

Настоящее изобретение относится к способу очистки глицеридных масел, в частности, к такому способу очистки, включающему стадию удаления смолы.

Глицеридные масла, а частности, масла растительного происхождения, такие как соевое, сурепное, подсолнечное, хлопковое и т.п., являются ценным исходным сырьем для пищевой промышленности. Эти масла в сыром виде получают из бобов путем выжимания и/или экстракции растворителями.

Такие сырые глицеридные масла состоят в основном из триглицеридных компонентов. Однако они, как правило, содержат значительные количества нетриглицеридных компонентов, включая фосфатиды (смолы), воскообразные вещества, неполные глицериды, свободные жирные кислоты, окрашивающие вещества и небольшие количества металлов. В зависимости от назначения масла многие из этих примесей оказывают отрицательное влияние на стабильность при хранении, вкус и цвет конечных продуктов. Поэтому исходные масла необходимо подвергать очистке, т.е. удалять из них, насколько возможно, смолы и другие примеси.

Как правило, первой стадией очистки глицеридных масел является так называемое обессмоливание, т.е. удаление из них фосфатидов. В дальнейшем под термином "обессмоливание" имеется в виду любая обработка масла, например после его кондиционирования, приводящая к удалению из него смол и ассоциированных компонентов. Обычно для обессмоливания к сырому глицеридному маслу добавляют воду для гидратирования фосфатидов, которые затем удаляют, например путем центрифугирования. Так как полученное после обессмоливания масло часто содержит недопустимо высокое количество "негидратирующихся" фосфатидов, за стадией "водяного" обессмоливания обычно следует химическая обработка кислотой и щелочью для удаления остаточного содержания фосфатидов и нейтрализации свободных жирных кислот ("щелочная очистка").

После этого образующиеся продукты омыления отделяют от нейтрализованного масла путем центрифугирования. Полученное масло подвергают затем дополнительной очистке путем обработки обесцвечивающими и дезодорирующими агентами.

После вышеописанной стадии обессмоливания путем обработки водой остаточное содержание фосфора в масле обычно составляет порядка 100 - 2500 м.д. С помощью усовершенствованного способа удаления смол, описанного в патенте США №4049686, по которому сырое или обессмоленное с помощью воды масло обрабатывают концентрированной кислотой, в частности, лимонной кислотой, остаточное содержание фосфора в масле можно довести до 20 - 50 м.д. Этот способ обессмоливания в дальнейшем будет называть суперобессмоливанием.

Как правило, чем ниже остаточное содержание фосфатидов после стадии обессмоливания, тем проще проводить последующие стадии очистки и тем они эффективнее. В частности, низкое содержание фосфатидов после удаления смол облегчает проведение последующей стадии щелочной очистки или позволяет вообще обойтись без нее. В последнем случае масло затем подвергают только очистке с помощью обесцвечивающих агентов и перегонке с водяным паром. Способ чистки, не включающий стадии щелочной обработки и последующего удаления продуктов омыления, часто называют "физической очисткой". Этот способ обладает рядом преимуществ с точки зрения простоты осуществления и выхода целевого продукта, что при его осуществлении не происходит загрязнение масла.

Известен способ очистки глицеридного масла, включающий обессмоливание глицеридного масла, дополнительную очистку и удаление выделившегося материала.

Однако этот способ не обеспечивает достаточно полной очистки масла.

Было установлено, что хотя обессмоленное обычными способами масло на вид и является идеально прозрачным, в нем, однако, присутствует некоторое количество остающихся после очистки нерастворимых частиц, например гидратированных фосфатидов, которые нельзя удалить непосредственно центрифугированием. Эти частицы могут быть удалены путем прямой микрофильтрации или какого-либо другого способа после предварительной обработки обессмоленного масла, способствующей агломерации и/или дополнительному образованию смолосодержащих частиц, заключающийся, например, в выдержке масла в течение определенного времени при соответствующей температуре, добавлении способствующих агломерации агентов, таких как щелочь, кислота, гидролизованные фосфатиды, вода и их смеси. В случае очистки масел от остатков фосфатидов остаточное содержание фосфора с помощью такой обработки можно довести до уровня менее 15 или даже 10 или 5 м.д. Было установлено, что отделение этой части нерастворимых фосфатидов может быть с успехом осуществлено путем фильтрации через микрофильтр соответствующей пористости и с порами соответствующего размера, причем эта операция может быть осуществлена в промышленном масштабе.

Технической задачей, поставленной при создании изобретения, являлось создание способа очистки глицеридного масла, который обеспечивает высокий уровень очистки и низкое содержание нерастворимых вредных частиц вещества в конечном продукте.

Технический результат достигается за счет того, что глицеридное масло после обессмоливания подвергают дальнейшей очистке путем обработки щелочью в количестве эквивалентном 0,01 - 100%, свободных жирных кислот, присутствующих в обессмоленном масле с последующим выдерживанием при температуре ниже 40°C в течение времени, необходимым для образования осадка или выдерживанием обессмоленного масла при температуре ниже 40°C в течение времени, достаточном для агломерации нерастворимых частиц.

После агломерации удаление выделившегося материала проводят фильтрацией или микрофильтрацией или центрифугированием или седиментацией или декантацией.

Способ осуществляют следующим образом. Глицеридное масло вначале подвергают обессмоливанию. Обессмоливание может осуществляться любым известным способом, включающим гидратацию фосфатидов и позволяющим снизить содержание остаточного фосфора до 5 - 250 м.д. в расчете на вес масла.

Предпочтительно однако использовать способ суперобессмоливания, описанный в патенте США

№4049686 и включающий диспергирование в неочищенном или подвергнутом (при желании) обессмоливанию путем добавления воды маслу эффективного количества концентрированной кислоты или ангидрида кислоты и диспергирование затем в обработанном кислотой масле соответствующего количества воды. Водный шлам отделяют, после чего смесь воды, кислоты и масла выдерживают в течение по меньшей мере 5 минут при температуре ниже 40°C.

Для того, чтобы достичь остаточного содержания фосфора 20 - 50м.д., неочищенное масло предпочтительно обрабатывают концентрированным раствором лимонной кислоты в течение 10 - 20 минут при 70 - 90°C. После этого к нему добавляют воду в количестве 0,2 - 5, предпочтительно 0,5 - 3весов. % в расчете на вес масла. Смесь охлаждают до или после добавления воды до температуры ниже 40°C, предпочтительно ниже 25°C. Для обеспечения оптимальной гидратации гидратирующихся фосфатидов смесь масла, кислоты и воды выдерживают при этой температуре предпочтительно более часа, наиболее предпочтительно в течение 2 - 4 часов.

После стадии удаления смол (включая стадию отделения шлама) обессмоленное масло подвергают дополнительной обработке для удаления из него остального количества нерастворимых фосфатидов, присутствующих в виде очень мелких частиц с критическим для отделения диаметром менее примерно 0,05 - 10мкм (в зависимости от условий разделения и использующихся для этого аппаратов).

Для того чтобы обеспечить в соответствии с настоящим изобретением снижение остаточного содержания фосфора до менее 15м.д. средний размер пор фильтра должен составлять менее 5мкм. Дальнейшее снижение остаточного содержания фосфора до менее 10 или даже менее 5м.д. может быть достигнуто при использовании микрофильтра с размером пор менее 0,5, наиболее предпочтительно 0,1 - 0,3мкм.

Инициирование и/или интенсификация агломерации могут быть обеспечены путем создания условий, способствующих образованию нерастворимых в масле микрочастиц (смол) и/или агломерации таких нерастворимых частиц. Такие условия могут быть созданы, например путем выдержки масла в течение некоторого времени, снижения температуры добавления к маслу агентов, иницирующих образование микрочастиц и/или способствующих агломерации нерастворимых частиц. Такими агентами являются, в частности, щелочи (щелок, каустическая сода, силикат натрия, карбонат кальция и т.п.), кислоты (фосфорная, лимонная, винная кислота и т.д.), гидратирующиеся фосфатиды, гидролизованные фосфатиды. Что касается щелочи, то она добавляется в количестве, эквивалентном примерно 0,01 - 100% свободных жирных кислот, присутствующих в обессмоленном масле. Предпочтительно количество добавляемой щелочи эквивалентно примерно 0,05 - 50% свободных жирных кислот, присутствующих в обессмоленном масле. Путем добавления этих агентов в определенные моменты времени агломерацию можно проводить при более высокой температуре или за счет выбора температуры агломерации можно сократить ее продолжительность.

По другому варианту стадия разделения может включать добавление к маслу абсорбента или адсорбента подлежащих удалению нерастворимых частиц. Примерами адсорбентов являются отбеливающая земля, материалы, содержащие активированный уголь, целлюлозные материалы, например A Bosc (зарегистрированный товарный знак). Примерами абсорбентов являются кремнеземы и смеси оксида алюминия с оксидом кремния, например Trisyl (зарегистрированный товарный знак).

В качестве операций, крайне благоприятных для агломерации, вместо или в дополнение к микрофильтрации можно использовать еще одну стадию центрифугирования или любой другой способ, подходящий для удаления из масла нерастворимых микрочастиц.

Предпочтительно использовать суперобессмоливание, поскольку в этом случае заметно сокращается время агломерации и саму ее можно проводить при более высоких температурах. Наиболее предпочтительно агломерацию проводить при той же температуре, при которой проводят суперобессмоливание.

Использование в качестве агента, иницирующего и/или способствующего образованию частиц и их агломерации, кислота позволяет предотвратить образование мыла.

Нерастворимые частицы или агломераты могут быть удалены путем микрофильтрации, фильтрации, центрифугирования, седиментации и декантации. После удаления этих частиц дальнейшая очистка масла с остаточным содержанием фосфора менее 15, предпочтительно менее 10 или даже менее 5 или 2м.д., может быть продолжена любым способом, обеспечивающим получение масла требуемого качества. Такие способы включают щелочную очистку, обесцвечивание и дезодорирующую обработку. В частности, предпочтительным способом очистки в соответствии с настоящим изобретением является способ физической очистки, включающий стадии обессмоливания, снижения остаточного содержания фосфора до менее 15м.д., обесцвечивания и дезодорирующей обработки. Он однако не включает стадии щелочной очистки. Он позволяет даже обойтись без стадии обесцвечивания.

Очень низкое остаточное содержание фосфора (ниже 10 или даже 5м.д.), достигаемое с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением, дает высокий положительный эффект с точки зрения расхода обесцвечивающего агента на стадии обесцвечивания, благодаря чему существенно повышается экономичность очистки и уменьшается загрязнение окружающей среды, связанное с большими расходами обесцвечивающих агентов.

Более подробно настоящее изобретение поясняется с помощью нижеприведенных примеров.

Пример 1. Исходное кукурузное масло обессмоливали следующим образом:

1) смешивали при 85°C исходное масло с 0,07% моногидрата лимонной кислоты (в виде 50% - ного раствора);

2) через 20 минут добавляли 1,6% воды;

3) охлаждали смесь до 25°C и оставляли ее на 3 часа для осуществления гидратации;

4) отделяли шлам от масла при 65°C в центробежном сепараторе.

После этого обессмоленное масло подвергали микрофильтрации через 5 фильтров Milipore

(зарегистрированный товарный знак) с размером пор 1,20 - 0,22мкм. При этом были получены следующие результаты:

	Остаточное содержание фосфора в м.д.
После обессмоливания, без фильтрации	21,6
После фильтрации через фильтр с порами диаметром 1,2 мкм	15,2
После фильтрации через фильтр с порами диаметром 0,80 мкм	16,6
После фильтрации через фильтр с порами диаметром 0,65 мкм	14,3
После фильтрации через фильтр с порами диаметром 0,45 мкм	8,9
После фильтрации через фильтр с порами диаметром 0,22 мкм	6,7

Пример 2. Неочищенное сурепное масло обессмоливали следующим образом:

1) смешивали при 65°С неочищенное масло с 2% гидролизованного лецитина и 0,12% моногидрата лимонной кислоты (в виде 50% - ного раствора);

2) через 20 минут добавляли 1,7% воды;

3) охлаждали смесь до 40°С и оставляли ее на 3 часа для осуществления гидратации;

4) отделяли шлам от масла при 65°С в центробежном сепараторе.

После этого обессмоленное масло подвергали микрофильтрации, используя 5 фильтров Milipore (зарегистрированный товарный знак) с размером пор 1,20 - 0,22мкм. Ниже приведены средние из 5 опытов результаты.

	Остаточное содержание фосфора в м.д.
После обессмоливания, без фильтрации	20
После фильтрации через фильтр с диаметром пор 1,2 мкм	10
После фильтрации через фильтр с диаметром пор 0,80 мкм	7
После фильтрации через фильтр с диаметром пор 0,65 мкм	8
После фильтрации через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм	5
После фильтрации через фильтр с диаметром пор 0,22 мкм	4

Для сравнения такие же опыты по фильтрации проводили с необессмоленным сурепным маслом и аналогичным образом обессмоленным и затем высушенным сурепным маслом (т.е. содержащим остаточное количество фосфатидов только в негидратированной форме). При этом были получены следующие результаты:

	Остаточное содержание фосфора в м.д.:	
	необессмоленное	обессмоленное и высушенное
Неотфильтрованное	410	18
Отфильтрованное через фильтр с диаметром пор 1,20 мкм	430	18
Отфильтрованное через фильтр с диаметром пор 0,65 мкм	410	17
Отфильтрованное через фильтр с диаметром пор 0,22 мкм	420	17

Из сравнения приведенных результатов видно, что стадия микрофильтрации в соответствии с настоящим изобретением дает результаты только при использовании ее для обработки обессмоленных масел, содержащих остаточное количество нерастворимых частиц, например, фосфатидов. Повторное добавление к обессмоленному маслу воды приводит к реорганизации нерастворимых частиц, которые, как это видно из первых 5 опытов по микрофильтрации, могут удаляться путем микрофильтрации.

Пример 3. Неочищенное сурепное масло обессмоливания таким же способом суперобессмоливания, как и в случае примера 2. Полученное в результате суперобессмоливания масло содержало 12м.д. Р.

Пробы суперобессмоленного сурепного масла подвергали различным способам обработки с целью агломерации. Два параметра этой обработки, а именно, продолжительность выдержки и температура выдержки приведены в табл.1. После агломерационной обработки пробы подвергали микрофильтрации через микрофильтры с размером пор 3,0, 1,2 и 0,45мкм. Остаточное содержание фосфора подвергнутых микрофильтрации и суперобессмоливанью масел также приведено в табл.1.

Из табл.1 видно, что при выдержке в течение примерно 1,5 часа при сравнительно низких температурах происходит агломерация частиц с образованием агломератов размером более 3мкм. Образование агломератов размером около 3,0мкм делает возможным их удаление путем центрифугирования.

Пример 4. Обессмоленное обычным образом (путем добавления воды) соевое масло с содержанием фосфора 140м.д. было подвергнуто (микро)фильтрации через две недели после хранения при температуре окружающей среды.

Остаточное содержание фосфора в масле после фильтрации, проводившейся после водяного обессмоливания и спустя две недели после хранения при температуре окружающей среды, приведено в табл.2.

Из приведенных в табл.2 данных видно, что в результате довольно длительной выдержки при температуре окружающей среды происходит агломерация гидратированных, не отделяющихся путем центрифугирования частиц с образованием стабильных агломератов размером более 1,2мкм. Эти агломераты способны удаляться из масла с помощью микрофильтрации.

Пример 5. Неочищенное соевое масло подвергали суперобессмоливанью таким же образом, как это описано в примере 2. Содержание фосфора в таком масле составляло 12м.д.

Пробы такого суперобессмоленного соевого масла подвергали различным видам обработки с целью агломерации частиц, после чего проводили центрифугирование в течение 10 минут при 1000 (критический, диаметр отделяемых частиц 17мкм) и 4000 (критический диаметр отделяемых частиц 4,3мкм) об/мин.

Полученные результаты приведены в табл.3.

Из табл.3 видно, что остаточное содержание фосфора в масле можно снизить путем комбинации продолжительности агломерации и увеличения числа оборотов при центрифугировании.

Пример 6. Неочищенное подсолнечное масло подвергали суперобессмоливанью и депарзфинированию следующим образом:

- 1) смешивали неочищенное масло с 1% гидролизованного лецитина и 0,08% моногидрата лимонной кислоты (в виде 50% - ного раствора) при 65°C;
- 2) через 10 минут охлаждали до примерно 18°C и добавляли 1,75% воды;
- 3) выдерживали смесь в течение 3 часов для протекания гидратации и кристаллизации и
- 4) отделяли шлам от масла при 28°C в центробежном сепараторе.

Затем выдерживали суперобессмоленное и депарафинированное масло в течение 30 минут при 25°C для агломерации частиц и подвергали микрофильтрации через микрофильтр с диаметром пор 0,2мкм (фильтр Microsa фирмы Асахи). В результате остаточное содержание фосфора снизилось до примерно 2м.д. (исходное содержание фосфора составляло 60м.д.).

Полученный пермеат сразу же подвергали дезодорированию (выдержка в течение 2 часов при 240°C). Обесцвечивание не проводили.

Органолептические характеристики и стабильность очищенного таким образом подсолнечного масла сравнивали с аналогичными характеристиками масла из той же партии, подвергнутого очистке обычным щелочным и физическим способами.

Полученные результаты приведены в табл.4.

Пример 7. Неочищенное сурепное масло подвергали суперобессмоливанью таким же образом, как это описано в примере 2, после чего добавляли к нему гидроксид натрия в количестве, эквивалентном примерно 15 или 25% свободных жирных кислот (ffa), присутствующих в масле, что соответствует 0,19 и 0,32% ffa. Гидроксид натрия интенсивно перемешивали с суперобессмоленным сурепным маслом.

После выдержки в течение 3 - 4 часов пробы масла фильтровали через фильтр с диаметром пор 8, 1,2 и 0,4мкм.

Результаты двух независимых опытов представлены в табл.5.

Пример 8. Неочищенное сурепное масло подвергали суперобессмоливанию таким же образом, как это описано в примере 2. После добавления (при желании) щелочи и выдержки в течение 3 - 4 часов при температуре окружающей среды (ниже 30°C) проводили разделение в полупромышленном осветлителе непрерывного действия Westfalia SAOON 205) при обычном обратном давлении и различной производительности. Полученные результаты приведены в табл.6.

Данные табл.6 убедительно свидетельствуют о том, что остающиеся в масле после обессмоливания нерастворимые, не удаляемые вначале путем центрифугирования частицы, например, фосфатиды, могут быть с успехом удалены путем центрифугирования при довольно высокой производительности при проведении разделения по способу в соответствии с настоящим изобретением и добавлении (при желании) щелочи.

Пример 9. Неочищенное сурепное масло подвергали суперобессмоливанию, проводимого таким же образом; как и в случае опыта III примера 8. Нерастворимые, агломерированные в результате проведения процесса предложенным способом частицы удаляли из масла с помощью микрофильтрационного модуля (фильтрующий модуль Micoqua фирмы Асахи; площадь фильтрующей поверхности 0,2м²). Полученные результаты приведены в табл.7.

Таблица 1

Время выдерж- ки, мин	Температура вы- держки, °C	Остаточное содержание фосфора (м.д. после микро- фльтрации через фильтры с размером пор)		
		3,0 мкм	1,2 мкм	0,45 мкм
15	25	2	2	2
35	25	2	2	2
95	25	2	2	2
15	65	6	5	2
35	65	5	5	3
95	65	5	5	3
15	90	5	7	3
35	90	5	7	4
95	90	10	11	4

Таблица 2

Размер пор фильтра (мкм)	Фильтрация	
	сразу	через 2 недели
8,0	122	119
3,0	136	126
1,2	122	25
0,45	128	24

Таблица 3

Продолжительность агломерации, мин, при 25 °С	Остаточное содержание фосфора после центрифугирования при	
	1000 об/мин	4000 об/мин
0	5,9	3,4
30	4,5	5,4
75	3,1	2,3
120	—	2,2

Таблица 4

Параметр	Очистка щелочным способом	Очистка физическим способом	Очистка способом в соответствии с изобретением
Содержание свободных жирных кислот (%)	0,01	0,01	0,02
Содержание Р (м.д.)	1	1	1
Содержание Fe (м.д.)	0,03	0,02	0,08
Вкусовой индекс непосредственно после обработки	6,6	6,4	6,6
Вкусовой индекс через 3 недели	6,3	5,8	6,3
Вкусовой индекс через 6 недель	6,2	5,8	5,6
Вкусовой индекс через 9 недель	6,2	6,0	5,7

Таблица 5

Щелочная обработка	Остаточное содержание Р (м.д.) после выдержки в течение 3–4 часов			
	без фильтрации	после фильтрации через фильтр с диаметром пор 8 мкм	после фильтрации через фильтр с диаметром пор 1,2 мкм	после фильтрации через фильтр с диаметром пор 0,4 мкм
Без добавления щелочи	7–9	4,3–6,0	3,5–5,5	2,1–3,3
Добавление щелочи в количестве эквивалентном 15% ffa	8	2,7	2,1	0,4
эквивалентном 25% ffa	10	5,2	3,9	-

Таблица 6

Опыт №	Условия осветления суперобессмоленного сурепного масла (sdg-RP) ¹ производительность (л/ч)	Количество добавленной щелочи (в % от ffa)	Остаточное содержание фосфора (м.д.)	ffa (%)	Fe (м.д.)	Ca/Mg/Na (м.д.)
I	Исходное	0	7.0			
	5	0	4.0			
	13	0	4.4			
	25	0	4.9			
	30	0	4.2			
II	Исходное	15	7.7	0.88	0.1	1.3/0.6/140
	7	15	1.0	0.81	0.1	0.3/0.1/4.3
	17	15	1.9	0.83	0.1	0.2/0.1/7.9
	63	15	0.7	0.83	0.1	0.3/0.3/9.3
III	Исходное	25	10.3	-	-	-
	23	25	0.7	0.78	0.4	1.3/0.4/16
	40	25	2.0	0.78	0.4	1.0/2.2/13
	105	25	1.4	0.80	0.3	0.9/0.2/6.5
	125	25	1.2	0.75	1.0	0.9/0.2/33

П р и м е ч а н и я. 1. Условия суперобессмоливания: температура поступающего масла 80–85°C; содержание Р в исходном масле 1000–1100 м.д., включая 2,2% гидролизованного лецитина; количество добавляемого моногидрата лимонной кислоты 0,12%; количество добавляемой воды 2,2%; продолжительность гидратации 3 часа; температура разделения 65°C.

2. Возрастание исходного остаточного содержания фосфора в последних опытах серий II и III связано с загрязнением осветлителя.

Таблица 7

Характеристики масла	До микрофльтрации	После микрофльтрации
Остаточное содержание фосфора (м.д.)	16,4	2,0
ffa (%)	0,92	0,76
Ca/Mg (м.д.)	5,3/1,5	0,5/0,2
Fe (м.д.)	1,3	0,2
Na (м.д.)	610	0,9