

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

УДК 665.335.

ДЖУМАНАЗАРОВ ТУЛКИН ТУРАЕВИЧ

**НАУЧНО - ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ НАПРАВЛЕНИЯ
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ РАФИНИРОВАННОГО ХЛОПКОВОГО МАСЛА
ВЫСОКИМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ**

5A541103 – Технология производства растительных масел

ДИ С С Е Р Т А Ц И Я

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель: кандидат технических наук,
доцент Ш.М.Ходжиев

Бухара - 2013

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ПРОДУКТЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МАСЕЛ И ЖИРОВ, ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА И ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ	10
1.1. Оценка и анализ продуктов гидрогенизации масел и жиров.....	10
1.2. Существующие пути повышения качества и пищевой ценности продуктов каталитической модификации.....	17
1.3. Факторы, обеспечивающие пищевую безопасность продуктов каталитической модификации.....	22
1.4. Заключение по обзору.....	26
ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА И ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ ПРОДУКТОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ.....	27
2.1. Характеристика хлопкового масла, как сырья для производства продуктов гидрогенизации.....	27
2.2. Каталитические системы для гидрогенизации хлопкового масла.....	30
2.3. Технологические приемы повышения качества и обеспечения пищевой безопасности продуктов гидрогенизации.....	34
2.4. Методики оценки качества, пищевой ценности продуктов гидрогенизации.....	38
2.5. Заключение по главе.....	46

ГЛАВА 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРИРОВАННОГО ХЛОПКОВОГО МАСЛА С ПОВЫШЕННЫМИ КАЧЕСТВЕННЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ И ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТЬЮ.....	47
3.1. Производство пищевых и высокотвердых пластичных кондитерских жиров.....	47
3.2. Опытные и производственные испытания результатов разработок.....	49
3.3. Производство маргариновой продукции.....	58
3.4. Заключение по главе.....	63
ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	65
Научное и практическое заключение по материалам диссертации.....	65
Заключительные выводы.....	66
<u>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</u>	<u>68</u>

А Н Н О Т А Ц И Я

Республикада ег-мой махсулотларини ишлаб чиқариш ҳолатини таҳлил этиш, истикболда усимлик мойларига булган талабни ва эҳтиёжни баҳолаш, мойларини сифатини оширишни ва турларини кенгайтиришни талаб этади. Уз навбатида бу масалаларни ечиш тайерланадиган махсулотлар таркибига мойда эрувчан кушимчалар ва хушбуй махсулотлардан кенг фойдаланиш имкониятларини жорий этади. Шу сабабли усимлик мойлари, жумладан пахта мойини сифатини ошириш ва турларини кенгайтириш йуналишида илмий тадқиқотларни ва амалий ишланмаларни олиб борилиши долзарб ва республиканинг ёг-мой соҳасини истикболли ривожланишида муҳимдир.

- установалены факторы, обуславливающие повышение качества и пищевую безопасность саломасов, получаемых гидрогенизацией хлопкового масла;

- выявлена и обоснована зависимость качества и пищевой безопасности продуктов гидрогенизации от содержания и соотношения твердых и жидких триацилглицеридов, транс-изомеризованных жирных кислот и расположения ацилов в триацилглицеридах пищевого саломаса;

- определено минимальное содержание транс-изомеризованных жирных кислот и расположение ацилов в sn-1, sn-2 и sn-3 положениях в триацилглицеридах при использовании порошкообразных и стационарных сплавных каталитических систем, промотированных родием и ванадием, а также повторно регенерированных;

- установалено промотирующая роль ванадия на активность, селективность и другие гидрирующие свойства катализатора. Показано, что ванадий позволяет снизить содержание транс-изомеров жирных кислот в саломасах при высокой селективности процесса.

Keywords: Modified fats of catalyst systems quality and food safety products manufacturing ways of manufacture.

Objects of research: Refined deodorized cotton oil powdery and stationary floatable catalyst systems on the basis of nickel. Copper and various additives.

The purpose of work: Improvement of quality and maintenance food safety products catalyst updating of cotton oil by selection of the scientifically-proved highly effective technologies and catalyst systems. Allowing to lower the maintenance a trans - isomerized of fat acids and to regulate a necessary arrangement acid fat acids in triglycerides for food fats.

Methods of research: For the analysis and a quality estimation the physical and chemical characteristic and food safety of food fats modern methods of physical, chemical, physical and chemical and spectral research research.

ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей развития масложировой отрасли республики на перспективный период является полное удовлетворение населения в растительных маслах и продуктах их переработки (маргарины, кондитерские жиры и др.)

Жиры представляют собой сложную смесь органических веществ – липидов, выделяемую из тканей растений, животных или из микроорганизмов. Липиды подразделяют на две группы в зависимости от их отношения к щелочам: на омыляемые, которые при взаимодействии со щелочами гидролизуются, отщепляя жирные кислоты и образуя соли высокомолекулярных жирных кислот – мыла, и неомыляемые, которые не содержат жирнокислотных остатков, соединенных эфирной связью, и поэтому при контакте со щелочами не гидролизуются и не образуют мыл.

Жиры необходимы не только в качестве резервного вещества и источника энергии, но и как поставщика физиологически активных соединений – незаменимых жирных кислот, фосфолипидов, стеролов, витаминов, участвующих в синтезе клеточных мембран и других тканей организма.

Решение проблем качества и безопасности пищевых жиров, продуктов их переработки является одним из приоритетных направлений в реализации концепции государственной политики в области здорового питания населения Республики.

Среди основных принципов формирования качества пищевых жиров и продуктов их переработки следует отметить их безопасность, а также обеспечение пищевой ценности производимых на их основе пищевых продуктов (маргариновая продукция и кондитерские изделия) согласно их назначению в питании человека.

Удовлетворение потребностей в высококачественных жировых продуктах – одна из основных социально-экономических проблем сегодняшнего дня. Проблема усугубляется необходимостью быстрее решения вопросов

безопасности жировых продуктов в связи с бесконтрольным применением на протяжении десятков лет минеральных удобрений, химических средств защиты растений. Особое влияние на качество жировых продуктов оказывает экологическая обстановка, работа контролирующих органов и организаций, несовершенство решений некоторых вопросов стандартизации и сертификации, несоответствие отечественных нормативных документов международным и европейским стандартам. Чтобы не оказаться за пределами будущего потребительского рынка, необходимо активно работать и проводить широкомасштабные исследования в направлениях создания и совершенствования систем качества и обеспечения пищевой безопасности пищевых жиров. Одним из таких направлений может стать деятельность по широко апробированной системе контроля качества пищевых жиров и продуктов на их основе в экономически развитых странах мира.

Повышение качества жиров можно осуществлять изменением триглицеридного состава масел и жиров различными способами их модификации.

В настоящее время основными методами модификации масел и жиров являются технология гидрогенизации, гидропереэтерификации и переэтерификации.

Развитие масложировой отрасли республики направлено на совершенствование технологий производства и переработки масел, обеспечивающие лучшее использование сырья, высокую производительность и повышение качества продукции с одновременным достижением их пищевой безопасности.

В промышленной практике наиболее распространенным способом каталитической модификации растительных масел и жиров является технология гидрогенизации с использованием различных видов катализаторов. В научных исследованиях и в практике каталитической модификации хлопкового масла, являющегося главным видом растительного масла республик

центрально-азиатского региона, предложены и рекомендованы множество катализаторов на основе никеля и меди с использованием различных промоторов, как факторов изменяющих гидрирующие свойства исходных катализаторов. Несмотря на многочисленность катализаторов, предложенных в технологии каталитической модификации хлопкового масла до сего времени отсутствуют конкретные рекомендации по выбору наиболее эффективного катализатора, позволяющего значительно повысить качество и обеспечить пищевую безопасность выпускаемых пищевых жиров. Поэтому продолжают широко масштабные исследования в области разработки новых технологий и катализаторов гидрирования, главным преимуществом которых является обеспечение высокого качества и пищевой безопасности каталитически модифицированных жиров. Немаловажным является разработка системы экспертизы качества и пищевой безопасности модифицированных жиров. Поэтому изучение основных вопросов повышения качества и обеспечения пищевой безопасности каталитически модифицированных жиров является актуальным в направлении расширения имеющихся теоретических представлений о модификации хлопкового масла.

Таким образом, решение изложенных проблемных вопросов технологии модификации хлопкового масла, обеспечение высокого качества и пищевой безопасности продуктов его переработки с проведением научных и экспериментальных исследований является актуальным в развитии жироперерабатывающей отрасли.

Все рассматриваемые в диссертационной работе вопросы направлены на решение проблемы повышения качества и обеспечения пищевой безопасности каталитически модифицированных жиров, которые являются актуальными.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с программой Центра по Науке и Технологичам КМ РУз на 2005-2015 годы по прикладной тематике ГНТП-5 "Республиканинг минерал хом аше ресурсларини киме, озик-овкат, энгил

саноат ва кишлок хужалик махсулотлари, ҳамда чиккиндиларини ишлаб чиқариш, кайта ишлаш, саклаш ва улардан фойдаланишнинг ресурстежамкор, экологик хавфсиз технологияларини ишлаб чиқиш". Она включена в координационные планы научно-исследовательских работ МинВУЗа республики, Бухарского технологического института пищевой и легкой промышленности (Государственный регистрационный № 01.97.0006056) и ассоциации "Ёг-мой ва озик-овкат саноати" РУз.

Цель исследования направлена на повышение качества и обеспечение пищевой безопасности саломасов, получаемых гидрогенизацией хлопкового масла, путем подбора научно обоснованных высокоэффективных технологий, повышение селективности процесса и снижение содержания транс-изомеризованных кислот в пищевых саломасах, а также улучшение биологической ценности.

Задачи исследования. Исходя из поставленной цели, в диссертации решаются следующие задачи:

- изучение теории и технологии модификации масел и жиров методом гидрогенизации

-установление основных факторов, обеспечивающих высокое качество и пищевую безопасность саломасов путем гидрогенизации хлопкового масла;

• подбор наиболее эффективных технологий и катализаторов для гидрогенизации хлопкового масла, позволяющих получать саломасы с повышенными качественными показателями;

• изучение влияния технологий и природы катализаторов на формирование качества и пищевую безопасность саломасов, получаемых гидрогенизацией хлопкового масла;

• обеспечение повышенной пищевой безопасности получаемых высококачественных твердых саломасов;

- использование саломасов на основе хлопкового масла для производства маргариновой продукции и высокотвердых кондитерских жиров, обеспечение высокое качество и пищевую безопасность готовых изделий;

- производственные испытания и освоение результатов новых научно-технологических разработок в условиях производства.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являлись рафинированное дезодорированное хлопковое масло, порошкообразные и стационарные сплавные каталитические системы на основе никеля, меди и различных промотирующих добавок, обладающие высокими гидрирующими свойствами.

Предметом исследования являлись высокоэффективные технологические процессы гидрогенизации хлопкового масла, позволяющие обеспечить высокое качество и пищевую безопасность твердых саломасов и продуктов на их основе.

Методы исследования. Для анализа и оценки качества, физико-химической характеристики, пищевой безопасности сырья, промежуточных материалов, гидрогенизированных саломасов и продуктов на их основе использованы современные физические, химические и физико-химические, методы и математическая обработка полученных экспериментальных данных.

Научная новизна.

- установлены факторы, обуславливающие повышение качества и пищевую безопасность саломасов, получаемых гидрогенизацией хлопкового масла;

- выявлена и обоснована зависимость качества и пищевой безопасности продуктов гидрогенизации от содержания и соотношения твердых и жидких триацилглицеридов, транс-изомеризованных жирных кислот и расположения ацилов в триацилглицеридах пищевого саломаса;

- определено минимальное содержание транс-изомеризованных жирных кислот и расположение ацилов в sn-1, sn-2 и sn-3 положениях в

триацилглицеридах при использовании порошкообразных и стационарных сплавных каталитических систем, промотированных родием и ванадием, а также повторно регенерированных;

- установлено промотирующая роль ванадия на активность, селективность и другие гидрирующие свойства катализатора. Показано, что ванадий позволяет снизить содержание транс-изомеров жирных кислот в саломасах при высокой селективности процесса.

Практическая значимость результатов исследования.

- установлено оптимальное содержание твердых и жидких триглицеридов в гидрогенизированных жирах, обеспечивающее повышение качества и пищевую безопасность саломасов;

- разработаны новые стационарные промотированные никель-медь-палладий-алюминиевые катализаторы с добавкой ванадия;

- выявлены оптимальные технологические режимы производства саломасов гидрогенизацией хлопкового масла с высокими показателями, характеризующий качеством и пищевой безопасностью продукта;

- на основе использования гидрогенизированных пищевых жиров достигнуто повышение качества и пищевой безопасности маргариновой продукции.

Реализация результатов. Результаты новых научно-технологических разработок апробированы в промышленных условиях (СП ОАО "Тошкент ёғ-мой комбинати") при производстве высокотвердых саломасов и маргариновой продукции повышенного качества и пищевой безопасности.

Новые результаты научно-технологических разработок также используются в учебном процессе Бухарского инженерно - технологического института при подготовке специалистов для пищевых производств.

– **Апробация работы.** Результаты научно-практических исследований обсуждены и доложены на научно-теоретических и практических конференциях

профессорско-преподавательского состава Бухарского инженерно-технологического института (Бухара, 2012-2013 гг).

Опубликованность результатов. По результатам выполненных исследований опубликовано 4 тезисов докладов.

Глава 1. ПРОДУКТЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МАСЕЛ И ЖИРОВ, ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА И ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ

В отечественных и зарубежных источниках информации, в научно-технической литературе, обзорах, патентах на изобретения имеется достаточно материалов [1,2,19,21,23,37,59,61,73] по продуктам каталитической модификации масел и жиров, способам их производства и путей повышения их качества и пищевой ценности выпускаемой продукции. Учитывая, это, рассматриваем и оцениваем материалы, касающиеся непосредственно тематики данной диссертационной работы.

1.1. Оценка и анализ продуктов гидрогенизации масел и жиров

Жиры представляют собой многокомпонентные системы, содержащие, в основном, сложные эфиры высокомолекулярных жирных кислот и глицерина-триглицериды (триацилглицеролы) [1,22,35].

Глицериды природных растительных масел и животных жиров, используемых наиболее широко в промышленной практике, образованы главным образом жидкими ненасыщенными кислотами с 18 атомами углерода в цепи. Температура плавления олеиновой кислоты находится в пределах 13...16⁰С, более ненасыщенные жирные кислоты остаются жидкими при отрицательных температурах [21,39].

Насыщенные кислоты наиболее употребительных масел и жиров представлены, главным образом, стеариновой, пальмитиновой и лауриновой кислотами, температура плавления которых значительно выше комнатной и возрастает

с удлинением углеродной цепи [99]. Так, например пальмитиновая кислота (16:0) плавится при 63...64⁰С, стеариновая кислота (18:0)-при 70...71⁰С [3,4].

Как известно [1,2,47], в общем балансе природных жиров растительного и животного происхождения, вырабатываемых на масложировых предприятиях стран независимых государств, основное количество приходится на жидкие растительные масла- подсолнечное, рапсовое, хлопковое, соевое и некоторые другие. Значительная часть этих масел в рафинированном виде используется непосредственно как пищевой продукт, а также как жидкий компонент жировой основы маргаринов, хлебопекарных, кондитерских, кулинарных и других жиров [73,77]. Вместе с тем пищевая промышленность и народное хозяйство в целом все более нуждаются в жирах твердой консистенции, которые по своим технологическим и другим свойствам были бы пригодны в качестве основного - структурирующего - компонента маргариновой, хлебопекарной продукции и других продуктов [1,2,55].

Жидкие растительные масла содержат, в основном, триациглицериды с ненасыщенными жирными кислотами; полутвердые и твердые масла и животные жиры отличаются значительным содержанием насыщенных кислот [1,81].

На пищевое достоинство масел и жиров влияет также наличие в них эссенциальных кислот, а также соотношение жирных кислот различной степени непредельности. Установлено, что пищевой жир, предназначенный для питания здорового организма должен содержать 20...30 % линолевой, 40...60 % олеиновой и не более 30 % насыщенных жирных кислот [67,70].

Свойства жиров обусловлены структурой триглицеридов, а также наличием биологически активных соединений (фосфолипидов, стеролов, токоферолов, каротиноидов и др.) [1,26,52,54].

Основные структурные элементы триглицеридов-жирные кислоты. Они значительно различаются по длине углеродной цепи, числу и положению в них двойных связей, пространственной конфигурации. Это обуславливает их

физические, химические и биологические свойства, определяющие специфические характеристики триглицеридов, участвующих в метаболических процессах в организме (структурные липиды) и формирующих жировую ткань (запасные липиды) [31,42].

Жирные кислоты делятся на насыщенные и ненасыщенные. Насыщенные жирные кислоты (пальмитиновая, стеариновая и др.) используются организмом в целом как энергетический материал. Избыток насыщенных жирных кислот в питании часто приводит к нарушению обмена жиров, повышению уровня холестерина в крови [53,54].

Ненасыщенные жирные кислоты различаются по степени "ненасыщенности".

Биологические свойства масел и жиров обусловлены не только жирнокислотным и триглицеридными составами, но и наличием в них биологически активных веществ [67]. Так, в пальмовом масле содержание насыщенных кислот составляет около 50 %. Преимущественное положение ненасыщенных жирных кислот в sn-2 триглицерида и высокое количество в нем токоферолов, являющихся антиоксидантами и ингибиторами развития гиперхолестеринемии [35], делает это масло физиологически полноценными. Оно используется в различных отраслях пищевой промышленности, для создания композиций без транс-изомеризованных жирных кислот различной степени ненасыщенности и твердости.

При составлении рецептур жировых продуктов лечебно-профилактического направления необходимо учитывать жирнокислотный и триглицеридный состав жиров, а также наличие в них биологически активных веществ [25,49,53].

Следует отметить еще одну группу жирных кислот, поступающих в организм с пищей, так называемых транс-изомеров жирных кислот. Основные транс-изомеры гидрированных жиров - трансоктадеценовые кислоты, а также

пространственные и геометрические изомеры линолевой и линоленовой кислот, в том числе с сопряженными связями [23,66].

Качество пищевых жиров - совокупность свойств, отражающих способность продукта обеспечивать органолептические характеристики, потребность организма в пищевых жирах, безопасность его для здоровья, надежность при изготовлении и хранения [25,52].

Безопасность пищевых жиров - отсутствие токсического, канцерогенного, мутагенного или любого другого неблагоприятного действия пищевых жиров на организм человека при употреблении их в общепринятых количествах [25,26] гарантируется установлением и соблюдением регламентируемого уровня содержания загрязнителей химического, биологического и природного происхождения.

Пищевая ценность жиров - понятие, отражающее всю полноту полезных свойств пищевого жира, включая степень обеспечения физиологических потребностей человека в основных видах пищевых жиров, энергию и органолептические достоинства [36,54,68]. Они характеризуется химическим составом пищевого жира с учетом его потребления в общепринятых количествах.

Пищевые жиры являются важным продуктом питания. По физиологическим нормам, рекомендуемое содержание жира в рационе человека составляет 30-33 %-общей энергетической ценности пищи [53,54].

Жиры необходимы не только в качестве резервного вещества и источника энергии, но и как поставщики физиологически активных соединений-незаменимых жирных кислот, фосфатидов, стеролов, витаминов, участвующих в синтезе клеточных мембран и других тканей организма [33].

Пищевая ценность и энергетическая способность масел и жиров обусловлено содержанием (табл.1.1.) и соотношением в них насыщенных и ненасыщенных жирных кислот [69].

Таблица 1.1.**Содержание (%) жирных кислот в основных видах масел и жиров.**

Масла и жиры	Кислоты		
	насыщенные	ненасыщенные	основные
Хлопковое	22-30	70-78	C _{18:2} 45-56
Подсолнечное	10-12	До 90	56-70
Соевое	14-25	75-86	46-65
Рапсовое	2-6	94-98	6-44 Эруковая C ₁ 1-52
Пальмовое	44-57	43-56	39-47 45-50
Пальмоядровое	78-93	17-22	10-19

Пищевая ценность [68] жиров определяется их энергетической способностью и физиологическим действием (табл. 1.2.).

Таблица 1.2.**Пищевая ценность некоторых видов масел и жиров [68]**

Масло, жир	Средняя энергетическая способность, кДж	Усвояемость, %
Молочный жир	38,64	93-98
Масло:		
- кокосовое	37,38	94
- хлопковое	39,48	95-98
- подсолнечное	39,23	95-98
Баранье сало	39,48	95
Маргарин (жировая основа)	40,11	93-98
Гидрогенизированные жиры (пищевой саломас)	40,44	91-93

Как видно из табл. 1.2 усвояемость маргарина такая же, как и молочного жира, а энергетическая способность выше.

Исследованиями установлено [53,68], что лучше усваиваются организмом те жиры, которые находятся в состоянии тонкой эмульсии. На усвояемость также влияют температура плавления жира, его вкус и запах, поэтому используемую для производства маргарина жировую смесь (жировую основу) подбирают таким образом, чтобы температура плавления готового продукта была 31-34 °С [39,69].

Таким образом, совершенствуя производство маргариновой продукции, можно решить проблему направленного и сбалансированного питания людей различного возраста, а также проблему диетического питания, в первую очередь, с целью нормализации широко распространенных нарушений липидного обмена.

Энергетическая ценность имеет важное значение при оценке пищевой безопасности модифицированных жиров.

Энергетическая ценность - количество энергии в килокалориях, высвобождаемой из пищевого жира в организме человека для обеспечения его физиологических функций [68,69].

Насыщенные жирные кислоты - пальмитиновая, стеариновая, миристиновая и другие - используются в основном как энергетический материал, содержатся в наибольших количествах в животных жирах, что определяет их высокую температуру плавления и твердое состояние.

Ненасыщенные жирные кислоты подразделяются на мононенасыщенные (содержат одну ненасыщенную связь) и полиненасыщенные (несколько ненасыщенных связей). Типичный представитель мононенасыщенных жирных кислот - олеиновая кислота, содержание которой в оливковом масле составляет 65 %, в маргаринах -43-47 %, в свином жире - 43 %, в говяжьем – 37 %, в сливочном масле - 23 % .

К полиненасыщенным (ПНЖК) относят линолевую, линоленовую и арахидоновую кислоты. Линолевая кислота является незаменимой - она не синтезируется в организме и должна поступать с пищей. Недостаточное содержание в организме полиненасыщенных кислот приводит к прекращению

роста, некротическим поражениям кожи, изменениям проницаемости капилляров, другим патологическим нарушениям [67,70]. Отмечено, что полиненасыщенные кислоты являются предшественниками в биосинтезе гормоноподобных веществ - простагландинов, которые препятствуют отложению холестерина на стенках кровеносных сосудов, предотвращая тем самым образование атеросклеротических бляшек [67,70].

Продуктами гидрированных жиров являются саломасы [1,2] и переэтерифицированные жиры [40,73]. Саломасы готовят для пищевого и технического назначения. В зависимости от физико-химических показателей и основного назначения саломас пищевой для маргариновой продукции в соответствии ТУ 9145-181-00334534-95 подразделяется на 6 марок [1,2].

Ассортимент саломасов пищевого назначения

Марка	Применение
1 и 2	Для маргаринов и кулинарных жиров
3-1,3-2	Для кондитерских изделий
4	Для хлебопечения и текучих кулинарных жиров
5	Для наливных маргаринов, переэтерифицированных жиров
6	Для пищевых ПАВ, жидкого маргарина, переэтерифицированных жиров

Саломасы марки 3 вырабатывают на основе хлопкового или арахисового масел, марки 5 - на основе пальмового масла, остальные марки на основе широкого ассортимента масел. Все масла перед гидрогенизацией подвергают глубокой рафинации, исключая дезодорацию и вымораживание.

В промышленной практике саломас для производства туалетного мыла называют низкотитровым техническим саломасом, а саломас для производства хозяйственного мыла – высокотитровым саломасом.

Таким образом, продукты каталитической модификации масел и жиров разнообразны, они используются в различных направлениях. Повышение качества и обеспечение пищевой безопасности продуктов каталитической модификации представляются актуальными.

1.2. Технологические способы и катализаторы для производства гидрированных жиров

Свойства натуральных пищевых жиров полностью удовлетворяют технологические требования к этим продуктам. Поэтому для получения пищевых жиров различного назначения и с определенными свойствами широко применяются методы модификации натуральных жиров и масел. Модификация натуральных жиров для пищевых целей представляет собой группу реакций, в результате которых конечный продукт продолжает оставаться эфиром жирных кислот и глицерина в противоположность модификации жиров для технических целей, в результате которой конечный продукт может содержать компоненты, химически отличающиеся от исходного натурального жира.

Наиболее известными способами модификации жиров для получения продукта с заданными свойствами являются фракционирование путем кристаллизации; гидрогенизация-отверждение путем восстановления водородом ненасыщенных связей жирных кислот; переэтерификация и совмещенный процесс гидрогенизации и переэтерификации - гидропереэтерификация [1, 2, 8, 22, 24, 35, 38, 51].

Остановимся на общей характеристике способов модификации масел и жиров.

Гидрогенизация - совокупность ряда химических реакций, протекающих с участием водорода и катализатора. При каталитической гидрогенизации хлопкового масла протекают следующие технологические этапы [24,29,30,37,61]:

- присоединение водорода к этиленовым связям ненасыщенных жирных кислот;
- образование позиционных изомеров ненасыщенных кислот, то есть миграция этиленовых связей вдоль углеродной цепи молекулы;
- образование геометрических изомеров ненасыщенных кислот.

Переэтерификация - перераспределение ацильных групп в триглицеридах жира. Она также осуществляется с использованием каталитических систем. Различают внутримолекулярную и межмолекулярную переэтерификацию [1,58,69,72]. При внутримолекулярной переэтерификации изменяется взаимное положение ацильных групп в триглицериде. При межмолекулярной переэтерификации происходит обмен ацильных групп между триглицеридами. В результате внутри - и межмолекулярной переэтерификации расплавленного жира или смеси жиров достигается статистическое распределение жирных кислот в смеси триглицеридов.

Основные способы модификации масел и жиров осуществляются с использованием каталитических процессов [18,21,48] и катализаторов [6,28,31,38,45,51,59], а именно:

Каталитическое гидрирование - сложный технологический процесс, направленный на снижение степени ненасыщенности жирных кислот, что приводит к повышению стойкости к окислению и изменению консистенции (от жидкой, мазеобразной до твердой) масел и жиров, изменение состава и свойств достигается присоединением водорода к этиленовым связям и изомеризацией оставшихся этиленовых связей в гидрируемом жировом сырье.

Каталитическая переэтерификация глицеридов - перераспределение ацильных групп в глицеридах переэтерифицированной смеси масложирового сырья, приводящее к изменению его физических свойств,

прежде всего, консистенции, без изменения степени ненасыщенности и уровня изомеризации этиленовых связей этой смеси.

Каталитическая гидроперезтерификация - совместное и одновременное осуществление процессов гидрогенизации и перезтерификации масел и жиров с использованием каталитических систем.

Наряду с каталитической модификацией хлопкового масла производят также модификацию катализаторов.

Модификацию катализатора осуществляют [6,8,38,42,51,55,59] с целью повышения его активности, стабильности и селективности, снижения изомеризирующей способности. С этой целью в состав исходных катализаторов вводят 0,5...3 % (от массы исходного катализатора) промоторов, в особенности металлов IV-ой и VIII группы периодической системы [6,59].

Свойства натуральных пищевых жиров полностью удовлетворяют технологические требования, которые предъявляются к этим продуктам. Поэтому для получения пищевых жиров различного назначения и с определенными свойствами широко применяются методы модификации натуральных масел и жиров [39,43,44].

Наиболее часто основу твердой фазы пищевых модифицированных жиров составляют гидрогенизированные жиры [2,85]. Отверждение масел и жиров путем гидрогенизации - широко известный способ модификации жиров. При этом изменяется состав жирных кислот в триглицеридах путем частичного или полного насыщения непредельных связей, в результате чего повышается температура плавления жира, изменяются и другие его свойства. Вопросам гидрогенизации масел и жиров посвящено много работ [17,20,23,34,37,51,55,59,61,62].

Явление селективности гидрирования было обнаружено и довольно детально изучено в 20-тые годы. Известны в этой области исследования Кауфмана, Гильдича, Бейли [37], а позднее Б.Н.Тютюнникова, А.Л.Маркмана,

Д.В.Сокольского, А.А.Абдурахимова, А.И.Глушенковой, К.А.Жубанова, К.Х.Мажидова и др. [8,23,38,59,62,64]. Многогранность этой проблемы такова, что ее изучением достаточно интенсивно занимаются и в настоящее время [6,50,65].

Селективность гидрирования жиров выражается в следующем [37]:

- Гидрирование этиленовых связей в ди- и полиненасыщенных ацильных группах проходят ступенчато, через последовательное образование ацильных групп с меньшим числом этиленовых связей.

- В сопоставимых условиях скорость гидрирования непредельной кислоты тем выше, чем больше ее ненасыщенность.

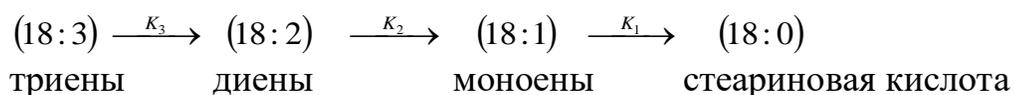
- При гидрировании смесей жирных кислот различной степени ненасыщенности, либо их эфиров, различие в наблюдаемых скоростях гидрирования этих кислот выражено значительно сильнее.

- Изомеры олеиновой кислоты гидрируются с меньшей скоростью, чем сама цис-9,10-октадеценовая кислота. Однако, это различие в скоростях становится заметным лишь для позиционных (и геометрических изомеров), этиленовая связь которых далеко переместилась от первоначального положения.

- Позиционные изомеры линолевой кислоты с сильно разделенными этиленовыми связями гидрируются практически с той же скоростью, что и олеиновая кислота.

- Линоленовая и линолевая кислоты с сопряженными этиленовыми связями гидрируются значительно быстрее исходных, неизомеризованных кислот [23,37].

Таким образом, в первом приближении схема селективного гидрирования, например линоленовой кислоты и ее эфиров, может быть представлена следующим образом:



В этой схеме константы скоростей реакций $K_1...K_3$ относятся к случаю гидрирования всей смеси непредельных жирных кислот, а не к их отдельному гидрированию.

Известные гетерогенные **катализаторы** гидрирования жиров по способу применения **разделяют** на два типа:

- Суспендированные порошкообразные катализаторы.
- Стационарные, в виде крупных частиц, катализаторы.

Стационарные катализаторы по способу получения и активации **подразделяются** на следующие:

- Металлические, в виде сеток, проволоки, спиралей и т.п., активируемые окислением и последующим восстановлением непосредственно в гидрогенизационных реакторах;

- Сплавные (металлокерамические), получаемые спеканием гранул из никелевого порошка и связующего в среде водорода, обработкой поверхности металлокерамических гранул низкомолекулярной органической кислотой и восстановительным разложением поверхностного слоя соли никеля водородом под слоем гидрируемого вещества ("мокрое" восстановление).

- Осажденные на носителе таблетированные или гранулированные катализаторы, подвергнутые высокотемпературному восстановительному разложению с последующей кислородной пассивацией ("сухое" восстановление).

- Раздробленные до крупных частиц никель-алюминиевые сплавы, активируемые частичным выщелачиванием алюминия с образованием на частицах сплава поверхностного слоя "скелетного" никеля ("скелетные" сплавные стационарные катализаторы-катализаторы Бага).

Материалом для получения скелетных катализаторов служат двух- или многокомпонентные сплавы каталитических металлов с такими веществами, которые можно удалить растворением, отгонкой под вакуумом или другими

операциями, основанными на различии физико-химических свойств компонентов сплава.

Анализ экспериментальных данных по составу саломасов подтверждает это заключение. В целом, закономерности химических превращений, наблюдаемые на никель-медном катализаторе, качественно сохраняются и при гидрировании на стационарном никель-медь-алюминиевом катализаторе с содержанием меди до 17 %.

Резюмируя изложенные данные, относящиеся к технологии гидрирования масел и жиров, необходимо прийти к следующим **выводам:**

- В отечественной и зарубежной промышленной практике гидрирование жиров периодическим или непрерывным способами осуществляют в подавляющем большинстве случаев с использованием порошкообразных никелевых на носителях катализаторов и дисперсных медно- никелевых.

- Известные преимущества диспергированных в гидрируемом сырье катализаторов в значительной мере теряются из-за сложности их дозирования, поддержания во взвешенном состоянии в реакционной зоне, сложности отделения катализатора от гидрогенизата, возвращения повторно используемого катализатора в технологический цикл.

Перспективным направлением технического прогресса в области гидрирования жиров является разработка высокопроизводительных стационарных катализаторов и создание на этой основе непрерывного метода гидрирования в аппаратах колонного типа.

1.3. Факторы, обеспечивающие пищевую безопасность продуктов гидрогенизации

Пищевая ценность жиров определяется их энергетической ценностью и физиологическим действием [69]

Из анализа литературных данных можно сделать вывод, о том, что, усвояемость маргарина такая же, как и молочного жира, а энергетическая ценность выше.

Исследованиями установлено [55], что лучше усваиваются организмом те жиры, которые находятся в состоянии тонкой эмульсии. На усвояемость также влияют температура плавления жира, его вкус и запах, поэтому используемую для производства маргарина жировую смесь (жировую основу) подбирают таким образом, чтобы температура плавления готового продукта была 31-34 °С [63].

Пищевая ценность жиров, и продуктов, изготовленных на их основе, зависят от жирнокислотного и глицеридного состава жира и наличия в нем комплекса физиологически активных веществ, таких как фосфолипиды, жирорастворимые витамины, стеролы, каротиноиды и др [25,26].

Высока физиологическая ценность содержащихся в глицеридах высоконепредельных эссенциальных жирных кислот, напр., линолевой, из которой в организме синтезируется арахидоновая кислота - регулятор работы печени, сердца, сосудистой системы. Полиненасыщенные кислоты изменяют содержание холестерина в крови и активируют метаболические процессы.

Для диетического питания людей с нарушением жирового обмена и больных атеросклерозом необходимы жиры с повышенным содержанием линолевой кислоты (не менее 40 %), в которых соотношение между насыщенными и полиненасыщенными жирными кислотами приближается к 1:2 [26].

Таким образом, совершенствуя производство маргариновой продукции, можно решить проблему направленного и сбалансированного питания людей различного возраста, а также проблему диетического питания, в первую очередь, с целью нормализации широко распространенных нарушений липидного обмена.

Ниже приведены (табл.1.3.) требования к жировой основе высококачественного брускового маргарина [1,27].

Наиболее **влияющими** факторами при обеспечении высокой пищевой безопасности каталитически модифицированных жиров **являются:**

- Минимальное количество транс-изомеров имеющих более высокую температуру плавления, чем цис-формы, хотя число углеродных атомов и двойных связей у них одинаковое.
- Характер и состояние олеиновой кислоты.

В натуральных маслах и жирах олеиновая кислота находится в цис-форме. В результате изомеризации этой кислоты меняется не только консистенция кислоты, она становится химически менее активной, хуже усваивается организмом человека и нарушает обмен веществ.

В составе триглицеридов хлопкового масла преобладают линолевая, олеиновая и пальмитиновая кислоты; высокое содержание пальмитиновой кислоты при охлаждении масла приводит к образованию твердой фракции – это одна из особенностей хлопкового масла.

Таблица 1.3.

Требования, предъявляемые к жировой основе высококачественного брускового маргарина [78]

Температура плавления, °С	31+2
Твердость, г/см	100+20
Содержание твердых триглицеридов, %, при температурах, °С	
0	27+2
10	27+2
20	16+2
30	Не более 6
35	Не более 3
Групповой глицеридный состав, %	

- тринасыщенные триацилглицериды	Не более 3
всего высоко - и среднеплавких триацилглицеридов	43-48
Устойчивая полиморфная форма	бета (формула)

Пищевая ценность маргарина обусловлена комплексом питательных и биологически активных веществ (белков, жиров, углеводов, витаминов и др.), содержащихся в ингредиентах используемых для его производства [1,39,40].

Низкая температура плавления (31-34 °С) обеспечивает хорошую усвояемость маргарина - 93-98 %. Усвояемость и энергетическая ценность маргарина, такая же, как и жира из коровьего молока [68].

Недостатком маргарина является отсутствие в нем жирорастворимых витаминов и наличие плохо усвояемых транс-изомеров жирных кислот, которые содержатся в саломасах [3,81], используемых в производстве маргариновой продукции.

Повышение биологической ценности маргарина достигается снижением его жирности, улучшением жирнокислотного состава путем введения кокосового, пальмоядрового масел и добавкой витаминов А и D [39,40].

Качество маргарина определяется составом основного и вспомогательного сырья, а также характером формирующейся эмульсии в процессе изготовления продукции [3,4,26,52].

Учитывая вышеизложенные, необходимо проведение научных и экспериментальных исследований в направлении повышения качества и обеспечения пищевой безопасности каталитически модифицированных пищевых жиров.

1.4. Заключение по обзору

- Жиры являются важным источником питания, удовлетворяющие необходимую энергию и усвояемость для живого организма;
- Качество и пищевая безопасность пищевых жиров обусловлены основными физико-химическими характеристиками, содержанием транс-изомеризованных жирных кислот и расположением ацилов жирных кислот в триглицеридах;
- Обеспечение высокого качества и пищевой безопасности каталитически модифицированных жиров осуществляется подбором и разработкой высокоэффективных технологий и каталитических систем;
- Новые разработки в направлении повышения качества и обеспечения пищевой безопасности каталитически модифицированных жиров, в особенности на основе хлопкового масла представляют собой важную задачу в перспективе развития масложировой отрасли.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА И ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ ПРОДУКТОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Научные и экспериментальные исследования проведены с использованием масложировой продукции на современных лабораторных и опытно-производственных установках, для анализа качества, физико-химической характеристики и оценки пищевой безопасности применены современные методы исследования.

2.1. Характеристика хлопкового масла, как сырья для производства продуктов гидрированных жиров

Основным сырьем, использованным в лабораторных, опытных и производственных условиях, служило традиционное рафинированное хлопковое масло, производимой СП ОАО «Ташкентский масложировой комбинат».

Жирно-кислотный состав, количественное значение по углеродным числам и физико-химические показатели хлопкового масла приведены в табл.2.1 и 2.2.

Таблица 2.1.

Кислотный состав и физико-химические показатели хлопкового масла

Содержание жирных кислот, %	Значение
Стеариновой	до 2
пальмитиновой	20-22
миристиновой	0,3-0,4
арахиновой	до 1,3
олеиновой	30-35
линолевой	40-45
Плотность при 20 °С, г/см ³	918-935
Показатель преломления при 20 °С	1,4720-1,4760
Число омыления мг КОН/г	189-199
Йодное число % J ₂	100-116
Содержание неомыляемых веществ, %	до 2

Анализ приведенных данных свидетельствуют о том, что исследованные образцы хлопковых масел соответствуют действующим стандартам, указанных в руководстве [4,81].

Как видно из данных табл.2.1. в состав триглицеридов хлопкового масла преобладают линолевая, олеиновая и пальмитиновая кислоты, высокое содержание пальмитиновой кислоты при охлаждении масла приводит к образованию твердой фракции- это одна из особенностей хлопкового масла.

Таблица 2.2.

**Жирно-кислотный состав хлопкового масла
(по углеродным числам) [81].**

Жирные кислоты, С	Массовая доля, %
С _{14:0}	0,6-1,0
С _{16:0}	21,4-26,4
С _{16:1}	до 1,6
С _{18:0}	2,1-3,3
С _{18:1}	14,7-21,7
С _{18:2}	46,2-58,2
С _{18:3}	до 0,4
С _{20:0}	0,2-0,5
С _{20:1}	до 0,1
С _{22:0}	до 0,6
С _{22:1}	до 0,3
С _{24:0}	до 0,1

Качество и пищевая безопасность каталитически модифицированных жиров зависит также от триглицеридного состава используемого жирового сырья и расположения в ТАГ ацилах жирных кислот. С учетом этого в табл.2.3. приведены показатели триглицеридного состава и расположения ацилов жирных кислот в образцах исходного хлопкового масла.

Таблица 2.3.

Триацилглицериновый состав исходных образцов рафинированного хлопкового масла

Образец №	Массовая доля жирных кислот, мол, %				Йодное число, % J ₂	Триглицеридный состав, %								
	П 16:0	С 18:0	О 18:1	Л 18:2		ПОП+ СОС	ПОО+ СОО	ООО	ПЛП+ СЛП	ПОЛ+ СОЛ	ОО Л	ПЛЛ+ СЛЛ	ОЛЛ	ЛЛЛ
1	32,5	0,9	12,3	54,3	104,6	8,0	8,0	2,0	12,0	16,0	4,0	21,0	13,0	16,0
2	29,9	1,1	14,4	54,6	107,0	8,0	8,0	2,2	12,0	16,0	4,0	20,8	13,1	15,9
3	25,3	1,7	19,9	53,1	109,1	8,0	8,0	2,4	11,8	16,0	4,1	20,9	13,2	15,6
4	24,0	1,9	20,8	53,3	110,2	8,0	8,0	2,8	11,7	16,1	4,2	20,5	13,2	15,5
5	23,2	2,2	21,0	53,6	110,9	8,0	8,1	3,1	11,6	16,1	4,3	20,3	13,2	15,3
6	21,1	2,6	22,5	53,8	111,4	8,0	8,1	3,4	11,6	16,1	4,3	20,1	13,3	15,1

П - пальмитиновая, С - стеариновая, О - олеиновая, Л - линолевая

При каталитической модификации хлопкового масла наряду с насыщением ненасыщенных двойных связей происходят миграция этиленовых связей по молекуле углеродной цепи, который зависит от их расположения (табл.2.4).

Таблица 2.4.

Распределение этиленовых связей в молекулах триглицеридов в образцах хлопкового масла [63].

Число этиленовых связей в молекуле, С=	Образец хлопкового масла, №					
	1	2	3	4	5	6
6	16	15	15	14	14	13
5	13	12	12	11	13	12
4	25	26	26	27	27	28
3	18	20	20	23	22	24
2	20	19	19	18	17	17
1	8	8	8	7	7	6

Качество и пищевая ценность каталитически модифицированных жиров зависит от химического состава (в том числе кислотного числа и цветности), энергетической ценности, содержания витаминов и других биологически активных компонентов, входящих в состав исходного сырья. Учитывая это, данные о химически составляющих компонентов, энергетической ценности, содержания витаминов и других

биологически активных компонентов хлопкового масла приведены в табл.2.5. и 2.6. Нами в лабораторных условиях гидрогенизации подвергнуты хлопкового масла, полученные рафинацией сырья обработкой в электромагнитном поле (табл. 2.5 б) /10/.

Таблица 2.5.
Химический состав % и энергетическая ценность хлопкового масла [81,83]

Вода	0,1
Белки	0
Жиры	99,9
Углеводы	0
Зола	Следы
Энергетическая ценность, ккал/100гр	899

Таблица 2.5 б.
Физико-химические показатели высококачественных рафинированных хлопковых масел

Кислотное число, мг. КОН/г	Цветность, кр.ед.
0,31	13
0,29	12
0,21	11
0,15	10
0,13	9
0,11	8
0,09	6
0,07	4

Таблица 2.6.
Витамины и стеролы рафинированного хлопкового масла[81,83].

β -каротин, мг / %	следы
Витамин, Е, мг / %	99
в том, числе:	
α -токоферол	30
β -+ γ токоферол	47
γ -токоферол	2
Стероиды, мг	0,24
в том числе:	
холестерол	сл.
трассикастерол	сл.
кампестерол	0,01
стигмастерол	сл.
β -ситостерол	0,22
ν -стигмастерол	сл.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в исследованиях использованы рафинированные хлопковые масла стандартного качества с высокой пищевой и биологической ценностью.

2.2.Каталитические системы для модификации хлопкового масла

В экспериментальных исследованиях по каталитической модификации хлопкового масла были использованы различные каталитические системы. Для лабораторной гидрогенизации были исследованы стационарные сплавные и порошкообразные (Нисосел-8 содержащий солей никеля и меди) катализаторы на основе никеля, меди и промотирующих добавок. Исследованы стационарные сплавные катализаторы, содержащие одну и две промотирующие добавки. Компонентный состав исследованных стационарных сплавных катализаторов приведены в табл.2.7. и 2.8.

В качестве наиболее эффективного порошкообразного катализатора использован –катализатор "Нисосел-800" производимый фирмой Энгельхард в Голландии. Этот катализатор был исследован в промышленных экспериментальных исследованиях гидрогенизации хлопкового масла.

Катализатор предназначен для использования в производстве саломасов пищевого и технического назначения.

Таблица 2.7.

Компонентный состав исходных и содержащих один промотор никель-медь-алюминиевых сплавных стационарных катализаторов

Катализатор, №	Сплавы	Соотношение компонентов
Исходные		
1	Никель-медь-алюминий	25:25:50 *
2	Никель-медь-алюминий	37,5:12,5:50 **
Промотированные		
3**	Палладием	0,10
4**	Родиём	0,50
5**	Рутением	0,15
6*	Рением	1,50
7*	Германием	1,50
8*	Оловом	1,50
9*	Ванадием	1,50

Примечание (*, **): промотор введен взамен части алюминия

Таблица 2.8.**Компонентный состав никель-медь-родий (0,5 %)-алюминиевых сплавов, промотированными добавками**

Катализатор, №	Добавка	Содержание, %
10	Палладий	0,50
11	Рутений	0,50
12	Рений	2,00
13	Германий	1,50
14	Олово	1,50
15	Ванадий	2,00

В исследованиях также были изучены никель-медь-алюминиевые (25,0:25,0:46,0...48,5) сплавы с комбинированным сочетанием двух промотирующих добавок (табл.2.9.)

Таблица 2.9.**Компонентный состав никель-медь-алюминиевых сплавов, с комбинированным сочетанием двух промотирующих добавок**

Катализатор, №	Добавки	Содержание, %
16	Рений + Германий	2,0-2,0
17	Рений + Ванадий	2,0-2,0
18	Рений + Олово	2,0-1,0
19	Германий + Олово	2,0-1,0
20	Германий + Ванадий	2,0-2,0
21	Родий + Ванадий	0,5-1,0

Каталитические гидрирование хлопкового масла осуществлялись в идентичных технологических режимах (табл.2.10), при которых установлены основные свойства стационарных сплавных катализаторов.

Таблица 2.10.**Условия оценки гидрирующих свойств сплавных стационарных катализаторов**

Параметры условий гидрирования	Единица измерения	Значение
Температура	°С	200
Давление	кПа	300
Объемная скорость подачи сырья	ч ⁻¹	1
Объемная скорость подачи водорода	ч ⁻¹	60
Объем катализатора	Мл	1000
Средний размер частиц	мм	6

катализатора		
Высота слоя катализатора	Мм	765
Диаметр реактора	Мм	50

«Нисосел-800» представляет собой тонкодисперсные частицы катализатора, нанесенных на инертный носитель типа «никель-алюминат никеля-силикат никеля» в застывшем высокоплавком глубокогидрированном жире. «Нисосел-800» поставляется в форме полусферических твердых гранул (отвердевших капель), что значительно упрощает его применение и улучшает экологическую безопасность. По химическому составу «Нисосел-800» является никель-никель-оксидным катализатором. «Нисосел-800» имеет следующий химический состав: содержание никеля в пересчете на металлический никель -11 +/-1 масс. %, инертный носитель -4%, гидрированное соевое масло с температурой плавления 55-60⁰С-остальное. «Нисосел-800» является универсальным катализатором гидрирования, который обладает оптимальным соотношением активности, селективности и хорошей фильтруемости. «Нисосел-800» демонстрирует прекрасные эксплуатационные свойства и эффективность применения в процессах частичного и полного гидрирования обладает повышенной устойчивостью к катализаторным ядам. Катализатор «Нисосел-800» не взрывоопасен, не горюч, не разлагается при хранении и транспортировке. Экологическая и физиологическая безопасность катализатора обеспечены, тем что катализатор не нуждается в размоле и просеве, не образует пыли; от воздействия никеля на кожу защищает прослойка твердого, высокоплавкого жира. Катализатор «Нисосел-800» безопасен для перевозки любыми видами транспорта. Катализатор упакован в герметично закрывающиеся металлические бочки (150 кг катализатора, объем бочки 200 л). Катализатор сохраняет свои свойства в течение 2 лет, если температура хранения в упаковке изготовителя не превышает 30 ⁰С. Его в виде жировых частиц загружают непосредственно в горячее масло (60-80 ⁰С) и полученную

суспензию из катализаторной мешалки насосом подают в автоклавы для гидрирования.

Основные физико-химические характеристики катализатора "Нисосел-800" приведены в табл.2.11 и 2.12.

Таблица 2.11.

Компонентный состав катализатора "Нисосел-800"

Компонент	Процентное соотношение
Никель 7440-02-0	15
Алюминат никеля 12004-35-2	10
Сульфид никеля 12035-72-2	2
Гидрогенизированное растительное масло 68334-28-1	Не устанавливается

2.3. Технологические приемы повышения качества и обеспечения пищевой безопасности продуктов каталитической модификации

Для поисковых исследований по каталитической модификации хлопкового масла и изучения основных кинетических закономерностей процесса в проточных условиях в присутствии стационарных сплавных катализаторов была использована лабораторная установка высокого давления с реакторами колонного типа, схема которой показана на рис.1. Эта установка смонтирована в научной лаборатории кафедры «Технология жиров и масел» Бух. ТИП и ЛП.

Таблица 2.12.

Физико-химические свойства катализатора "Нисосел-800"[155].

Физическое состояние	Твердое, гранулы
Цвет	Черный
Запах	Не имеет
Температура плавления	около 60 °С
Температура распада	выше 300 °С
Объемная плотность	700-800 кг/м
Растворимость	Не растворяется
Температура самовозгорания	350 °С

Основной частью установки является два последовательно соединенные реактора (8,9) внутренним диаметром 50 мм и высотой 765 мм каждая, изготовленные из нержавеющей стали.

Масло из емкости (1) и насосом (2) подается в подогреватель (5). Затем подогретое до 80-85°C масло насосом дозатором (3) через смеситель-подогреватель (4) подается в нижнюю часть реактора (8).

Водород из компрессора (17) через холодильник (16) и ресивер (15) также подается в подогреватель-смеситель (4) и далее поступает в нижнюю часть реактора (8).

Гидрирование масла происходит последовательно в двух реакторах (8,9) колонного типа. Гидрированный продукт и избыточный водород поступают в сепаратор высокого давления (13), а затем в расширитель (14). Из этих емкостей гидрогенизат периодически сливают в приемник продукта (18). Избыточный водород проходит жироловушку (11) и очиститель водорода (12), а затем направляется на повторное использование в смеси с свежем водородом. Определенная часть водорода выпускается в атмосферу.

1000 мл готового катализатора с размером зерен 5-7 мм загружают в среднюю часть первого и второго реакторов. Над и под слоем катализатора помещают инертную насадку (битый фарфор) размером 5x5 мм, служащую термопробкой. Общая полезная высота загрузки катализатора составляла 1000 мм.

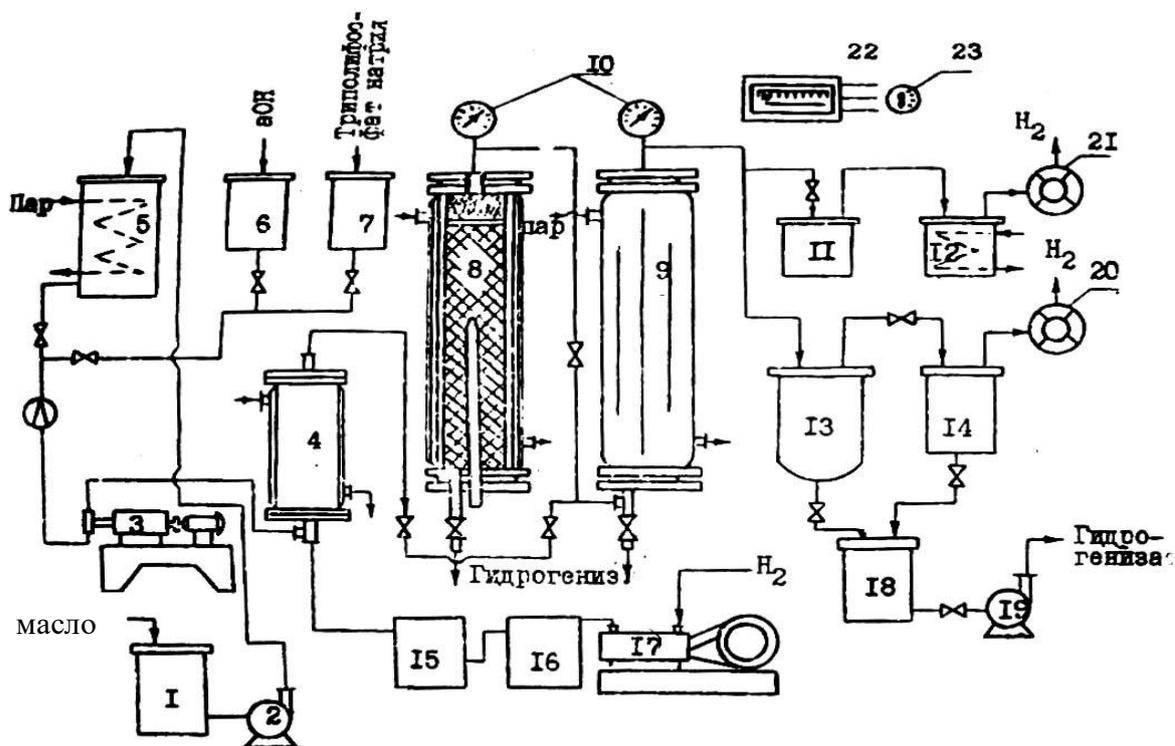


Рис 1. Лабораторная установка для изучения гидрирующих свойств катализаторов и установления основных кинетических закономерностей процесса

1. Мерник для масла; 2. Насос; 3. Насос-дозатор; 4. Смеситель-подогреватель; 5. Подогреватель масла; 6. Ёмкость для раствора щелочи; 7. Ёмкость для раствора триполифосфата натрия; 8. Реактор; 9. Реактор; 10. Манометры; 11. Жиролушка; 12. Очиститель водорода; 13. Сепаратор высокого давления; 14. Расширитель; 15. Рессивер; 16. Холодильник; 17. Компрессор; 18. Сборник для гидрогенизата; 19. Насос для гидрогенизата; 20, 21. Расходомеры; 22. Милливольтметр; 23. Переключатель;

С целью уточнения результатов лабораторных исследований и получения модифицированных жиров целевого назначения в достаточно больших объемах на СП ОАО "Тошкент ег-мой комбинати" была смонтирована (1992 г.) опытная установка (производительность 1,0-1,5 т/сут) со стационарным катализатором. Общий объем колонных реакторов опытной установки (рис.2) равнялся 25 литрам. Опытные испытания на этой установке были проведены в 2002-2004 годы, На сегодняшний день эта установка усовершенствуется и восстанавливается с учетом использования современных средств контроля и автоматики.

Реакционные колонны, изготовленные из нержавеющей стали марки IX18НУТ, имели следующие размеры: диаметр (Д)=200 мм и высота (Н)=1200 мм.

Количество подаваемого сырья регулировалось и контролировалось дозирующим насосом и расходомером; расходомером-счетчиком контролировался также объем подаваемого водорода.

В реакторы между слоями инертной 5-7 мм загружали дробленый стационарный сплавной катализатор (5-7 мм)

Исходное сырье из сборника (1) перекачивается дозирующим насосом (3) через теплообменник-подогреватель (4) в нижнюю часть первого реактора (5). Одновременно в нижнюю часть первого и второго реакторов подается водород компрессором высокого давления через теплообменник-подогреватель и ресивер. Из второго реактора (5) гидрированный продукт поступает в сепаратор (6) и сборник для гидрогенизата. Избыточный водород из реакторов проходит в каплеотделитель, в который также поступает водород из сепаратора (6), затем через холодильники направляется в очистную систему циркулирующего водорода. Накапливающийся в каплеотделителе и холодильнике гидрогенизат поступает в сборник гидрогенизата

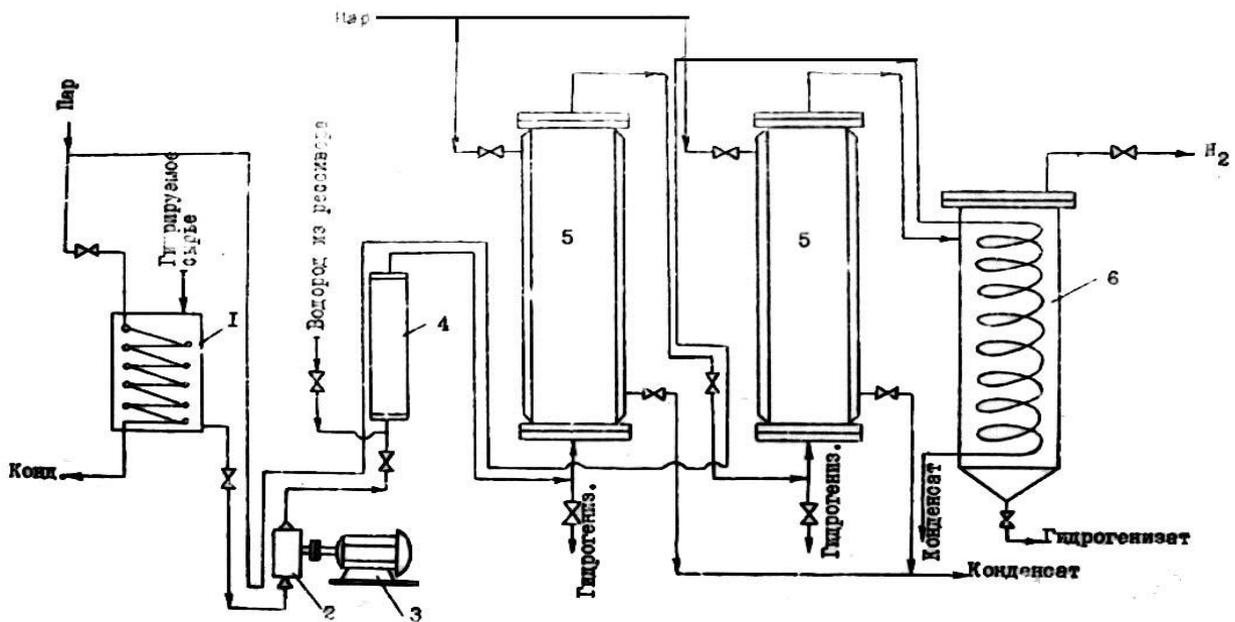


Рис 2. Опытная установка для изучения гидрирующих свойств катализаторов и установления основных кинетических закономерностей процесса

1. Ёмкость для сырья; 2. Насос-дозатор; 3. Электродвигатель; 4. Смеситель-теплообменник; 5. Реакторы; 6. Сборник газоотделитель;

2.4. Методики оценки качества, пищевой ценности продуктов каталитической модификации и каталитических систем

Активность (**A**) гетерогенного катализатора оценена константой (**K**) скорости реакции, отнесенной к его работающей поверхности (**S**):

$$A = \frac{K}{S} \quad (1)$$

Скорость гидрирования пропорциональна концентрации реагирующих веществ и при постоянном давлении водорода:

$$\frac{d_x}{d\tau} = -Kx^n \quad (2)$$

где n - порядок реакции по гидрируемому компоненту.

Отсюда

$$K = -\frac{1}{X^n} \cdot \frac{dx}{d\tau} \quad (3)$$

и

$$A = -\frac{1}{S \cdot X^n} \cdot \frac{dx}{d\tau} \quad (4)$$

В наших экспериментах наблюдался нулевой порядок реакции гидрирования ненасыщенных компонентов, то есть $x = 1$. Следовательно:

$$A = -\frac{1}{S} \cdot \frac{x}{\tau} \quad (5)$$

где τ - время пребывания компонентов в зоне реакции.

Оценка переменной величины работающей поверхности (**S**) катализатора сопряжена со значительными экспериментальными трудностями. Поэтому вместо поверхности катализатора пользуются величиной объема (**Y_к**) загрузки катализатора:

$$A = -\frac{1}{Y_k} \cdot \frac{\Delta X}{\tau} \quad (6)$$

Для непрерывного гидрирования на стационарном катализаторе:

Где Y_n - скорость подачи жидкого компонента.

Тогда:

$$A = -\frac{Y_n}{Y_k^2} \Delta X \quad (7)$$

Y_n / Y_k - объемная скорость подачи сырья (**Y**).

Следовательно:

$$A = -\frac{Y}{Y_k} \Delta X = \frac{Y}{Y_k} (X_H - X_K) \quad (8)$$

где $X_n \cdot X_k$ - начальная и конечная концентрации гидрируемого компонента в потоке жидкой фазы.

Общая скорость процесса гидрирования равна сумме скоростей гидрирования глицеридов линолевой (Л) и олеиновой (Ол) кислот, то есть может быть выражена снижением степени ненасыщенности гидрируемого сырья, то есть йодного числа:

$$r = r_l + r_{ol} = -m \frac{d\text{Й.ч.}}{d\tau} \quad (9)$$

Таким образом, общая оценка активности катализатора выражается снижением йодного числа гидрируемого сырья при заданных условиях

гидрирования, включая объем катализатора и объемную скорость подачи сырья:

$$A = \frac{Y}{Y_K}(x_n - x_k) = \frac{Y}{Y_K}(\dot{Y}.ч._n - \dot{Y}.ч._k)мл^{-1} \cdot ч^{-1} \quad (10)$$

Учитывая (табл.2.10), что $Y_c = 1 ч^{-1}$, а $Y_k = 1000$ мл

$$A = \frac{1}{100} \Delta \dot{Y}.ч. мл^{-1} \cdot ч^{-1} \quad (11)$$

Практически в данном случае более удобно относить активность к 1000 мл катализатора, а не на весь его объем. Тогда:

$$A = \Delta \dot{Y}.ч. ч^{-1} \quad (12)$$

Одним из важнейших факторов, характеризующих катализатор в данных условиях эксплуатации и определяющих эффективность его практического использования, является селективность S_K .

$$S_K = \frac{r_L}{r_L + r_{OL}} \quad (13)$$

При нулевом порядке реакции по ацилам линолевой и олеиновой (мононенасыщенных) кислот:

$$r_L = -\frac{dL}{d\tau} = K_L = -\frac{\Delta L}{\Delta \tau} \quad (14)$$

$$r_{OL} = \frac{dC}{d\tau} = K_{OL} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (15)$$

$$S_K = \frac{K_L}{K_L + K_{OL}} = \frac{\Delta L}{\Delta L - \Delta C} \quad (16)$$

Так как всегда: $L + OL + C = L_0 + OL_0 + C_0 = (100 \%)$

где L_0, OL_0, C_0 - начальные концентрации ацилов линолевой, олеиновой и стеариновой кислот;

L, OL, C - текущие концентрации ацилов.

$$S_K = \frac{1}{2 - \frac{OL - OL_0}{L_0 - L}} \quad (17)$$

При абсолютно селективном гидрировании

$$L_0 + OL_0 = L + OL = \text{const} \quad (18)$$

и

$$S_k = I (100\%) \quad (19)$$

Очевидно, что выражение

$$S = \frac{O_l - O_{l_0}}{L_0 - L} \quad (20)$$

характеризует отношение выхода целевого продукта к расходу исходного сырья, то есть является технологической оценкой селективности катализатора и процесса. Это выражение использовано для количественной оценки селективности катализатора и процесса в данных условиях.

Изомеризирующая способность катализаторов оценивалась по формуле:

$$S_i = \frac{\Delta T}{\Delta \text{Й.ч.}} \quad (21)$$

где S_i - коэффициент изомеризирующей способности;

ΔT - прирост содержания транс-изомеров в гидрогенизате, %;

$\Delta \text{Й.ч.}$ - снижение йодного числа масла в процессе гидрирования.

Количественное содержание (X,%) транс-изомеризованных жирных кислот установлено следующей формулой:

$$X = 100 K_{\Gamma} / K_{\text{М}} \% \quad (22)$$

где: $K_{\text{М}}$ - коэффициент поглощения ИК-лучей метилэлаидатов при 968 см^{-1} ,

$$K_{\text{М}} = D / C d \quad (23)$$

D - плотность (г/л) раствора четыреххлористого углерода при спектре поглощения 968 см^{-1} .

C - показатель, определяемый экспериментальным путем,

d - толщина кюветы исследуемого раствора четыреххлористого углерода, см.

K_{Γ} - коэффициент поглощения ИК-лучей гидрированного жира при 968 см^{-1} ,

$$K_{\Gamma} = D_{\Gamma} / C d_{\text{к}} \quad (24)$$

D - плотность (г/л) растворенного гидрированного жира при спектре поглощения 968 см^{-1} .

C - показатель, определяемый для растворенного гидрированного жира экспериментальным путем,

$d_{\text{к}}$ - толщина кюветы растворенного гидрированного жира, см.

Температуру плавления и застывания, а также твердость жиров определяли методами, описанными в [3,4,80].

Все виды растительного сырья для каталитической модификации подвергались оценке качества. Определены органолептические характеристики и физико-химические показатели растительного масла, пищевых саломасов, высокотвердых кондитерских жиров и маргариновой продукции.

Для определения йодного числа хлопкового масла и каталитического модифицированного жира использовали метод Вийса [3,4,81]. Метод основан на использовании галоида для полного насыщения двойных связей.

Жирно-кислотный состав исходного масла, каталитически модифицированных жиров и твердых основ жировой продукции устанавливали газожидкостной хроматографией метиловых эфиров [3,4].

Качество маргариновой продукции оценивали в соответствии с действующими республиканскими и отраслевыми стандартами по органолептическим и физико-химическим показателями [3,4,81].

Органолептические показатели оценивали по методам, изложенным в пособии [4]. Запах и вкус твердого маргарина и жира определяли в суммарной пробе органолептические при температуре продукта 18 ± 1 °С, мягкого маргарина - при 15 ± 1 °С жидкого маргарина и жира - при температуре на $5-10$ °С выше их температуры плавления. При определении вкуса количество продукта должно быть достаточным для распределения по всей полости рта. Продукт подвергали разжевыванию в течение 20-30 сек. без проглатывания.

Определение консистенции твердого маргарина, твердого или мягкого жира проводили при температуре продукта (18 ± 1) °С, мягкого маргарина при (15 ± 1) °С разрезанием в тех местах упаковочной единицы или мгновенной пробы нефасованного маргарина или жира. При этом просматривали состояние и поверхность среза. О консистенции судили по плотности, пластичности, намазываемости и легкоплавкости продукта, по измерению или сохранению структуры, наличию или отсутствию вкраплений или влаги на срезе.

Физико-химические показатели маргаринов определяли по методам изложенным в руководстве [3,4,81].

Определение температуры плавления проводили в капилляре с расширением. За температуру плавления принимали ту, при которой жир в капилляре начинает подниматься. Определение производили в трёхкратной повторности за результат принимали среднеарифметические данные опытов, которые должны различаться не более чем на 0,5 °С.

Температуру застывания твердого жира и жировых основ маргарина определяли на приборе Жукова [4,81].

Определение показателя преломления осуществляли на современном лабораторном рефрактометре Аббе, марки DR-A1 [3].

Содержание и соотношение твердых и жидких жировых основ устанавливали dilatометрическим способом [3,81].

Определение кислотного числа осуществляли потенциометрическим методом титрования [4,81].

Определение массовой доли влаги и летучих веществ в твердых жирах (маргаринах), проводили по ГОСТ 3 52179-2003 [81].

Определение содержания витаминов А,Е и -каротинов осуществляли методом микроколоночной ВЭЖХ [3,4,81], высокразрежающих жидкостная экстракция и хроматографирувание.

Энергетическая и пищевая ценность каталитически модифицированных жиров и продукций изготовленных на их основе, оценивали методами, изложенными в руководстве [81] пособиями по рациональной организации питания.

Содержание фосфолипидов устанавливали методом тонкослойной жидкостной хроматографии [3,4].

Гигиенические требования, обеспечивающие пищевую безопасность масложировой продукции, определялись также методами гигиенического исследования продукции на предприятиях масложировой отрасли [82-84]. Устанавливали содержание токсичных элементов: афлатоксинов, пестицидов, а также микробиологические показатели [3,81].

Оптимизацию технологической режимов производства каталитически модифицированных жиров осуществляли методами планирования и математической обработки экспериментальных результатов [5,24,29,32,33]. Экспертиза качества и обеспечение пищевой безопасности продукции устанавливали современными научно-обоснованными принципами (рис.3 и 4) и методами исследования [26,82].

Твердость жиров определяли на приборе Каминского [3], показатель преломления на рефрактометре ИРФ-23 [3,4,60,75].

Статическую устойчивость жиров оценивали по методике [3], дисперсность жировой смеси определяли рентгеноструктурным анализом, пользуясь универсальной камерой РКУ-114М и фотографическим методом регистрации спектров на рентгеновской пленке. При этом длина волны используемого излучения $\gamma=1,5418 \text{ \AA}^0$ (анод с медным зеркалом). [55, 80].

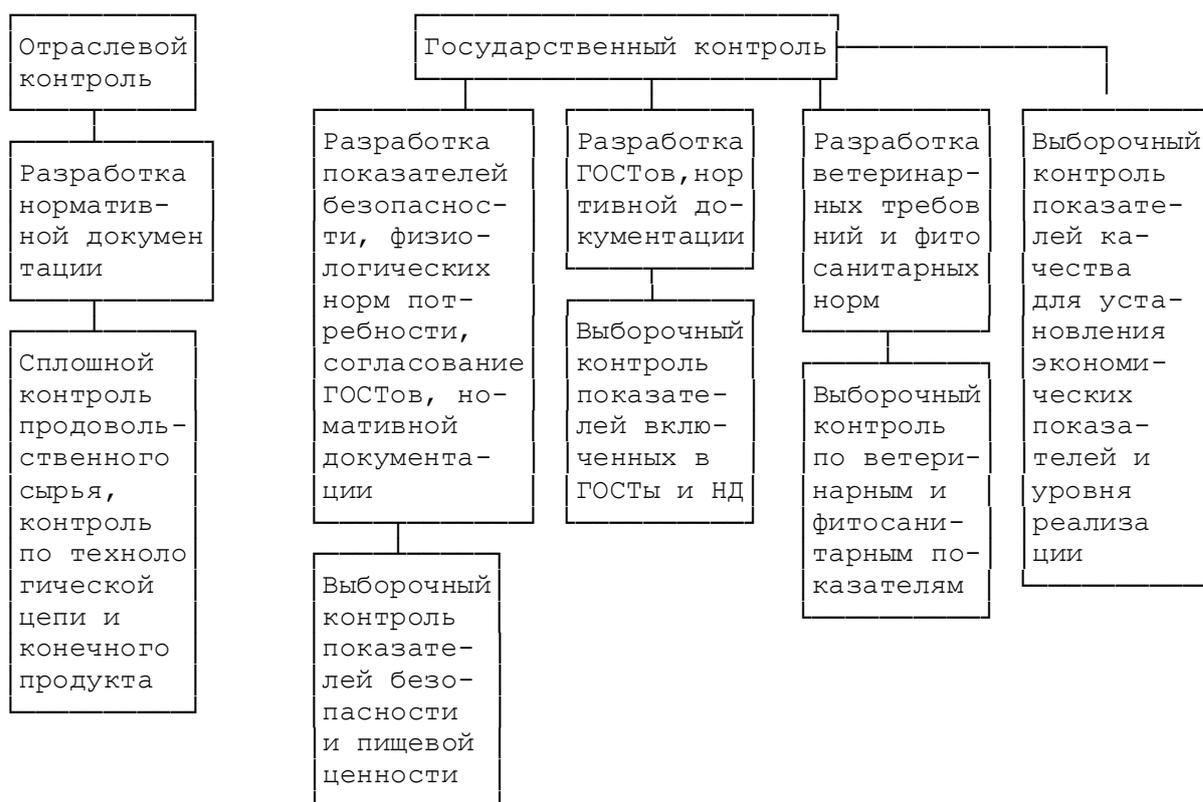


Рис.3 Система организации контроля и надзора за качеством и безопасностью продовольственного сырья и пищевых продуктов

Содержание никеля в гидрогенизатах находили весовым методом [3,4,80].

Содержание твердых глицеридов в жирах определяли дилатометрией и методом ЯМР (ядерно-магнитного резонанса) [3,80].

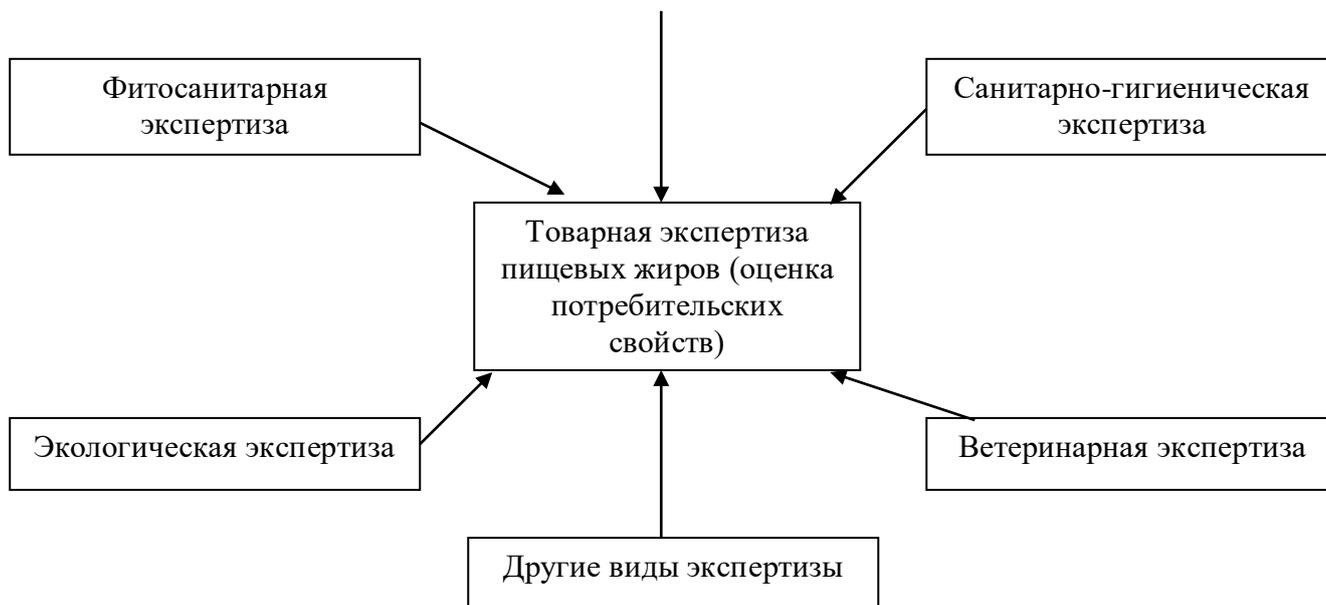


Рис.4 Товарная экспертиза пищевых жиров с учетом специфики их потребительских свойств

Расчет содержания глицеридов типа **SSS**, **SUS**, **SSU**, **SUU**, **USU**, **UUU** (насыщенные (**S**) и ненасыщенные (**U**) кислоты соответственно) производили по следующим формулам [3,27,41,57]:

$$SSS = \frac{bg}{100}; \quad (25) \quad SUS = \frac{(100-b)g}{100}; \quad (28)$$

$$USU = \frac{bd}{100}; \quad (26) \quad UUU = \frac{(100-b)d}{100}; \quad (29)$$

$$USS = \frac{be}{100}; \quad (27) \quad UUS = \frac{(100-b)e}{100}. \quad (30)$$

где b - содержание насыщенных кислот в 2-моноглицеридах, в мол.%;

g - содержание насыщенных кислот в 1,3-диглицеридах, в мол.%.
 a – содержание насыщенных кислот в исходном образце, в мол.%.
 d – содержание ненасыщенных кислот в 1,3-диглицеридах, в мол.%.
 $d = \frac{(200 - (3a - b))}{400} \quad (32)$

$$g = \frac{(3a - b)}{400} \quad (31)$$

$$d = \frac{(200 - (3a - b))}{400} \quad (32)$$

e – содержание насыщенной и ненасыщенной кислот в молекуле 1,3-диглицерида в мол.%

$$e = 100 - (g + d) \quad (33)$$

2.5. Заключение по главе

- Как и другие масла, по физико-химическим характеристикам, жирно-кислотному составу, расположению жирных кислот в триглицеридах хлопковое масло является приемлемым сырьем для производства модифицированных пищевых жиров с высоким качеством и повышенной пищевой безопасностью;

- Наиболее распространенными способами производства модифицированных пищевых жиров являются каталитическая модификация хлопкового масла с использованием порошкообразных и стационарных сплавных каталитических систем на основе никеля, меди и различных промотрующих добавок;

- Основными путями повышения качества и обеспечения пищевой безопасности каталитически модифицированных пищевых жиров на основе хлопкового масла являются снижение содержания транс-изомеризованных жирных кислот до минимального уровня или ликвидация их накопления в саломасах и обеспечение необходимого расположения ацилов жирных кислот в триглицеридах продуктов его переработки;

- Разработка новых технологических приемов и методов повышения качества и обеспечения пищевой безопасности пищевых жиров и продуктов их переработки на основе каталитически модифицированных хлопковых масел являются актуальными вопросами и не снимаются с повестки дня развития масложировой отрасли.

ГЛАВА 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРИРОВАННОГО ХЛОПКОВОГО МАСЛА С ПОВЫШЕННЫМИ КАЧЕСТВЕННЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ И ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТЬЮ

Научные и практические исследования в направлениях разработки технологических способов производства каталитически модифицированных жиров пищевого назначения и высокотвердых жиров для кондитерского производства, методы повышения их качества и обеспечения пищевой безопасности позволили приступить к испытанию и использованию их в условиях промышленности.

3.1. Производство пищевых и высокотвердых пластичных кондитерских жиров

Научно технологические разработки в направлении каталитической модификации хлопкового масла с использованием стационарных сплавных каталитических систем позволили сделать вывод о том, что на некоторых стационарных каталитических системах после тренировки катализаторов можно получать селективно гидрированные масла с относительно низким содержанием транс-изомеризованных жирных кислот. Это обеспечивает высокое качество и пищевую безопасность каталитически модифицированных жиров.

Многочисленными экспериментальными исследованиями, изложенными в разделе 3.2 данной диссертационной работы установлено, что устойчивое состояние и по селективности гидрирования хлопкового масла стационарного катализатора продолжается примерно 30-35 суток.

После 30-35 суточной работы установки с реакторами колонного типа, стабилизированный стационарный катализатор №21 снижал свою активность в такой мере, что для поддержания объемной скорости процесса гидрирования по маслу, равной не менее $0,5 \text{ ч}^{-1}$, катализатор необходимо был подвергать щелочной регенерации. При этом регенерированный катализатор №21, промотированный родиём и ванадием, стабилизировал свою активность в

течение 0,5-1 суток и уже с самого начала его использования позволял получать стандартный пищевой саломас. Более того, добавка к регенерированному катализатору до 50 % свежего стационарного катализатора (для компенсации его потерь) не изменяла селективности процесса. Во всех случаях при температурах гидрирования 180-200 °С был получен каталитически модифицированный пищевой саломас (табл.3.1).

Таблица 3.1.

Физико-химические показатели полученных каталитически модифицированных пищевых саломасов

Образец, №	Й.ч., % J ₂	Кислотное число, мг КОН/г	Температура плавления, °С	Твердость, г/см
1	81,5	0,19	36,6	400
2	75,8	0,21	37,0	500
3	67,6	0,23	37,6	520
4	66,7	0,25	37,6	550

Через 3-5 суток гидрирования хлопкового масла на регенерированном катализаторе твердость модифицированного жира резко возростала и появлялась возможность стабильно вырабатывать высокотвердый саломас для кондитерских изделий (табл.3.2.).

Таблица 3.2

Технологические режимы и физико-химические показатели полученных рафинированных высокотвердых гидрированных пищевых саломасов

Образец, №	Технологические режимы			Й.ч., % J ₂	Содержание транс-кислот, %	К.ч., мг КОН/г	Тпл., °С	Твердость, г/см
	Т, °С	Р, кПа	Ум, ч ⁻¹					
1	200	300	1,0	74,1	15	0,23	34,5	420
2	200	300	1,5	72,1	11	0,21	36,1	500
3	200	100	1,0	64,2	13	0,25	37,2	540
4	180	100	1,0	63,7	9	0,27	37,1	600
5	180	100	1,2	66,4	7	0,23	38,3	620

Таким образом, с использованием стационарных сплавных катализаторов новой модификации впервые при каталитической модификации хлопкового масла были получены пищевые жиры высокого качества и пищевой безопасности.

3.2. Опытные и производственные испытания результатов разработок

Технологические параметры процесса получения каталитически модифицированных жиров с заданными свойствами были уточнены на опытно-производственной установке (стационарный катализатор) в промышленных (порошкообразный катализатор) гидрогенизационных автоклавах СП ОАО "Тошкент ег-мой комбинати".

Подтверждено, что для получения высокотвердых пластичных каталитически модифицированных жиров целесообразно использовать стационарные катализаторы №15 и №21, содержащие соответственно родий или систему родий+ванадий, причем саломас для маргариновой продукции можно получать на свежем тренированном и на повторно регенерированном стационарном катализаторах, а также на смесях повторно регенерированного катализатора со свежим активированным сплавом. Для получения саломаса, отвечающего требованиям кондитерских жиров, необходимо использовать многократно регенерированный катализатор после тренировки последнего в течение не менее 600 ч.

Было подтверждено также, что для обеспечения производительности установки с реакторами колонного типа по саломасу для маргариновой продукции, соответствующей объемной скорости подачи масла 1-1,5 ч⁻¹, процесс должен производиться при температурах 180-200 °С, давлениях водорода около 300 кПа, объемной скорости подачи водорода 60 ч⁻¹.

Результаты каталитической модификации хлопкового масла на свежем стационарном катализаторе №21 на опытно-производственной установке при: температуре 200 °С, давлении 300 кПа, объемной скорости подачи масла 1,5 ч⁻¹ в течение 6-600 часов непрерывного гидрирования и объемной скорости подачи водорода 60+5 ч приведены в табл.3.3.

Таблица 3.3.

**Результаты каталитической модификации хлопкового масла
на опытной установке со стационарным катализатором №21**

Продолжи- тельность, ч	Й.ч., %J ₂	Тпл., °С	Твердость, г/см	К.ч., мг КОН/г
6	63,0	42,0	280	0,25
24	65,9	38,1	260	0,23
38	67,6	36,0	250	0,20
50	59,1	35,2	240	0,30
80	72,3	34,7	220	0,21
100	65,9	34,6	240	0,27
140	66,7	33,6	240	0,25
200	68,5	32,7	220	0,21
350	70,0	31,8	200	0,23
500	71,9	31,5	200	0,21
600	73,8	31,3	180	0,20

Как и следовало ожидать, первые 3-4 суток процесс потекла с пониженной селективностью, так как происходила стабилизация (тренировка) свежего катализатора. Затем в течение 25 суток катализатор работал в режиме, обеспечивающем производство саломаса для маргариновой продукции: температура плавления 31-34 °С, твердость 180-240 г/см.

Через примерно 30 суток непрерывной эксплуатации активность катализатора снизилась. После регенерации катализатор сразу же гидрировал хлопковое масло до пищевого саломаса при объемной скорости по маслу в пределах 1-1,5 ч⁻¹ и давлениях 200-300 кПа. Продолжительность работы катализатора в этом режиме после первой регенерации составила 30 суток, после чего регенерацию повторяли, дополняя реакторы необходимым количеством свежего сплава. В течение нескольких периодов эксплуатации катализатор вырабатывал пищевой саломас, который использовался как товарная продукция.

Таким образом, опытно-производственные испытания подтвердили, что в рекомендованном режиме каталитической модификации промотированный стационарный катализатор №21 достаточной для промышленной практики скоростью подачи масла позволяет получать пищевые саломасы.

Полученные данные о свойствах промотированных стационарных никель - медь-палладий-германий -(рений)- алюминевых катализаторов позволили приступить к изучению эффективности работы этих катализаторов в различных условиях, т.е. при различных температурах, давлениях водорода, объемных скоростях подачи реагентов, а также в зависимости от продолжительности эксплуатации катализаторов и числа их регенераций.

Результатами этих исследований установлено, что с катализатором, промотированном ванадием, необходимо прийти к выводу, что этот катализатор позволяет при температурах 180-220 °С и давлениях водорода до 300 кПа получать селективно гидрированные масла с низким содержанием транс-изомеров.

Аналогичные исследования были проведены на катализаторе с добавкой системы рений+ванадий.

Исследование влияния скорости подачи масла на скорость его насыщения в присутствии катализатора (никель-медь-палладий-рений-ванадий-алюминевый) показало, что при объемных скоростях подачи масла порядка 1,5 – 2,5 ч обеспечивается получение гидрогенизатов с йодным числом пищевого саломаса. При этом селективность гидрирования хлопкового масла на катализаторе, промотированном рением и ванадием обеспечивает низкое содержание транс – изомеризованных кислот в гидрогенизатах в порядке 14-21%. Промотированные рением + ванадием катализаторы обладают также высокой селективностью и низкой изомеризирующей способностью, которые сравнительно мало изменяются, даже при значительном повышении давления водорода.

Стабильность стационарного катализатора изучали в режиме получения гидрогенизатов, соответствующих по качеству, требованиям стандарта на пищевой саломас ($T = 32-34^{\circ}\text{C}$; Й.ч.=68-75%J , твердость 180-260г/см). Исследования проводились при 200 °С, давлении 300кПа, скорости подачи водорода 60ч и скорости подачи масла около 1ч .

Установлено, что стабильное по йодному числу и селективности гидрирование хлопкового масла на стабилизированном катализаторе продолжается примерно 23-25 суток.

Новые модификации стационарных промотированных никель-медь-алюминиевых катализаторов характеризуются относительно высокой селективностью при низкой их изомеризирующей способности. Гидрирование хлопкового масла на свежешелоченных катализаторах после первой активации позволяет при различных технологических режимах получать саломасы с достаточным содержанием тринасыщенных глицеридов жирных кислот.

Гидрирование хлопкового масла на промотированном ванадием стационарном катализаторе после первой активации сплава показан в таблице 3.4

Таблица 3.4

Условия гидрирования			Кислотный состав саломаса, %			Коэффициент селективности, %
T, °C	P, кПа	Ум, ч	C 16-18	C 18:1	C 18:2	
180 без ванадия	300	1,0	47,0	27,2	25,8	33
180 с ванадием	100	1,0	48,7	31,3	20,0	23
190 с ванадием	300	1,0	44,4	37,1	18,5	49
200 с ванадием	500	1,0	42,8	35,6	21,6	46

Известно, что гидрогенизаты с заданными свойствами, удовлетворяющие требованиям производства маргариновой продукции, кондитерских жиров и т.д. можно получить при наличии селективно гидрирующих катализаторов, обладающих высокой изомеризирующей способностью.

Проведенные нами исследования показали, что наибольшую селективность и достаточную изомеризующую способность проявляют стационарные катализаторы, промотированные ванадием или системой рений + ванадий. Селективность этих катализаторов значительно выше, чем у других промотированных катализаторов, изученных в этой работе, а также выше, чем у сплавных никель – алюминиевых катализаторов.

При более низких температурах и меньших объемных скоростях по маслу стабилизация активности и селективности этих катализаторов резко замедляется. После тренировки промотированный ванадием катализатор показал высокую селективность при 180-200 °С и давлениях водорода 300кПа.

Регенерированный катализатор, промотированный ванадием стабилизировал свою активность в течение 0,5-1 суток и уже с самого начала его использования позволял получать стандартный пищевой саломас (табл.).

Получение высокотвердых пищевых саломасов на тренированном катализаторе показан таблице 3.5

Таблица 3.5

Среднее йодное число, % J2	Содержание сопряженных диенов, %	Кислотное число, мг КОН/г	Температура плавления, °С	Твердость, г/см
81,5	0,81	0,75	36,6	400
75,8	0,82	0,89	37,0	500
66,7	0,94	0,94	37,6	480
67,6	0,80	0,91	36,6	360

Таблица 3.6.

**Результаты получения высокотвердых каталитически модифицированных
пластичных жиров на опытно-производственной установке на
стационарном катализаторе №21**

Ум, ч ⁻¹	Й.ч., % J ₂	Селек- тивность, %	К.ч., мг КОН/г	Тпл., °С	Темпера- тура зас- тывания, °С	Твер- дость, г/см
0,4	60,4	80	0,30	36,4	29,2	300
0,6	68,1	82	0,27	36,8	29,7	380
0,6	68,2	89	0,23	36,0	31,0	500
0,6	66,4	94	0,21	37,3	31,4	500

Таким образом, установлено, что для получения саломаса с повышенной твердостью необходимо использовать регенерированный стационарный катализатор №21 после тренировки и длительной его эксплуатации (табл.3.7).

Таблица 3.7

**Физико-химическая характеристика высокотвердых каталитически
модифицированных жиров на опытно-производственной установке**

Обра зец, №	Технологические режимы			Й.ч., % J ₂	Содержа ние транс- кислот, %	К.ч., мг КОН/г	Тпл., °С	Твер- дость, г/см
	Т, °С	Р, кПа	Ум, ч ⁻¹					
1	200	300	1,8	74,1	11	0,20	34,5	420
2	200	300	1,5	72,1	13	0,21	36,1	500
3	200	100	1,0	64,2	17	0,27	37,2	540
4	180	100	1,0	63,7	19	0,29	37,1	600
5	180	100	1,2	66,4	21	0,30	38,2	620

После проведения технологических испытаний с целью получения каталитически модифицированных пищевых и высокотвердых жиров повышенного качества и пищевой безопасности используемых в производства маргариновой продукции и кондитерских жиров было начато производство пищевых жиров из хлопкового масла в производственных условиях.

В промышленных условиях также исследованы технологические процессы производства каталитически модифицированных жиров высокого качества и повышенной пищевой ценности с использованием порошкообразного катализатора "Нисосел-800" импортного производства.

Каталитическая гидрогенизация осуществлялась непосредственно в автоклавном отделении СП ОАО "Тошкент ег-мой комбинати" с использованием батареи автоклавов, состоящих из 3-х последовательно соединенных установок.

Каталитическая модификация рафинированного хлопкового масла (Й.ч.=109 % J₂; К.ч.=0,21 мг КОН/г, цветность 8 кр.ед.) проводилось при 200 °С, давлении 100 кПа и подачи водорода 60+5 м³/ч. Эти технологические режимы соответствуют процессам гидрогенизации хлопкового масла при использовании суспендированного никель-медного (1:1) катализатора [33].

Использование нового катализатора осуществлялось как в свежем, так и в повторно (после многократной регенерации) восстановленном виде. Основная цель такого подхода использования катализатора была направлена на производство низкоплавких и высокоплавких твердых пищевых жиров, используемых для производства наливных и твердых маргаринов, а также кондитерских жиров.

В промышленных условиях для обеспечения высокого качества и обеспечения пищевой безопасности пищевых жиров, были исследованы снижение содержания транс-изомеризованных моноеновых жирных кислот при селективном и высокотемпературном процессе гидрогенизации хлопкового масла.

Результаты каталитической модификации приведены в табл.3.8.

**Содержание транс-изомеров кислот при селективной каталитической
модификации хлопкового масла на катализаторе "Нисосел-800"
(T=180 °C, 0,05 % Ni)**

Показатели	Йодное число саломаса				
	88	84	73	69	65
Температура плавления, °C	25	29	33	34	35
Твердость, г/см	70	140	270	300	400
	65	65	50	30	15
С, %	98	98	97	95	90
Л, %	21	17	5	3	6
(Л _о - Л)	26	30	42	44	47
Т, %	9	11	15	21	24
Расчет	10	12	17	23	26

Производственными исследованиями установлено, что содержание транс-изомеризованных жирных кислот в модифицированных жирах зависит от глубины насыщения линолевой кислоты при высокотемпературном гидрировании хлопкового масла на катализаторе "Нисосел-800".

Для получения саломасов повышенной твердости при средних температурах плавления целесообразно применять многократно использованный "отработанный" катализатор "Нисосел-800" и процесс гидрирования проводить при 200-220 °C.

В этих условиях накопление транс-изомеризованных жирных кислот, определяющих твердость селективно модифицированных масел, происходит не только за счет гидрирования линолевой кислоты но и за счет параллельно протекающей реакции цис-транс-изомеризации всех мононенасыщенных кислот - исходных и образовавшихся в ходе гидрирования.

При использовании отработанного катализатора содержание транс-изомеров в каталитически модифицированных жирах приблизительно равно снижению содержания линолевой кислоты (табл.3.9): Т=Л_о-Л.

Таблица 3.9

**Транс-изомеризация при высокотемпературной гидрогенизации
хлопкового масла на многократно использованном катализаторе**

"Нисосел-800"

(Транс=Ло-Л, T=200 °C, 0,08 % Ni)

Показатели	Йодное число саломаса			
	80	71	67	63
Температура плавления, °C	24	26	32	36
Твердость, г/см	-	-	180	180
Л, %	22	17	12	6
(Ло - Л)	32	37	42	48
Транс, %	7	9	13	17

Таким образом катализатор "Нисосел-800" в промышленных условиях при каталитической модификации хлопкового масла обладает необходимым сочетанием высокой активности и высокой радикальной селективности со сниженной и регулируемой изомеризирующей способностью.

Для оценки качества готовой товарной продукции была выработаны партия каталитически модифицированных жиров со средними показателями, приведенными в табл.3.10

Таблица 3.10

**Физико-химическая характеристика партий рафинированных
гидрированных жиров для производства маргариновой продукции
и кондитерских жиров**

Марка гидрированного жира	Температура плавления, °C	Твердость, г/см	Кислотное число, мг КОН/г	Остаточное содержание никеля, мг/кг
Для маргариновой продукции	32,7	220	0,19	0,09
Для маргариновой продукции в летних условиях Центральной Азии и для отдельных кондитерских изделий	36,0	450	0,21	0,11
Для кондитерского жира	36,7	620	0,23	0,13

Жировые основы маргаринов имели температуру плавления 31,0-31,4 оС. Они получили высокую оценку дегустационной комиссии СП ОАО "Тошкент ег-мой комбинати". Полученные каталитические модифицированные пищевые жиры использованы для производства отдельных видов маргариновой продукции. При этом в технологических стадиях процесса приготовления маргариновой продукции никаких особенностей отмечено не было.

Высокотвердые (600-650 г/см) каталитически модифицированные пластичные кондитерские жиры были переданы для производства кондитерских изделий соответствующего ассортимента.

3.3. Производство маргариновой продукции

Маргарины представляют собой физико-химическую систему, один из компонентов которой- вода (дисперсная фаза) распределен в другом- масле (дисперсионная среда) в виде мельчайших капелек, образуя эмульсию типа "вода в масле" [1,2].

По своей консистенции маргарины-застывшие (твердые, пластичные) представляют собой эмульсии. По своим свойствам они напоминают сливочное масло, но содержат большее количество полиненасыщенных жирных кислот. В состав маргарина в различных соотношениях входят: рафинированное растительное жиры, твердые растительные масла, пищевые саломасы, переэтерифицированный жиры. Эти компоненты получили название жировой основы маргарина. Кроме этого, в маргарин входят молоко для придания ему вкуса и аромата сливочного масла, соль, пищевые красители, ароматизаторы, консерванты, сахар, жирорастворимые витамины и другие добавки. Обязательным компонентом маргарина, обеспечивающим его агрегатную устойчивость, являются стабилизаторы-эмульгаторы.

Известны [1,2,82] множество видов маргарина, отличающихся содержанием и соотношением жирового сырья, вкусовых веществ и пищевых добавок.

Для приготовления маргарина использовали следующее сырье и материалы:

- рафинированное и дезодорированное хлопковое масло;
- молоко коровье цельное, сухое распылительное;
- соль пищевая;
- сахар;

- полученные в предыдущих разделах данной диссертационной работы каталитически модифицированные жиры (раздел 3.2), то есть твердые саломасы пищевого назначения. При этом саломасы предварительно были рафинированы и дезодорированы по общепринятыми технологическими приемами и режимами их осуществления.

- масло коровье, масло коровье сливочное или сливочное крестьянское;
- эмульгаторы пищевые, дистиллированные моноглицериды (МГД) и другие;

- какао порошок;
- ванилин;
- кислота молочная;
- консерванты, разрешенные к применению Минздравом РУз.

Все вышеизложенное основное и дополнительное сырье соответствовали действующим нормативным стандартам.

В отдельных случаях использовали импортное сырье при наличии сертификата соответствия.

Технологическая схема производства маргарина складывалась из следующих операций:

- хранение дезодорированных жиров и масел;
- подготовка молока;
- подготовка воды, сахара, соли, эмульгатора, красителя, витаминов;
- дозирование компонентов, входящих в рецептуру маргарина;
- приготовление эмульсии и темперирование;

- охлаждение эмульсии и механическая обработка переохлажденной эмульсии в переохладителе, кристаллизация маргарина;
- фасовка маргарина.

Технологические операции и режимы производства маргариновой продукции осуществлены в соответствии с условиями используемыми в настоящее время в СП ОАО "Тошкент ег-мой комбинати".

Разработаны и предложены новые виды маргариновой продукции с использованием каталитически модифицированных пищевых жиров высокого качества и повышенной пищевой безопасности. Были произведены маргарины под названием "Поляна" 65 % жирности и "Душка" 70 % жирности.

Компонентный состав и рецептура выпущенных маргаринов приведены в табл.4.9 и 4.10

Как видно из данных табл.4.9 и 4.10 новые виды маргаринов отличаются от существующих [1,2] содержанием и соотношением вводимых в их рецептуре составляющих компонентов.

Основным отличительным признаком является количественное содержание и соотношение жировых основ (твердые и жидкие) маргариновой продукции. При приготовлении маргариновой продукции особое внимание уделено использованию пищевых добавок и вкусовых веществ, которые в последующем обеспечили повышение их качества и обеспечения высокой пищевой безопасности.

Таблица 3.11

Компонентный состав и рецептура маргарина "Поляна"

Наименование компонентов	Массовая доля компонентов, %
	варианты рецептур
Каталитически модифицированный жир (с т.пл. 31-34 °С, тверд. 180-320 г/см)	40,00-50,00
Рафинированное и дезодорированное хлопковое масло	15,04-10,42
Пальмовое масло или переэтерифицированный каталитически модифицированный жир	10,00-0,00
Масло сливочное	0,00-5,00
Эмульгаторы (моно- и диглицериды)	0,2-0,6
Молоко коровье цельное	0,1-0,3
Сахар песок	0,2-0,5
Соль пищевая	0,2-0,4
Лимонная кислота	0,0-0,02
Красители	0,0005-0,050
Витамины	0,0-0,01
Ароматизаторы	0,005-0,050
Консервант (сорбат калия)	0,0-0,08
Вода	34,35-32,87
Итого	100,0
В том числе жиров, включая жир молока и сливочного масла	62,25

Необходимо отметить, что использование каталитически модифицированных твердых жиров, пищевых добавок и вкусовых веществ позволили значительно улучшить качественные показатели (табл.3.12) и физико-химические характеристики (табл.3.13) маргарина. Это позволило осуществить организацию серийного производства нового вида маргарина в условиях производства.

Таким образом, впервые были получены на стационарных и порошкообразных каталитических системах нового поколения, производственные партии высококачественных каталитически модифицированных жиров с повышенной пищевой безопасностью.

Таблица 3.12

Компонентный состав и рецептура маргарина "Душка"

Наименование компонентов	Массовая доля компонентов, %
	варианты рецептур
Каталитически модифицированный жир (с т пл.31-34 °С, тверд.180-320 г/см	45,00-55,00
Рафинированное и дезодорированное хлопковое масло	15,04-10,42
Пальмовое масло или переэтерифицированный каталитически модифицированный жир	10,00-0,00
Масло сливочное	0,00-5,00
Эмульгаторы (моно- и диглицериды)	0,2-0,6
Молоко коровье цельное	-
Сахар песок	0,2-0,5
Соль пищевая	0,2-0,4
Лимонная кислота	0,0-0,02
Красители	0,0005-0,050
Витамины	0,0-0,01
Ароматизаторы	0,005-0,050
Консервант (сорбат калия)	0,0-0,08
Вода	29,35-27,87
Итого	100,0
В том числе жиров, включая жир молока и сливочного масла	70,25

Таблица 3.13

Органолептические показатели маргариновой продукции

Наименование показателя	Характеристика
Вкус и запах	Чистый, выраженный молочно-сливочный, без посторонних запахов
Консистенция при 18 °С	Пластическая масса
Цвет	От белого до кремового, однородный по всей массе

Результаты опытно-производственных и промышленных испытаний катализаторов и полученных каталитически модифицированных жиров позволили разработать необходимую нормативно-технологическую документацию на новые каталитические системы и технологические способы.

Таблица 3.14

Физико-химические показатели маргаринов

Наименование показателя	Значение
Массовая доля жира, % не менее	65,25-70,25
Массовая доля влаги и летучих веществ, % не более	34,65-29,35
Массовая доля соли, %	0,4-0,6
Температура плавления жировой основы, °С	27...32
Кислотность маргарина, оКеттстрофера, не более	2,5
Энергетическая ценность, ккал/100гр	648...741

На основании опытно-производственных испытаний и промышленных освоений СП ОАО "Тошкент ег-мой комбинати" выполнен расчет экономической эффективности новых технологических разработок. Сопоставлены изменяющиеся затраты при использовании новых технологических способов и каталитических систем.

Экономический эффект от внедрения новых научно-технологических разработок составляет 38,4 млн.сумов на одной батарее автоклавов.

Результаты исследований и технологических испытаний новых разработок позволили рекомендовать техническому руководству ассоциации "Ег-мой ва озик-овкат саноати" РУз разработать технологический проект на способы каталитической модификации хлопкового масла с целью получения пищевых жиров высокого качества и пищевой безопасности.

3.4. Заключение по главе

- В опытно-промышленных условиях достигнуто получение каталитически модифицированных жиров пищевого назначения с высокими качественными показателями и повышенной пищевой безопасностью;
- В производственных условиях использованы каталитические системы нового поколения на основе никеля, меди и промотирующих добавок в порошкообразном и стационарно-сплавном катализаторе;

- Использование каталитически модифицированных жиров для производства маргариновой продукции и высокотвердых кондитерских жиров позволило повысить качество и обеспечить пищевую безопасность готовых изделий;

- Предложена и утверждена необходимая нормативно-технологическая документация на новые технологические способы и каталитические системы модификации хлопкового масла. Результаты освоения научно-технологических разработок обеспечили получение определенного экономического эффекта.

ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Проведенные в диссертационной работе широко масштабные экспериментальные исследования и технологические разработки позволили сделать нижеследующие выводы.

Научное и практическое заключение по материалам диссертации

Определенное нами физико-химические показатели, жирно-кислотный состав и расположение жирных кислот в триглицеридах хлопкового масла позволили определить научно-обоснованные способы производства каталитически модифицированных жиров с высоким качеством и повышенной пищевой безопасностью.

Повышение качества и обеспечение пищевой безопасности пищевых модифицированных жиров осуществляется разработанными эффективными способами гидрогенизации с использованием каталитических систем обладающих повышенной селективностью и сниженной изомеризирующей способности.

Производство гидрированных пищевых жиров и их использование для приготовления маргариновой продукции и высокотвердых кондитерских жиров обеспечивает повышение качества и пищевой безопасности производимых на их основе продуктов.

Наиболее научно обоснованным является подбор технологии получения и гидрирование хлопкового масла с использованием высоко селективных катализаторов на основе никеля, меди и промотирующих добавок, обеспечивающих снижение содержания транс-изомеризованных жирных кислот в саломасах, а также возможность регулирования расположения жирных кислот в триглицеридах пищевых жиров

Подбор и установление оптимальных технологических режимов производства гидрированных пищевых жиров позволяют обеспечивать высокое качество и пищевую безопасность получаемой на их основе масложировой продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Содержание и соотношение насыщенных и ненасыщенных (моно- и ди-) жирных кислот и расположение их в триглицеридах хлопкового масла, а также содержание витаминов и биологически активных веществ в нем позволили производить на его основе путем гидрогенизации саломасы с высокими показателями качества и пищевой безопасности.

2. Установлено, что наиболее оптимальными каталитическими системами для производства твердых пищевых саломасов высокого качества и пищевой безопасности являются порошкообразные и разработанные нами стационарные сплавные катализаторы на основе никеля, меди и промотирующих добавок. Такие каталитические системы позволили снизить количество транс-изомеризованных жирных кислот в саломасах до 5...7 % и обеспечить постоянство содержания в них линолевой кислоты порядка 25...27 %.

3. Достигнута высокая пищевая ценность гидрированных пищевых жиров и изготовленных продуктов, на их основе путем, обеспечения расположения линолевой кислоты в положении *sn*-2 в триглицеридах твердых саломасов при постоянном количественном ее содержании в них.

4. Высокое качество и пищевая безопасность пищевых саломасов обеспечены оптимальной содержанием и соотношением твердых и жидких фракций жирных кислот в триглицеридах жиров, сохранением количественного содержания биологически активных компонентов в составе получаемого продукта при технологической переработке хлопкового масла.

5. Наиболее приемлемыми технологическими режимами производства высококачественных гидрированных жиров являлись температура 180 °С, давление 100 кПа и объемная скорость подачи масла 1,2-1,5 ч⁻¹. Такие условия позволили снизить количественное содержание транс-изомеризованных мононенасыщенных жирных кислот в пищевых саломасах.

6. Подбор оптимальной промотирующей добавки и ее использование в составе исследуемых каталитических систем позволили устанавливать и регулировать процесс гидрирования при производстве пищевых саломасов с высокими качественными показателями.

7. Использование для производства маргариновой продукции и высокотвердых кондитерских жиров пищевых саломасов с минимальным содержанием транс-изомеризованных жирных кислот и необходимым содержанием диненасыщенных кислот позволило обеспечить высокие качество и пищевую ценность продукции.

8. Методами оптимизации технологических режимов, количественного содержания и соотношения твердых и жидких фракций в жирах, количества транс-изомеризованных моноеновых жирных кислот и расположения линолевой кислоты в триацилглицеридах пищевых саломасов было снижено количество экспериментов, и обеспечено высокое качество и пищевая безопасность маргариновой продукции, что позволило расширить ассортимент выпускаемой продукции.

9. Разработана и утверждена необходимая нормативно-техническая документация на технологические процессы гидрогенизации хлопкового масла с использованием высокоэффективных каталитических систем. В производственных условиях установлен получение ожидаемого экономического эффекта в порядке 38,4 млн. сумов при гидрогенизации хлопкового масла на одной батарее автоклавов с использованием порошкообразного катализатора новой модификации.

10. Результаты научных и экспериментальных исследований позволили расширить и дополнить имеющиеся теоретические положения о повышении качества и пищевой безопасности саломасов, получаемых гидрогенизацией хлопкового масла с использованием различных видов каталитических систем.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акрамов О.А. Модификация хлопкового масла на эффективных катализаторах. - Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. наук. -Ташкент., ТашХТИ, 2008,- 26 с.
2. Арутюнян Н.С., Аришева Е.А., Янова Л.И. и др. Технология переработки жиров. -М.: Агропромиздат. 1985.-368 с.
3. Арутюнян Н.С., Аришева Е.А., Янова Л.И., Камышан М.А. Лабораторный практикум по технологии переработки жиров. -М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. -150 с.
4. Арутюнян Н.С., Аришева Е.А. Лабораторный практикум по химии жиров. -М.: Пищевая пром-сть, 1979.-176 с.
5. Мажидов К.Х., Исматов С.Ш., Мажидова Н.К., Хужанов И.Х. Интенсификация технологии рафинации хлопкового масла // Журнал "Масложировая промышленность", Москва, № 2, 2007. - С.31-33.
6. Акрамов О.А., Артиков А.А. Кинетика гидрирования хлопкового масла на стационарном катализаторе //Узбекский химический журнал,2006, N 2, с.52-57.
7. Акрамов О.А., Мажидов К.Х., Артиков А.А. Оптимизация и моделирование процесса каталитического насыщения хлопкового масла //Сборник материалов Международной научно-практической конференции студентов и аспирантов, Могилев, Белорусь, 2006,с.
8. Салиджанова В.Ш.,Абдурахимов А.,Кадиров Ю. Катализатор для гидрирования растительных масел и жиров. Авторское свидетельство N 1010751, 1982 г.
9. Абдурахимов С.А. Научно-технические основы развития технологические систем процессов получения и переработки хлопкового масла.: //Дисс... докт.техн. наук,- Краснодар: КПН,1993-355 с.
10. Абдурахимов А.А., Сафаев А.С. и др. Катализатор для гидрирования растительных масел и жиров. Авторское свидетельство N 245021, 1969 г.
11. Акрамов О.А., Ортиков А.О., Зайниев М.Ф., Мажидова Н.К. Пахта мойини туйинтиришнинг технологик жараенларини оптималлаштириш ва моделлаштириш // Республика илмий-амалий конференциясининг тезислари, Фаргона, 2001.- 82-83 б.
12. Акрамов О.А., Мажидова Н.К., Хужанов И.Х., Хасанов Ж.Х., Мажидов К.Х. Совершенствование технологии каталитической модификации хлопкового масла //Сборник трудов Республиканской научно-технической конференции "Современные технологии переработки местного сырья и продуктов". Ташкент, 2008. -С.279-281.

13. Акрамов О.А., Султанов А.А., Мажидов К.Х., Мажидова Н.К. Новые способы в методологии оценки качества масложировой продукции при гидрогенизации растительных масел // Сборник трудов Республиканской научно-технической конференции "Современные технологии переработки местного сырья и продуктов". Ташкент, 2008. -С.279-281.
14. Боресков Г.К. Катализ. – Новосибирск: Наука, 1971. 312 с.
15. Бонд Дж.К., Уэллс П.Б. Механизм каталитической гидрогенизации непредельных углеводородов на переходных металлах //Физико-химия гетерогенного катализа. –М.: Мир, 1967. с. 351-477.
16. Бремер Г., Вендландт К. Введение в гетерогенный катализ. – М.: Мир, 1981. – 160 с.
17. Венгерова Н.В. и др. Модифицированные твердые жиры для производства кондитерских изделий. – М.: ЦНИИТЭИПищепром, 1973. 56 с.
18. Гринберг Г., Щепаньская Г. Модифицированные жиры. –М.: Пищевая промышленность, 1973.-194 с.
19. Глушенкова А.И., Маркман А.Л. Гидрогенизация жиров. -Ташкент, -Фан, 1979.-144 с.
20. Грачев Ю.П. Математические методы планирования экспериментов. -М.: Пищевая пром-сть,1979. -210 с.
21. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПИН 2.3.2.1078-01.-М.:Минздрав.2002-164 с.
22. Гамов В.К., Ленцова Л.В., Каленик Т.К. Экспертиза пищевых жиров. Учебное пособие. Владивосток. Изд-во ДВГУ.-2001. -244 с.
23. Вихорева Т.В. Превращения триацилглицеринов подсолнечного масла при гидрогенизации //Автореф. дис...канд.хим.наук.-М.,1983,- 22 с.
24. Гинзбург М.А. Исследование в области гидрогенизации масел и жиров на сплавных катализаторах.: Автореф. дис ...докт.техн.наук в форме научного доклада. – С-Петербург. 1991. - с.51.
25. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуит Г. Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1982 с.14-112.
26. Глушенкова А.И., Мажидов К.Х.,Кодыров Ю.К, Абдурахимов С. А.. Определение факторов и степени их влияния на показатель селективности гидрирования хлопкового масла методом математического планирования эксперимента. // Узб.хим. журнал -1979 №2 с. 88 - 90.

27. Глушенкова А.И., Кадыров Ю.К., Абдурахимов А., Мажидов К.Х. Оптимизация процесса гидрирования хлопкового масла на стационарном катализаторе. //Известия ВУЗов. Пищевая технология - 1979 - N 4 - С. 107 -109.
28. Глушенкова А.И. – Влияния природы катализаторов и режимов гидрирования хлопкового масла //Автореф. Дис.....док. техн.наук-М,1971-47 с.
29. Бижанов Ф.Б. Исследование процесса гидрирования на никелевых катализаторах под давлением// Автореф.дис....докт.Техн.наук.-Алма-Ата, 1976.-42 с.
30. Денисова С.А., Пилипенко Т.В. Пищевые жиры. -М.: Экономика, 1998.-80 с.
31. Донченко Л.В. Безопасность пищевого сырья и продуктов питания. -М.: Пищепромиздат, 1999. -360 с.
32. Елович С.Ю., Жаброва Г.М. Теоретические основы гидрогенизации жиров. – М.-Л.: АН СССР, 1948. – 242 с.
33. Жубанов К.А. Гидрогенизация масел и жиров на стационарных катализаторах.: Автореферат дис. ... докт. техн.наук. –Л. 1980, ВНИИЖ.-64с.
34. Забровский Г.П., Ключкин В.В. Каталитическая модификация природных масел и жиров и получение из них пищевых продуктов. С.Петербург.: ВНИИЖ, 1999.-336 с.
35. Озеренина О.В., Нечаев А.П. Модифицированный метод стереоспецифического анализа триацилглицеридов //Химия природных соединений, 1982, N 6, с.311.
36. Омаркулов Т.О., Сокольский Д.В. Гидрирование под давлением водорода.-Алма-Ата: Наука:, 1986.-192 с.
37. Исабаев И.Б. и др. Получение гидрированных жиров повышенной пищевой ценности // АгроНИИТЭИПП, инф.сб.вып. 2, 1993 г. с. 25-27
38. Исабаев И.Б. Состояние и проблемы технологии производства модифицированных пищевых жиров // «Кимё ва киме технологияси» илмий-техникавий журнали. 2004, № 3-4, 91-94 бетлар.
39. Исабаев И.Б. и др. Модифицирование стационарных катализаторов гидрирования жиров // Тез.докл. научно-практ. конференции. Краснодар, 1994 г,
40. Ипатова Л.Г., Кочеткова А.А., Нечаев А.П. Новые направления в создании функциональных жировых продуктов //Масложировая пром-сть, 2006, N 4, с.12-14.
41. Кадиров Ю., Абдурахимов А., Ахмедов Р. Изучение процесса гидрогенизации хлопкового пальмитина на стационарном катализаторе. –Ташкент: Таш. хим.-технол.ин-т, Деп. В ГфНТИ РКНТ РУз 25.04.95, №2374.-Уз95.
42. Кадиров Ю.К. Научно-технические основы совершенствования технологии гидрогенизации растительных масел на никель-медных катализаторах.: Автореф. дис. докт. техн. наук, Ташкент, 1994, -43 с.

43. Корнена Е.П., Кальманович С.А., Мартовщук Е.В. и др. Экспертиза масел, жиров и продуктов их переработки. /Под ред.Позняковского В.М.-Новосибирск, 2007.-272 с.
44. Левачев М.М, Язева Л.И. Пищевая ценность модифицированных жиров // Масло-жировая пром-сть, 1993, №11, с.6-8.
45. Рахматуллаев Х.Н. Совершенствование технологии гидрогенизации хлопкового масла //Автореф.дис...канд.техн.наук.-Л.,ВНИИЖ,1979.-18 с.
46. Озеренина О.В. Применение стереоспецифического анализа для изучения изменения структуры триацилглицеринов в процессах каталитической модификации растительных масел //Автореф. дис....канд.хим.наук.-М.,1982.-22 с.
47. Мажидов К.Х. Исследование и совершенствование технологии гидрогенизации хлопкового масла на модифицированных сплавных стационарных катализаторах. - Автореф. дис. док-ра техн.наук.-Л.:1987,-48 с.
48. Мажидов К.Х., Васиев М.Г. Получение саломаса для кондитерских жиров //Масложировая пром-сть, 1982, N 9, с.2.
49. Меламуд Н.Л. Совершенствование технологии и расширение сырьевой базы производства гидрированных жиров.: Автореф.дис... докт.техн.наук в форме научного доклада. Ленинград: ВНИИЖ. 1982. - 60 с.
50. Мажидов К.Х. Исследование непрерывного гидрирования хлопкового масла на сплавных никель-медных катализаторах с целью получения саломаса пищевого назначения.: Автореф.дис...канд.техн.наук.– Ленинград. 1979. - 20с.
51. Меламуд Н.Л., Нечаев А.П. и др. Позиционная селективность гидрирования линолевой кислоты в триглицеридах // Масложировая пром-сть. 1983. №8. с.16-17.
52. Мажидов К.Х. Последовательное гидрирование хлопкового масла через слой стационарных катализаторов. //Труды Всесоюзного научно-исследовательского института жиров, 1989, с.91-96.
53. Мажидов К.Х., Меламуд Н.Л., Саттаров К.К. Гидрогенизация на стационарных катализаторах с предварительной форконтантной очисткой гидрируемого сырья. //Тез.докл. Республиканского семинара-совещания, -Ташкент, 1990, с.3.
54. Мирхаликов Т.Т., Абдурахимов Х., Махмудов У.А., Артамонов П.А. Получение жировой основы с пониженным содержанием транс-изокислот // Масложировая пром-сть, 1982, №9, с.38.
55. Палладина О.К., Аношкина А.А., Степанова К.С., Пщевая ценность жиров. –Л.: ВНИИЖ, 1968. –128 с.

56. Перкель Р.Л. Современные проблемы переэтерификации масел и жиров. // Развитие масложирового комплекса России в условиях рыночной экономики.: Материалы Всероссийской конф., - Москва, 28-31 марта, 2000. с.55-57.
57. Петровский К.С., Ванхонен В.Д. Гигиена питания. -М.:Медицина, 1982.,318 с.
58. Перкель Р.Л. Исследование, разработка технологии и организация производства пищевых переэтерифицированных жиров /Дис....докт.техн.наук.-Л.:ВНИИЖ, 1990.-60 с.
59. Рабинович Л.М. Перспективные методы каталитической модификации жиров. // Развитие масложирового комплекса России в условиях рыночной экономики.: Материалы Всероссийской конф., - Москва, 28-31 марта, 2000. с.51-52.
60. Рабинович Л.М. Научные и технологические аспекты проблемы трансизомеров ненасыщенных жирных кислот. // Масложировая промышленность. 2004. № 3. с.32-34.
61. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. М.: Химия, 1972-199 с.
62. Рецептуры на маргарин, жиры кондитерские, хлебопекарные и кулинарные. - Ленинград, ВНИИЖ, 1987.-40 с.
63. Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов. -М.: Агропромиздат, 1985.
64. Рудаков О.Б., Пономарев А.Н., Полянский К.К. и др. Жиры. Химический состав и экспертиза качества. -М.: ДеЛиПринт, 2005.-312 с.
65. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства масложировой промышленности.-Л.: т.I-VI, кн.1-2, 1967-1989 гг
66. Рахимов М.Н., Мажидов К.Х., Амирсаидов Т.Е. Новые виды маргариновой продукции Узбекистана //Масложировая промышленность, М.:2008, N 5,с.24.
67. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров /Под ред.Сергеева А.Г. и др. Л.: ВНИИЖ.-т.II, 1973, 350 с.,т.III, кн.1, 1983, 288 с.; т.III, кн.2, 1977, 351 с.; т.IV, 1975, 544 с.; т.V, 1981, 296 с.; VI, 1989, 360 с.
68. Салиджанова В.Ш. Совершенствование технологии получения твердых пищевых жиров из хлопкового масла на многокомпонентных сплавных катализаторах.: Автореф.дис...канд.техн.наук. – Ташкент. 1985. - 24 с.
69. Сергеев А.Г., Каспаров Г.Н., Чубинидзе В.Н., Васильев Н.Ф. Технический прогресс в развитии пищевых жиров и масел. //Масложировая промышленность. 1982. №9. с.6
70. Сыркин Е.Г. Гидрогенизация жиров за рубежом // Масложировая пром-сть. 1982. №10. с 23-29.

71. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Изд-во АН КазССР. 1962. - 410с.
72. Саттаров К.К. Исследование и разработка технологии непрерывного гидрирования жиров с использованием стационарного катализатора в качестве форконтакта. Автореф. дис. канд. техн. наук.-С.Петербург, ВНИИЖ, 1993.-27 с.
73. Скурихин И.М., Нечаев А.П. Все о пище с точки зрения химика. -М.: Высшая школа, 1991. -258 с.
74. Стеценко А.В., Перкель Р.Л., Забровский Г.П. и др. Научные исследования в области создания маргариновой продукции и перспективы ее развития. //Тез.докл.науч.практ.конф.- С.Петербург, 1993,-с.49-50.
75. Сергеев А.Г., Перкель Р.Л., Васильев Н.Ф., Каспаров Г.И. Технология статистической переэтерификации масел и жиров // Масложировая пром-сть, 1982, №9, с.27-29.
76. Стопский В.С., Ключкин В.В., Андреев Н.В. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья. -М.: Колос, 1992.-286 с.
77. Тютюнников Б.Н., Гладкий Ф.Ф. и др. Химия жиров. М.: Колос, 1992.-448 с.
78. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. // М.: Мир, 1973.,228 с.
79. Товбин И.М., Меламуд Н.Л., Сергеев А.Г. Гидрогенизация жиров. М.Легкая и пищевая промышленность, 1981, -246 с.
80. Технологический регламент (типовой №1511) на производство гидрированных жиров непрерывным методом в батарее из 3-х автоклавов производительностью 140 т/сут. //НПО «Масложирпром», Ленинград, 1980, 165 с.
81. Хасанов Ж.Х., Мажидов К.Х., Маматкулов М.Х., Ашуруп Ф.Б., Джамалов А.Б.. Влияние природы катализатора на жирно-кислотный состав гидрогенизата. «Хранение и переработка сельхозсырья». Москва 2001 г. №8
82. Шатерников В.А., Левачев М.М. Физиолого-гигиенические обоснование разработки новых жировых продуктов //Масложировая пром-сть, 1982, N 6, с.13.
83. Шатерников В.А., Левачев М.М. Физиолого-гигиенического обоснование разработки новых жировых продуктов // Масло-жировая пром-сть, 1982, №6, с.1-3.