, пов'язаних з використанням промислових каталізаторів переестерифікування, є висока реакційна здатність та руйнування цих речовин, внаслідок чого вони беззворотно втрачають свою каталітичну активність.

Досліджено втрату каталітичної активності гліцерату калію під час зберігання. На рис. 1 наведено залежність різниці температур плавлення початкового та переестерифікованого пальмового олеїну від тривалості зберігання гліцерату калію.

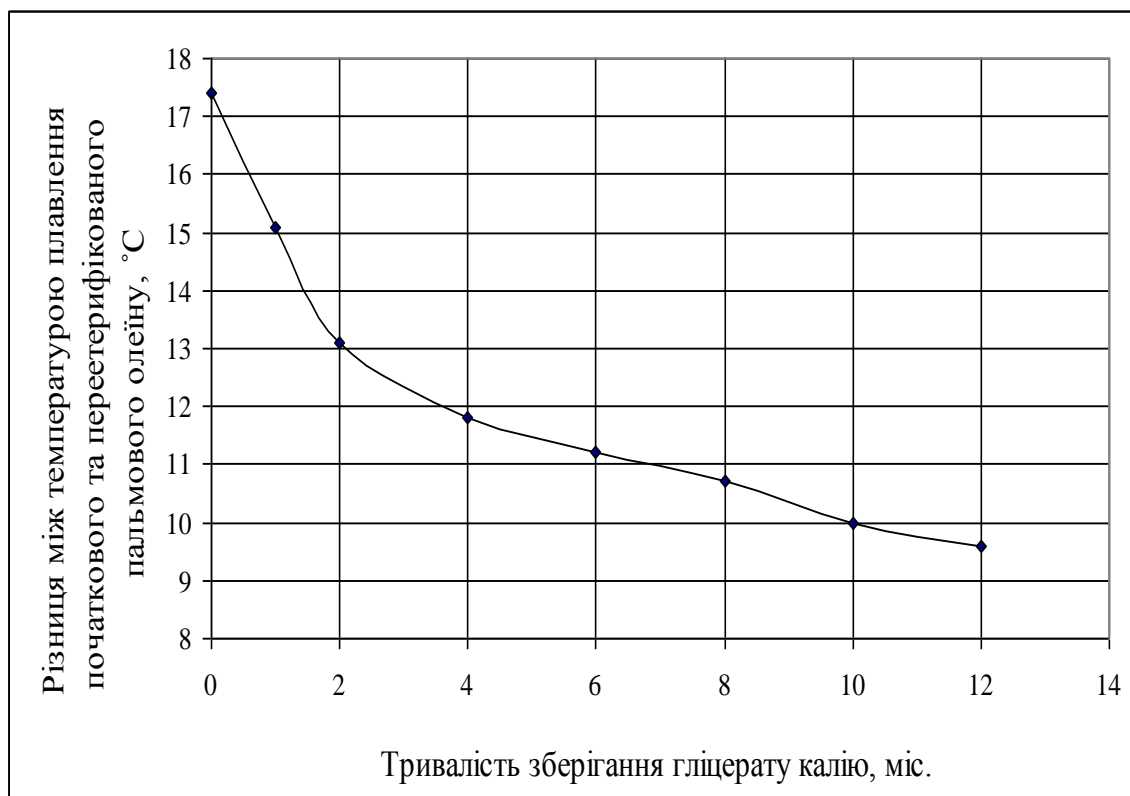


Рисунок 1 – Залежність різниці температур плавлення початкового та переестерифікованого пальмового олеїну від тривалості зберігання гліцерату калію

Оскільки в попередніх дослідженнях встановлено, що переестерифікованим є пальмовий олеїн, температура плавлення якого зросла на 12 °C, каталізатор гліцерат калію є активним за тривалості зберігання 3,5 міс., що значно вище цього показника для метилату натрію.

Для встановлення можливості регенерування гліцерату калію після втрати активності він піддавався термічній обробці. В табл. 2 наведено результати з температури плавлення початкового пальмового олеїну, після переестерифікування зі свіжоприготовленим та регенованим каталізатором.

Таблиця 2 – Температури плавлення початкового пальмового олеїну, після переетерифікування зі свіжоприготовленим та регенованим катализатором

Пальмовий олеїн	Початковий	Переетерифікований у присутності свіжоприготовленого гліцерату калію	Переетерифікований у присутності регенованого гліцерату калію
Температура плавлення, °C	22,4	39,8	39,1

Таким чином, є можливим регенерування катализатору гліцерату калію з відновленням його ефективності практично повністю.

Найбільш активними отрутами лужних катализаторів, до яких відносяться найбільш поширені – метилат та етилат натрію – є вода, жирні кислоти та перокси. Для жирів, що направляються на переетерифікування, висуваються особливі вимоги щодо вмісту наведених вище речовин. Наявність вологи спричиняє найбільші втрати катализатору. Для встановлення залежності каталітичної активності гліцерату калію від якості початкової сировини було досліджено вплив вмісту вологи (рис. 2) та кислотного числа (рис. 3) на різницю температур плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну.

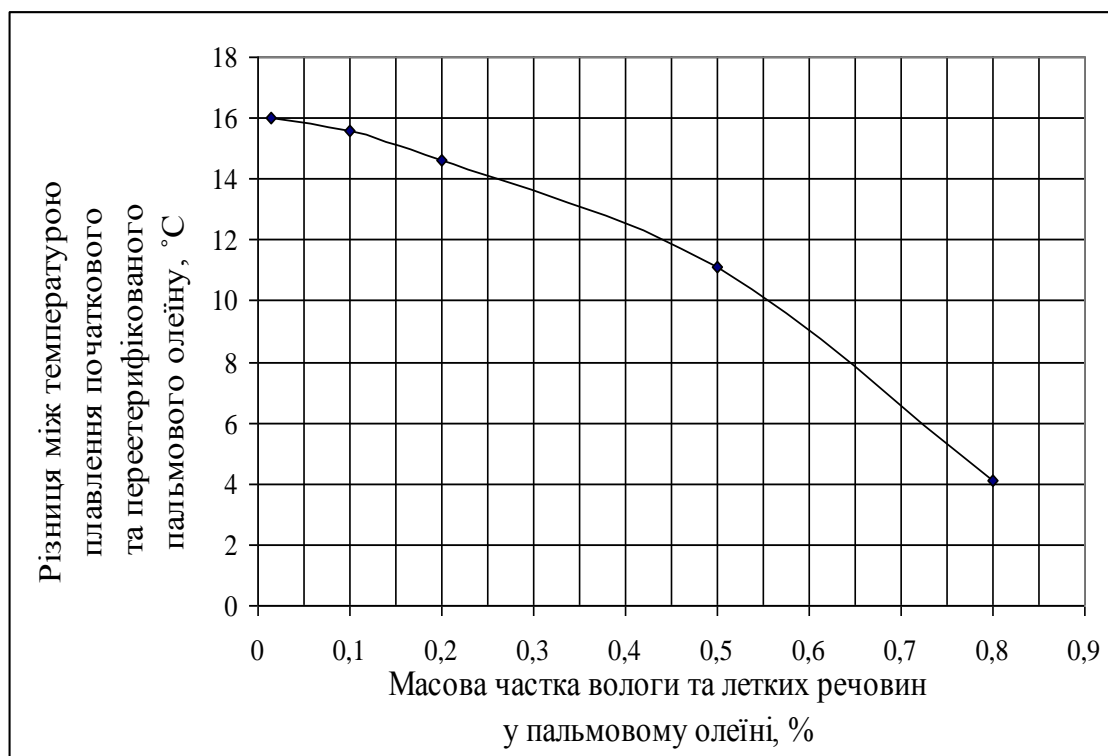


Рисунок 2 – Залежність різниці температур плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну від вмісту вологи та летких речовин

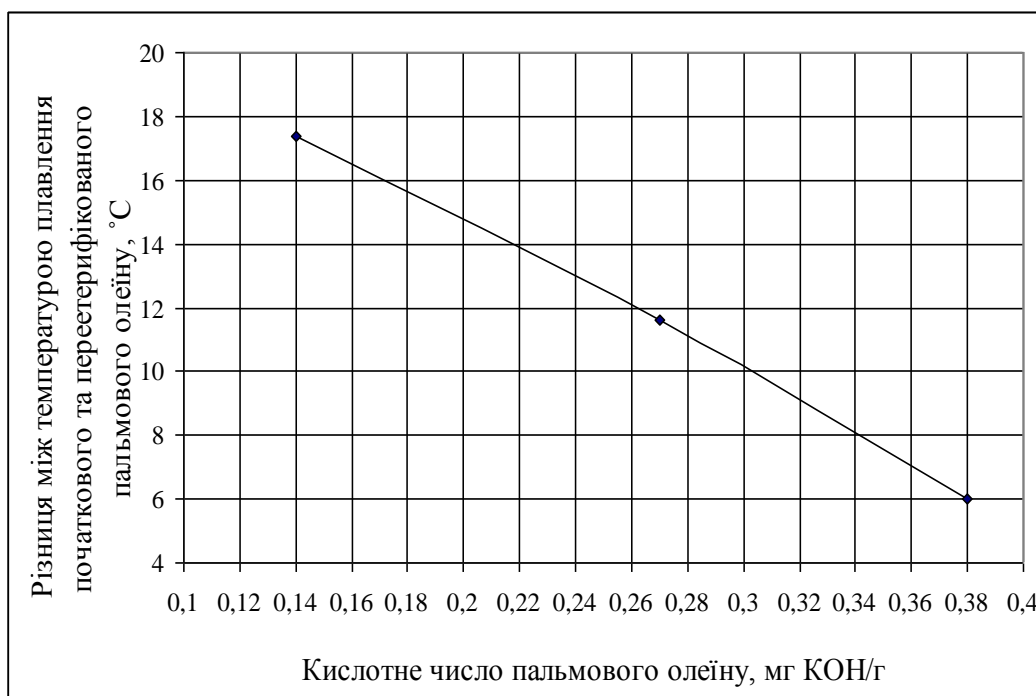


Рисунок 3 – Залежність різниці температур плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну від кислотного числа

З рис. 2, 3 встановлено, що різниця температур плавлення початкового та переетерифікованого пальмового олеїну $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається, якщо вміст вологи становить $0,44\%$, а значення кислотного числа складає $0,26\text{ мг КОН/г}$. Для пальмового олеїну рафінованого вибіленого дезодорованого за ДСТУ 4438 вміст вологи та летких речовин повинен бути не більше $0,1\%$, кислотне число не більше $0,2\text{ мг КОН/г}$. Це означає можливість використання гліцерату калію як каталізатору для жирової сировини, яка відповідає вимогам стандарту, без застосування додаткової обробки (глибокого сушіння та спеціальної лужної нейтралізації жирних кислот).

Висновки:

1. Порівнянням зростання температури плавлення тестового жиру під час переетерифікування у присутності гліцерату калію, гліцерату натрію та метилату натрію встановлено, що нові каталізатори проявляють високу каталітичну активність.

2. Встановлено термін придатності гліцерату калію із збереженням ефективності, який становить $3,5\text{ міс.}$ та доведено можливість його регенерування після втрати каталітичної активності.

3. Визначено залежність ефективності нового каталізатору гліцерату калію від основних фізико-хімічних показників початкової жирової сировини та встановлено, що гліцерат калію є ефективним каталізатором переетерифікування за умов стандартних значень масової частки вологи та летких речовин та кислотного числа.

Література

1. Сергеев А.Г. Производство пищевых переэтерифицированных жиров для маргариновой продукции [Текст] / А.Г. Сергеев, Н.Л. Меламуд, Р.Л. Перкель. – М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1975. - 51 с.
2. Остапов В.В. Проблема транс-изомеров в масложировой промышленности [Текст] / В.В. Остапов // Масложировая промышленность. – 2010. – №2. – С. 4–7.
3. О’Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение [Текст] / Р. О’Брайен; пер. с англ. 2-го изд. В.Д. Широкова, Д.А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Магды. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с.
4. Алексеенко А.В. Переэтерификация: мифы и реальность [Текст] / А.В. Алексеенко, А.В. Предыбайло // Пищевая промышленность. – 2013 – №3. – С. 64–65.
5. Технология переработки жиров [Текст] / Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена, А.И. Янова и др. Под ред. проф. Арутюняна. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Пищепромиздат, 1998. – 452 с.
6. Laning S. J. Chemical interesterification of palm, palm kernel and coconut oils [Text] / S. J. Laning // J. Am. Oil Chemists' Soc. – 1985. – Vol. 62. – No. 2. – P. 400–402.
7. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества [Текст] / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
8. Вредные вещества в промышленности [Текст] / Под Ред. Н. В. Лазарева, И. Д. Гадаскиной.: Л.: Химия, 1977. – Т. 3. – 608 с.
9. Голодняк В.А. Определение активности катализатора химической переэтерификации жиров [Текст] / В.А. Голодняк, И.Н. Демидов, В.С. Мазаева, Н.С. Сытник, П.Ф. Петик // Уральский научный вестник. - №8 (87). – 2014. – С. 187-193.

Bibliography(transliterated)

1. Serheev, A.H. Proyzvodstvo pyshchevykh pereeteryfytyrovannykh zhyrov dlia marharynovoi produktsyy [Text] / A.H. Serheev, N.L. Melamud, R.L. Perkel. – М.: TsNYUTЭYpyshcheprom, 1975. - 51 p.
2. Ostapov, V.V. Problema trans-izomerov v maslozhyrovoi promyshlennosty [Text] / V.V. Ostapov // Maslozhyrovaia promyshlennost. – 2010. – №2. – P. 4–7.
3. O’Braien, R. Zhyry y masla. Proyzvodstvo, sostav y svoistva, prymenenye [Text] / R. O’Braien; per. s anh. 2-ho yzd. V. D. Shyrokova, D. A, Babeikynoi, N. S. Selyvanovoi, N. V. Mahdy. – SPb.: Professya, 2007. – 752 p.
4. Alekseenko, A.V. Pereeteryfykatsyia: myfy y realnost [Text] / A.V. Alekseenko, A.V. Predybailo // Pyshchevaia promyshlennost. – 2013 – №3. – P. 64–65.

5. Tekhnolohyia pererabotky zhyrov [Text] / N. S. Arutiunian, E. P. Kornena, A. Y. Yanova y dr. Pod red. prof. Arutiuniana. – 2-e yzd., pererab. y dop. – M.: Pyschepromyzdat, 1998. – 452 p.

6. Laning, S. J. Chemical interesterification of palm, palm kernel and coconut oils [Text] / S. J. Laning // J. Am. Oil Chemists Soc. – 1985. – Vol. 62. – No. 2. – P. 400–402.

7. Kariakyn, Yu. V. Chystye khymycheskye veshchestva [Text] / Yu. V. Kariakyn, Y. Y. Anhelov. – M.: Khymyia, 1974. – 408 p.

8. Vrednye veshchestva v promyshlennosti [Text] / Pod Red. N. V. Lazareva, Y. D. Hadaskynoi.: L.: Khymyia, 1977. – T. 3. – 608 p.

9. Holodniak, V.A. Opredelenye aktyvnosti katalyzatora khymycheskoi pereeteryfykatsyy zhyrov [Text] / V. A. Holodniak, Y. N. Demydov, V. S. Mazaeva, N. S. Sytnyk, P. F. Petik // Uralskyi nauchnyi vestnyk. - №8 (87). – 2014. – P. 187-193.

