

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ПАРАМЕТРІВ ФРАКЦІЙНОЇ РОЗГОНКИ ЕФІРНИХ ОЛІЙ

Українець А.І., д-р техн. наук, Фролова Н.Е., канд. техн. наук
Національний університет харчових технологій м. Київ

У цій статті ми пропонуємо теоретичні підходи до розрахунку основних параметрів переробки ефірних олій фракційною розгонкою на насадковій колоні ректифікаційної установки з метою отримання стабільних натуральних ароматизаторів для харчової промисловості.

In this article we offer theoretical approaches to calculation of key parameters of processing by fractional separation on the column of the rectification installations for the purpose of obtaining stable natural flavouring substances for the food-processing industry.

Ключові слова: ефірні олії, бінарні системи, вакуумне фракціонування, тиск, температура, число теоретичних тарілок, флегмове число, леткість.

Джерелом натурального аромату є природні композиції, в тому числі ефірні олії. Ефірні олії – це суміші пахучих речовин, що містяться в рослинах в концентрованому вигляді. Їхня ароматичність в 100 разів перевищує аромат самої рослини, складаючи при цьому всього (0,05...2) % сухої маси [1].

Проблема широкого використання ефірних олій в харчових технологіях полягає в відчутній зміні ароматичних характеристик залежно від кліматичних умов, місця вирощування, заготівлі, зберігання ефіроолійних рослин. Значний вплив на ароматичні властивості ефірних олій виявляють процеси окислення, що набувають значної швидкості при тривалому зберіганні продукції. Разом з цим природні носії аромату дуже чутливі до нагрівання, що й обумовлює введення їх в харчову основу на останніх стадіях виробництва. Контроль їхньої якості інструментальними способами часто дає неоднозначні результати.

Відчутне зниження інтенсивності аромату, його "чистоти" вимагає виробників збільшувати рецептурну кількість ефірних олій, що не завжди корисно для споживчої якості харчового продукту, а також підвищує його собівартість.

У наукових установах світу приділяється значна увага пошуку раціональних джерел натурального аромату, опрацьовуються різні способи переробки ефірних олій в високоефективні стабільні ароматизатори [2,3]. Серед досліджуваних способів, а саме ректифікація на колонках з високим і середнім вакуумом, селективна адсорбція, фракційне екстрагування, фракційна конденсація, зручним і вигідним способом переробки ефірних олій в стабільні ароматизатори, визнається фракційна перегонка на ректифікаційній колонці.

Загалом, перегонкою називається процес розділення суміші, яка складається з двох або більше компонентів [4]. Процес перегонки базується на тому, що компоненти складної суміші володіють різною леткістю, тобто при одній і тій же температурі мають різну пружність пари. Якщо суміш компонентів нагріти до кипіння, то компонент, пружність пари якого більша (більш леткий) буде переходити в парову фазу у відносно більшій кількості. Це приводить до збагачення парової фази більш летким компонентом. Збагачена пара конденсується і отримується рідина (дистилат) з тим же компонентним складом, що і пара.

В разі багаторазового повторення процесів випарювання та конденсації, за якими дистилат кожного разу стає вихідним матеріалом для наступного процесу, проходить конденсація навіть низько киплячих компонентів. Цим досягається практично повне розділення суміші на окремі компоненти (фракції). На процесах багаторазової перегонки базується метод фракційної розгонки.

У медицині, парфумерно-косметичній промисловості фракційною розгонкою з ефірної олії виділяють один або декілька компонентів, з яких методом хімічного синтезу отримують інші речовини. Наприклад, коріандр містить близько 60 % ліналоолу, який має квітковий запах, подібний конвалії. В процесі хімічного окислення ліналоолу отримують цитраль або гераніол, запах яких нагадує троянду [5].

Нами було зібрано і проаналізовано матеріали вітчизняних й закордонних дослідників щодо використання фракційної розгонки при переробленні ефірних олій в стабільні продукти для різного використання.

Фракційною розгонкою з цитрусової ефірної олії виділяють лімоненну фракцію; з коріандрової – гераніол, з лавандової – ліналілацетат. З метою очищення ефірної олії від легко окислювальних компонентів відокремлюють терпенові фракції [6,7].

Ефірну олію італійського мандарину фракціонують розгонкою на колонці (30x2,5 см) з отриманням 4 фракцій – монотерпени зі спряженими зв'язками, монотерпени з неспряженими зв'язками, кисневмісні речовини у суміші з терпенами та азотовмісні речовини. Найбільш нестійка фракція – монотерпени зі спряженими зв'язками видалялася, а решту використовували як стійкий ароматизатор із запахом апельсину [7].

Розроблений спосіб виділення основного компонента ефірної олії ісопа зеравшанського пінокамфона методом вакуумної фракційної перегонки [2].

Спосіб переробки ефірної олії фенхелю ректифікацією передбачає спочатку її омилення розчином гідроксиду натрію та розділення омиленої олії вакуумною ректифікацією на вуглеводну – фенхонну, проміжну і анетольну фракції. До складу проміжної фракції входять вуглеводні – фенхон, метилхавікол, анетол та інші сполуки. Проміжну фракцію повторно ректифікують при залишковому тиску та температурі 140 °С. При цьому виділяють (40...65) % метилхавіколу, (3...20) % трансанетолу, до 0,6 % фенхону. Отримані фракції ефірної олії використовуються як ароматичні носії [8].

Фракційна розгонка геранієвої олії дозволяє виділити три фракції [9]. Перша, терпенова фракція, містить 50 % терпенових вуглеводнів, (18...20) % розексиду, який володіє характерним геранієвим запахом, 17 % ментону і ізоментону, які мають аромат м'яти та герані. Друга фракція – карбонільно-оксидна – складається з 25 % терпенових вуглеводнів, 30 % розексиду, 25 % ментону і ізоментону, а також 20 % ліналоолу, що має запах конвалії. До складу карбонільної (третьої) фракції входять 10 % терпенових вуглеводнів, 10 % розексиду, (40...50) % ментону і ізоментону, (10...20) % ліналоолу, гераніол і цитронелол, якому характерний аромат троянди. Карбонільну фракцію продовжують ректифікувати під вакуумом з метою виділення оксиду ізоментона, який погіршує ароматичні властивості даної фракції. Умови виділення цих фракцій наведені у таблиці 1.

Таблиця 1 – Умови фракціонування геранієвої олії

Номер фракції	Температура, °С	Залишковий тиск, мм рт. ст	Швидкість відгонки, кг/год
Фракція 1	50...70	20	6...7
Фракція 2	70...105	10...7	8...9
Фракція 3	105...110	7...4	9...10
Оксид ізоментона (кубовий залишок)	–	–	–

Із наведеного огляду стає очевидним той факт, що фракційна розгонка ефірних олій – складний, багатоетапний процес. До того ж ефірні олії у своєму складі мають як низькокиплячі (легколеткі) компоненти з високим парціальним тиском, так і висококиплячі (важколеткі) з низьким парціальним тиском, що значно ускладнює їхнє ефективне фракціонування.

Рациональне проведення такого процесу вимагає вдосконаленого апаратурного забезпечення, встановленого на основі попередніх теоретичних розрахунків ефективних параметрів виділення фракцій, проведення газохроматографічного аналізу.

Незважаючи на вітчизняний і особливо закордонний досвід фракційної перегонки ефірних олій, в першу чергу для косметично-парфумерної промисловості, питання встановлення орієнтовних і далі робочих режимів фракційної розгонки на ректифікаційній колоні в науковій літературі висвітлено недостатньо.

Виходячи з цього, нами було розроблено теоретичні підходи до розрахунку основних параметрів перероблення ефірних олій фракційною розгонкою на ректифікаційній колоні. В цій статті вони представлені на прикладі ефірної олії м'яти котячої.

М'ята котяча (*Nepeta sp. L.*) – перспективна лікарська, пряно-ароматична і ефіроолійна культура півдня України. І трава й ефірна олія цінуються у харчовій промисловості. У надземній частині рослини міститься (0,4...0,6) % ефірної олії. Максимальний вихід ефірної олії спостерігається в період масового цвітіння. Аромат ефірної олії – трав'янисто-лимонний. До складу ефірної олії входять 35 компонентів. Головними є цитронелол, гераніол, нерол. Ефірна олія використовується в багатьох країнах світу в медицині, оскільки проявляє високу антимікробну активність; в харчовій промисловості – для ароматизації продуктів харчування та виготовлення спецій [10].

Хроматограму ефірної олії м'яти котячої та мас-спектри компонентів отримували на хромато-мас-спектрометрі «HP 5985 A Series» (Хьюлетт – Пакард, США) з використанням кварцової капілярної колонки HP 20m × 25m × 0,3mm × 0,3 мкм і скляної капілярної колонки HP OУ 101 25m × 0,3 мм. Температура термостата з кварцовою колонкою програмувалась від 60 °С (2хв в ізотермі) до 180 °С при швидкості нагріву 6 °С/ хв. Температура інжектора, сепаратора і перехідної стрічки в мас-спектрі складала 200 °С. Температура термостата при роботі зі скляною колонкою програмувалась від 80 °С (5 хв. в ізотермі) до

0.420- 0.851 1.446 2.605 3.514 5.6 7.158 14 17.373 21.111

1.191 1.81975 2.798 3.220 3.798 3.994 4.255 4.485 5.072 5.961 6.5 7.535 7.769 8.791 10.267 10.978

start

Для ідентифікації компонентів використовували метод індексів утримування, а також метод чистих індивідуальних речовин і сумішей відомого хімічного складу. Кількісні співвідношень компонентів ефірної олії м'яти котячої розраховувався методом внутрішньої нормалізації [11]. В таблиці 2 наведено якісний і кількісний склад ефірної олії м'яти котячої.

Компонент	Вміст в ефірній олії	Компонент	Вміст в ефірній олії
α-пінен	1,14	l-борнеол	1,13
камфен	0,68	цитраль	10,76
мірцен	1,41	нерол	2,84
лімонен	1,16	цитронеллюл	40,65
цінеол	1,82	гераніол	20,20
ліналоол	1,75	геранілацетат	4,65
п-цимол	1,15	Інші	6,55
d-камфора	1,28		

Розроблення теоретичних передумов розгонки ефірної олії (залишковий тиск, температурні режими, число теоретичних тарілок, флегмове число) здійснювалося за законами перегонки [4] та даними кількісного складу.

Дані компонентного складу (табл. 2) засвідчили багатокомпонентність ефірної олії м'яти котячої і дали підставу розглядати її як суму бінарних систем відповідних ключових компонентів: цінеол – ліналоол, ліналоол – цитраль, цитраль – нерол+цитронеллол, цитронеллол – гераніол.

Означений підхід дозволяє використати метод ключових компонентів і теоретично розрахувати орієнтовні параметри розгонки для отримання фракцій із максимально можливим збагаченням найбільш летким компонентом.

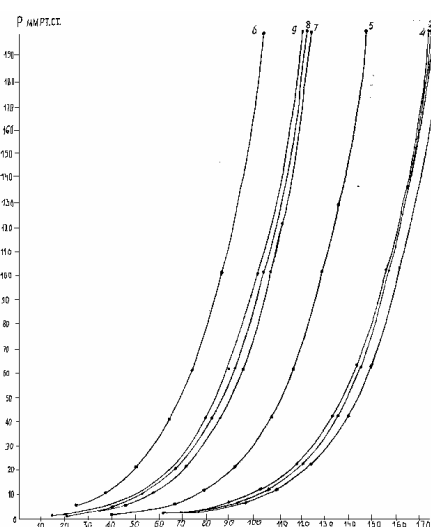
Для визначення оптимального тиску фракціонування було розглянуто криву залежності рівноважного тиску парів від температури (рис. 2).

За температури конденсату 100 °С встановлено, що найбільш леткі терпенові вуглеводні, а саме до цінеолу включно, максимально збагачують парову фазу за тиском 20 мм рт. ст. Визначення значень робочих тисків для компонентів після цінеолу здійснювали за даними відносних леткостей α , розрахованих за формулою 1.

$$\alpha = \frac{X(1-Y)}{Y(1+X)}, \quad (1)$$

де Y – вміст компоненту в парі, мол. %; X – вміст компоненту в рідині, мол. %;

Дані X і Y вибиралися за таблицею рівноваги парів і рідини бінарних систем [12].



1 – гераніол, 2 – нерол, 3 – цитраль,
4 – цитронеллол, 5 – ліналоол, 6 – цінеол

Рис. 2 – Залежність рівноважного тиску парів від температури

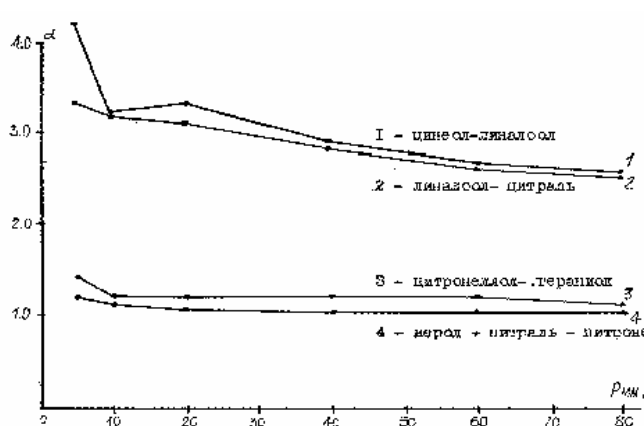


Рис. 3 – Залежність відносної леткості α від тиску P , мм рт. ст.

Будували графік залежності відносної леткості α від тиску P , мм рт. ст. (рис. 3) та вибирали значення тисків, за якими α має найбільше значення, і за якими можна очікувати найкраще розділення. Вибрані значення корегували таким чином, щоб температури конденсації найбільш летких компонентів при вибраних холодоагентах не перевищували допустимого рівня.

Дослідженнями було встановлено, для систем цінеол – ліналоол та ліналоол – цитраль, що їх робочі тиски повинні знаходитися в межах 10 мм рт. ст. Для систем цитраль – нерол+цитронеллол, цитронеллол – гераніол збагачення парової фази доцільно проводити за тиском близько 5 мм рт. ст.

Інтервали робочих температур для кожної бінарної системи суміші встановлювали за довідковими таблицями [12,13].

Теоретично обґрунтовані значення параметрів розділення бінарних систем ефірної олії м'яти котячої представлено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Параметри розділення бінарних систем суміші ефірної олії м'яти котячої

Бінарна система	Тиск, мм рт. ст.	Межі температур, °C	Відносна леткість, α
Цінеол – ліналоол	10/1,32 Мпа	54,5 ... 79,5	3,45
Ліналоол – цитраль	10	79,5... 94,5	3,3

Цитраль – нерол+цитронеллол	5	94,5...104	1,36
Цитронеллол – гераніол	5	94,5...104	1,32

Для ефективного проведення фракційної розгонки, доцільно знати ступінь розділення $n_{\min}$, значення якого не повинно бути більше числа теоретичних тарілок ректифікаційної колони. Тому, для кожної бінарної системи ефірної олії визначали $n_{\min}$, користуючись при цьому рівнянням Кенске за формулою (2) [14].

$$n_{\min} = \frac{\lg \frac{X_D \cdot (100 - X_B)}{X_B \cdot (100 - X_D)}}{\lg a}, \quad (2)$$

де X_D – концентрація найбільш летких компонентів у дистилаті, моль %; X_B – концентрація найбільш летких компонентів у вихідній суміші, моль %.

Аналіз проведених розрахунків засвідчив, що в умовах реального експерименту для двох перших бінарних систем високий ступінь збагачення дистилату найбільш летким компонентом може бути досягнутий навіть при невеликому вмісті цього компоненту у вихідній суміші. Для систем цитраль – нерол+цитронеллол, цитронеллол – гераніол такий результат можна досягти лише при значному їхньому вмісті у вихідній суміші.

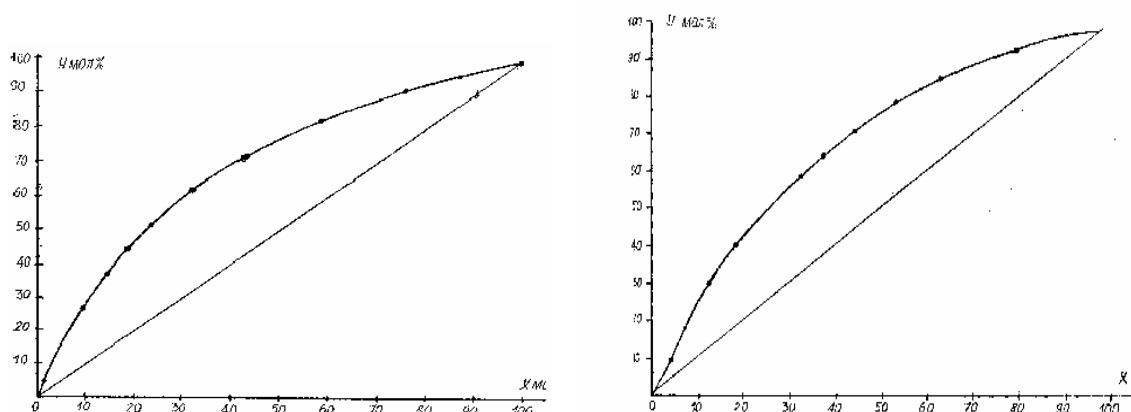
Навантаження ректифікаційної колони по парі й рідині визначаються значенням флегмового числа. Флегмове число V – це відношення кількості флегми до кількості дистилату. Воно може перебувати в інтервалі від $V_{\min}$ до ∞ . При $V_{\min}$ можна одержати максимальну кількість дистилату, але число тарілок колони стає нескінченно великим. Якщо V дорівнюватиме нескінченності, то вийде, що колона працює сама на себе. Збільшення флегмового числа від $V_{\min}$ дозволяє проводити робочий процес на колонці з кінцевим числом теоретичних тарілок.

Значення $V_{\min}$ для кожної бінарної системи ефірної олії розраховували за формулою (3) [14].

$$V_{\min} = \frac{X_D}{Y} - 1, \quad (3)$$

де X_D – концентрація компонентів бінарної суміші в дистилаті, моль %; Y – концентрація компонентів бінарної суміші в парі, моль %.

Діапазон робочих флегмових чисел $V_{\text{роб}}$ на початок і кінець розгонки окремої бінарної системи визначали за залежностями флегмових чисел V від числа ступенів розділення n . Такі залежності встановлювали графічним методом Мак-Кеба-Тиле із рівноважних кривих для ключових компонентів (рис. 4, 5).



**Рис 4, 5 – Криві рівноваги ліналоол – цитраль (P =10 мм рт. ст.),
цитронеллол – гераніол (P = 5 мм рт. ст)**

Для отримання значення V , на кривій рівноваги будували робочу лінію, що перетинає саму лінію в точці з абсцисою X_B , а її діагональ в точці з абсцисою X_D . Значення V отримували продовженням робочої лінії до перетину з віссю ординат.

Для встановлення значення ступеню розділення n реальної багатокомпонентної системи ефірної олії м'яти котячої на колонці з заданим числом теоретичних тарілок N знаходили $V_{\text{роб}}$ за формулою 4, виходячи з різних концентрацій компонентів дистилату.

$$y = \frac{X_d}{V_{\text{роб}} + 1}, \quad (4)$$

За отриманими даними будували графік залежності значень $V_{\text{роб}}$ від числа ступенів розділення n , який використовували для визначення інтервалу флегмових чисел для початку – $V_{1\text{роб}}$ та кінця процесу розгонки – $V_{2\text{роб}}$.

Зведені значення теоретично встановлених режимів розгонки бінарних систем ефірної олії м'яти котячої представлено в таблиці 4.

Таблиця 4 – Режими розгонки бінарних систем ефірної олії м'яти котячої

№ фракції	Температура розгонки, °С	Тиск, мм рт. ст.	Число теор. тарілок, n	$V_{\text{роб}}$
Цінеол – ліналоол.	67...94	10	16,1	20
Ліналоол – цитраль	94...104	5	3,1	7,0
Цитраль+нерол – цитронеллол	94...104	5	10,8	20
Цитронеллол – гераніол (кубовий залишок)	-	5	-	-

Результати теоретичних досліджень режимів розгонки бінарних систем ефірної олії м'яти котячої лягли в основу відпрацювання практичних режимів фракціонування ефірної олії м'яти котячої в технології натуральних харчових ароматизаторів. Практичне фракціонування ефірної олії м'яти котячої проводили на стендовій установці з автоматичним регулюванням параметрів процесу.

Висновки. Розроблені теоретичні підходи до розрахунку основних параметрів перероблення ефірних олій фракційною розгонкою на насадковій колоні ректифікаційної установки дозволять раціонально і ефективно здійснювати отримання стабільних натуральних ароматизаторів для харчової промисловості.

Література

1. Вольфганг Стикс. В царстве запахов. Эфирные масла и их действие / Вольфганг Стикс, Улла Вайгершторфер [пер. с нем.]. – М.: Турбо-принт, 1996. – 127 с.
2. Шарапов Ф. С. Эфирное масло иссопа зеравшанского и его сорбция на бентонитовых глинах : автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук / Ин-т химии АН Респ Таджикистан / Шарапов Ф. С. – Душанбе, 2002. – 21 с.
3. Исследование ароматических веществ. (Aromastoffen auf der Spur) / Volke // UNI Mag. – 1999. – № 1,2, – р. 16 – 19.
4. Технологія спирту / [В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л.Шиян та ін.]; під ред. проф. В.О. Маринченка. – Вінниця: "Поділля – 2000", 2003. – 496 с.
5. Технология натуральных эфирных масел и синтетических душистых веществ: / И.И. Сидоров, Н.А. Турышева, Л.П. Фалеева, Е.И. Ясюкевич. – М.: Лег. и пищ. пром-ть, 1984. – 368 с.
6. Способ очистки эфирных масел, содержащих в качестве основных компонентов гераниол и нерол.// Патент России № 1825372, С11 В 9/02. – 1999.
7. А.с. № 1 WO, МПК⁷ A23 L1/222, A23 L2/00. Способ стабилизации аромата / Marcos Campos, Pery O'Reilly, Elizabeth Rosemary (WO). – опубл. 1998.
8. Способ переработки фенхелевого эфирного масла ректификацией.// Патент России № 2133767, 2000.
9. Способ переработки гераниевого масла.// Патент России № 761551, С11 В 9/02, 1989.
10. Идентификация компонентов эфирного масла непеты лимонной /Замуреенко В. А., Ключев Н. А., Мумладзе М. Г. и др // Изв. ТСХА. – 1980. – № 5. – С. 167 – 169.
11. Розроблення методики газохроматографічного аналізу ефірних олій на капілярних колонках / Н.Е. Фролова, В.О. Усенко, Н.В. Чепель, Т.В. Кубрак // Харчова промисловість. – 2004. – № 3.– С. 82 – 84.
12. Коган В.Б. Равновесие между жидкостью и паром / Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. – Л.: "Наука", 1996. – 645, [1]с 732, [2].
13. Александров И. А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. – М.: Химия, 1978. – 277 с.
14. Анипко О.Б. Теплопередача в аппаратах химической технологии: навч. посібник / Анипко О.Б., Капустенко П.А., Товажнянский Л.Л. – Х.: НТУ "ХПІ", 2002. – 152 с.