

Н.Е.ФРОЛОВА, канд. техн. наук**А.І.УКРАЇНЕЦЬ**, д-р техн. наук**І.М.СИЛКА**, асп.

Національний університет харчових технологій

СПОСІБ ІМІТОВАНОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ — РАЦІОНАЛЬНА ОСНОВА ФРАКЦІЙНОЇ ПЕРЕГОНКИ ЕФІРНИХ ОЛІЙ

Показана можливість використання законів і механізмів препаративної газової хроматографії для імітованого моделювання процесів фракційної перегонки ефірних олій. Наведені наукові засади і практичні розробки виготовлення насадки препаративної колонки з можливістю ефективного управління реальним процесом фракційної перегонки, контролем та оптимізацією технологічних режимів.

Ключові слова: ефірна олія, препаративна хроматографія, фракція.

Показана возможность использования законов и механизмов препаративной газовой хроматографии для имитированного моделирования процессов фракционной перегонки эфирных масел. Приведены научные засады и практические разработки приготовления насадки для препаративной колонки с возможностями эффективного управления реальным процессом фракционной перегонки, контроля и оптимизации технологических режимов.

Ключевые слова: эфирное масло, препаративная хроматография, фракция.

Аналіз ринку ароматизаторів свідчить про поширеність в світовій практиці різних способів виділення ароматичних речовин з природних джерел рослинного походження [1]. Кожний запропонований спосіб є певною мірою результативним. Переваги надаються процесам, які максимально виділяють ароматичні речовини, не змінюючи при цьому їх молекулярну структуру. Це в першу чергу процеси дистиляції, різноманітність підвидів якої дозволяє не тільки виділити ароматичні речовини із рослинної сировини а і розділяти їх шляхом фракційної перегонки на окремі групи речовин — фракції.

З ефірних олій у медицині, парфумерно-косметичній промисловості фракційною перегонкою виділяють один або декілька компонентів, з яких методом хімічного синтезу отримують інші речовини. Наприклад, коріандр містить близько 60 % ліналоолу з квітковим запахом, подібним на конвалію.

У процесі хімічного окислення ліналоолу отримують цитраль або гераніол, запах яких нагадує троянду [2]. З олії шавлії мускатної фракційною розгонкою отримують близько 20 різних запахів, які можна використовувати як окремі ароматизатори.

Фракційна перегонка — тривалий процес навіть для розділення суміші, що складається з двох речовин.

Природні ефірні олії є багатокомпонентними сумішами органічних сполук (ароматичних карбонільних з'єднань, спиртів, кислот, ефірів і т.д.), що значно ускладнює процеси фракціонування.

Фракціонування ефірної олії кропу на дві фракції триває до 36 годин, на одну розгонку витрачається 70 ÷ 100 г ефірної олії, при цьому вихід на стабіль-

ний, контрольований процес потребує проведення до 5 пробних розгонок [3].

Препаративна хроматографія в класичному варіанті використовується для розділення азеотропних сумішей та ізомерів з близькими температурами кипіння, виділення окремих компонентів, проведення їх подальшого аналізу. Препаративною хроматографією отримують добре очищені зразки, які можна використовувати за стандарти [6].

Для ефективного фракціонування рідкої суміші препаративна хроматографія в багатьох випадках не поступається ректифікації і навіть перевершує її.

Порівняльний аналіз процесу фракційної розгонки на насадковій колоні ректифікаційної установки і фракціонування суміші на колонці препаративного хроматографа показав наявність спільних характеристик:

висока ефективність розділення складної суміші; процес розділення багатокомпонентної суміші здійснюється в колонах;

ступінь розділення характеризується ефективністю колоні і оцінюється одним поняттям «числом теоретичних тарілок»;

основним параметром як дистиляції, так і газохроматографічного розділення є температура кипіння компонентів суміші.

Ці висновки підтверджуються роботами зарубіжних дослідників, в яких препаративною газовою хроматографією «імітують» процеси фізичної розгонки сирової нафти за дійсними температурами кипіння [5,6].

Метою даного дослідження є обґрунтування зас-тосування механізмів препаративної газової хро-

тографії для імітаційного моделювання фракційної дистиляції ефірних олій за істинними температурами кипіння. Це дозволить за 80 хвилин аналізу з 1 мл зразку отримати результати розподілу фракцій дослідної ефірної олії адекватні фракційній розгонці на ректифікаційній колоні. Разом із цим з'являється можливість оперативно і спрямовано управляти процесом перегонки, оперативно змінювати режими одержання компонентів (фракцій), проводити підбір нових видів перспективної сировини; забезпечувати ринок стабільними натуральними ароматизаторами.

Відповідно прийняті в міжнародних публікаціях термінології [5] фракційний розподіл рідкої суміші препаративною газовою хроматографією за дійсними температурами кипіння має назву імітаційна дистиляція. У основу способу імітаційної дистиляції покладено закономірність, за якою індивідуальні компоненти рідкої суміші елюються (виходять) із газохроматографічної колонки в порядку зростання їх температур кипіння. Препаративна колонка імітує собою ректифікаційну колону.

Препаративне виділення окремих компонентів або фракцій ефірних олій характеризується двома якісними критеріями: продуктивністю препаративної колонки і селективністю насадки, що визначається хімічною природою нерухомої фази та її взаємодією з багатокомпонентною сумішшю.

Зважаючи на це, нами було досліджено наукові засади виготовлення насадки препаративної колонки для імітованого моделювання фракційної розгонки ефірних олій на насадковій колоні ректифікаційної установки. Дослідження проводилися за такими етапами.

В першу чергу це наукове обґрунтування та підбір твердого носія (ТН). Основним призначенням ТН в хроматографії є забезпечення значної, однорідної поверхні для рівномірного утримання плівки рідкої фази. Фірмою «Johns Manville» (США) розроблено спеціальний носій для препаративного розділення — хромосорб А. Він володіє великою ємністю по відношенню до нерухомої рідкої фази (до 25 % мас.); високою механічною міцністю; малою адсорбційною і каталітичною активністю поверхні.

Спираючись на дослідження Лаптева та Карханіна [7] нами встановлено залежність продуктивності колонки від фракційного складу ТН. Встановлено, що колонки з вузькими фракціями ТН ефективніші за інші, але це може спричиняти збільшення тиску на кінцях колонки. Пояснення цього витікає з рівняння визначення висоти еквівалентної теоретичній тарілці ВЕТТ за Ван Деем-тером (формула 1):

$$\text{ВЕТТ} = A + B/k + C \cdot \mu, \quad (1)$$

де k — лінійна швидкість газу носія, A — коефіцієнт вихрової дифузії, B — коефіцієнт молекулярної дифузії, C — коефіцієнт опору масопередачі між газом і рідкою фазою.

Коефіцієнти A , B і C не є константами і залежать від багатьох факторів. Чим менший розмір часток ТН, тим менша величина коефіцієнта дифузії A і менший опір масопередачі C в газовій фазі, тобто ефективність колонки, таким чином, збільшується. Зменшення коефіцієнта дифузії A і опору масопередачі C в газовій фазі, навпаки, збільшує опір колонки на її кінцях. У разі використання дуже малих часток ТН опір колонки настільки зростає, що стає неможливим створення необхідної швидкості потоку газу-носія.

Крім того дослідження показали, що колонки заповнені однією фракцією ТН по всій її довжині не в повній мірі ефективні. При заповненні колонки фракціями з почерговим зменшенням розміру часток фракцій час утримання зменшується у два рази, порівняно з колонкою, заповненою однією фракцією.

Тому було вирішено при виборі розміру зерен ТН використати поступове зменшення діаметру часток, що забезпечує достатню швидкість газу-носія і задану ефективність колонки. Характеристика фракцій сорбенту хромосорб А вказана у таблиці 1.

Відомо, що продуктивність колонки в значній мірі залежить від ефективності насадки, тобто рідкої нерухомої фази нанесеною на ТН, тому за другим етапом розроблення препаративної колонки обиралися нерухома фаза (НФ).

Таблиця 1

Характеристика фракцій твердого носія для препаративного розділення ефірних олій

Номер фракції	Розмір зерен, мм	Розмір часток, меш
Фракція 1	2 — 3	10 — 20
Фракція 2	1 — 2	10 — 30
Фракція 3	0,56 — 1	20 — 30

меш — одиниця вимірювання, яка означає число отворів на один лінійний дюйм (25,4 мм)

Універсального способу підбору нерухомої фази (НФ) на базі теоретичних розрахунків не існує. Світовий і вітчизняний досвід переконливо свідчить, що остаточний висновок залишається за експериментальною перевіркою.

Ефективність НФ характеризується міжмолекулярною взаємодією контактуючих речовин. Така взаємодія в значній мірі залежить від полярності речовин. Час утримання неполярних сполук зростає на неполярних нерухомих фазах, і розділення здійснюється за температурами кипіння. Полярні сполуки, однакової температури кипіння, що і неполярні, на неполярній нерухомій фазі утримуються значно менше. Зрозуміло, що їх утримання збільшується з ростом полярності НФ.

Полярність НФ характеризується за Родш-найдером і Мак-Рейнольдсом [9]. Детальний аналіз газохроматографічних характеристик НФ із низькою та середньою полярністю, які за системою Nawkes'а відносяться до класів В.1, В.2,

С.4, D1 дозволив сформулювати наступні умови вибору НФ:

хімічна формула основи подібна до класу ароматичних компонентів ефірних олій;

максимальна робоча температура відповідна температурам кипіння ароматичних компонентів ефірних олій (240°C і вище);

висока в'язкість без вимивання з газохроматографічної колонки при значних температурах експерименту;

низькі значення полярності за Родшнайдером, а саме від 0 до 15 %, що відповідає неполярним і слабополярним НФ;

високі значення полярності за Мак-Рейнольдсом, що свідчить про високу селективність до ароматичних компонентів ефірних олій.

У препаративній хроматографії великі проби зазвичай вимагають вищих температур розділення, ніж в аналітичній хроматографії, оскільки збільшується рівень конденсації речовин в хроматографічній колонці. Ця обставина підвищує вимоги до стійкості НФ. При цьому, використання навіть відносно стійких НФ призводить до забруднення розділених компонентів суміші домішками рідкої фази. Вміст домішок П (в %) зумовлених леткістю рідкої фази визначається наступним виразом:

$$П = P_{ж} \omega t_c / 10m, \quad (2)$$

де $P_{ж}$ — леткість рідкої фази, мг на 1 л газу-носія; ω — об'ємна швидкість газу-носія, мл/хв.; t_c — час збору, хв.; m — маса виділеної речовини, мг.

Щоб зменшити вихід з колонки парів НФ та забруднення нею виділених речовин, препаративне розділення зазвичай проводять при температурі на 50°C нижче за рекомендовану максимально допустиму температуру НФ. Завдяки цьому, суттєво зменшується тиск парів НФ і не порушується стабільність колонки.

Однією з умов вибору НФ є подібність до класу ароматичних компонентів ефірних олій. В основному ефірна олія є сумішшю терпенових вуглеводів з загальною формулою $C_{10}H_{16}$ і їх кисневмісних похідних. Тому НФ за будовою молекули і сукупністю фізико-хімічних властивостей повинна бути близькою до характерних властивостей ароматують речовин ефірних олій. Подібно до терпеноїдів НФ повинна мати циклічну будову молекули і володіти електронно-акцепторними властивостями. До речовин з такими характеристиками відносяться складні ефіри, фосфати, фталати, себацинати, стеарати, а також складні поліефіри.

Вимогам до НФ, селективних до компонентів ефірних олій з малою полярністю відповідають силікони: сквалан, полі- (диметилсилоксан), апізон, поліметилфенілсилоксан та деякі інші. Диметил- і метилфенілсилоксан мають широкий температурний інтервал — (–50...+350°C), що сприяє їх різноплановому практичному застосуванню. До неполярних силіконових НФ зарубіжного і вітчиз-

няного виробництва відносяться: SE-30, OV-1, OV-101, SP-2100, ПМС-100, ВКЖ-94.

За викладеними науковими засадами і експериментальними дослідженнями обрано для виготовлення насадки препаративної колонки способу імітованої дистиляції нерухомої фази — ПМС-100, виробництва “Реахім”. Ця НФ володіє низькою полярністю як за константами Роршнейдера, так і за показниками Мак-Рейнольдса, є доступною за ціною. Характеристика НФ ПМС-100 наведена у таблиці 2.

Таблиця 2

Характеристики нерухомої фази ПМС-100

Показник	Значення
Хімічна формула	$CH_3[SiO(CH_3)_2]_nCH_3$
Максимальна робоча температура, °C	200...250
В'язкість, η_{20} мПа/с	100
Розчинник	Діетиловий ефір
Полярність по Роршнейдеру	9
Полярність по Мак-Рейнольдсу	16 (по бензолу)

Завдяки своїй високій в'язкості, ПМС-100 може використовуватися при температурах до 300°C, що є особливо важливим для виділення висококиплячих компонентів ефірних олій. Крім того силіконові масла до яких відноситься обрана НФ порівняно хімічно інертні і фізіологічно нешкідливі.

На ефективність розділення і роздільну здатність колонки впливає концентрація НФ на твердому носії. За дослідженнями Верзела встановлено вплив кількості НФ на величину ВЕТТ [8]. За його висновками в препаративній хроматографії зміна концентрацій рідкої фази в межах 10...35 % практично не впливає на ефективність колонки. Вирішальним фактором виступає масопередача в газовій фазі.

Експериментально встановлено, що концентрація нанесення ПМС-100 в кількості 20 % на Хромосорб А. має наступні переваги: можливість проведення аналізу проб великого об'єму; здатність до покриття практично всіх активних центрів на поверхні твердого носія; висока продуктивність препаративної колонки; мінімальні (1-2%) втрати не повністю адсорбованої фази, оскільки адсорбуюча здатність носія використана не максимально. Обробка результатів досліджень показала, що раціональна концентрація НФ при нанесенні на ТН становить 17 і 20 %.

У значній мірі величини утримування компонентів суміші залежить від розподілу НФ на поверхні ТН. В літературі відомо декілька моделей розподілу НФ на ТН, обґрунтовані експериментальними даними та теоретичними уявленнями [10]: В цілому можна сказати, що характер розподілу НФ на твердому носії достатньо складний. Спочатку НФ заповнює, в основному, вузькі пори ТН, а потім відбувається заповнення пор більшого діаметру та збільшення товщини плівки НФ на стінках макропор. При вмісті НФ на твердому носії більше де-

кількох відсотків та хорошій змочуваності твердого носія НФ утворюється суцільна плівка. При поганій змочуваності, НФ знаходиться на поверхні у вигляді окремих крапель. Великий вплив на характер розподілу справляє спосіб нанесення НФ та подальші умови кондиціювання колонки.

У залежності від довжини препаративної колонки, розміру часток фракцій ТН, їх розташування відносно місця вводу проби та допустимих значень концентрації НФ визначались фракційні масові співвідношення ТН у колонці, концентрація НФ для кожної з цих фракцій. При цьому враховувалося наступне: чим менший розмір часток фракцій ТН і ближче їхнє розташування відносно місця введення проби, тим більші повинні бути фракційні масові співвідношення ТН у колонці та концентрації НФ.

Аналіз експериментальних даних та теоретичних уявлень дозволив визначити масові співвідношення трьох фракцій Хромосорбу А різного розміру часток та концентрацію ПМС-100, нанесену на кожну фракцію. За рахунок того, що розрахована кількість НФ для третьої фракції ТН є досить значною, фракцію 3 поділено на дві частини (3.1, 3.2). (таблиця 3).

Таблиця 3

**Концентрація ПМС-100 для фракцій
Хромосорба А насадки препаративної колонки**

Хромосорб А	Масове співвідношення фракцій у колонці, %	Кількість ПМС-100, %
Фракція 1	15	17
Фракція 2	25	17
Фракція 3.1	25	19
Фракція 3.2	35	14

Проведені дослідження дозволили розробити принципову схему приготування насадки для препаративної колонки способу імітованої дистиляції ефірних олій (рисунк 1).

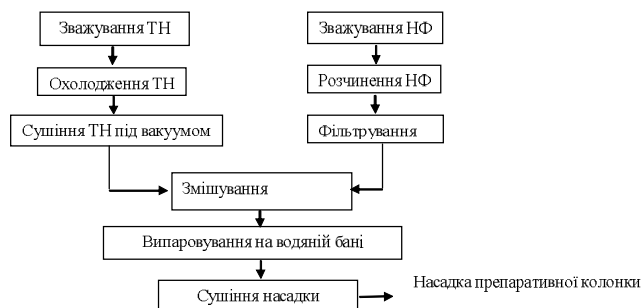


Рис. 1. Принципова схема приготування колонки для препаративного розділення ефірних олій

Висновки. Проблема отримання нових стабільних джерел натурального аромату для харчової промисловості пов'язана з необхідністю детального вивчення і вдосконалення технологій перероблення природної ароматичної сировини. Ключовими аспектами у вирішенні даної проблеми є фракційна перегонка ефірних олій з оптимальними режима-

ми проведення процесу. Проведеними дослідженнями обґрунтовано можливість імітаційного моделювання фракційної перегонки ефірних олій препаративною газовою хроматографією з використанням спеціально розробленої препаративної колонки. Задача вирішувалася індивідуальним підходом до вибору твердого носія, нерухомої фази, способу нанесення даної нерухомої фази на твердий носій колонки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Нечаев А.П., Смирнов Е.В. Пищевые ароматизаторы. / Пищевые ингредиенты. 2000. № 2. - С. 26-28.
2. Мишарина Т.А., Андреев В.А., Ващук Е.А. Состав, получение и свойства пищевых ароматизаторов. / Пищ. пром-сть. — 1998. — № 6. — С. 29 — 31.
3. Фролова Н.Е., Чепель Н.В., Усенко В.О. Отримання натурального ароматизатора з ефірної олії кропу як функціональної складової продуктів оздоровчого спрямування / Наукові праці НУХТ, 2006.- №18,- С.40-42.
4. M.F. Benassy, M. Dorbon, and P.Valentin. Оцінка параметрів препаративної дистиляції з використанням методу СИМДИС/the Catalyst, AC Analytical Control, 1995. №1. р. 12.
5. Aromatisation des aliments approches sensorielles et physico-chimiques/ Philippe Ellen, Voilley Andree (Laboratoire GPAB-ENSBANA) / Ind. alim. et agr.- 2001. — 118, № 4. — С. 11-18.
7. Бардышев И.И., Куликов В.И., Чемрук Л.С. Исследование различных твердых носителей для проведения газо-жидкостной хроматографии терпенов / Доклады Академии наук БССР. — Т 12. — 1968., № 6.- С.76-82.
8. Лейбница Э. Руководство по газовой хроматографии / Э.Лейбница, Х.Г.Штруппе; пер. с нем. В.В. Соболя. [т.1, 2] — М.: Мир, 1998. — с 479,509.
9. Аналитическая хроматография / Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др. — М.: Химия, 1995. — 464с.

Одержана редколлегією 25.05.2009 р.