

8. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. — М.: Химия, 1976.

9. Левеншпиль О.Н. Инженерное оформление химических процессов. — М.: Химия, 1969.

10. Пат. 40166 України. Вібраційний екстрактор / В.Л. Зав'ялов, В.С. Бодров, Т.Г. Мисюра, Н.В. Попова. — Оpubл. Бюл. №6, 2009.

Надійшла до редколегії 03.12.09 р.

УДК 665.52

К.А. Науменко, асп.  
Н.Е. Фролова, канд. техн. наук  
А.І. Українець, д-р техн. наук  
В.О. Усенко, ст. наук. співроб.

## ПІДБІР І ОЦІНКА АДСОРБЕНТІВ ДЛЯ УЛОВЛЮВАННЯ АРОМАТИЧНИХ РЕЧОВИН ПІД ЧАС КОНЦЕНТРУВАННЯ СОКІВ ТА ЕКСТРАКТІВ

Досліджено вибірковість адсорбції на різних адсорбентах ароматизуючих компонентів рослинної сировини та їх оптимальне виділення з адсорбційної поверхні, що є першим етапом до вирішення проблеми вловлювання та виділення летких компонентів при концентруванні соків та екстрактів.

**Ключові слова:** концентрування, ароматичні речовини, адсорбція, десорбція, газохроматографічний аналіз.

Виробництво соків та екстрактів з рослинної сировини за останнє десятиріччя отримало широкий розвиток.

Сьогодні приблизно 90 % таких продуктів виготовляють шляхом відновлення концентратів. Цей підхід дозволяє значно скоротити витрати на зберігання, транспортування та створити резерв продукції на зимово-весняний період [1].

Натуральні ароматизуючі речовини (далі АР), які в процесі концентрування відганяються з водно-спиртовими парами, вловлюються різними способами. Отриманий концентрат АР з фруктовим, ягідним та пряно-ароматичним запахом вважається натуральним продуктом. Він додається у відновлений продукт або зберігається і використовується як натуральний харчовий ароматизатор.

Із запропонованих у світовій промисловості способів уловлювання АР більшість заснована на процесах ректифікації, конденсації, екстракції органічними розчинниками, інертними газами та CO<sub>2</sub>, сорбції. При цьому ступінь концентрування вловлених АР становить 1:1000...1:10000 [2].

В ході досліджень нами було зібрано і проаналізовано матеріали вітчизняних й закордонних досліджень щодо вловлювання АР соків, екстрактів, які засвідчують ефективність в цьому питанні використання адсорбентів за різними режимами адсорбції. Так, для збільшення ступеня концентрування та зниження втрат АР науковцями запропоновано їх уловлювання діатомітом з нанесеним поліметилфенілсилоксаном з послідовною їх термодесорбцією [3].

Застосування адсорбційно-десорбційних циклів дозволяє не тільки ефективно вловлювати АР, що знаходяться у концентраціях 0,00001 — 0,001 см<sup>3</sup>/л, а й багаторазово використовувати адсорбенти із значним зменшенням витрат на технологію.

The adsorption selectivity to aromatic components of digister on different adsorbents and their optimal selection from adsorption surface are investigated, that became the first stage of decision the problem of catching and selection of volatiles at the concentration of juices and extracts.

**Key words:** concentration, aromatizers, adsorption, desorbition, gas chromatographic analysis.

Не зважаючи на широке використання адсорбційних процесів у різних галузях харчової промисловості, адсорбенти та їх можливості для вловлювання та виділення ароматичних компонентів соків та екстрактів вивчено не достатньо.

Отже, метою проведених досліджень було вибір та оцінка адсорбційно-десорбційних властивостей адсорбентів, перспективних для уловлювання та виділення АР в умовах багатокомпонентності системи (АР різних хімічних класів + пари спирту і води).

Вирішення поставленої задачі здійснювалося за схемою, наведеною на рисунку 1, яка окреслює завдання досліджень.

1. Предметом дослідження була створена нами модельна суміш АР у водно-спиртовому розчині концентрацією 1:10000. Вибір компонентів модельної суміші обумовлений АР, наявних в соках та екстрактах, різної молекулярної маси, полярності, температур кипіння. Було використано такі терпени:  $\alpha$ -пінен, лімонен, ліналоол, цінеол, карвон, що є визначальними компонентами аромату пряно-ароматичної сировини, та спир-

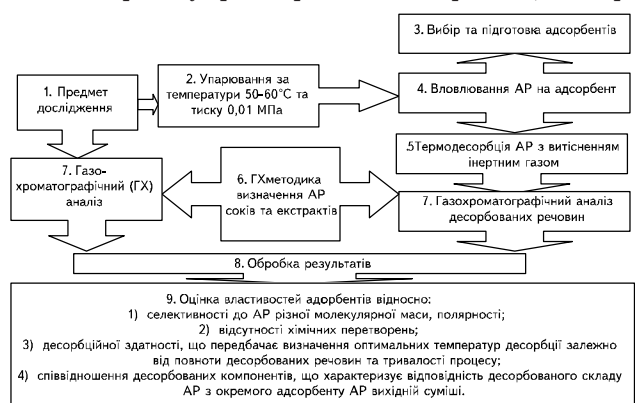


Рис. 1. Схема проведення досліджень

© К.А. Науменко, Н.Е. Фролова, А.І. Українець, В.О. Усенко, 2010

ти ізобутанол, ізоамілол, наявність яких значною мірою характерна для аромату плодів та ягід.

2. Концентрування модельної суміші проводилось на роторному випарювачі, адаптованому до умов дослідження, за вибраними режимами.

3. Дослідження перспективних для уловлювання АР адсорбентів, враховуючи дані літературних джерел про їхні властивості та галузі застосування. Вибір адсорбентів здійснювався з урахуванням поставлених нами задач, що обумовило формування критеріїв відбору, до яких відносяться:

**А. Гідрофобність.** Оскільки випарювання соків та екстрактів характеризується виносом разом з АР великої кількості парів води, підбиралися адсорбенти, які не адсорбують воду, і для яких вологість середовища не впливає на ефективність адсорбції. Крім того, використання гідрофобних адсорбентів запобігає перевантаженню їхньої поверхні молекулами води з «проскоком» цільових АР.

**Б. Здатність селективно адсорбувати АР з заданими фізико-хімічними характеристиками.**

За оцінкою складу АР рослинної сировини із різною молекулярною масою, полярністю, а також селективних властивостей адсорбентів, нами підбиралися адсорбенти, що характеризувалися вибірковими адсорбційними властивостями, такими як:

– молекулярно-ситовий ефект, механізм якого дозволяє підібрати адсорбенти, селективні до АР певної молекулярної маси та розмірів;

– відносна спорідненість поверхні адсорбенту до АР за рахунок орієнтаційних та індукційних взаємодій. Ця властивість характеризує вплив полярності поверхні адсорбенту і АР на сумарну взаємодію.

**В. Можливість повної десорбції** із максимальним виділенням адсорбованих речовин з поверхні адсорбції та збереженням властивостей адсорбентів протягом тривалого терміну використання (тобто високе число “циклів” адсорбція / десорбція).

**Г. Хімічна та каталітична інертність до АР.** Для отримання концентрату АР, який би володів повноцінним ароматом, притаманним вихідній сировині, потрібно підбирати адсорбенти з мінімальною реакційною здатністю до АР, особливо враховуючи високі температури десорбції (вище 200 °С).

**Д. Достатня міцність гранул адсорбенту,** оскільки їх руйнування може погіршувати гідродинаміку процесу.

**Е. Низька вартість та екологічна безпечність** використання в харчовій промисловості.

Відповідно означених критеріїв в дослідженнях використовували активоване вугілля (марки БАУ-А, АГ-3 тощо), пористі полімери.

Коротка характеристика обраних адсорбентів для вловлювання та виділення АР соків та екстрактів наведена у таблиці 1.

Зауважимо, що в ході досліджень для запобігання окислення цільових АР нами проводилося інактивація активних центрів поверхні активованого вугілля хімічною обробкою.

4. Вловлювання АР проводилось на адсорбційній колонці, яка розташовувалася у колбі роторного випарювача над поверхнею випарювання. Пари АР модельної суміші селективно поглиналися відповідним адсорбентом, а водно-спиртові пари виводились з системи.

5. Термодесорбція АР з поверхні адсорбції здійснювалася тепловим полем, що створювалося десорб-

ційною камерою, з одночасним пропусканням через адсорбент інертного газу. Це запобігало окисленню АР та забезпечувало регенерацію адсорбенту. За такими умовами десорбовані АР безвитратно переводяться у газохромографічну (ГХ) аналітичну колонку.

6. 7. За розробленою ГХ методикою визначення АР соків та екстрактів проведено ГХ аналіз АР вихідної модельної суміші та АР десорбованих з відповідних адсорбентів.

8. Обробка результатів аналізу ґрунтувалася на кількісному розрахунку концентрацій та співвідношень АР модельної суміші початкового складу та після адсорбції-десорбції з обраних адсорбентів.

Таблиця 1

Характеристика досліджуваних адсорбентів	
Адсорбент	Характеристика [4,5]
Активоване вугілля БАУ-А АГ-3	Гідрофобний. Широкий діапазон пор. Селективний до молекул з високою молекулярною масою. Здатний до повної регенерації. Каталітична активність за високих температур. Дешевий та доступний. Безпечний за вимогами для харчової промисловості. Використовується для вловлювання сполук з газових середовищ, очищення водних розчинів.
Тенакс	Синтезований полі-(2,6-дифеніл-н-фенілен-оксид). Гідрофобний. Стійкий до кисню і води, до температури 375 °С. Слабо полярний. Структура — переважно макро- і мезопори. Відсутність необоротної адсорбційної взаємодії з полярними сполуками. Стабільність протягом тривалого часу роботи. Безпечний за вимогами для харчової промисловості. Використовується в аналітичних цілях.
Пористі полімери	
Полісорби (п-1, п-10)	Гідрофобний. Сополімер стиролу та дивінілбензолу. Неполарний. Різняться структурою, із зміною в ході синтезу. Здатні до повної регенерації. Каталітично інертні. Ефективні для адсорбції з газових та водних систем. Безпечні за вимогами для харчової промисловості. Використовуються в аналітичних цілях.

За наведеною послідовністю було проведено серію досліджень. Передусім дотримувалися таких режимів концентрування модельної суміші: температура 50–60 °С, залишковий тиск 0,01 МПа. Десорбція АР здійснювалася для пористих полімерів за температур 200, 220, 240 °С, для БАУ-А — 200, 250, 280 °С.

Оцінка обраних адсорбентів передбачала дослідження їхньої селективності (або вибірковості адсорбції). Для порівняння селективності адсорбентів до АР різної молекулярної маси та полярності введено показник *повноти адсорбції-десорбції* АР, %, який відображає відсоток АР від загальної її кількості, адсорбованої поверхнею адсорбенту та десорбованої з неї. На рисунку 2,3 відображено експериментальні дані щодо вибірковості досліджуваних адсорбентів вловлювати АР різної молекулярної маси та полярності.

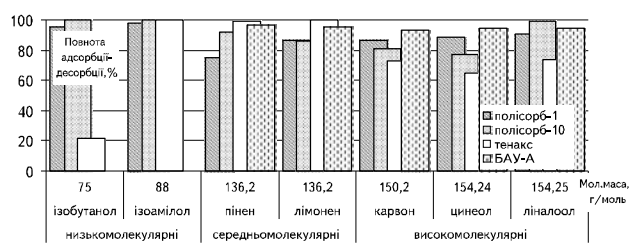


Рис. 2. Порівняльний аналіз вибірковості адсорбції АР різної молекулярної маси обраними адсорбентами

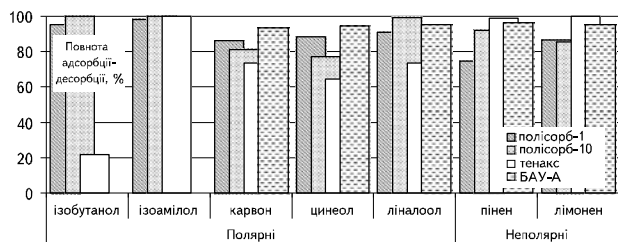


Рис. 3. Порівняльний аналіз вибірковості адсорбції AP різної полярності обраними адсорбентами

За результатами досліджень можна зробити наступні висновки.

**Полісорби** проявляють здатність максимально вловлювати молекули з низькою та середньою молекулярною масою (ізобутанол, ізоамілол, терпенові вуглеводні). При цьому спостерігається незначний вплив полярності молекул на сумарну адсорбційну взаємодію. Оскільки поверхня полісорбів є неполярною, можна припустити, що адсорбція на них відбувається за рахунок адсорбційного поля пор адсорбентів.

**Тенакс** максимально адсорбує речовини з числом вуглецевих атомів С5 та більше. Відмітимо незначний вплив індукційних та орієнтаційних взаємодій між молекулами AP та адсорбенту.

**Активоване вугілля БАУ-А** максимально адсорбує високомолекулярні сполуки, починаючи з С10, а при проходженні низькомолекулярних сполук відбувається їх «проскок».

**Активоване вугілля АГ-3** характеризується високою селективністю до парів спирту, що заважало адсорбції AP.

Цікаво було дослідити адсорбенти за десорбційною здатністю за різних температур десорбції, що дозволяє оцінити можливу тривалість процесу десорбції.

У таблиці 2 зведено результати досліджень закономірності впливу температури на повноту десорбції адсорбованих AP модельної суміші (сумарна кількість), %, досліджуваними адсорбентами.

Таблиця 2

Повнота десорбції AP модельної суміші за різних температур

Температура десорбції, °С	Адсорбенти			
	Полісорб-1	Полісорб-10	Тенакс	БАУ-А
200	90,14	94,91	74,23	40,08
220	86,54	89,6	75,03	—
240	85,36	88,03	75,5	—
250	—	—	—	86,18
280	—	—	—	87,23

Проведені дослідження дозволили встановити температури десорбції, за яких максимально виділяються AP модельної суміші з поверхні адсорбентів. Так, для полісорбу-1, полісорбу-10 оптимальною температурою є 200 °С, для тенаксу — 240 °С, для активованого вугілля — 280 °С.

В ході досліджень вивчалася зміна тривалості десорбції AP від температури, залежність якої представлена на рисунку 4.

Наведені дані дозволяють встановити температури, за якими тривалість десорбції AP з поверхні обраних адсорбентів була б найменшою. Так, за температури 240 °С тривалість десорбції з полісорбу-1 становила 210 с, з полісорбу-10 — 229 с, з тенаксу — 237 с, за температури 280°С десорбція з БАУ-А відбувалася 362 с.

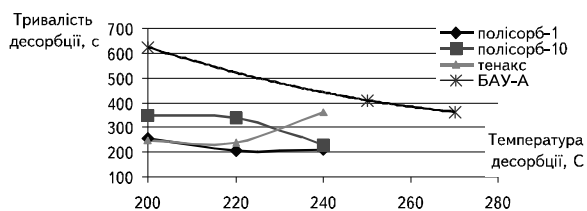


Рис. 4. Залежність тривалості десорбції AP від температури

Найбільшу тривалість термодесорбції з БАУ-А можна пояснити розвинутою структурою пор (мікро-, мезо-, макропори). Крім того, цей адсорбент легко піддається загорянню, через що було вирішено проводити десорбцію AP за температури не вище 270 °С з пропусканням інертного газу.

За схемою досліджень нами оцінювалася зміна співвідношень AP вихідної модельної суміші до і після адсорбції-десорбції. Дані представлено у таблиці 3.

Таблиця 3

Порівняння кількісних співвідношень AP модельної суміші до і після адсорбції-десорбції на обраних адсорбентах

Температура десорбції, °С	Адсорбенти			
	Полісорб-1	Полісорб-10	Тенакс	БАУ-А
200	90,14	94,91	74,23	40,08
220	86,54	89,6	75,03	—
240	85,36	88,03	75,5	—
250	—	—	—	86,18
280	—	—	—	87,23

Проведені дослідження засвідчують наявні зміни в співвідношеннях AP модельної суміші в процесі адсорбції-десорбції на одному адсорбенті, що засвідчує про ймовірні значні втрати AP при отриманні ароматичного концентрату. З цього приводу нами вважається доцільним подальші дослідження спрямувати на вивчення напрямів використання адсорбційної колонки-концентрату градієнтної селективності, яка за своєю довжиною змінює адсорбційні властивості по відношенню до певного критерію розділення AP. Така колонка дозволить розподілити AP на поверхні адсорбції, що сприятиме максимальному їх уловлюванню та полегшенню процесу десорбції.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Самсонова А.Н. Фруктовые и овощные соки (Техника и технология): 2-е изд., перераб. и доп. / Самсонова А.Н., Ушева В.Б. — М.: Агропромиздат, 1990. — 287 с.
2. Альсаад А.Я. Методы улавливания и концентрирования ароматических веществ / А.Я. Альсаад, Э.Р. Хануков // Пищевая промышленность. — 1994. — № 3. — С. 9.
3. А.с. 1205879 СССР, МКИ А 23 L 2/08. Способ концентрирования спиртовых настоев и соков / В.А. Усенко, Т.Л. Баленко, Сапронова Л.Г. (СССР) — №3664803/28; заявл. 21.11.83; опубл. 23.01.86, Бюл. № 3.
4. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители: [справочник] / А.А.Лурье. — М.: «Химия», 1972. — 320 с.
5. Сакодынский К.И. Современные сорбенты для газовой хроматографии / К. И. Сакодынский // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. — 1983. — Т. 28, № 1. — С. 34 — 43.

Надійшла до редколегії 15.03.10 р.