

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Криволапов Олексій Миколайович

УДК 665.383

**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ
ПЕРЕЕТЕРИФІКАЦІЇ ЖИРІВ**

Спеціальність 05.18.06 - технологія жирів, ефірних масел і
парфумерно-косметичних продуктів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2007

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор, Демидов Ігор Миколайович, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, м. Харків, професор кафедри технології жирів

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор, Осейко Микола Іванович, Національний університет харчових технологій, м. Київ, професор кафедри м’яса, м’ясних та олієжирових продуктів

кандидат технічних наук, Любченко Владислав Владиславович, Інститут сільського господарства Полісся, м. Житомир, завідуючий лабораторією хмелю та інших культур

Провідна установа: Український державний хіміко-технологічний університет Міністерства освіти і науки України, м. Дніпропетровськ

Захист відбудеться “31” січня 2008р. о 10 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “29” грудня 2007 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми Однією з актуальних проблем олійно-жирової промисловості є виробництво спеціальних жирів із заданими властивостями особливо в контексті розвитку вітчизняного кондитерського виробництва та виробництва продуктів функціонального призначення.

Придатність спеціальних жирів до використання у кондитерській, харчоконцентратній, фармацевтичній, маргариновій та молочній промисловості визначається такими характеристиками як температура плавлення, твердість, кількість твердих триацилгліцеролів при різних температурах, до того ж вузьким діапазоном цих показників.

Перспективним напрямком отримання спеціальних жирів є переестерифікація, яка, на відміну від гідрогенізації, дозволяє одержати жир очікуваних характеристик без утворення транс-ізомерів жирних кислот.

Для переестерифікації використовують олії як вітчизняного (соняшникова) так і закордонного (пальмова і її фракції, пальмоядра, кокосова) походження. Такі олії закупаються рафінованими, відбіленими, дезодорованими, що відповідають усім показникам якості. Під час транспортування та зберігання ці показники змінюються (олія окиснюється та гідролізується). Використання такої сировини для переестерифікації призводить до втрат дорогого каталізатору, матеріалів та жиру. Світовий досвід проведення технологічних процесів у технології переробки жирів доводить необхідність ретельного очищення сировини з метою максимального зменшення побічних процесів та стабілізації технологічних режимів і якості продукції.

Під час проведення переестерифікації щораз виникає питання, яким повинен бути сировинний набір для одержання переестерифікованого жиру із очікуваними фізико-хімічними властивостями. На цей час у промисловості для отримання жиру з заданими характеристиками продукт переестерифікації корегують додаючи саломас чи олію. Це призводить до надлишкових матеріальних та енергетичних витрат, і висвітлює недосконалість технології вибору підготовчих операцій сировини.

Тому, є актуальною тема отримання переестерифікованого жиру з заданими властивостями (твердість, температура плавлення, кількість твердих триацилгліцеролів при різних температурах,) без кінцевого корегування шляхом оцінки жирнокислотного складу ретельно очищеної сировинної жирової суміші та розрахункового аналізу процесів її перетворення з мінімальними втратами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами
Дисертаційна робота пов'язана з науково-дослідною тематикою кафедри технології жирів НТУ "ХП" та програмами УкрНДІОЖ (м. Харків) щодо створення технологій, які забезпечують отримання спеціальних жирів та жировмістивних продуктів. Здобувач проводив дослідження при виконанні науково-дослідних госпдоговорів: "Розробити технологію нейтралізаційного очищення пальмової олії з використанням нового лужного агенту" (Харківський жиркомбінат) та договору "Розроблення технології очищення олій та модифікації жирів за допомогою ферментативних препаратів (Міністерство аграрної політики України, Український НДІ олій і жирів).

Мета і задачі дослідження Метою дисертаційної роботи є удосконалення технології переетерифікованих жирів для отримання продукту з заданими температурою плавлення та твердістю.

У зв'язку з цим ставилося декілька задач:

- систематизувати теоретичні та прикладні аспекти залежності властивостей переетерифікованих жирів (твердість та температура плавлення, кількість твердих триацилгліцеролів при різних температурах) від їх жирнокислотного складу;

- розробити науково-обгрунтовану технологію підготовки жирової сировини до процесу переетерифікації;

- отримати математичні моделі залежностей властивостей переетерифікованого жиру від жирнокислотного складу сировини;

- розробити технологію отримання переетерифікованих жирів із заданими фізико-хімічними властивостями та мінімальною собівартістю.

Об'єкт дослідження – технологія переетерифікації жирів.

Предмет дослідження – залежність фізико-хімічних і технологічних властивостей переетерифікованого жиру від хімічного складу сировинної суміші, технологічна стадія підготовки сировинної суміші до процесу переетерифікації.

Методи дослідження – жирнокислотний склад жирів виявляли методом газової хроматографії; вміст твердих триацилгліцеролів визначали методом ядерного магнітного резонансу; температуру плавлення, твердість згідно з Камінським, кислотне та пероксидне числа визначали стандартними методами; для обробки експериментальних даних і планування експериментів застосовували математичні методи з використанням програмних пакетів MathCad, MatLab, Statistica і Microsoft Excel.

Наукова новизна одержаних результатів

- вперше запропоновано використання числового методу нейронних сіток для розв'язання задачі пошуку залежності між температурою плавлення пере-

етерифікованого жиру і жирнокислотним складом сировинної суміші;

- удосконалено модель, що пов'язує твердість переетерифікованого жиру з жирнокислотним складом сировинної суміші і ця модель дає можливість виконувати розрахунки з достатньою точністю;

- вперше запропоновано шляхи вирішення задачі мінімізації собівартості сировинної суміші при заданих граничних факторах - температури плавлення і твердості переетерифікованого жиру;

- набуло подальшого розвитку уявлення про реакцію між розчином силікату натрію та жирними кислотами. Виявлено, що повнота реакції між силікатом натрію та високомолекулярними жирними кислотами не залежить від концентрації силікату натрію у розчині в широких межах (5 % –20 %);

- вперше одержано математичну модель, що дозволяє визначити температуру плавлення індивідуальних триацигліцеролів, які не наведені у справленій літературі.

Практичне значення одержаних результатів Розроблено метод розрахунку рецептур для отримання переетерифікованого жиру з заданими фізико-механічними властивостями, який базується на сумісному використанні залежності температури плавлення, кількість твердих триацилгліцеролів при різних температурах та твердості переетерифікованого жиру від жирнокислотного складу жирової сировини для використання в олійно-жировій галузі. Це удосконалення дозволяє уникнути технологічної операції корегування готового переетерифікованого жиру, покращити його якісні характеристики.

Використання залежностей між складом сировинної суміші та її собівартістю дозволило обрати рецептуру сировинної суміші з необхідними фізико-хімічними властивостями та мінімальною собівартістю.

Розроблена технологія підготовки жирової сировини до переетерифікації, що дозволяє знизити вміст вільних жирних кислот до значення менш за 0,05 % і не проводити енергоємну технологічну операцію промивання на сепараторах, зменшити втрати жирів, уникнути рідких стоків. Ця технологія пройшла промислове випробування та впроваджена у виробництво на Харківському жиркомбінаті, на Запорізькому оліяжиркомбінаті.

Удосконалено методику вимірювання температури плавлення капілярним способом, що дозволяє визначати температуру плавлення переетерифікованих жирів нижче 0 °С.

Особистий внесок здобувача Здобувачем сформульована задача удосконалення технології переетерифікації, заплановані та виконані експерименти щодо визначення оптимальних параметрів процесу підготовки сировини, та залежностей фізико-хімічних властивостей переетерифікованого

жиру від жирнокислотного складу сировини, проведено наукове узагальнення результатів дослідження.

Апробація результатів дисертації Основні положення і результати дисертації доповідались і обговорювались на: XI, XII, XIII, XIV науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2003, 2004, 2005, 2006 р.р.), 71 науковій конференції молодих вчених, аспірантів Національного університету харчових технологій (м. Київ, 2005 р.).

Публікації Результати дисертації опубліковано у 5 статтях, серед них – 4 статті у фахових виданнях ВАК України.

Структура і обсяг дисертації Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків та 3 додатків. Повний обсяг дисертації 120 сторінок; з них 14 ілюстрацій по тексту; 36 таблиць по тексту, 6 таблиць на 3 сторінках; 2 додатки на 4 сторінках, список використаних джерел із 104 найменувань на 7 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, визначено мету і задачі дослідження, визначено наукову новизну та практичну значущість роботи.

У першому розділі «Огляд літератури і вибір напрямків досліджень» наведено аналітичний огляд науково-технічної інформації закордонних та вітчизняних авторів з фізико-хімічних основ технології отримання переетерифікованих жирів. Розглянуто способи та методи дослідження залежності властивостей жирів від їхнього жирнокислотного складу. На основі аналізу літературних джерел визначено основні напрямки досліджень.

У другому розділі «Методи дослідження жирів» наведено перелік речовин, що використовувалися у роботі, методи дослідження основної сировини і одержаних продуктів.

Температуру плавлення та твердість згідно з Камінським, кількість твердих триацилгліцеролів при різних температурах, кислотне та пероксидне числа, масову частку вологи вихідної жирової сировини та продуктів визначали згідно з ДСТУ 4463:2005. Удосконалено методику вимірювання температури плавлення олій капілярним методом, яка адаптована для олій, що мають рідку консистенцію при температурі нижче за 273К. Жирнокислотний склад олій визначали на газовому хроматографі «Кристалл люкс 4000». Вміст твердих триацилгліцеролів при різних температурах вимірювався методом імпульсного ЯМР. Для проведення досліджень застосовували методи

планування експерименту і математичної обробки експериментальних даних з використанням програмних пакетів MatLab, MathCad.

У третьому розділі «Підготовка сировини до переетерифікації» виконані експерименти з метою визначення шляхів зменшення вмісту вільних жирних кислот та пероксидних сполук у жирах, що поступають на переетерифікацію.

Жир, що подається на переетерифікацію, повинен мати низьке кислотне та пероксидне числа, тому що вільні жирні кислоти та пероксидні сполуки дезактивують каталізатор (метилат натрію). За теоретичними розрахунками на кожні 0,05 % вільних жирних кислот, що містяться в однієї тоні жиру втрачається 0,1 кг метилату натрію, а на кожен одиницю пероксидного числа – втрачається 0,054 кг метилату натрію, при тому що для переетерифікації однієї тони жиру достатньо кількості 0,5 кг каталізатору (метилату натрію). Для нейтралізації вільних жирних кислот в олії як нейтралізуючий агент було вибрано силікат натрію, тому що він під час процесу нейтралізації практично не омилює жир, за рахунок чого зменшуються втрати жиру у цьому процесі. У зв'язку з тим, що кількість вільних жирних кислот у жировій сировини для переетерифікації, як правило, не більше 0,5%, після нейтралізації утворюється невелика кількість мила, тому запропоновано видаляти його не сепаруванням та промиванням олії, а тільки висушуванням та фільтрацією. При цьому мила видаляються при адсорбції на відбілювальній глині, а пероксидні сполуки розпадаються на ній. Це і є основною відмінністю від стандартних підходів до нейтралізації жирів, за яких виникають рідкі відходи.

Досліджено вплив концентрації силікату натрію на процес нейтралізації олій (табл.1). Концентрація силікату натрію в насиченому водному розчині становить 19% за стандартних умов. Для дослідження було взято пальмову олію з КЧ=0,7 мг КОН/г, ПЧ=10 ½О ммоль/кг. Контрольованим параметром було кислотне число нейтралізованої олії та тривалість реакції нейтралізації. При цьому визнавали, що швидкість реакції істотно знижується після випаровування усієї води і цей момент визначали як закінчення реакції.

Таблиця 1

Залежність тривалості реакції від концентрації розчину силікату натрію

Показник	Концентрація розчину силікату натрію, % мас.		
	19	15	10
Кислотне число, мг КОН/г	0,15	0,14	0,16
Тривалість реакції, с	600	720	900

Дані табл. 1 свідчать про те, що тривалість реакції нейтралізації жирів збільшується зі зменшенням концентрації силікату натрію, але це майже не впливає на кислотне число нейтралізованої олії. Таким чином, визначено, що доцільно вводити силікат натрію у вигляді насиченого розчину, для того, щоб зменшити кількість води, яку потім необхідно буде випаровувати.

Відомо, що на процес нейтралізації олій впливають такі фактори як кількість нейтралізуючого агента, температура і тривалість реакції. При збільшенні кількісних характеристик цих факторів реакція нейтралізації жирних кислот відбувається більш повно, тобто кислотне число буде мінімальним, однак також підсилюється побічна реакція – омилення ацилгліцеролів нейтрального жиру. Таким чином, необхідно знайти такі умови реакції, які б забезпечили одержання олій із заданим кислотним числом при мінімальних втратах олії.

Для одержання математичної моделі цього процесу було використано план повного факторного експерименту. За фактори, які варіювалися, узято: кількість силікату натрію x_1 , температура x_2 , тривалість процесу x_3 . Як функції відгуку вибрані втрати олії у процентах (y_1) і залишкове кислотне число олії (y_2). Втрати олії визначалися як кількість мила, отриманого у ході нейтралізації. Модель виявила нелінійний характер впливу факторів на функцію відгуку, тому було прийнято рішення використати рототабельний план другого порядку. Адекватність моделі підтверджена за критерієм Фішера при рівні значущості $\alpha=0,05$.

Отримані рівняння регресії:

– для кількості втрат олії

$$y_1(X_1, X_2, X_3) = 0,2 - 0,43X_1 + 0,1X_2 + 0,42X_3 + 0,9X_1X_2 - 0,05X_1X_3 - 0,3X_2X_3 + 0,1X_1^2 - 0,05X_2^2 + 0,07X_3^2; \quad (1)$$

– для кислотного числа

$$y_2(X_1, X_2, X_3) = 0,1 - 0,52X_1 + 0,7X_2 - 0,06X_3 + 0,39X_1X_2 - 1,09X_1X_3 + 0,53X_2X_3 + 0,016X_1^2 - 0,1X_2^2 + 0,15X_3^2. \quad (2)$$

Для реакції переестерифікації кислотне число повинно бути не більш 0,1 мг КОН/г. Це значення було використано як гранична умова для визначення раціональних параметрів реакції нейтралізації.

Раціональні режими «сухої» нейтралізації олій були знайдені методом найскорішого спуску: кількість надлишку силікату натрію – 50% від теоретично необхідного для повної нейтралізації вільних жирних кислот, тривалість реакції – 18 хвилин, температура нейтралізації – 68 °С.

Отримана залежність кількості розчину 19 % силікату натрію від кислотного числа олії (з урахуванням надлишку)

$$m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 8,67 \cdot KЧ, \quad (3)$$

де m – кількість розчину 19% силікату натрію, кг/т; $KЧ$ – кислотне число олії, (мг КОН /г).

За результатами дослідження розроблено технологічну схему нейтралізації пальмової олії на АТЗТ «Харківський жировий комбінат» (рис. 1) та випущені промислові партії нейтралізованої олії.

Суміш олій після зважування на вагах ВС1 насосом НЦ1 поступає до нейтралізатору Н1. У нейтралізатор подається розрахована кількість насиченого розчину силікату натрію, який готується у ємності Є1, та дозується дозатором Д1.

У нейтралізаторі проводиться реакція нейтралізації олій, по закінченні якої олія зливається у вакуум-сушильний апарат ВСА1. У вакуум-сушильному апараті олія висушується, після чого до неї додається відбільна глина, та проводиться адсорбція. Після проведення адсорбції олія подається на фільтр Ф1, де відфільтровується від глини, силікату натрію, та мил, що утворились у ході процесу, і надходить на переетерифікацію.

У табл. 2 наведено результати промислових випробувань технології «сухої» нейтралізації олії за умовами, що отримані у експерименті.

Таблиця 2

**Результати промислових випробувань технології
«сухої нейтралізованої олії»**

№ досліджу	Кислотне число, мг КОН/г			Відходи жиру, %	
	початкове	«суха» нейтралізація	традиційна нейтралізація	«суха» нейтралізація	традиційна нейтралізація
1	0,65	0,09	0,21	0,5	1,0
2	0,34	0,11	0,22	0,3	0,5

Дані табл. 2 свідчать про доцільність використання розробленої технології нейтралізації олії у промислових умовах.

У четвертому розділі «Вивчення залежності фізико-хімічних властивостей переетерифікованого жиру від складу сировинної суміші» розглянуто отримання математичних моделей залежностей температури плавлення та твердості згідно з Камінським.

Жирнокислотний склад статистично переетерифікованих жирів повністю визначає його властивості, тому його обрано за критерій при виборі олій для дослідження. Аналізуючи рівень споживання олій і можливість їх

використання в промислових масштабах були вибрані кокосова, соняшникова, лляна олії, пальмовий стеарин і пальмовий олеїн. Лляна олія не використовується у великих масштабах, але вона містить у собі поліненасичені кислоти, тому при використанні цієї олії у експерименті з'являється можливість розробляти жирові продукти лікувально-профілактичного призначення з підвищеними споживчими характеристиками. У цих жирах рослинного походження, основними і визначальними кислотами є одинадцять, інші жирні кислоти присутні у концентрації менш ніж 0,1 % (табл. 3).

Для визначення залежності властивостей переетерифікованого жиру від жирнокислотного складу вихідної сировини був використаний математичний метод планування експерименту – симплекс-гратчастий план Шефе, одним з варіантів якого є симплекс-центроїдний план.

Для отримання моделі складено плани експерименту, у яких як функції відгуку були використані такі фізико-хімічні характеристики продуктів переетерифікації як значення температури плавлення і твердості згідно з Камінським. Доказано, що за критерієм Ст'юдента при рівні значущості $\alpha=0,05$ моделі адекватні.

Таблиця 3

**Жирнокислотний склад олій,
що використовуються в експерименті**

Жирна кислота	Вміст жирних кислот у оліях, %					
	пальмовий олеїн	пальмовий стеарин	кокосова олія	соняшникова олія	лляна олія	пальмовий олеїн-2
C _{10:0}	0,05	0,05	14	0	0,01	0,05
C _{12:0}	0,5	0,5	45,5	0	0,3	0,5
C _{14:0}	1	1,4	18	0,01	0,2	1
C _{16:0}	38,2	67	10	0,1	6	42,3
C _{18:0}	4,2	4,73	2	6	3,5	4,2
C _{18:1}	42,7	18,3	7,5	25	22,5	37
C _{18:2}	12	6,8	2	72	14	10
C _{18:3}	0,2	0,11	0,01	0,1	48	0,2
C _{20:0}	0,4	0,34	0,1	0,1	1,2	0,4
C _{20:1}	0,2	0,11	0,06	0,1	0,1	0,2
C _{22:0}	0,01	0,05	0,02	0	0,1	0,01

Рівняння залежності температури плавлення переетерифікованого жиру від складу сировинної суміші має такий вигляд

$$y_1(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = 36 \cdot x_1 + 53 \cdot x_2 + 28 \cdot x_3 - 4 \cdot x_4 - 9 \cdot x_5 + 22 \cdot x_1 \cdot x_2 - 8 \cdot x_1 \cdot x_3 +$$

$$\begin{aligned}
& + 36 \cdot x_1 \cdot x_4 + 6 \cdot x_1 \cdot x_5 + 34 \cdot x_2 \cdot x_3 + 58 \cdot x_2 \cdot x_4 + 52 \cdot x_2 \cdot x_5 + 12 \cdot x_3 \cdot x_4 + 2 \cdot x_3 \cdot x_5 - \\
& - 2 \cdot x_4 \cdot x_5 + 18 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 33 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 12 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_5 + 15 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 + 45 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_5 - \\
& - 57 \cdot x_1 \cdot x_4 \cdot x_5 - 60 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 + 6 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_5 - 36 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot x_5 + 153 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 - \\
& - 1520 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 - 1284 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_5 - 760 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot x_5 + 496 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 - \\
& - 1212 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 + 12701 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5.
\end{aligned} \tag{4}$$

Рівняння залежності твердості згідно з Камінським переетерифікованого жиру від складу сировинної суміші одержано у такому вигляді

$$\begin{aligned}
y_2(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = & 20 \cdot x_1 + 880 \cdot x_2 + 540 \cdot x_3 + 610 \cdot x_1 \cdot x_2 + 80 \cdot x_1 \cdot x_3 - 40 \cdot x_1 \cdot x_4 - \\
& - 40 \cdot x_1 \cdot x_5 + 1170 \cdot x_2 \cdot x_3 - 1150 \cdot x_2 \cdot x_4 - 1350 \cdot x_2 \cdot x_5 - 1080 \cdot x_3 \cdot x_4 - 1080 \cdot x_4 \cdot x_5 - \\
& - 6340 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 2330 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 - 310 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_5 - 1110 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 - 1920 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_5 + \\
& + 60 \cdot x_1 \cdot x_4 \cdot x_5 - 2800 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 - 4900 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_5 + 170 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot x_5 + 1620 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 - \\
& - 40740 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 - 21740 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_5 - 32140 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot x_5 + 4120 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 - \\
& - 9740 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 + 341950 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5.
\end{aligned} \tag{5}$$

У цих рівняннях x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 – концентрації компонентів у суміші (масові долі), відповідно пальмового олеїну, пальмового стеарину, кокосової олії, соняшникової олії, лляної олії.

Жирнокислотний склад олій та їх властивості коливаються у певних, але досить значних межах, і це може бути причиною обмеження використання розроблених математичних моделей.

Для уточнення цього питання одним з компонентів у жировій суміші був взято пальмовий олеїн з іншими характеристиками представленими в табл. 3 (пальмовий олеїн 2) та проведено експеримент в однієї локальної області даних (для трьох олій – пальмовий стеарин, пальмовий олеїн, кокосова олія).

За отриманим рівнянням регресії побудовано діаграму, яку наведено на рис. 2.

На цьому рисунку штрихова лінія – лінії рівного значення функції відгуку для моделі з використанням «пальмового олеїну 2».

Дані діаграми свідчать, що лінії рівних значень температур плавлення переетерифікованих жирів, отриманих з пальмового олеїну різного жирнокислотного складу, відрізняються, особливо в області близькій до максимальної долі пальмового олеїну у суміші (рис. 2). Для одного і того ж складу переетерифікованого жиру різниця доходить до 3 °С. А якщо, як це інколи буває на практиці, будуть змінені усі три компоненти сировинної суміші, неточність розрахунку параметру відгуку може бути ще більшою. Отже, застосування даної моделі досить обмежено внаслідок різного жирнокислотного складу сировини одного найменування.

Ця модель придатна для застосовування за умов поновлення рівняння регресії при кожній зміні будь-якого з компонентів сировинної суміші.

Математична модель, у якій за фактори взяти концентрації жирних кислот, стане незалежною від зміни жирнокислотного сировини. Таким чином, необхідно створити модель залежності властивостей жирів від вмісту жирних кислот. Для цього використано модель «суміш олій – властивості переетерифікованого жиру», отриману раніше. На рис. 3, як приклад для суміші з трьох кислот, показано діаграму трикомпонентного плану залежності „жирнокислотний склад суміші олій – властивість переетерифікованого жиру”. На площині цього симплексу вершини заштрихованого трикутника являються оліями (жирнокислотний склад умовний).

Таким чином, дослідженню підлягає не вся область діаграми „жирнокислотний склад суміші олій – властивості переетерифікованого жиру”, а лише її частина, в даному прикладі, у вигляді трикутника з вершинами z_1, z_2, z_3 . Це так званий план із псевдокомпонентами.

Математичний апарат дозволяє перейти від псевдокомпонентів до реальних, для цього розроблена програма в середовище MatLab.

В моделі „жирнокислотний склад – властивість переетерифікованого жиру” кількість жирних кислот повинна відповідати кількості псевдокомпонентів, а саме олій. Однак, жирних кислот, що входять до складу жирів, звичайно більше ніж п’ять.

Тому було запропоновано згрупувати одинадцять жирних кислот у п’ять груп за функціональними ознаками по впливу на фізичні параметри:

1 група – $C_{10:0}, C_{12:0}, C_{14:0}$ – насичені кислоти, характерні для кокосової і пальмоядрової олій;

2 група - $C_{16:0}, C_{18:0}, C_{20:0}, C_{22:0}$ – насичені високомолекулярні кислоти, характерні для твердої фракції пальмової олії;

3 група - $C_{18:1}, C_{20:1}$ – мононенасичені високомолекулярні кислоти, характерні для рідкої фракції пальмової олії;

4 група - $C_{18:2}$ – диненасичені високомолекулярні кислоти, характерні для соняшникової олії;

5 група - $C_{18:3}$ - триненасичені високомолекулярні кислоти, характерні для лляної олії).

Згрупований жирнокислотний склад олій наведено у табл. 4.

Згрупований жирнокислотний склад олій

Групи жирних кислот	Вміст жирних кислот у оліях, %					
	пальмовий олеїн	пальмовий стеарин	кокосова олія	соняшникова олія	лляна олія	пальмовий олеїн 2
C _{10:0} , C _{12:0} , C _{14:0}	1,5	1,9	78,4	0,0	0,5	2,0
C _{16:0} , C _{18:0} , C _{20:0} , C _{22:0}	43,4	72,2	12,1	6,5	10,9	49,4
C _{18:1} , C _{20:1}	42,9	19,0	7,5	23,0	22,6	38,2
C _{18:2}	12,0	6,8	2,0	70,0	15,0	10,2
C _{18:3}	0,2	0,1	0,0	0,5	51,0	0,2

Таким чином, створена моделі „жирнокислотний склад суміші олій – властивість переетерифікованого жиру” для визначення температури плавлення та твердості, кількість твердих триацилгліцеринів при різних температурах. Результативність отриманих моделей перевірили для сумішей з використанням пальмового олеїну 2 та одержали значення температури плавлення та твердості які збігаються з експериментом.

Далі перевірялася адекватність моделей при зміні вмісту жирних кислот у середині груп. Як показали дослідження, співвідношення вмісту жирних кислот групи „C_{10:0}, C_{12:0}, C_{14:0}” змінюється дуже незначно. У групі „C_{16:0}, C_{18:0}, C_{20:0}, C_{22:0}” співвідношення стеаринової і пальмітинової кислот може коливатися в великих межах. Серед насичених кислот тропічних олій переважно зустрічається пальмітинова кислота. Стеаринова кислота у великій кількості міститься тільки в гідрованих оліях.

Тому була проведена серія дослідів з повністю гідрогенованою соняшниковою олією з метою вивчення впливу вмісту стеаринової кислоти на температуру плавлення та твердість переетерифікованого жиру. Відмінності між даними експерименту та розрахунком за моделлю представлені на рис.4.

Дані рис. 4 свідчать про те, що залежність температури плавлення переетерифікованого жиру від жирнокислотного складу стає неадекватною при збільшенні концентрації стеаринової кислоти, а залежність твердості згідно з Камінським залишається адекватною у межах похибки дослідів. Таким чином, модель дозволяє отримати результати з заданою точністю, якщо як компонент не використовується повністю гідрогенована олія.

Для удосконалення математичної моделі було застосовано метод штучних нейронних сіток, який був розроблений сумісно з Демидовим В.І. Для цього стало необхідним сформулювати вхідні дані (жирнокислотний склад суміші олій) та задати параметри нейронної сітки. Через те, що жирнокислотний склад переетерифікованих жирів повністю визначає триацилгліцерольний склад, запропоновано розробити модель залежності температури плавлення від триацилгліцерольного складу. Властивості молекули триацилгліцеролу однозначно визначаються властивостями трьох жирних кислот, що входять до її складу, а також їхнім взаємним розташуванням у молекулі. Таким чином, характеристикою, достатньою для ідентифікації триацилгліцеролу, є впорядкована послідовність трьох жирних кислот, що входять до складу молекули.

Використовуючи інформацію про температуру плавлення жирних кислот, що входять до складу триацилгліцеролів олій, та інформацію про температуру плавлення деяких чистих триацилгліцеролів були розраховані оцінки температур усіх можливих триацилгліцеролів, що складають кожен олію. Всі молекули триацилгліцеролів, що складають жир можна умовно розділити на три групи:

- триацилгліцероли, що мають температуру плавлення набагато більш низьку в порівнянні з температурою плавлення переетерифікованого жиру;
- триацилгліцероли, що мають температуру плавлення набагато більш високу в порівнянні з температурою плавлення переетерифікованого жиру;
- триацилгліцероли, що мають температуру плавлення близьку до температури плавлення переетерифікованого жиру.

Як показали дослідження, потрібно увести додатково ще й ознаку насиченості/ненасиченості жирних кислот, що входять до складу триацилгліцеролів. Таким чином, всі молекули, що входять до складу жиру, за двома ознаками можна розбити на шість груп. Як початкова температура для утворення груп використовувалась температура плавлення, розрахована за допомогою регресійного рівняння в залежності від жирнокислотного складу. Отримані групи є вхідними даними для штучних нейронних сіток.

Отримані результати свідчать про можливість прогнозування температури плавлення жирів зі середньоквадратичним відхиленням рівним 2,1 °С.

В п'ятому розділі „Розробка удосконаленої схеми переетерифікації олій” розроблено удосконалену технологію статистичної хімічної переетерифікації.

Використовуючи усі отримані залежності та моделі створена загальна схема підвищення ефективності процесу переетерифікації жирів. У модель як додаткова умова включена функція пошуку рецептури, яка задовольняла би заданим фізико-хімічним властивостям переетерифікованого жиру, а крім того мала б мінімальну собівартість. На рис. 6 представлено технологічні операції розробленої схеми у порівнянні з традиційною.

За допомогою запропонованої математичної моделі, що спирається на жирнокислотний склад вихідних компонентів сировини стало можливим, з достатньою точністю, визначати компонентний склад жирової суміші для переетерифікації. Вирішення цієї задачі дозволило отримувати переетерифікований жир з заданими показниками, незалежно від коливань фізико-хімічних показників сировинних компонентів

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена рішенню науково-практичної задачі удосконалення технології переетерифікації жирів, що дає змогу отримати жири з заданими температурою плавлення та твердістю згідно з Камінським.

По результатам досліджень зроблені наступні висновки.

1. Систематизовано теоретичні та прикладні аспекти залежності властивостей переетерифікованих жирів (твердість та температура плавлення, кількість твердих триацилгліцеролів при різних температурах) від їх жирнокислотного складу, що дозволило сформулювати основні вимоги до виду моделі.

2. Знайдено раціональні умови «сухої» нейтралізації олій (без сепарування та промивання олії) з використанням силікату натрію. Для цього процесу визначено математичні моделі залежності втрат олії та залишкового кислотного числа від параметрів процесу (температури, тривалості, кількості силікату натрію).

3. Розроблено та впроваджено на АТЗТ «Харківській жиркомбінат» та Запорозький оліяжиркомбінат енергозаощаджуючу технологію нейтралізації олій з низьким вмістом вільних жирних кислот із застосуванням силікату натрію. Використання цієї технології дозволило уникнути утворення рідких стоків та знизити втрати під час процесу нейтралізації на 40-50%.

4. Запропонована технологія одержання переетерифікованого жиру з заданою твердістю з використанням залежностей між твердістю переетерифікованого жиру та жирнокислотним складом сировинної суміші.

5. Запропонована технологія одержання переетерифікованого жиру з заданою температурою плавлення з використанням залежностей між температурою плавлення переетерифікованого жиру та жирнокислотним складом сировинної суміші.

6. Отримано математичні описи залежностей температури плавлення та твердості згідно з Камінським, кількості твердих триацилгліцеринів при різних температурах від жирнокислотного складу жирних компонентів, що дозволило розробити методику пошуку рецептур переетерифікованого жиру із заданими переліченими властивостями.

7. Запропоновано технологічну схему процесу переетерифікації і підготовки сировини для цього процесу, яка дозволяє мінімізувати втрати сировини та готової продукції і одержати переетерифіковані жири з заданими температурою плавлення та твердістю згідно з Камінським з наявної сировини.

8. Одержано математичну модель, що дозволяє визначити температуру плавлення індивідуальних триацилгліцеролів, які не наведені у довідковій літературі.

9. Удосконалено методику вимірювання температури плавлення капілярним способом (використав для аналізу замість води розчин хлориду магнію), що дозволило отримати температуру плавлення переетерифікованих соняшникової та лляної олій, та їх сумішей.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1 Криволапов А.Н. Демидов В.И. Применение методов регрессионного анализа и кластеризации для прогнозирования свойств переэтерифицированных жиров // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. - Харків: НТУ “ХПІ”, 2003.- №11, ч.2. - С. 44-47.

Здобувачем сформульовано мету дослідження, визначено задачі для вирішення проблеми прогнозування властивостей жирів, проведено експериментальну роботу по визначенню температури плавлення переетерифікованого жиру.

2 Криволапов А.Н. Измерение температуры плавления масел, имеющих жидкую консистенцию при 273К // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут ”. - Харків: НТУ “ХПІ”, 2004.- №14, ч.2. - С. 97-100.

Здобувачем проведено аналіз існуючих методів визначення температури плавлення жирів та запропоновано удосконалену методику, яка дозволяє отримувати дані стосовно температури плавлення олій, які зберігають рідку консистенцію за температури 273 К.

3 Криволапов А.Н., Демидов В.И. Использование новых принципов кластеризации для построения модели «состав-свойство» для

переэтерифицированных жиров // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. - Харків: НТУ “ХПІ”, 2005.- №25. - С. 155-158.

Здобувачем проведено аналіз методів прогнозування властивостей жирів, проведено експериментальне дослідження та обрано метод побудови моделі «склад – властивість».

4 Криволапов О.М., Демидов І.М. Побудова моделі «склад–властивість» для переетерифікованих жирів з використанням симплекс-гранчастих планів Шефе // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. - Харків: НТУ “ХПІ”, 2006.- №10. - С. 150-153.

Здобувачем за допомогою програмного середовища MathLab були отримані моделі залежностей температури плавлення переетерифікованого жиру від складу сировинної суміші та перевірено їх адекватність.

5 Криволапов А.Н., Демидов В.И., Демидов И.Н. Использование математического моделирования при получении жиров с заданными свойствами. // Олійно-жировий комплекс. – Дніпропетровськ. -2004. – №2(5) - С. 65-66.

Здобувачем проведено аналіз методів прогнозування властивостей жирів, виконано дослідження та обрано метод розрахунку розробленої математичної моделі.

АНОТАЦІЇ

Криволапов О.М. Підвищення ефективності технології переетерифікації жирів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за 05.18.06 – технологія жирів, ефірних олій і парфумерно-косметичних продуктів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, Харків, 2007.

Дисертацію присвячено розробленню науково обґрунтованому підвищенні ефективності технології переетерифікації жирів.

Знайдені раціональні технологічні параметри для «сухої» нейтралізації олій при підготовці сировинної суміші до переетерифікації. Як нейтралізуючий агент обґрунтовано використання насиченого розчину силікату натрію. Соапсток відфільтровується на відбильній глині, при цьому зменшуються втрати за рахунок відсутності потреби промивання олії від залишків мила. Знайдені математичні моделі залежностей фізико-хімічних властивостей жирів, таких як температура плавлення та твердість за

Камінським від жирнокислотного складу сировинних компонентів. Для більш точного прогнозування температури плавлення використано метод нейронних сіток. Модель адаптована для мінімізації собівартості сировинної суміші.

Розроблена технологія дозволяє скорегувати рецептуру переетерифікованого жиру згідно з заданими фізико-хімічними властивостями ще до реакції переетерифікації, та зменшити втрати каталізатору і відходи жиру за рахунок попереднього видалення вільних жирних кислот та пероксидних сполук.

Ключові слова: жир, олія, переетерифікація, нейтралізація, температура плавлення, твердість, силікат натрію.

Криволапов А.Н. Повышение эффективности технологии переэтерификации жиров. - Рукопись.

Диссертация на получение научной степени кандидата технических наук по специальности 05.18.06 - технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. - Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2007.

Диссертация посвящена разработке научно обоснованному повышению эффективности технологии переэтерификации жиров.

Для пробоподготовки жира использован способ нейтрализации жирных кислот в растительных маслах с использованием силиката натрия.

Для выделения образовавшегося мыла использовали фильтрацию предварительно высушенного масла, что позволило не использовать сепараторы и не получать жидкие стоки. Установлено, что необходимо вводить силикат натрия в виде насыщенного раствора, для того, чтобы уменьшить количество воды, которую впоследствии необходимо будет испарять. Концентрация силиката натрия в насыщенном водном растворе составляет 19% при стандартных условиях. Найдены рациональные технологические параметры для «сухой» нейтрализации масел при подготовке сырьевой смеси к переэтерификации с использованием силиката натрия.

Получены модели зависимостей таких физико-химических свойств жиров, как температура плавления и твердость по Каминскому, от концентрации сырьевых компонентов. Данные зависимости не являются универсальными и при изменении физико-химических показателей сырья не имеют нужной адекватности. Так как жирнокислотный состав сырьевых компонентов можно определить хроматографией, получены модели зависимостей температуры плавления и твердости по Каминскому, от концентрации жирных кислот в сырьевых компонентах. Для уменьшения размерности факторного пространства жирные кислоты были сгруппированы

в пять групп. Для более точного прогнозирования температуры плавления использован метод нейронных сетей. Модель дополнена функцией минимизации себестоимости сырьевой смеси.

Разработанная технология позволяет скорректировать рецептуру переэтерифицированного жира согласно заданным физико-химическим свойствам еще до реакции переэтерификации, и уменьшить потери катализатора и отходы жира за счет предварительного удаления свободных жирных кислот и пероксидных соединений.

Ключевые слова: переэтерификация, нейтрализация, жир, растительное масло, температура плавления, твердость, силикат натрия.

Krivolapov A.N. Raise of effectiveness of a process engineering of interesterification of fats. - the Manuscript.

Thesis for a candidate degree of technical sciences by speciality 05.18.06 – technology of fats, essential oils and perfume-cosmetic products.– National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” of Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2007.

The dissertation is devoted to development scientifically proved increase of efficiency of technology interesterificated fats.

The found rational technological parameters for "dry" neutralization of oils by preparation of a raw mix to interesterification. The found models of dependences of physics-mechanical of properties of fats, such as the temperature of fusion and hardness for Kaminsky, from fatty acid structure of a raw mix allow to correct a compounding interesterificated fat even before reaction interesterification. With it are provided a constancy physicommechanical properties interesterificated fats For more exact forecasting temperature of fusion the method neural net is used. On the basis of the received models the technology of reception interesterificated fats with the set properties with the minimal waste is created.

Keywords: interesterification, the neutralization, the modified fats, temperature of fusion, hardness, silicate of sodium, model property-structure.

Відповідальний за випуск д-р техн. наук, проф. Демидов І.М.

Підп. до друку 24.12.07. Формат 60x90/16.
Папір офсетн. Друк - ризографія. Ум. – друк. арк.0,9.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. №

Надруковано у ФОП Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61024, Харків, вул. Гуданова, 4/10
