

А. ПРОХОРОВ

664.5
П84
60
31625
2

ПЕРЕРАБОТКА
СЕМЯН И МАСЛА
ГОРЧИЦЫ

ГИЗБЕЛ

МИНСК

1936

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ БССР

ОРИГИНАЛ
СПЕЦИАЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР

А. А. ПРОХОРОВ

Д 60

155046

ПЕРЕРАБОТКА СЕМЯН И МАСЛА ГОРЧИЦЫ

Республіканская
научно-технічная
бібліятэка

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО БЕЛОРУССИИ
МИНСК ★ ТЕХМАСЕКТОР ★ 1936

СОДЕРЖАНИЕ.

	Стр. 4
Предисловие	
Получение кормового жмыха в процессе переработки горчицы.	
1. Значение горчицы, ее биохимические особенности как сырья и задачи обезвреживания.	5
2. Обезвреживание горчицы созданием благоприятных условий для действия мирозина на глюкозиды	10
3. Обезвреживание горчицы предупреждением действия мирозина на глюкозиды	15
4. Условия и результаты получения обезвреженного жмыха в процессе переработки горчицы	23
5. Выводы и мероприятия	35
Главнейшая литература	39
Гидрогенизация горчичного масла.	
1. Причины различного агрегатного состояния жиров и сущность каталитической гидрогенизации их	40
2. Условия, задачи и возможность гидрогенизации горчичного масла	46
3. Значение примесей и гидрогенизация различно подготовленного горчичного масла	58
4. Формы, структура, оборачиваемость и нормы катализатора при гидрогенизации горчичного масла	69
5. Влияние чистоты и интенсивности подачи водорода на процесс гидрогенизации горчичного масла	83
6. Влияние температуры на процесс гидрогенизации горчичного масла	89
7. Влияние основных факторов процесса гидрогенизации на химический состав и свойства гидрированного горчичного жира для пищевых целей	93
8. Гидрогенизация горчичного масла в производственных условиях	99
9. Заключение	102
Главнейшая литература	105
Производство маргарина на жировой основе гидрированного горчичного масла.	
1. Маргарин как продукт и развитие его производства	106
2. Сырье для производства маргарина	108
3. Гидрированный жир горчичного масла и задачи его переработки	111
4. Подготовка жиров для производства маргарина	—
5. Подготовка молока	112
6. Рецитура и приготовление жировой смеси	113
7. Эмульгирование маргариновой смеси	114
8. Охлаждение эмульсии и выставление стружки маргарина	116
9. Механическая обработка маргарина	—
10. Сравнительная оценка и пищевые достоинства маргарина	117
11. Заключение	119
Главнейшая литература	120

ПРЕДИСЛОВИЕ.

В настоящем сборнике помещаются три работы научного руководителя жировой лаборатории А. А. Прохорова, устанавливающие технологию семян и масла горчицы. Эти работы вместе с изданными ранее работами автора на темы: „Маслічныя культуры і іх біяхімічныя ўласцівасці “ и „Шчолачная рафінацыя гарчычнага масла“ в основном исчерпывают материал, составляющий разрешение проблемы создания местной жировой базы для маргариновой промышленности БССР и расширения сырьевой базы маслодобывающей промышленности северной части СССР путем внедрения горчицы.

В части экспериментальных работ помещаемой здесь темы „Получение кормового жмыха в процессе переработки горчицы“ принимали участие под руководством автора: ассистент жировой лаборатории Р. С. Поднос и лаборант Б. Л. Клячкина. Экспериментальные работы темы „Гидрогенизация горчичного масла“ выполнены автором совместно с ассистентом Е. Л. Клячкиной и при участии лаборанта Б. Л. Клячкиной под руководством автора.

ПОЛУЧЕНИЕ КОРМОВОГО ЖМЫХА В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЧИЦЫ.

1. Значение горчицы, ее биохимические особенности как сырья и задачи обезвреживания.

Созданная в последние годы на территории СССР крупная жировая промышленность ставит перед хозяйственными организациями и научно-исследовательскими учреждениями неотложную задачу создания для нее соответствующей сырьевой базы. Разрешение этой задачи в настоящее время намечено: 1) путем всемерного поднятия урожайности и 2) путем расширения зоны масличных культур за счет более северных и засухоустойчивых районов. Не останавливаясь более подробно на вопросах о поднятии урожайности и продвижении масличных культур в районы засухоустойчивого земледелия, следует отметить, что расширение зоны масличных культур за счет более северных районов ограничивается прежде всего длиной вегетационного периода и его температурными условиями.

Работами Всесоюзного института растениеводства и Научно-исследовательского института пищевой промышленности БССР в настоящее время доказано, что из всех полевых масличных культур, имеющих на территории СССР хозяйственное значение, вполне оптимальные условия для своего развития имеют горчицы. На территории БССР одинаково успешно развиваются как белая, так и сизая горчица, а на территории Западной, Ленинградской, Московской и других областей РСФСР — только белая горчица. Однако, учитывая, что белая горчица по сравнению с сизой имеет более короткий вегетационный период, характеризуется большей устойчивостью в отношении вредителей, меньшей осыпаемостью, более сильно развитой усвояющей способностью корневой системы, а следовательно и способностью обеспечивать более высокую продуктивность, в настоящее время в БССР отдается предпочтение белой горчице. Здесь этот вид горчицы, в соответствующих условиях техники культуры, обеспечивает значительно больший сбор масла с единицы площади, чем сизой горчицы, которая является более засухоустойчивой, а следовательно, она имеет и большее преимущество для культуры в районах недостаточного увлажнения. По данным Всесоюзного института растениеводства, урожай зерна белой горчицы в обыч-

ных полевых условиях под Ленинградом за последние годы составляет около 10 ц, а по данным Научно-исследовательского института пищевой промышленности БССР, при посеве белой горчицы на удобренной почве после картофеля под Гомелем урожай достигает 16 ц с 1 га, при масличности около 30 проц. Урожай зерна сизой горчицы в основной зоне распространения не превышает 6 ц с га при масличности около 34 проц.

Эти данные подтверждают, что горчицы, не являясь ксерофильными растениями, в районах достаточного атмосферного увлажнения имеют более благоприятные условия для своего развития. Отсюда следует, что расширение зоны масличных культур за счет более северных районов должно идти прежде всего путем внедрения горчицы. Расширяя зону производства масличных культур и увеличивая их урожайность, мы этим самым расширяем сырьевую базу, как маслодобывающей, так и перерабатывающей промышленности, а вместе с тем создаем необходимые условия для овладения производственной мощностью новых предприятий и способствуем разрешению задачи улучшения благосостояния трудящихся.

Горчичное масло, даже горячего прессового способа получения, после рафинации приобретает достаточно высокоценные пищевые свойства.

По химическому составу масло белой и сизой горчицы почти ничем не отличается между собою. Оно в основном состоит из глицеридов эруковой, олеиновой, линолевой и линоленовой жирных кислот, а также из небольшого количества глицеридов пальмитиновой, стеариновой, арахисовой и лигноцириновой жирных кислот. Удельный вес масла белой горчицы колеблется от 0,912 до 0,913, а сизой — от 0,916 до 0,921. Иодное число масла, находящееся в тесной связи с климатическими условиями произрастания горчиц, колеблется: в масле белой горчицы от 92 до 122, а в масле сизой горчицы от 102 до 108. Кислотность масла, зависящая от степени созревания и условий хранения семян, колеблется в пределах 0,06—8,50. Застывает горчичное масло в интервале температуры —8—20°C. При хранении этого масла в обычных условиях оно является достаточно устойчивым против разложения и прогоркания. Благодаря этому свойству горчичное масло высоко ценится в медицине для приготовления различных препаратов, а также в парфюмерном производстве.

В настоящее время горчичное масло в условиях СССР, кроме непосредственного потребления трудящимися, используется в хлебопекарном и консервном производстве, где оно заменяет импортное прованское масло. Работами последнего времени Научно-исследовательского института пищевой промышленности БССР установлена возможность гидрогенизации этого масла. Полученный твердый жир с температурой плавления 35—36°C характеризуется достаточно хорошими агрегатными свойствами и содержанием большого количества непредельных твердых кислот. Такие физико-химические свойства этого жира опреде-

ляют его достаточно высокую водоудерживающую способность что указывает на возможность получения устойчивой эмульсии, при введении его в состав маргарина.

Установленная возможность гидрогенизации горчичного масла открывает новые колоссальные возможности для использования его в маргаринном и мыловаренном производстве. В связи с этой работой правительство БССР приняло решение о доведении в ближайшие годы посевных площадей под горчицей до размеров, обеспечивающих потребности Гомельского маргаринового завода в растительном пищевом масле.

По мере подытоживания результатов научно-исследовательских работ в других областях Союза ССР надо полагать, что в ближайшее время местными органами власти будут приняты также решения в отношении посевных площадей горчицы. Таким образом задача расширения зоны масличных культур за счет ряда более северных районов получает положительное разрешение. Горчица, являясь основной культурой в разрешении этой задачи, естественно, должна значительно увеличить свой удельный вес как в маслодобывающей, так и перерабатывающей промышленности. Расширение производства по переработке горчицы выдвигает для неотложного разрешения задачу более рационального использования второй получающейся продукции переработки — жмыха.

Горчичный жмых, как известно, по своему химическому составу почти ничем не отличается от льняного жмыха. Он так же, как и льняной жмых, содержит около 8 проц. масла, около 40 проц. протеина, около 35 проц. безазотистых экстрактивных веществ, около 12 проц. клетчатки и около 5 проц. золы. С этой точки зрения горчичный жмых представляет чрезвычайно большой интерес для использования его в качестве сильного концентрированного корма для скота.

Однако практика показывает, что получающийся жмых при современном технологическом процессе переработки горчицы имеет более или менее успешное использование только для производства порошка столовой горчицы. Скармливание горчичного жмыха скоту хотя некоторыми авторами и рекомендуется при условии соблюдения ряда предосторожностей, но вследствие содержания в нем горечи, он все же в этом направлении применения не имеет. Все неиспользованные излишки жмыха для производства столовой горчицы Главное управление жировой промышленности СССР рекомендует сжигать в качестве топлива. Такое использование этого продукта и особенно при расширении производства переработки горчицы, понятно, является совершенно нецелесообразным.

Присутствие в горчичном жмыхе вредной горечи объясняется содержанием как в семенах, так и в жмыхе природных глюкозидов с группой $N=CS$, составляющих физиологическую особенность растений всего семейства крестоцветных. Из природных глюкозидов в крестоцветных растениях в настоящее время следует считать наиболее изученным синигрин, имеющий об-

щую эмпирическую формулу $C_{10}H_{17}NS_2O_9$, и значительно менее изученным — глюкозид синальбин с эмпирической формулой $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$.

Глюкозид синигрин содержится в форме калийной соли $C_{10}H_{16}KNS_2O_9$ в семенах черной и сизой горчицы, а глюкозид синальбин содержится в семенах белой горчицы. Калийная соль глюкозида синигрина представляет легко растворимые в воде кристаллы с температурой плавления $126-127^\circ C$. Как синигрин, так и синальбин представляют собою малустойчивые соединения. Они в условиях нейтральной или слабо кислой среды под влиянием содержащегося в семенах фермента мирозина в присутствии воды, и особенно при подогревании, весьма легко расщепляются. При наличии щелочной среды процесс расщепления не происходит. Реакцию расщепления калийной соли глюкозида синигрина можно представить в следующем виде: $C_{10}H_{16}KNS_2O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + KHSO_4 + C_3H_7NCS$, а реакцию расщепления глюкозида синальбина можно представить в таком виде: $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{24}NO_5HSO_4 + C_7H_7ONCS$.

Из приведенных уравнений видно, что калийная соль глюкозида синигрина распадается на глюкозу, кислый сернокислый калий и алиловое эфирное горчичное масло, а глюкозид синальбин расщепляется также на глюкозу, кислый сернокислый синнапин и роданистый акринил. Отсюда следует, что горькие и ядовитые для животного организма свойства горчичного жмыха обуславливаются не просто присутствием глюкозидов, а наличием соответствующих условий и образованием продуктов ферментативного расщепления этих глюкозидов, как аллилового масла и роданистого акринила. Аллиловое горчичное масло, выделенное из жмыха или семян сизой горчицы, представляет собою прозрачную и почти совершенно бесцветную горькую, сильно летучую и пахучую жидкость с удельным весом $1,018-1,025$. Эта жидкость не действует на плоскость поляризации, смешивается в любых соотношениях с 90° спиртом, кипит и перегоняется при $148-150^\circ C$. Аллиловое масло при соприкосновении с кожей тела вызывает сильнейший зуд, покраснение и образование пузырей. Пары этого масла вызывают слезотечение и воспалительное состояние обнаженных слизистых оболочек органов человека и животного.

Роданистый акринил, выделенный из жмыха или семян белой горчицы, представляет собой слабо-желтую, еще более тяжелую и мало летучую жидкость, которая также имеет сильно горький вкус и раздражающее действие при соприкосновении с кожей, а тем более со слизистыми оболочками органов человека и животных.

На этих свойствах аллилового масла, а также роданистого акринила и основано медицинское действие различных горчичных препаратов и ядовитое действие горчичного жмыха на организм животных. Таким образом, для расщепления глюкозидов горчицы или их жмыха с образованием вредно действующих на организм животных продуктов, необходимы следующие условия: на-

личие жизнедеятельного фермента, влаги и нейтральной или же слабо кислой среды.

При наличии щелочной реакции и температуры среды выше 108—112°C фермент теряет свою жизнедеятельность. Температура среды до 80°C не приостанавливает, а в лучшем случае лишь несколько ослабляет жизнедеятельность мирозина. Отсюда следует, что при современном технологическом процессе переработки семян горчицы их фермент вполне сохраняет свою жизнедеятельность, а в организме наших домашних животных имеются достаточно благоприятные условия влажности, реакции и температуры среды для того, чтобы ферментативный процесс расщепления содержащихся глюкозидов мог бы довольно быстро проявиться и протекать с достаточной активностью.

Как уже отмечалось, ряд наших исследователей допускает возможность скармливать домашним животным горчичный жмых обычного прессового способа переработки семян. Для предупреждения вредного действия продуктов расщепления глюкозидов на организм животных они рекомендуют давать животным этот жмых в сухом виде при условии, что его норма в одной даче не будет превышать 1,5—2,5 кг на одну голову крупного рогатого скота. Однако, вряд ли можно согласиться с достаточной обоснованностью такого предупреждения. Независимо от состояния влажности поедаемых кормов, они в организме животных доводятся до состояния кашицы. Отсюда понятно, что задалание животным сухого необезвреженного жмыха, очевидно, может иметь только то значение, что он более охотно должен поедаться. Но ведь опасность скармливания такого кормового средства заключается не в том, что он более или менее охотно поедается животными. Важно то, что в результате поедания такого корма в организме животных может образоваться достаточное количество вредодействующего вещества, и это может нарушить его нормальные отправления.

Эта возможность достаточно подтверждается нашими исследованиями жмыха сизой горчицы, в которой оказалось 6,8 проц. калийной соли глюкозида синигрина. Если исходить из этого содержания глюкозида и допускаемых для скармливания норм жмыха в 1,5—2,5 кг, то это означает, что в организме животного на протяжении весьма непродолжительного времени может образоваться 24—40 г аллилового масла. Учитывая весьма сильное действие данного вещества, указанных количеств его, очевидно, вполне достаточно, чтобы возбудить у животного воспалительное состояние внутренних оболочек пищеварительных органов. Поэтому надо признать, что рекомендуемые меры предосторожности при скармливании животным необезвреженного горчичного жмыха являются палиативными, а допускаемые нормы — вредными.

Значительно большего внимания заслуживает немецкий способ приготовления к скармливанию горчичного жмыха. По этому способу предназначенный для скармливания горчичный жмых помещается в котлы, заливается водой и разваривается при ки-

пячении до тех пор, пока на вкус совершенно не будет ощущаться горечи. Однако, так приготовить к скармливанию очевидно можно только жмых черной и сизой горчицы, как содержащих глюкозид синигрин, дающий при расщеплении легко летучее аллиловое масло. Жмых же белой горчицы, как содержащий глюкозид синальбин, дающий при расщеплении так же вредно действующее, но весьма мало летучее вещество, очевидно, таким способом приготовить к скармливанию нельзя.

Других, более отвечающих требованиям социалистического хозяйства способов приготовления горчичного жмыха для скармливания животным нам неизвестно. Но при значительном росте удельного веса горчицы в маслодобывающей промышленности в ближайшем будущем и при потребностях нашей страны в колоссальных количествах сильных концентрированных кормов для развития животноводства обезвреживание горчичного жмыха в настоящее время приобретает исключительно актуальное значение. Предоставляя сельскому хозяйству вполне пригодный для кормовых целей жмых, маслодобывающая промышленность этим самым способствует более быстрому развитию своей сырьевой базы. Получая кормовой жмых, наши совхозы и колхозы укрепляют животноводство и одновременно получают возможность увеличить урожайность и расширить посевные площади масличных культур, не нарушая кормового баланса. Отсюда следует, что обезвреживание этого жмыха должно являться неотложной задачей не сельского хозяйства, а маслодобывающей промышленности. Эта задача должна разрешаться в непосредственной связи с технологическим процессом получения масла.

Исходя из установленных и вышеприведенных свойств глюкозидов, фермента и продуктов расщепления, нам представляется возможным наметить два пути в разрешении стоящей перед нами задачи. Первый путь должен состоять в том, что предназначенные для переработки семена предварительно помещаются в условия оптимальной жизнедеятельности фермента, или, иначе говоря, быстрого и по возможности полного расщепления глюкозидов, с последующим удалением вредно действующих продуктов расщепления.

Другой же путь должен состоять в том, чтобы приостановить жизнедеятельность фермента и этим самым не допустить образования вредно действующих продуктов расщепления даже в том случае, когда фермент и глюкозиды оказываются в достаточно благоприятных условиях расщепления.

2. Обезвреживание горчицы созданием благоприятных условий для действия мирозина на глюкозиды.

Первое решение задачи мы считаем возможным в том случае, когда предварительно размельченные семена горчицы будут увлажнены и поставлены в такие температурные условия, при

которых фермент мог бы достаточно быстро расщеплять содержащийся глюкозид, а полученные вредно действующие на организм животного продукты расщепления будут отогнаны паром или даже воздухом. Но получить желательный эффект при такой обработке горчицы, очевидно, возможно только тогда когда вредно действующие продукты расщепления глюкозидов, обладают достаточной летучестью. Мы уже отмечали, что из двух вредно действующих продуктов расщепления глюкозидов горчицы достаточно большой летучестью характеризуется только одно аллиловое масло. Отсюда понятно, что такая обработка может быть распространена на сизую и не может распространяться на белую горчицу.

Взятые для лабораторной проработки по этому способу семена сизой горчицы содержали калийной соли глюкозида синигрина 6,5 проц. При помещении мятки этого семени в оптимальные условия расщепления глюкозида получено: глюкозы 2,8 проц., кислого сернокислого калия — 2,1 проц. и аллилового масла 1,5 проц.

Постановкой лабораторных опытов имелось в виду установить необходимую степень увлажнения мятки и определить наиболее оптимальную температуру и продолжительность процесса расщепления глюкозида.

Учет эффективности процесса в отдельных опытах достигался количественным определением нелетучих продуктов расщепления глюкозида. Техническое проведение опытов заключалось в следующем: отвешенные по 100 г навески мятки горчицы помещались в колбы и увлажнялись дистиллированной водой до необходимой степени; после тщательного перемешивания колбы помещались в предусмотренные схемой температурные условия, где и выдерживались необходимое время. В охлажденные колбы дополнительно вливалась дистиллированная вода с таким расчетом, чтобы ее во всех колбах было одинаковое количество в соотношении с сухим веществом 1:10. Содержимое колб тщательно перемешивалось, и жидкость отфильтровывалась при помощи вакуум-насоса. Из полученного фильтрата бюреткой отмерялись необходимые количества, в которых определялись: глюкоза по Бертрону и серная кислота осаждением 1-процентным раствором хлористого бария. Получаемый сернокислый барий через 24 часа отфильтровывался на специальных беззольных фильтрах и промывался, после чего фильтр сжигался в платиновых тиглях, остаток взвешивался и делался пересчет.

В результате проведения этой группы лабораторных опытов получены следующие данные: (см. табл. на стр. 12).

Предварительные наблюдения электрометрическим определением концентрации водородных ионов (РН) показали, что во всех случаях исследуемых процессов создается слабо кислая или даже кислая реакция среды. Это свидетельствует о том, что условия реакции среды в проводимых опытах отрицательного влияния на деятельность фермента не имели. Из материалов приведенной таблицы видим, что все три исследованные факторы име-

Содержание глюкозы и серной кислоты в горчице после расщепления синигрина мирозином в различных условиях процесса.

Условия опытов			Продукты расщепления синигрина в проц.		Степень расщепления синигрина по глюкозе в проц.
Температура в °С	Время в минутах	Влажность мятки в проц.	Глюкоза	SO ₄	
20	180	25	1,41	0,70	50,4
"	"	50	2,06	1,08	73,5
40	60	25	1,62	0,86	57,8
"	"	50	2,45	1,30	87,5
"	120	25	1,67	0,88	59,6
"	"	50	2,52	1,34	90,0
60	60	25	1,41	0,69	50,4
"	"	50	2,58	1,36	92,1
"	120	25	2,02	1,09	72,1
"	"	50	2,52	1,31	90,0
80	60	25	1,98	0,96	70,7
"	"	50	2,61	1,40	93,2

ют положительное влияние на расщепление синигрина мирозином. В соответствии с этим, при увеличении влажности мятки, температуры среды и продолжительности процесса количество продуктов расщепления синигрина возрастает. Однако из всех этих факторов наиболее сильное влияние на действие фермента имеет влага. При создании достаточно благоприятных условий увлажнения значение температуры среды и продолжительности процесса уменьшается. Увлажнение мятки до 50 проц., очевидно, следует признать несколько недостаточным, но и при этом увлажнении, а также при поддержании температуры среды на уровне 60° С, процесс расщепления синигрина идет достаточно глубоко в течение 60 минут. Повышение температуры среды от 60° до 80° С, а также увеличение продолжительности процес-

са от 60 до 120 минут имеет совершенно незначительное влияние на накопление продуктов расщепления синигрина.

Отсюда следует признать, что при увлажнении мятки сизой горчицы и сколько выше 50 проц. и при поддержании температуры среды около 60° С расщепление синигрина под влиянием действия мирозина, очевидно, может происходить достаточно полно в течение 60 минут. При поддержании более низкой температуры среды, но при том же увлажнении, процесс достаточно полного расщепления синигрина действием мирозина в мятке горчицы требует несколько более продолжительного времени (около 120 минут).

Не приводя здесь цифрового материала, необходимо отметить, что такая же группа опытов по наблюдению нал условиями ферментативного расщепления синальбина нами была проведена с мяткой белой горчицы и при этом получены почти совершенно аналогичные результаты. На основании этих материалов можно признать, что мирозин как фермент обладает достаточно большой активностью и устойчивостью, а глюкозиды горчиц представляют весьма неустойчивые соединения. Отсюда совершенно понятно, что при необходимости сохранить глюкозиды в семенах или в мятке горчицы, очевидно, следует обращать должное внимание на состояние их влажности, которая в отношении действия фермента является достаточно чувствительным и сильно возбуждающим фактором.

Таким образом, мы видим, что создание благоприятных условий для действия мирозина в мятке горчиц достигается сравнительно легко. Для получения быстрого и возможно полного расщепления глюкозидов требуется главным образом присутствие влаги и несколько повышенной температуры среды. Гофман и Гильдемейстер, работавшие с чистым препаратом синигрина, нашли, что в условиях оптимального увлажнения максимальное расщепление этого препарата совершается при любой температуре в первые 15 минут процесса и заканчивается полностью в течение 80 минут.

Опыты проф. С. Л. Иванова с порошком столовой горчицы показали, что при увлажнении 1:10 синигрин в условиях 4° С среды расщепляется в течение 15 минут на 45 проц., а в течение 60 минут на 80 проц. В условиях 15° С среды синигрин при том же увлажнении расщепляется в течение 60 минут на 93 проц. Материалы наших опытов с мяткой горчицы, составляющей значительно худшие условия для процесса расщепления, подтверждают преимущественное значение влаги и одновременно показывают, что для расщепления глюкозидов можно создать вполне благоприятные условия внесением сравнительно небольшого количества воды, но при обязательном поддержании несколько повышенной температуры среды. Если глубина расщепления препарата синигрина в течение 80 минут составляет 100 проц., а в условиях порошка столовой горчицы при комнатной температуре и сильном увлажнении — 93 проц., то за этот же промежуток времени, но только при более высокой темпера-

туре, глубина расщепления синигрина в условиях мятки и незначительного увлажнения в наших опытах составляет почти ту же величину — 92,1 проц.

Возможность глубокого расщепления глюкозидов в мятке при небольшом увлажнении представляет не только теоретический, но и практический интерес, ибо это приближает нас к возможности создания производственных условий для получения обезвреженного жмыха в процессе переработки горчицы как масличного сырья. Однако, создание более или менее удовлетворительных условий для расщепления глюкозидов еще, понятно, не разрешает задачи получения обезвреженного жмыха. Образующееся при расщеплении синигрина алиловое масло хотя и обладает большой летучестью, но оно все же в процессе прохождения мяткой обычной схемы переработки горчицы полностью не может быть удалено. Кроме содержания свободного алилового масла в жмыхе, очевидно, значительные количества его могут быть увлечены жирным маслом. Это все вместе взятое определяет необходимость установления специального способа удаления или извлечения алилового масла из мятки до вступления ее в схему обычной переработки горчицы.

Исходя из свойства летучести этого масла, естественно было предположить возможным, наименее сложным и наиболее доступным извлечь его из мятки продувкой паром или же просто удалить продувкой воздухом. Произведенная лабораторная проверка эти предположения вполне оправдала. Предварительные опыты показали, что как воздух, так в особенности пар удаляют алиловое масло из увлажненной мятки довольно быстро. В случае удаления алилового масла из мятки паром представляется полная возможность сбора этого масла путем конденсации, для последующего использования его в медицине и для других народно-хозяйственных целей. По данным наших исследований выход алилового масла в результате такой обработки мятки составлял 1,4 проц. от веса мятки. При обработке мятки воздухом сбор отгоняемого масла представляется затруднительным, но зато мятка вместе с алиловым маслом теряет значительную часть своей влаги.

Таким образом, на основании рассмотренного материала можно считать установленным, что в принципе обезвреживание горчицы путем ферментативного расщепления глюкозида (синигрина) и последующего удаления вредно действующего на организм продукта расщепления вполне возможно. Однако, следует признать, что этот путь является в достаточной степени сложным, а поэтому осуществление его в производственных условиях очевидно должно встретить значительные затруднения. При обезвреживании горчицы по способу, основанному на данном принципе, на маслодобывающих предприятиях, очевидно, потребовалось бы увеличить мощность паросилового хозяйства, создать специальный цех обезвреживания и изменить существующую схему технологического процесса. Этот дополнительный цех, очевидно, должен состоять: из расщепительных чанов с соответствующи-

ми приспособлениями для обогрева, из отгоночных аппаратов соответствующей конструкции с дистилляторами и из соответствующих сушилок и вальцовок.

В соответствии с необходимостью такого усложнения технологическая схема переработки горчицы прессовым способом с получением обезвреженного жмыха расщеплением глюкозида должна представиться в следующем виде: очистка семян, измельчение семян, расщепление глюкозида в мятке, отгонка аллилового масла, конденсация и очистка этого масла, подсушка мятки для удаления избыточной влаги, растирание подсушенной мятки, жарение, формовка, прессование, обрезка жмыха и очистка масла.

Как видим, эта схема отличается от обычной схемы прессового способа переработки горчицы тем, что дополнительно включаются процессы: расщепления глюкозида, отгонки аллилового масла, конденсации и очистки этого масла, растирания подсушенной мятки. Сама же подсушка обезвреженной мятки хотя и является новым способом, но она фактически становится на место исключаемой сушки семян.

И, наконец, в качестве существенного недостатка этого способа обезвреживания и переработки горчицы следует отметить то, что в процессе расщепления глюкозида и вообще обезвреживания одновременно происходит и расщепление глицеридов, приводящее к значительному увеличению кислотности получаемого жирного масла.

3. Обезвреживание горчицы предупреждением действия мирозина на глюкозиды.

Учитывая значение отмеченных недостатков обезвреживания горчицы путем расщепления глюкозида активированным действием фермента мирозина с последующим удалением вредно действующих на организм животных продуктов расщепления, естественно, необходимо было заняться проработкой второго решения задачи, а именно приостановления действия фермента с тем, чтобы содержащийся в жмыхе глюкозид не расщеплялся в том случае, когда этот жмых помещается в оптимальные условия для проявления деятельности фермента.

При описании свойств глюкозидов, фермента и вредно действующих на организм продуктов расщепления глюкозидов, мы отмечали, что фермент не проявляет свою деятельность в условиях щелочной реакции и повышенной температуры среды. Отсюда понятно, что для достижения поставленной задачи мы, очевидно, и должны были использовать отношение мирозина к условиям среды, отрицательно влияющим на его действие.

Как уже отмечали, при увлажнении и ферментативном расщеплении глюкозида мятки создается слабо кислая или даже кислая реакция среды. При внесении в мятку таких количеств щелочи, которые приведут к созданию нейтральной реакции

среды, вредного действия на организм животных при поедании ими полученного жмыха не должно быть. Но поскольку щелочь может проявить свое действие на фермент только в условиях водной среды, а сильное увлажнение мятки является нежелательным, то отсюда представлялось необходимым использовать для этой цели наиболее сильно действующее вещество, установить его концентрацию, норму и условия внесения с последующим определением влияния такой обработки не только на ферментативный процесс расщепления глюкозида мятки, а также на содержание и качество масла.

Для проверки этих предположений мятка в лабораторных условиях была обработана растворами каустической соды в 10, 15, 20 и 25° Вё, при введении их 10 проц., по расчету на вес воздушно-сухой массы. Мятка, увлажненная указанными растворами щелочи, тщательно перемешивалась и выдерживалась при температуре в 80°С в течение 60 минут. Созданием таких условий для проведения этой группы опытов имелось в виду приблизить их к тем производственным условиям, которые могут иметь место, если допустить возможным производить такую обработку мятки непосредственно в жаровне.

После помещения обработанной таким образом мятки в оптимальные условия для расщепления синигрина мирозином получены следующие результаты.

Содержание глюкозы и серной кислоты в мятке горчицы после обработки щелочными растворами.

Условия обработки мятки	Продукты расщепления синигрина в проц.		Степень расщеп- ления синигрина по глюкозе в проц.
	Глюкоза	SO ⁴	
Вода	2,80	1,50	100
Раствор NaOH в 10° Вё	1,60	0,86	57,1
„ „ в 15° „	0,68	0,37	24,3
„ „ в 20° „	0,60	0,30	21,4
„ „ в 25° „	0,22	0,12	7,8

Из этой таблицы видим, что щелочь в отношении мирозина является действительно сильно действующим фактором. При внесении такого незначительного количества раствора, который с трудом можно равномерно распределить среди всех частиц обрабатываемой мятки, но при доведении концентрации до 25° Вё мирозин убивается на 92,2 проц. А если вспомнить, что глюкозид в наиболее благоприятных условиях предыдущей серии опытов расщеплялся на 92,1—93,2 проц., то это дает основание считать, что обработка мятки щелочным раствором в 25° Вё

имеет совершенно такие же и вполне удовлетворительные результаты по обезвреживанию горчицы, как и способ ферментативного расщепления глюкозида с последующим удалением вредно действующих продуктов расщепления.

Причину неполучения 100 проц. обезвреживания мятки как в первом, так и в данном случае, очевидно, можно предполагать в агрегатном состоянии мятки. В производственных, более совершенных условиях пропарки, при внесении таких же количеств растворов щелочи следует ожидать более сильного действия их на мирозин. Наблюдения над вытяжками для определения глюкозы показали, что они даже в том случае, когда мятка была обработана раствором щелочи в 25° Вё, имеют слабо кислую реакцию. Это свидетельствует о том, что при поедании животными полученного жмыха после такой обработки мятки вредного действия внесенной щелочи на их организм, очевидно, не должно быть.

Таким образом мы видим, что от воздействия сравнительно небольших количеств щелочи действие мирозина убивается. Однако щелочь, являясь сильно действующим реагентом в отношении мирозина, как известно, является также сильно действующим реагентом в отношении жирных кислот и их глицеридов. При воздействии щелочи на жирные кислоты и нейтральное масло образуется мыло. Но поскольку в условиях проведенных опытов мы прежде всего воздействовали щелочью не на свободное масло, а на мятку, где масло находится в форме тонкой эмульсии с клеточной плазмой и другими составными веществами семян, то это не дает точного представления о направлении реакции. Отсюда нам представлялось совершенно необходимым и возможным проверить действие щелочи на омыление масла в мятке путем сравнительного определения масличности, а также кислотности полученного масла из необработанной и обработанной мятки.

Произведенное экстрагирование мяток серным эфиром в аппарате Сокслета показало, что масличность после щелочной обработки мятки не изменяется, но если оценивать полученное масло, то здесь прежде всего следует указать, что оно имело значительно более темный цвет и, как в первой серии опытов, несколько повышенную кислотность. Таким образом мы видим, что и этот способ обработки мятки с целью получения обезвреженного жмыха также имеет существенные недостатки. Однако, здесь есть основание предполагать, что при обработке менее влажной мятки и при прессовом способе извлечения жирного масла эти недостатки могут быть в значительной степени сглажены, но для решения этого предположения, очевидно, требуется проведение данного опыта в производственных условиях.

Переходя к рассмотрению полученных материалов использования отрицательного действия на мирозин 2-го фактора — повышенной температуры, прежде всего следует отметить, что принципы постановки и проведения этой серии лабораторных опытов, также как и предыдущей, мы стремились приблизить

к существующим производственным условиям. Как известно, в схеме обычной переработки горчицы горячим прессовым способом она получает воздействие повышенной температуры в процессе сушки поступивших для переработки семян и в процессе жарения мятки.

В соответствии с этим, мы считали необходимым проследить влияние различных температур и продолжительности сушки на действие мирозина в целых семенах и в мятке, а также проследить влияние различных температур и продолжительности опаривания мятки. Методика первой группы опытов состояла в том, что отвешенные навески по 100 г семян сизой и белой горчицы помещались в низкие, широкогорлые колбы и при периодическом перемешивании выдерживались в термостате с предусмотренной температурой определенное время. После этого семена размельчались и мятка помещалась в оптимальные условия для расщепления глюкозидов мирозином и как в первой, так и во второй сериях опытов экстрагировались нелетучие продукты расщепления. В результате проведения этой группы опытов получены следующие данные.

Содержание глюкозы и серной кислоты в семенах сизой горчицы после сушки в различных условиях температуры и продолжительности процесса, при содержании в сырых семенах глюкозы 3,8 проц. и серной кислоты 1,97 проц.

Условия опытов		Продукты расщепления синигрина в проц.		Степень расщепления синигрина по глюкозе в проц.
Температура в °С	Время в минутах	Глюкоза	SO ₄	
80	30	3,00	1,51	78,9
"	60	2,50	1,30	65,8
"	120	2,31	1,05	60,8
100	30	1,43	0,74	37,6
"	60	0,90	0,44	23,7
"	120	0,35	0,18	9,2
120	15	0,16	0,07	4,2
"	30	0,12	0,03	3,2
"	60	0,10	0,02	2,6
140	15	0,06	0,02	1,6

Из приведенной таблицы можно видеть, что температура является весьма сильно действующим на мирозин фактором. Он под влиянием температуры теряет свое действие на расщепление глюкозида не только в условиях выше 100° С, а так же и при бо-

лее низкой температуре, но при продолжительном воздействии. Так, при выдержке семян сизой горчицы в условиях 80° С в течение 30 минут мирозин потерял свои действия на 21 проц., а при выдержке этих же семян в условиях 80° С в течение 120 минут он потерял свое действие на 39 проц. С повышением температуры продолжительность необходимой выдержки семян для приостановления действия мирозина на глюкозид уменьшается. Это подтверждается тем, что, напр., выдерживая семена при температуре в 100° С в течение 120 минут, мирозин теряет свое действие на 91 проц., а при 120° С он теряет свое действие на 96 проц. в течение 15 минут. В какой степени эти данные подтверждаются на семенах белой горчицы, можно видеть из следующей таблицы.

Содержание глюкозы и серной кислоты в семенах белой горчицы после сушки в условиях различной температуры и продолжительности процесса, при содержании в сырых семенах: глюкозы 4,0 проц. и серной кислоты 2,0 проц.

Условия опытов		Продукты расщепления синальбина в проц.		Степень рас- щепления си- нальбина по глюкозе в проц.
Температура в °С	Время в минутах	Глюкоза	SO ₄	
80	30	3,87	1,90	97,0
"	60	4,00	2,01	100,0
"	120	2,70	1,32	67,5
100	30	2,25	1,10	56,2
"	60	2,03	0,98	52,0
"	120	1,93	0,90	48,2
120	15	0,61	0,31	15,2
120	30	0,23	0,11	5,7
"	60	0,15	0,08	3,7
140	15	0,06	0,03	1,5

Мирозин в семенах белой горчицы сохраняет свое действие при 80° С даже в течение 60 минут. С увеличением температуры продолжительность необходимой выдержки семян для приостановления действия мирозина на синальбин сокращается, достигая почти полного приостановления при 140° С в течение 15 минут.

Таким образом, из рассмотренного материала следует, что действие мирозина на глюкозиды сизой и белой горчицы вполне может быть приостановлена созданием соответствующих температурных условий при сушке этих семян на производстве.

Конструкция сушилок должна позволять свободно регулировать время пребывания семян и поддерживать температуру воздуха на уровне около 140°C. Таким требованиям, очевидно, должна вполне удовлетворять установленная в настоящее время на ряде маслодобывающих предприятий сушилка системы „Рандольф“. Но поскольку сушилки такой системы обычно имеют большую производительность и поэтому устанавливаются только на крупных предприятиях, а семена горчицы приходится перерабатывать и на более мелких предприятиях, на которых если и имеются сушилки, то они позволяют поддерживать значительно более низкую температуру (обычно около 80—90°C) — нам необходимо было проследить влияние на мирозин различных температур и времени выдержки не целых семян, а их мятки, что может иметь место в обычных паровых жаровнях производства.

Основанием к такому уподоблению условий этой группы лабораторных опытов еще послужило, с одной стороны, предположение возможности иметь более чувствительное реагирование мирозина в мятке на температуру, а с другой стороны — неустановленность режима обработки мятки в жаровне при горячем прессовом способе переработки горчицы. Для получения ответа на поставленные вопросы схема создания условий в данной группе опытов была допущена такая же, как и в предыдущей. В результате проведения этой группы опытов получены следующие данные по расщеплению глюкозидов мирозином.

Содержание глюкозы в мятке сизой и белой горчицы после обработки различными температурами в течение различного времени, при содержании глюкозы в сырой мятке сизой горчицы — 3,8 проц., а в белой — 4,0 проц.

Условия опытов		Содержание глюкозы в мятке горчиц в проц.		Степень расщепления глюкозидов в мятке горчиц в проц.	
Температура в °C	Время в минутах	Сизой	Белой	Сизой	Белой
80	30	3,07	3,50	80,8	87,5
80	60	2,30	3,80	60,5	95,0
"	120	1,30	2,10	34,2	52,0
100	30	0,80	1,83	21,0	45,7
"	60	0,60	1,80	15,8	45,0
"	120	0,31	1,56	8,0	39,0
120	15	0,12	0,60	3,2	15,0
"	30	0,10	0,15	2,6	3,7
"	60	0,06	0,06	1,6	1,5
140	15	0,04	0,06	1,0	1,5

Если сравнить материалы этой таблицы с материалами предыдущих 2-х таблиц, то можно видеть, что предположения наши вполне подтвердились. Физическое состояние мятки горчиц действительно более благоприятствует воздействию температуры на мирозин. Как в семенах, так и в мятке сизой горчицы мирозин под воздействием температуры теряет свое действие на глюкозид значительно быстрее, чем в семенах и в мятке белой горчицы. Если с семенами и мяткой сизой горчицы удовлетворительные результаты получаются при температуре 120°C и выдержке в течение 30—15 минут, то с семенами и мяткой белой горчицы удовлетворительные результаты в условиях данной температуры получаются только при выдержке в течение 60—30 минут. Таким образом, из рассмотренного материала следует, что в производственных условиях предупреждение расщепления глюкозидов горчиц действием мирозина, очевидно, может быть достигнуто либо сушкой семян при температуре около 140°C , либо соответствующей выдержкой мятки в жаровне при температуре около 120°C .

Однако наши наблюдения показали, что при выдержке естественно влажной (около 10 проц.) мятки в условиях 120°C и слабого перемешивания происходит сбивание ее в комочки довольно значительных размеров (средняя галька). С течением времени периферийная часть этих комочков довольно сильно высыхает и даже порой подгорает, а внутри их испаряющаяся влага конденсируется и таким образом препятствует поднятию температуры выше 100°C . В создающихся условиях, как можно было видеть, мирозин не только в значительной степени сохраняет свое действие в течение довольно длительного времени, но даже успевает расщепить некоторую часть глюкозида.

Если же принять во внимание, что в современных паровых жаровнях также слабо перемешивается мятка, то из отмеченного следует предположить, что при такой обработке горчичной мятки в производственных условиях мы, очевидно, должны иметь примерно такое же ее поведение. Избегая конструктивных изменений мешалки жаровни, мы считаем возможным обойти отмеченные недостатки этого способа обработки мятки в жаровне, если помещать в нужные температурные условия жаровни менее влажную мятку и сократить до минимума время выдержки. Но чтобы иметь желательный эффект при небольшой выдержке мятки в жаровне, очевидно, требуется создать такие условия, при которых нужная температура могла бы достаточно быстро проникать во все комочки обрабатываемой мятки. Не ставя вопроса об изменении конструкции мешалки для более совершенного перемешивания мятки, мы считаем, что требуемые условия вполне могут быть достигнуты, если на предварительно подсушенную и подогретую мятку выше 100° воздействовать паром нужной температуры. Поставленные опыты для проверки этих предположений дали следующие результаты (см. таблицу на стр. 22).

Содержание глюкозы и серной кислоты в мятке сизой и белой горчицы после обработки паром, при содержании в сырой мятке: в сизой горчице — глюкозы 3,8 проц. и серной кислоты — 1,97 проц., а в белой горчице — глюкозы — 4,0 проц. и серной кислоты — 2,0 проц.

Условия опытов			Продукты расщепления глюкозидов в проц.		Степень расщепления глюкозидов по глюкозе в проц.
Мятка горчиц	Температура в °C	Время в минутах	Глюкозы	SO ₄	
Сизой с естеств. влагой	120	10	0,20	0,10	5,3
"	"	15	0,10	0,06	2,6
"	140	5	0,02	0,01	0,5
"	"	10	0,01	0,00	0,3
Сизой подсуш.	120	5	0,00	0,00	0,0
"	140	5	0,00	0,00	0,0
Белой с естеств. влагой	120	10	0,30	0,15	7,5
"	"	15	0,15	0,07	3,8
"	140	5	0,02	0,01	0,5
"	"	10	0,00	0,00	0,0
Белой подсуш.	120	5	0,00	0,00	0,0
"	140	5	0,00	0,00	0,0

Сопоставляя данные этой таблицы с данными предыдущей, можно видеть, что действительно обработка горчицной мятки паром соответствующей температуры, и в особенности после предварительной ее подсушки, дает значительные преимущества по сравнению с обычной выдержкой при таких же температурных условиях воздуха в жаровне. Если, например, мирозин в предварительно подсушенной мятке горчиц полностью теряет свое действие на глюкозиды после воздействия паром с температурой 120° C в течение 5 минут, то без опаривания он теряет свое действие в таких же температурных условиях на 98,5 проц. только в течение 60 минут.

Установив такое влияние рассмотренных температур на мирозин мятки, которая содержит основной продукт переработки — жирное масло, очевидно, прежде, чем сделать заключение о возможности перенесения принципов метода такой обработки в производственные условия, мы должны были проследить влияние их на общее содержание и качество этого продукта масла. Соответствующие анализы семян, мятки и масла из всех вариантов рассмотренных опытов показали, что как общее

содержание масла, так и его иодные и кислотные числа, заметно не изменяются даже после обработки мятки нагретым воздухом и паром до температуры 140°C . Но параллельно увеличению температуры воздуха или пара и времени воздействия их на обрабатываемую мятку наблюдалось некоторое ухудшение цвета масла и уменьшение его специфического запаха. Однако, если принять во внимание, что при обычном горячем прессовом способе переработки горчицы получаемое масло также имеет темно-бурый цвет и сильно выраженный специфический запах, то это дает основание признать, что как содержание, так и свойство жирного масла после такой обработки горчицы не изменяются. Значит, как температура воздуха, так и в особенности пара в пределах $120-140^{\circ}\text{C}$ является весьма сильно и быстро действующим фактором на мирозин горчиц.

Из всех рассмотренных материалов использования этого фактора с целью установления способа получения в процессе переработки горчицы жмыха, пригодного для кормовых целей, очевидно, намечающийся из последней группы опытов способ опаривания предварительно подогретой мятки насыщенным острым паром с температурой в жаровне около 120°C должен иметь наибольшее значение.

Таким образом, если материалам, полученным в результате проведения первой группы лабораторных опытов по установлению наиболее оптимальных условий расщепления глюкозидов в мятке горчиц, придать только теоретическое значение, то из всех остальных опытов, определяющих условия для установления способа получения обезвреженного кормового жмыха в процессе переработки горчиц, очевидно, заслуживают внимания для проработки в производственных условиях следующие комплексы вопросов:

1) Определение условий создания щелочной среды в мятке и влияние ее как на мирозин, так на выход и качество жирного масла.

2) Установление условий сушки семян, обеспечивающих возможно полное приостановление действия мирозина на глюкозиды и сохранения общей маслячности, а также качества получаемого масла.

3) Установление условий приостановления действия мирозина на глюкозиды с одновременным обеспечением нормально-го выхода масла путем температурной обработки мятки горчиц в жаровне.

4. Условия и результаты получения обезвреженного жмыха в процессе переработки горчицы.

Как можно видеть, проработка в производственных условиях вышеуказанных вопросов имеет своей основной целью дать возможность установить способ допрессовой обработки горчицы, который обеспечивал бы получение обезвреженного кормового жмыха и вполне нормальный выход жирного масла. Мы уже

отмечали, что растительное масло находится в протоплазме многочисленных клеток семени в виде тонкой эмульсии с другими и, главным образом, белковыми веществами. Вследствие этого частицы масла обладают колоссальным поверхностным натяжением, удерживающим их в окружающей среде. Отсюда, для того чтобы возможно больше извлечь масла из семени, очевидно, требуется возможно лучше разрушить клеточные оболочки и уничтожить поверхностное натяжение эмульсионных частичек масла в протоплазме.

Как нами уже установлено, возможно тщательное разрушение клеточных оболочек семени обеспечивает не только более полное извлечение масла, но и в случае температурного воздействия на мирозин более совершенное приостановление его действия. Разрушение оболочек семени в производственных условиях достигается известной операцией вальцования, в результате которого получается мятка. Практикой маслобойного производства установлено, что наибольший выход масла получается при возможно тонком помоле, обеспечивающем наиболее полный и совершенный разрыв клеточных оболочек. Это наиболее легко достигается применением для данной цели вальцовых станков тяжелого типа, которые имеют достаточно сильное механическое действие на обрабатываемое сырье.

В настоящее время также установлено, что на степень помола, а следовательно на количество разрушенных в нем клеточных оболочек, кроме типа вальцовых станков, имеет колоссальное влияние степень влажности семени. Содержание влаги выше 10 проц. обычно дает плохого качества помол. К сожалению, в настоящее время пока еще не имеется прибора или способа, который дал бы возможность определять количество разрушенных клеток семени после вальцования, и это не позволяет поставить правильный контроль этой стадии технологического процесса на производстве. Ориентировочно о качестве помола судят по степени размельчения семени путем просеивания мятки через установленный набор сит и выражением в процентах от взятой навески полученных фракций 1-го, 2-го и 3-го сита, соответственно называя эти фракции 1-м, 2-м и 3-м сортом.

Данные наших лабораторных опытов показали, что при температурном воздействии на мирозин путем опаривания предварительная подсушка семени или мятки с целью уменьшения содержания влаги обеспечивает получение также более совершенных результатов. Таким образом, из указанного вытекает, что те требования, которые предъявляются к первой стадии технологического процесса получения масла, одновременно удовлетворяют и намеченным требованиям для получения наиболее совершенных результатов при дальнейшем температурном воздействии на мирозин.

Следующей стадией технологического процесса в маслобойном производстве является разрушение масляной эмульсии и денатурирование белковых веществ в разорванных клетках семени,

что уменьшает поверхностное натяжение частиц масла в окружающей среде и облегчает его выход. Основными факторами, влияющими на эту часть технологического процесса, является влага и температура. При совместном действии указанных факторов на мятку, в жаровне происходит разрушение масляной эмульсии, в результате чего уменьшается поверхностное натяжение и освобождаются частицы масла из окружающей среды, а также свертываются белковые вещества. Возможно быстрое и совершенное свертывание последних без перехода в склеивающую массу создает, как бы дренаж, способствующий более легкому выходу масла при его отжатии в прессах.

Практика масложирового производства показала, что при недостаточном быстром и энергичном совокупном воздействии вышеуказанных факторов на мятку, и в особенности при избытке влаги, значительная часть белковых веществ и углеводов семени переходит в коллоидную склеивающую массу. Эта масса способна впитывать в себя масло и этим самым затрудняет его выход из мятки в процессе прессования, что, понятно, приводит к увеличению остатка масла в жмыхе.

Отсюда понятно, что количество вводимой влаги в разрушенные клетки перерабатываемого сырья должно быть минимальным, процесс воздействия должен протекать быстро и энергично. При других условиях воздействия данных факторов на мятку, кроме превращения белковых веществ в склеивающую массу, не достигается уменьшение поверхностного натяжения частиц масла в эмульсии. Таким образом мы видим, что влага и температура, как факторы, способствующие более полному извлечению масла из перерабатываемого сырья, оказывают свое положительное действие только при строго определенных условиях.

Практика переработки льняного, подсолнечного и конопляного семени показала, что эти факторы наиболее эффективно проявляют свое положительное действие в том случае, когда на обрабатываемую мятку в жаровне воздействуют не нагретым воздухом и водой в отдельности, а насыщенным острым паром. При этом пар значительно лучше проявляет свое действие тогда, когда обрабатываемая мятка содержит сравнительно небольшое количество влаги (5—6 проц.). Масличные семена вышеуказанных культур на производстве обычно содержат 10—12 проц. влаги. Удаление избыточной влаги достигается сушкой поступивших для переработки семян в специальных сушилках или же предварительной выдержкой мятки при определенной температуре в жаровне.

Таким образом, из отмеченного следует, что и во второй стадии технологического процесса горячего прессового способа переработки основного масличного сырья те факторы и условия воздействия, которые применяются для более полного извлечения масла, вполне соответствуют намеченным факторам и условиям воздействия на мирозин горчичного семени для установления технологически наиболее рационального способа получения

кормового жмыха. Но, к сожалению, еще не имея установленного технологического процесса горячего прессового способа переработки горчичного семени, мы лишены возможности заранее установить такие нормы этих факторов, которые вполне отвечали бы хотя бы одному из двух основных предъявляемых требований — приостановить действие мирозина на глюкозиды и иметь вполне удовлетворительный выход масла. В отношении, например, льняного семени известно, что в сушилке температура поддерживается не выше 100°C и при этом семена высушиваются до 6—7 проц. влажности. В результате измельчения подсушенного семени на вальцах помол обычно содержит:

1-го сорта	от 62 до 47 проц.
2-го	от 29 до 28
3-го	от 24 до 10

После поступления помола в верхний чан жаровни и достижения в нем температуры 25—30°C рекомендуется произвести опаривание насыщенным острым паром в течение 8—10 минут, подводя его в мятку через оросительную трубку с отверстиями по длине (метод С. С. Ильина). Поступающий насыщенный пар проникает внутрь разорванных клеток семени, конденсируется в них за счет отдачи своего тепла товару и одновременно повышает как температуру, так и влажность последнего. В результате такого воздействия паром обычно температура в верхнем чане жаровни поднимается до 80—85°C, а количество вводимой влаги внутрь клеток достигает 2,5 проц. от веса мятки. Однако опыт работы Витебского маслособойного завода показал, что после такой обработки мятки в верхнем чане жаровни наилучшая и более полная отдача масла на прессах получается в том случае, когда мятка или мезга на формовочном столе имеет влажность 6—6,5 проц. Поэтому дальнейший процесс приготовления мятки в жаровне состоит в том, чтобы удалить лишнюю влагу. Обычно это достигается выдержкой мятки в средних чанах при подогревании ее через днище и стенки чана до 90° С. Нижний чан жаровни обычно не обогревается. При правильном режиме работы верхнего и средних чанов, нижний чан имеет назначение собирать товар, откуда собранный товар поступает через формовочный стол в пресса. В среднем на процесс обработки мятки в верхнем и средних чанах требуется 30—35 минут, а всего мятка находится в жаровне (включая нижний чан) около 45—60 минут.

Если соблюден правильный режим обработки мятки в жаровне, то выход масла зависит исключительно от режима работы прессов. Опыт того же Витебского 10-прессового завода показал, что результаты получаются вполне хорошие при двух оборотах пресса в 1 час и при следующем распределении этого времени:

спуск, разрядка и зарядка	5 минут
подъем давления в прессе	9
выдержка под давлением	15—16

Итого: . 29—30 минут.

По месту концентрации горчичного товарного семени мы наши работы вынуждены были проводить на Бобруйском маслостоловом заводе, который специализирован на переработке льняного семени и опыта переработки горчичного семени совершенно не имеет. Работы производились во второй половине июня месяца, когда завод был поставлен на текущий ремонт после переработки сырья (льняного семени) урожая 1933 г. В схеме технологического процесса этого завода имеется: семяочистительная станция, состоящая из одного бурата и одного сепаратора; сушилка системы „Петри и Гегин“; вальцовочное отделение, состоящее из двух пятивальцовых станков с длиной валков 1220 мм, работающих при 150 оборотах в минуту; 3-чанная паровая жаровня, с диаметром чанов в 200 см, глубиной 70 см и числом оборотов мешалок от 35 до 45 в минуту; гидравлический формовочный стол; прессовый агрегат, состоящий из 4 открытых англо-американских прессов, жмыхообрезалка; дробилка для обрезки жмыха; отстойные чаны; рамный фильтрпресс; насосная установка и надворные баки — хранилища масла. Однако, в период переработки горчицы зерносушилка, сепаратор, один вальцовый станок и один пресс были исключены из схемы работы. Зерносушилка, сепаратор и исключенный вальцовый станок находились в ремонте, а один пресс представлялось необходимым исключить для урегулирования нагрузки остальной аппаратуры.

Для опытной переработки в распоряжении завода имелось всего лишь 50 т сырья, которое состояло из 15 т сизой, 15 т белой и 20 т смешанной горчицы в соотношениях белой к сизой, как 1:1,3.

Таким образом, в силу сложившихся обстоятельств (отсутствие соответствующей зерносушилки и ограниченность сырья) от проработки в производственных условиях первых двух комплексов вопросов, т. е. от установления условий сушки и приостановления действия мирозина на глюкозиды путем создания щелочной среды в мятке, пришлось воздержаться. Эти вопросы в дальнейшем, очевидно, должны составлять специальную тему для проработки в соответствующих производственных условиях.

Оставленный для проработки в данных производственных условиях комплекс вопросов мы представляли возможным разрешить путем проведения следующей группы сравнительных опытов на всех трех видах сырья:

1) Обычная обработка непрерывного потока мятки в жаровне при температуре 95—100°C.

2) Обработка мятки в жаровне при температуре воздуха 116—120°C в течение 10 минут.

3) Обработка мятки в жаровне при температуре воздуха 116—120°C в течение 15 минут.

4) Обработка непрерывного потока мятки в жаровне при температуре воздуха 116—120°C.

5) Опаривание мятки насыщенным острым паром с температурой 118—120°C в течение 10 минут и выдержка при этой температуре в течение 10 минут.

6) Опаривание мятки насыщенным острым паром с температурой 118—120°C в течение 5 минут и выдержка при этой температуре в течение 5—7 минут.

Второй, третий, пятый и шестой опыты в условиях 3-чанной жаровни данного завода проводились путем организации непрерывного потока мятки. При этом поступающая в жаровню мятка собиралась в верхнем чане, где она за время наполнения чана подогревалась до 80°C. Собранный и предварительно подогретая мятка в верхнем чане перепускалась в подогретый до 120° С средний чан, где и получала соответствующее воздействие температуры и пара. После обработки в среднем чане мятка перепускалась в нижний чан, где она подвергалась процессу томления и подсушивалась до нужной степени влажности при температуре около 100°C и поступала в формовку.

При всех вариантах опытов мятка находилась в жаровне в течение одного часа, что соответствовало бесперебойному процессу работы трех прессов при двух оборотах в один час.

Режим работы прессов в отношении всех опытов был следующий:

спуск, разрядка и зарядка . . .	5—6 минут
подъем давления в прессе . . .	10
выдержка под давлением . . .	14—15
итого: 29—31 минута:	

Для обогрева чанов и опаривания мятки пар в жаровню подводился при помощи парораспределительной колонки с вентилями, от которой он по паропроводам подводился за рубашки каждого чана в отдельности. Из парораспределительной колонки по отдельному паропроводу диаметром 25 мм. пар поступал в оросительную толстостенную трубку среднего чана жаровни. Эта трубка была подведена параллельно днищу чана на высоте 16 см и укреплена хомутиками на валу и при помощи кронштейнов к верхней крышке чана. Для более совершенного расцеивания пара и лучшего опаривания мятки по длине оросительной трубки и с противоположной направлению движения мятки стороны были высверлены отверстия, которые располагались в шахматном порядке на расстоянии трех сантиметров одно от другого. Для регулирования степени насыщения водяного пара при опаривании в оросительную трубку острого пара был подведен отработанный сырой насыщенный пар, который собирался в специально установленном паросборнике. При необходимости этот пар в оросительной трубке смешивался со свежим паром. Для регулирования прохода нужного количества пара для опаривания на паропроводе острого пара следует устанавливать манометр.

За рубашки чанов жаровни был подведен как глухой, так и острый пар. Опыт работы показал, что при 3-чанной жаровне пар для лучшего обогрева следует подводить с двух противоположных сторон чанов. В процессе работы по способу опаривания чаны жаровни должны быть плотно закрытыми. Это вызывает необходимость иметь отвод выделяющихся паров, что

может быть достигнуто отсасыванием их при помощи эксгаустера по трубопроводу от каждого чана в отдельности. Для регулирования влажности приготовляемой мятки и температуры в чане опаривания трубопроводы должны иметь задвижки.

Предназначенная для переработки горчица по состоянию в заваленной яме завода характеризуется:

Вес 1000 зерен в г, засоренность и химический состав в проц.

С о с т а в	Название горчиц		
	Белая	Сизая	Смешанная
Вес 1000 зерен	4,18	2,36	—
Засоренность	4,90	8,21	6,30
Влажность	7,89	10,80	11,48
Масличность	30,90	37,21	34,00
Содержание протеина	24,00	23,62	23,84
Содержание клетчатки	11,68	12,60	12,18
Зольность	5,28	5,43	5,25
Содержание глюкозы	2,87	3,05	2,98
Содержание SO_4	1,44	1,55	1,46

После очистки на бурате засоренность уменьшилась: белой горчицы до 3,1 проц., сизой до 5,6 проц. и смешанной до 4,0 проц. Помол всех трех переработанных партий горчицы, примерно, был одинаковый и в среднем он характеризуется следующими показателями: 1-го сорта—58 проц., 2-го сорта—30 проц. и 3-го сорта—12 проц.

После переработки так подготовленной мятки горчицы по вышеприведенной схеме опытов получены следующие результаты (см. табл. на стр. 30).

Если сравнить материалы последних двух таблиц, то из количества содержащихся продуктов расщепления глюкозидов в сырой и обработанной мятке горчиц можно видеть, что действие температуры на приостановление действия мирозина в производственных условиях вполне подтверждает действие, которое мы имели в лабораторных опытах. Принимая, например, содержание глюкозы в сырой мятке за 100, действие мирозина при обычной обработке непрерывного потока мятки в условиях 95—100° С снижается: смешанной горчицы—на 61,8 проц., белой—на 72,2 проц. и сизой—на 67,2 проц. При увеличении температуры воздуха в жаровне до 116—120° С сохранении непрерывного потока мятки действие мирозина снижается до 88,8 проц. Увеличивая время выдержки мятки в условиях данной температуры воздуха в жаровне, действие

**Главнейшие показатели опытной переработки горчицы
на Бобруйском заводе в 1934 году.**

№№ опытов	Горчица	Влажность мятки в формовоч- ном столе	Маслич- ность мятки на формо- вочном столе	Маслич- ность жмыха	Содержа- ние глю- козы в жмыхе	Содержа- ние SO ₄ в жмыхе
		в п р о ц е н т а х				
1	Смешанная	6,80	33,96	8,00	1,14	0,60
2	"	5,96	33,95	6,14	0,50	0,26
3	"	4,90	33,97	5,78	0,26	0,12
4	"	5,60	34,00	7,13	0,34	0,16
5	"	3,09	33,92	6,18	0,14	0,06
6	"	4,10	33,98	5,70	0,14	0,04
1	Белая	6,51	30,90	7,70	0,80	0,38
6	"	4,38	30,87	5,19	0,00	0,00
1	Сизая	5,86	37,19	6,34	1,00	0,54
6	"	4,80	37,20	5,71	0,04	0,02

мирозина снижается еще более. Однако, полное и близкое до этого приостановление действия мирозина на глюкозиды горчиц мы имели только при кратковременном воздействии на мятку насыщенным острым паром с той же температурой в 116—120° С.

Для сохранения нужной температуры пара и сокращения времени воздействия им на мятку процесс опаривания необходимо начинать тогда, когда после введения мятки в чан опаривания несколько опавшая в нем температура воздуха вновь поднимется до 108—110° С. В качестве других обязательных условий, которые необходимо соблюдать при введении данного процесса, следует указать на то, чтобы количество мятки вводилось в чан опаривания не более, чем до половины его объема, достаточно плотно закрывалась крышка и чтобы процесс перемешивания мятки протекал энергично.

Таким образом, на основании всего рассмотренного материала вопрос получения кормового жмыха в процессе переработки горчицы следует считать разрешенным. Это в существующих производственных условиях наших маслобойных заводов достигается весьма несложным изменением режима обычного процесса обработки мятки в жаровне.

Кроме приостановления действия мирозина на глюкозиды обработка мятки горчицы в условиях повышенной температуры в жаровне, и в особенности при опаривании насыщенным острым паром с температурой в 116—120°С, значительно улучшает ход

процесса прессования. Это улучшение выражается в более легкой и быстрой отдаче масла, отсутствии выползания мезги из прессов, лучшей сохраняемости прессушка, а в результате в более полном извлечении масла и получении полновесного и достаточно прочного жмыха. Обработанная в жаровне по обычному способу мятка (опыт № 1) при поступлении в пресса наощупь казалась твердой и рассыпчатой, что указывает на недостаточность обработки. В процессе прессования она очень сильно выползала из прессов и сильно рвала взятое для опыта новое и доброкачественное прессушко.

Совершенно иное наблюдалось в процессе прессования мятки, обработанной повышенной температурой (опыт № 3), и в особенности опаренной (опыты № 5 и № 6). При поступлении в пресса эта мятка наощупь казалась бархатистой мягкой, а при слабом сжатии ее в руке и в процессе формования пакетов наблюдалось сильное выделение масла. В прессах почти полностью истекло масло при давлении в 30—40 атм. Произведенное определение среднего веса 1 плитки жмыха в опытах №№ 1, 3 и 6 показало, что в первом случае она весила 6,25 кг, во втором — 7,50 кг и в третьем — 8,45 кг. Эти цифры достаточно красноречиво характеризуют поведение в прессах мятки, обработанной обычным способом, а также в условиях повышенной температуры и опаривания. Одновременно с этим они дают и вполне достаточное представление о том, как обработка мятки в жаровне, или, иначе говоря, подготовка мезги к прессованию, влияет на производительность работы предприятия, так как оползшая мезга в процессе прессования должна вновь возвратиться в верхний чан жаровни, пройти весь процесс обработки и поступить в пресса.

Из материалов последней таблицы и приведенной характеристики процесса прессования можно видеть, что в теснейшей связи со степенью обезвреживания мятки и поведением в прессах находится ее влажность по состоянию на формовочном столе и остаток масла в жмыхе. Эта связь заключается в том, что при высшей степени обезвреживания жмыха наблюдается лучшее поведение мятки в прессах, относительно меньшая ее влажность по состоянию на формовочном столе и меньший остаток масла в жмыхе. Однако, при чрезмерной пересушке мятки что, например, имело место в опыте № 5, наблюдается худшее поведение ее в прессах и увеличенный остаток масла в жмыхе.

Наиболее оптимальной для обработанной мятки горчицы, очевидно, должна быть влажность в 4—5 проц. Лучший выход и меньший остаток масла в жмыхе после переработки обработанной мятки в жаровне по способу опыта № 6, очевидно, объясняется благоприятным влиянием совокупного действия температуры и влаги (насыщенный острый пар) на структуру мятки данного вида сырья.

Изменение структуры сырой мятки под влиянием совокупного воздействия этих факторов происходит в направлении распарива-

ия клеточных оболочек, удаления естественной влаги, свертывания белковых и слизистых веществ и вытеснения масла из клеток свертыванием каллоидов и давлением выходящей влаги. В результате такого действия указанных факторов на мятку, при правильном ведении процесса, она принимает вид мелких, покрытых маслом и окрашенных в буроватый цвет шариков.

При отсутствии достаточно совершенных объективных методов определения готовности мятки, жаровщик субъективно должен иметь достаточный навык для определения ее по физическому состоянию. Не имея этого навыка и при невнимательном наблюдении за временем пребывания мятки под влиянием действующих факторов, а также за показаниями контрольно-измерительных приборов (манометры, термометры, часы), особенно часто может иметь место явление пересушки, переувлажнения или недостаточного удаления влаги из мятки. Как уже можно было видеть, эти оба явления имеют отрицательное действие, как на основные производственные показатели, так и на качество продукции. При сильной пересушке мятки плохо отдается масло, получается высокомасличный, темный, рыхлый и сыпучий жмых,

В случае же недостаточного температурного воздействия на мятку и недостаточного удаления влаги получается также плохая отдача масла, имеет место сильное выполаживание мезги из прессов и сильное повреждение прессовки. Кроме всего этого, в таком случае, обычно получаемое масло содержит значительно большее количество каллоиднорастворенных белковых и слизистых веществ, которые переходят в него вместе с влагой. Наблюдения показали, что сворачивание этих веществ лучше происходит при удалении естественной влаги из мятки и при этом данный процесс имеет необратимый характер, а удаление естественной влаги лучше происходит при прибавлении искусственной влаги — особенно в форме пара, хотя сущность и причины этого явления пока остаются невыясненными.

Масло, получаемое из опаренной мятки, имеет несколько более темный цвет, чем при обычной обработке мятки, но зато, оно совершенно не содержит продуктов расщепления глюкозидов, содержит значительно меньшее количество белковых и слизистых веществ и имеет менее сильно выраженный специфический запах. Произведенное исследование этих масел на более глубокое изменение состава глицеридов жирных кислот, наличие полимеров и свободных жирных кислот, показало, что под влиянием опаривания мятки в условиях повышенной температуры, по сравнению с обычной обработкой мятки имело место увеличение в данном масле только свободных жирных кислот на 0,3 мг КОН. Это дает нам достаточное основание присоединиться к вышеделанному заключению в результате исследования экстрагированного масла в лабораторных опытах, что обработка мятки опариванием при повышении температуры до 120° С качества получаемого масла, по сравнению с маслом обычного горячего прессового способа переработки горчицы, не ухудшает.

При необходимости рафинации, и в особенности гидрогенизации, масло, полученное из опаренной мятки в условиях повышенной температуры, несомненно, должно иметь значительные преимущества перед маслом, полученным при обычном горячем способе переработки горчицы.

Как уже отмечали, получающийся в процессе переработки горчицы по способу опаривания в условиях повышенной температуры до 116—120° С жмых, имея вполне хорошие физические свойства, по сравнению с имеющимися в литературе средними данными обычного льняного, сурепного и горчичного жмыха, характеризуется нижеследующим химическим составом:

Химический состав жмыха белой и сизой горчицы, полученного при способе опаривания с температурой 116—120° С, и средний состав обычного льняного, сурепного и горчичного жмыха.

Ж м ы х	Способ получения	Содержание в проц.					
		Жи- ра	Про- те- ина	Безазот. экстр. веществ	Клет- чатки	Золы	Влаги
Белой горчицы	Опаривание	5,19	38,40	28,89	11,12	7,4	9,0
Сизой горчицы	"	5,71	35,26	30,74	11,89	7,4	9,0
Белой горчицы	Обычный	11,80	25,80	26,50	9,10	6,3	10,5
Сизой горчицы	"	12,10	30,30	30,10	11,40	6,3	9,8
Сурепный	"	9,60	30,90	29,80	11,00	7,2	11,5
Льняной	"	10,70	28,70	32,10	9,40	7,3	11,8

Из этой таблицы можно видеть, что по химическому составу жмых белой и сизой горчицы, полученный по способу опаривания насыщенным острым паром при температуре 116—120° С, отличается от среднего состава горчичного, сурепного и льняного жмыха, обычного горячего прессового способа переработки, значительно меньшим содержанием жира и большим содержанием протеина. В отношении всех других показателей горчичный жмых можно считать совершенно одинаковым как с жмыхом, полученным при различных способах переработки горчицы, так и с льняным жмыхом, который является общепризнанным высокоценным концентрированным кормом.

Протеином в приведенной таблице обозначена сумма всех азотосодержащих составных веществ как белкового, так и небелкового характера. Производя оценку этих кормовых средств, понятно, следует иметь в виду, что не все азотосодержащие вещества одинаково усваиваются организмом животных. Однако, рядом исследований, проведенных на различных животных, доказано, что усвояемость „протеина“ жмыхов стоит значительно выше протеина многих других кормов. Обычно принимается,

что из 100 частей протеина льняного жмыха усваивается организмом животных около 79 проц., а из 100 частей протеина горчичного, сурепного и рапсового жмыха усваивается организмом животных около 66 проц.

То же самое относится и к „жиру“ жмыха, в состав которого при экстракции органическими растворителями наряду с собственным жиром переходят красящие вещества, смолы, фитостерины, лецитины и пр. Принимается, что из 100 частей „жира“ в льняном жмыхе усваивается организмом животных около 92 проц., а из 100 частей „жира“ в горчичном, сурепном и рапсовом жмыхе усваивается организмом животных около 80 проц.

Под „безазотисто-экстрактивными веществами“, как известно, понимаются преимущественно углеводы (крахмалистые вещества, декстрины, сахара, гликогены, пектиновые вещества), а также смолы, слизевые вещества и проч. Степень усвояемости организмом животных этих веществ также достаточно высока. Например считается, что из 100 частей безазотисто-экстрактивных веществ сурепного жмыха усваивается 76 проц.

Следующую группу составных веществ представляет клетчатка. В эту группу входят: целлюлоза, пентозаны, лигнины и т. п. Частично они тоже усваиваются организмом животных, но при определении ценности жмыха как кормового средства эта группа в расчет обычно не принимается.

При расчете кормовой ценности жмыха в Германии каждый процент протеина и жира приравнивается к двум процентам безазотисто-экстрактивных веществ. В Австрии сравнительная кормовая ценность протеина, жира и безазотисто-экстрактивных веществ определяется отношением 3:3:1. В СССР в большинстве случаев придерживаются принципов германских расчетов. Принимая последние, а также распространяя на все вышеприведенные виды жмыха существующую цену 1 $\frac{1}{4}$ льняного жмыха в 8 р. 90 к. франко станция отправления, будем иметь:

Число и стоимость 1 условной кормовой единицы жмыха.

Жмых	Способ получения	Расчет кормовых единиц	Число кормовых единиц	Стоимость условной кормовой ед. в коп.
Белый горч.	Опаривание	$5,19 \times 2 + 38,4 \times 2 + 28,89$	126,0	7,06
Сизой горч.	„	$5,71 \times 2 + 35,26 \times 2 + 30,74$	112,7	7,90
Белой горч.	Обычный	$11,8 \times 2 + 25,8 \times 2 + 26,5$	101,7	8,75
Сизой горч.	„	$12,1 \times 2 + 30,3 \times 2 + 30,1$	114,9	7,74
Сурепный	„	$9,6 \times 2 + 30,9 \times 2 + 29,80$	110,8	8,03
Льняной	„	$10,7 \times 2 + 28,7 \times 2 + 32,1$	110,9	8,02

Из этой таблицы видно, что, распространяя существующую цену льняного жмыха на горчичный и сурепный, стоимость услов-

ной кормовой единицы последних, и в особенности горчичного жмыха, полученного при нашем способе опаривания, не превышает стоимость такой же условной кормовой единицы льняного жмыха.

Это с достаточной наглядностью подтверждает то высокое кормовое достоинство и большую хозяйственную ценность, которыми при условии обезвреживания обладает горчичный жмых. Применяя установленный нами и описанный в данной работе способ переработки горчицы, получающийся жмых, очевидно, не должен обладать свойствами вредного действия на организм животных. Это вместе с другими преимуществами предлагаемого способа переработки горчицы указывает на необходимость немедленного освоения его нашими предприятиями, что может уже в текущем году увеличить кормовой баланс нашей страны на десятки тысяч тонн концентратов, а маслостойкая промышленность освободится от такого же количества почти совершенно неиспользуемых отходов и одновременно даст в государственный оборот значительную дополнительную сумму средств,

5. Выводы и мероприятия.

Горчица как культура, предъявляющая сравнительно небольшие требования к почвенно-климатическим условиям и содержащая в своих семенах достаточно большое количество ценного пищевого масла, создает большие возможности для расширения существующей зоны полевых масличных культур за счет таких северных районов, как БССР, Западная, Московская, Ленинградская и др. области РСФСР, где в настоящее время специальных масличных культур совершенно не имеется.

Продвижением горчицы в северную часть СССР может быть значительно расширена сырьевая база находящейся здесь маслодобывающей промышленности и в значительной части может быть создана местная сырьевая база для таких крупных жироперерабатывающих, предприятий, как предприятия Москвы, Ленинграда и Гомеля (БССР), что с точки зрения регулирования железнодорожных перевозок имеет колоссальное народно-хозяйственное значение.

Основной причиной, препятствующей расширению посевных площадей под горчицей и продвижению ее в северную часть СССР, где она имеет значительно лучшие условия для своего развития, следует считать неизученность условий и неустановленность технологического процесса переработки как семян, так и масла.

При распространении на горчицу обычного технологического процесса, прессового способа переработки других масличных семян, получающийся жмых в количестве около 63 проц. от веса сырья, вследствие содержания глюкозидов и сохраненной жизнедеятельности фермента мирозина, обладает свойствами вредного действия на организм животных и поэтому кормового значения не имеет.

Но поскольку горчичный жмых по содержанию основных питательных веществ совершенно не уступает, например, льняному жмыху, это обратило наше внимание на необходимость изучения и установления условий его обезвреживания с тем, чтобы ввести его в баланс необходимых концентрированных кормов для развития животноводства нашей страны.

Изучение свойств глюкозидов и фермента, как начала вредного действия горчицы на организм животных, показало, что обезвреживание может быть достигнуто созданием достаточно благоприятных условий для проявления действия фермента на глюкозиды и удалением вредодействующих продуктов расщепления глюкозидов, либо наоборот, созданием таких условий, которые бы полностью убивали деятельность фермента, и этим самым предупреждалось бы расщепление глюкозидов без оказания отрицательного влияния на жирное масло.

Лабораторные опыты показали, что глюкозид синигрин достаточно полно расщепляется в мятке горчицы, если последнюю в увлажненном состоянии до 50 проц. выдержать при температуре 60° С в течение 60 минут или же при более низкой температуре, но в течение более продолжительного времени.

Образующееся в результате расщепления глюкозида аллиловое масло можно извлечь из мятки отгонкою паром или даже продувкой воздухом.

Но извлеченное из подсушенной мятки жирное масло содержит несколько увеличенное количество свободных жирных кислот. Кроме этого, для осуществления данного способа в производственных условиях требуется весьма значительное усложнение схемы технологического процесса переработки горчицы.

Значительно менее сложным и более доступным для существующих производственных условий представляется воздействие на мирозин с тем, чтобы убить его деятельность и этим самым предупредить процесс расщепления глюкозидов.

Соответствующая группа лабораторных опытов показала, что мирозин достаточно полно теряет свою деятельность при воздействии на мятку горчицы раствором щелочи в 25° Вё и при введении этого раствора (в распыленном состоянии) около 10 проц. от веса обрабатываемой мятки. Процесс в производственных условиях, очевидно, мог бы проводиться в верхнем чане жаровни с тем, чтобы в последующих чанах возможно было удалить избыточную влагу и вообще подвергнуть мятку нормальной обработке.

Маслинность мятки после такой обработки не изменилась, а полученное масло способом экстракции, хотя и незначительно, но имело несколько повышенную кислотность и темнобурый цвет. Водный экстракт мятки имел слабо кислую реакцию.

Этот способ заслуживает внимания для проверки в производственных условиях.

Вторым отрицательно влияющим на деятельность мирозина фактором является температура. Использование этого фактора в производственных условиях является возможным при

сушке семян, а также при подогревании и опаривании мятки в жаровне.

Соответственно проведенные лабораторные опыты показали, что мирозин в семенах белой и сизой горчицы достаточно быстро и полно теряет свое действие на глюкозиды только при температуре среды в 140°C . Снижение температуры до 120°C требует выдержки семян в этой среде около 60 минут, а при температуре среды в 80°C он теряет свое действие в течение 120 минут только на 32—40 проц.

Размельчение семян сокращает время необходимой выдержки и снижает температуру воздействия. Мятка дает вполне удовлетворительные результаты в условиях 120°C , при выдержке сизой горчицы в течение 15 минут, а белой в течение 30 минут.

При воздействии на естественно влажную мятку паром с температурой 120°C , мирозин теряет свое действие на 96—97 проц. в течение 15 минут, а при воздействии паром с температурой 140°C , он почти полностью теряет свое действие в течение 5 минут.

Предварительная подсушка семян до 5 проц. влажности сокращает время необходимого воздействия на мятку паром и снижает его температуру. При воздействии на предварительно подсушенную мятку паром с температурой 120°C , мирозин полностью теряет свое действие на глюкозиды в течение 5 минут.

Как сушка, так и опаривание мятки паром с температурой 120 — 140°C , не изменяет общей маслячности, несколько ухудшает цветность экстрагированного масла, уменьшает его специфический запах и не изменяет состава глицеридов жирных кислот.

Проверка лабораторных опытов по воздействию на мятку нагретым воздухом и паром до 116 — 120°C в производственных условиях полностью подтвердила вышеприведенные результаты. Наиболее полное и вполне удовлетворительное обезвреживание жмыха достигается, если предварительно подсушенную и подогретую до 103 — 110°C мятку в жаровне опарить насыщенным острым паром с температурой 116 — 120°C в течение 5 минут и после выдержать ее в температуре этой среды также в течение 5—7 минут.

Такая обработка мятки в жаровне, кроме обезвреживания жмыха, значительно улучшает ход процесса прессования, сокращает расход прессовки, уменьшает маслячность жмыха и не ухудшает качества получаемого масла по сравнению с обычным горячим прессовым способом переработки масляного сырья.

Для достижения вышеуказанных условий необходимо прежде всего создать прерывный поток мятки, обеспечить хорошее перемешивание и герметичность в жаровне. При 3-чанной жаровне верхний чан служит для собирания и предварительного подогревания мятки, средний для окончательного подогревания, опаривания и выдержки, а нижний для приема, томления и подсушивания обработанной мятки. При 4—5-чанной жаровне томление и подсушивание опаренной мятки должно проводиться во 2-м—3-м чанах, а нижний чан тогда будет иметь назначение приемника готовой мезги для прессования.

Опаривание производится после наполнения чана до половины его объема.

Обогревание чанов жаровни достигается подводкою глухого пара за рубашки, а опаривание — подводкою насыщенного острого пара через парораспределительную колонку и оросительную трубку во внутрь чана или непосредственно в мятку. Подачу обратного товара (гуща с прессов и обрезь жмыха) необходимо производить непрерывным потоком в верхний чан жаровни. Загрузку этого товара в нижний чан жаровни допускать нельзя, так как она ухудшает качество приготовляемой мезги.

Существующий и вышеприведенный режим работы прессов при обычном горячем прессовом способе переработки масличного сырья сохраняется.

Для получения хороших результатов в отношении обезвреживания жмыха, поведения мятки в прессах и остатка масла в жмыхе, кроме соблюдения вышеуказанных условий предлагаемого способа обработки мятки в жаровне, необходимо обращать особое внимание на качество помола и влажность поступающей мезги в пресса, не допуская ее выше 5 проц. Все чаны жаровни должны быть снабжены хорошо работающими манометрами и термометрами.

Контроль за обезвреживанием жмыха может осуществляться определением глюкозы по Бертрону в мятке с формовочного стола, а также определением один раз в смену глюкозы и серной кислоты (см. способ определения в наших опытах) в жмыхе.

Получающийся обезвреженный жмых при нашем способе переработки горчицы, исходя из его химического состава, в кормовом и хозяйственно-ценностном отношении не уступает льняному жмыху обычного горячего прессового способа переработки сырья.

Это дает возможность значительно увеличить баланс концентрированных кормов нашей страны, мобилизует дополнительные средства в государственный оборот и создает лучшие перспективы для расширения посевных площадей под культурой горчицы.

И, наконец, предлагаемый способ переработки горчицы, очевидно, может быть еще более рационализирован путем установления правильного режима сушки поступающих в переработку семян, что, однако, требует проверки в соответствующих производственных условиях.

Для более быстрого продвижения обезвреженного горчичного жмыха в совхозы и колхозы, зоотехническим научно-исследовательским организациям необходимо провести опытное кормление домашних животных и популяризировать полученные результаты.

ГЛАВНЕЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА.

- А. А. Прохоров, Горчица как сырье масложировой промышленности, 1933 г.
А. А. Прохараў, Маслічныя культуры і іх біяхімічныя ўласцівасці. (Печатается.)
А. А. Прохараў і Е. Л. Клячкіна, Шчолачная рафінацыя гарчычнага масла, 1934 г.
Проф. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, ч. 1, 1932 г.
Проф. Б. Тютюнников и проф. А. Л. Маркман, Технология жиров, ч. 1, 1932 г.
Проф. С. Л. Иванов, Растительные масла Союза ССР, 1931 г.
З. М. Таланцев, Технология жиров и масел, ч. 1, 1925 г.
Грин. Растворимые ферменты и брожение, 1905 г.
Gildemeister und Hoffman, Die Aetherischen Oele, 1912 г.
Wan Rijn, Glucoside, 1900 г.
Wahner, Pflanzenstoffe, 1929 г.
Duchesne C. A., Repertoire des Plantes utiles et des Plantes veneneuses du globe, 1846 г.

1. Причины различного агрегатного состояния жиров и сущность каталитической гидрогенизации их.

Жиры, добываемые из растительных плодов и семян, а также из тел морских зверей и рыб, при комнатной температуре почти всегда жидки, а жиры, добываемые из тел сухопутных животных, большей частью при обыкновенной температуре тверды.

Как твердый, так и жидкий жир представляет химическое соединение двух веществ: глицерина и жирных кислот. Глицерин в химическом отношении представляет углеводород пропан C_3H_8 , в котором три атома водорода замещены тремя гидроксилами. Отсюда химическая формула глицерина будет: $C_3H_5O_3$ или $GH_2 - CH(OH)_2 - CH_2OH$. Это показывает, что глицерин есть трехатомный алкоголь. Так как он представляет обязательную составную часть жиров, то последние носят название глицеридов. Жиры в среднем содержат глицерина около 10 проц., а поэтому он преимущественно и добывается из жиров, что обычно сочетается с мыловаренным и другими жироперерабатывающими производствами.

При одинаковом и постоянном составе глицерина в жирах, все разнообразие свойств жиров и в первую очередь их агрегатное состояние должно зависеть от различия второй составной части жира, т. е. от жирных кислот. И действительно, из химии жиров нам известно, что в состав их входят довольно разнообразные жирные кислоты. Все жирные кислоты состоят из тех же трех элементов, что и глицерин, но различные жирные кислоты различаются между собой разным содержанием этих элементов. Жирные кислоты представляют углеводороды жирного ряда, в которых один атом водорода замещен одноатомной карбоксильной группой $COOH$ ($-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$). Углеводороды бывают предельные (насыщенные), если в них все единицы сродства углеродных атомов насыщены атомами водорода, и непредельные (не насыщенные), в которых не все единицы сродства углерода-насыщены водородом. Если жирные кислоты произошли от замещения одного атома водорода карбоксильной группой в предельных углеводородах, то и жирные кислоты получаются предельные. Химический состав этих кислот выражается общей

формулой $C_n H_{2n} O_2$. Непредельные углеводороды дают после замещения атома водорода карбоксильной группой непредельные жирные кислоты. Химический состав непредельных жирных кислот, в зависимости от степени ненасыщенности водородом, выражается следующими общими формулами: $C_n H_{2n-2} O_2$, $C_n H_{2n-4} O_2$, $C_n H_{2n-6} O_2$ и т. д. Из этих формул видим, что разница между предельными и непредельными жирными кислотами заключается в том, что непредельные кислоты содержат по отношению к углероду меньше водорода, чем предельные. Из разнообразных жиров в настоящее время выделено около 60 жирных кислот, но из них наибольшее распространение в жирах все же имеет сравнительно небольшое количество. В состав твердых жиров входят главным образом предельные жирные кислоты—пальмитиновая $C_{16} H_{32} O_2$, стеариновая $C_{18} H_{36} O_2$, бегеновая $C_{22} H_{44} O_2$, а состав жидких жиров входят главным образом непредельные кислоты, отличающиеся от перечисленных меньшим содержанием водорода, или, иначе говоря, наличием одной двойной связи—олеиновая кислота $C_{18} H_{34} O_2$ и эруковая кислота $C_{22} H_{42} O_2$, наличием 2-х двойных связей—линолевая кислота $C_{18} H_{32} O_2$, наличием 3-х двойных связей—линоленовая кислота $C_{18} H_{30} O_2$ и более. Все эти жирные кислоты и их глицериды имеют различные точки плавления, что и объясняет разницу в агрегатном состоянии жиров при обычных температурах.

Значит твердость или точка плавления жиров находится в прямой зависимости от тех жирных кислот, которые входят в состав жиров. Если жир содержит преимущественно непредельные кислоты, то его точка плавления ниже, чем у жира, содержащего преимущественно предельные кислоты. Если же жир содержит кислоты более высокой непредельности, например, линоленовую кислоту, то он остается жидким даже при сильном морозе. Точка плавления жира, содержащего несколько жирных кислот различной непредельности, зависит от того, какие кислоты преобладают. Например льняное масло, содержащее около 5 проц. олеиновой кислоты, около 15 проц. линолевой, около 80 проц. линоленовой и меньше 1 проц. предельных жирных кислот, остается жидким даже при морозе в $30^\circ C$. Подсолнечное масло, содержащее около 96 проц. непредельных жирных кислот и около 4 проц. предельных, начинает застывать при морозе около $20^\circ C$. Хлопковое масло, содержащее около 80 проц. непредельных жирных кислот, и 20 проц. предельных, застывает при $0^\circ C$. Рыбьи жиры и ворвани имеют низкую температуру плавления вследствие содержания большого количества высоко непредельной клупанодоновой кислоты $C_{22} H_{34} O_2$.

Довольно высокая температура плавления животных жиров объясняется тем, что они содержат в себе сравнительно большое количество твердых предельных жирных кислот. Наибольшее количество предельных кислот содержит баранье сало, несколько меньше—говяжье, еще меньше—свиное и гусиное, почему агрегатное состояние последних значительно мягче первых.

Основной причиной преимущественного образования в расти-

тельных маслах непредельных жирных кислот является борьба за существование растений, синтезирующих масло. Так известно, что из 3-х групп основных питательных веществ: жиров, белков и углеводов, жиры содержат наибольшее количество углерода, а, следовательно, при своем сгорании они выделяют и значительно больше калорий, чем белки и углеводы. Растение нуждается в запасном веществе, которое должно его питать при обновлении жизни. Семя растения, попадая в более или менее соответствующие условия влажности и температуры, способно весьма быстро прорасти. Но появившиеся молодые растения в начальной стадии своего развития сплошь и рядом встречаются с неблагоприятным сочетанием основных факторов, обуславливающих его развитие. Молодому растению тем труднее выдержать эту борьбу, а, следовательно, и тем больший необходимо иметь запас энергии в форме питательных веществ, чем оно подвергается более длительному и сильному влиянию неблагоприятных условий.

Неблагоприятное сочетание основных факторов для начального развития растений имеет место наиболее часто в северных широтах и больших высотах. Растение — живой организм. Естественный отбор заставляет растение строить свой организм и откладывать запасные питательные вещества в строгой зависимости от внешних условий. В масле, и особенно с большим содержанием непредельных жирных кислот, растение осуществляет для себя наиболее экономическую форму запасного вещества, ибо оно при минимальном объеме обладает наибольшей теплотворной способностью. Значит, растению выгоднее накапливать масло с большим содержанием непредельных кислот. Это накопление возрастает одновременно с возрастанием неблагоприятных условий роста. Семена растений, произрастающих в холодном климате, содержат масло с большим количеством непредельных кислот, чем семена этого же растения, произрастающего в более теплом климате.

Высказанное соображение дает такой практический вывод: допустим, что нам нужно гидрировать льняное масло. Лен произрастает как на Северном Кавказе, так и под Ленинградом. Северное льняное масло, конечно, содержит больше высоко непредельных кислот, чем кавказское. Значит для гидрогенизации лучше кавказское масло, а для целей, например, олифования лучше северное масло. Это объясняется тем, что кавказское масло, содержащее меньше непредельных кислот, требует меньше водорода для насыщения при гидрогенизации, а северное масло, содержащее больше непредельных кислот, дает более быстро высыхающую олифу. Это соображение одинаково распространяется и на другие масла.

Таким образом, из сказанного совершенно очевидны те причины, которые в основном обуславливают как различное агрегатное состояние жиров в обычных температурных условиях, так и преобладание у нас жидкой, менее удовлетворяющей потребности ряда отраслей промышленности формы жиров.

В первом приближенном понятии искусственное отверждение жидких жиров, как уже отмечали, заключается в присоединении к ним водорода по местам кратных связей в молекулах. Таким путем, казалось бы, глицериды олеиновой, линолевой и линоленовой жирных кислот должны превращаться в глицериды стеариновой кислоты, а глицериды эруковой кислоты должны превращаться в производные бегеновой кислоты и т. д. Но, к сожалению, этот весьма простой принцип на первых порах оказался далеко не легко осуществимым. При прямом действии водорода на непредельные соединения, независимо от условий, оказалось, что реакция присоединения не происходит. Отсюда первые попытки насыщения водородом непредельных жиров сводились либо к опытам проведения этой реакции не прямым путем, либо к опытам воздействия особых факторов.

Однако все эти попытки в достаточной мере следует считать безуспешными. Технически проблема отверждения жиров разрешена Normann путем непосредственного присоединения водорода по местам кратных связей молекул непредельных соединений и перевода их в предельные при помощи ускоряющих процесс металлов и их соединений. Разрешению этой проблемы предшествовали классические теоретические работы французских химиков Sabatier и Senderens по установлению метода каталитической гидрогенизации (1897—1919 гг.).

Однако, вопрос о механизме каталитической реакции гидрогенизации и роли катализатора в процессе не может считаться окончательно разрешенным и до настоящего времени. Современное представление о катализе мало отличается от того, как сто лет тому назад думал об этом Берцелиус. Sabatier и его ученики в течение всего периода своих классических исследований по установлению метода каталитической гидрогенизации и дегидрогенизации, работавшие над сотнями непредельных соединений, относящихся к самым разнообразным химическим группам, использовали в качестве катализатора главным образом тонко измельченный никкель, а также кобальт, железо, медь, платину и палладий. На основании этих исследований Sabatier говорит: катализом мы называем механизм, при помощи которого возникают или ускоряются те или иные химические реакции в присутствии веществ, которые сами как будто не принимают участия в реакции. Вещества же, вызывающие или ускоряющие реакции, но сами не подвергающиеся изменениям, называются катализаторами.

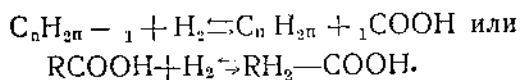
По Оствальду, катализ есть ускорение химического процесса, который без этого протекает медленно. Присутствие катализатора в системе ослабляет химическое трение, которое замедляет реакцию до того, что иногда вовсе приостанавливает ее. Роль катализатора подобна роли смазочного материала в часах: он ускоряет движение, но при этом силы, вызывающие данное движение, не возрастают.

Все вышеуказанные и позднейшие исследования Ипатьева по гидрогенизации очень многих соединений в присутствии ни-

келя при 250—400° и при давлении водорода свыше 100 атм., исследования Рааl по методу гидрогенизации в присутствии каллоидных платин и палладия, позволяющих иногда проводить весь процесс при обычной комнатной температуры, исследования Willstätter процесса гидрогенизации с катализаторами в форме платиновой и палладиевой черни, исследования Wieland по гидрогенизации в присутствии палладия, Armstrong и Heldisch по установлению схемы реакции, исследования Коновалова, Зелинского и др. привели исследователей к созданию в основном двух теорий (химической и физической), объясняющих механизм каталитической реакции и роль катализатора в процессе гидрогенизации.

До последнего времени большинство исследователей придерживались химической теории. Они считали, что образуются промежуточные продукты реакции (гидриды металлов), в которых лишь временно принимает участие катализатор, остающийся в неизменном состоянии до конца процесса. Значит, сущность химической теории в основном сводится к предположению, что катализатор вступает в соединение с одним из реагентов в среде процесса. Образующееся нестойкое соединение вступает в обменную реакцию со вторым реагентом, в результате чего катализатор освобождается, чтобы вступить в реакцию со следующей порцией реагентов и т. д.

Опыты ряда исследователей показывают, что многочисленные реакции каталитической гидрогенизации оказываются обратимыми, т. е. сопровождаются одновременно идущей дегидрогенизацией. Соотношение скоростей обеих реакций зависит от ряда физических факторов и прежде всего от температуры. Но при всех обстоятельствах один и тот же катализатор, ускоряющий реакцию насыщения водородом, одновременно ускоряет и обратную реакцию. Другими словами, в зависимости от температурных и иных условий, в каждом конкретном случае превалирует или реакция превращения, например, олеиновой кислоты в стеариновую, или реакция отщепления водорода от стеариновой кислоты и т. д. Значит, в результате проведения процесса гидрогенизации, наряду с исходными неопредельными соединениями и продуктами их насыщения, мы еще обычно находим новые, или изомерные, образования исходных соединений. В соответствии с вышеуказанным известный специалист в области жировой промышленности и последователь химической теории каталитической реакции проф. Тютюнников говорит, что гидрогенизация жиров в ее современной форме представляет обратимую гетерогенную каталитическую реакцию присоединения водорода к ненасыщенным молекулам жира. Схематически эта реакция может быть изображена так:



Имеющая место сложность каталитической обратимой реакции гидрогенизации усугубляется гетерогенностью ее, или,

иначе говоря, неодинаковостью агрегатного состояния веществ, участвующих в реакции. Очевидно, реакция может протекать только в местах одновременного соприкосновения всех трех фаз (катализатора, масла, водорода). Отсюда гетерогенность условий должна отражаться на скорости реакции, что затрудняет вывести формулу, которая, как в случае гомогенных обратимых реакций физической химии, позволяла бы определить момент равновесия между двумя обратимыми реакциями.

В противоположность химической теории, по последним представлениям ряда исследователей, сущность механизма каталитической реакции сводится к деятельному состоянию поверхности катализатора, существованию на ней особых мест или активных центров (Taylor). Причиной того, что гидрогенизационный и дегидрогенизационный катализ для определенного строения молекул легко совершается, очевидно, также может быть и особое кристалло-физическое состояние кристаллической решетки катализатора (Балландин). Рядом исследователей, придерживающихся физической теории, сущность механизма катализа предполагается в том, что в поверхностном слое металла создается высокая упругость газа, развивающая своеобразные термические и электрические отношения, которые в своей совокупности и способствуют реакции.

Наиболее выразительным представителем физической теории сущности механизма катализа является академик Зелинский. Он утверждает, что в каталитических реакциях суть дела заключается не в образовании промежуточных временных форм. Последнее не представляют *conditio sine qua non* для осуществления катализа. Основную и наиболее важную роль здесь играет степень дисперсности приготовляемого катализатора. Поверхностная энергия катализатора, вызывая изменения в молекулярных и атомных движениях соприкасающихся с ним молекул, деформируя последнее, понижает температуру реакции и ускоряет достижение системой равновесия. Контакт и катализатор обуславливают реакцию не только своим присутствием, но представляют активно-действующее начало в процессе. Поверхностная энергия контакта глубоко изменяет химическую природу приходящих в соприкосновение с ним тел. В процессах гетерогенного катализа влияние прикосновения вызывает те изменения в движении и расположении атомов в частицах, которые готовят их к химическому акту.

Таким образом, мы видим, что указанные теории сущности механизма каталитической реакции и роли катализатора в процессе гидрогенизации в принципе весьма существенно между собою отличаются. Но действительной сущности катализа в его целом и разнообразном проявлении мы еще бесспорно не знаем. Схематически рассмотренные теории являются только в той или иной степени приемлемыми научными догадками, помогающими осуществлению катализа в производственных условиях. Из обеих теорий с достаточной очевидностью вытекает, что реакция гидрогенизации может протекать тем успешнее, чем теснее про-

изошло смешение трех взаимодействующих фаз. Это определяет стремление многих исследователей найти практически пригодный способ наиболее тщательного перемешивания масла, катализатора и водорода. Различные подходы к разрешению этого вопроса привели к созданию следующих основных форм заводской гидрогенизации жиров:

1. Катализатор суспензируется в масле и через эту суспензию пропускается водород.

2. Катализатор (в форме металлической стружки, распыленного металла или его окислов на носителе) заполняет реакционный аппарат, в который одновременно вводится масло с водородом так, что образующаяся эмульсия тонким слоем течет по поверхности катализатора.

3. Смесь масла с катализатором распыляется в атмосфере водорода.

4. Тщательно размешивается сразу три фазы — масло, катализатор и водород, что достигается при помощи сильно действующих мешалок.

На этом мы заканчиваем освещение причин различного агрегатного состояния жиров и сущности каталитической гидрогенизации. Чтобы приступить к последовательному анализу всего материала, полученного в результате экспериментальной разработки излагаемой темы, мы предварительно рассмотрим те условия и задачи, которые стоят при пищевой гидрогенизации жиров вообще и которые стояли при разрешении излагаемой темы в частности; ответим на вопрос о возможности гидрогенизации горчичного масла и определим содержание материалов, подлежащих нашему дальнейшему анализу.

2. Условия, задачи и возможность гидрогенизации горчичного масла.

Как уже отмечали, при гидрогенизации масел одновременно с основным процессом насыщения двойных связей протекают и иные реакции, в частности изомеризации, в результате совокупного действия которых и получают продукты, именуемые гидрированными жирами. Эти две основные реакции в зависимости от характера и степени гидрогенизации в процессе образования получаемых продуктов обычно занимают различные места. Одно насыщение водородом этиленовых связей непредельных кислот имеет место только в том случае, когда процесс гидрогенизации проводится до конца. Однако предельно насыщенные гидрированные жиры с весьма высокой точкой плавления практически имеют лишь второстепенное значение. В настоящее время известно, что различные непредельные соединения жира насыщаются с различной скоростью. Высоко непредельные соединения, и в частности жирные кислоты, обычно не гидрируются сразу до стеариновой кислоты.

Процесс насыщения жирных кислот с несколькими этиленовыми связями протекает ступеньчатым порядком с образованием

однократно-ненасыщенных кислот. Этот процесс почти всегда сопровождается весьма сложными и еще недостаточно выясненными явлениями изомеризации, приводящими к образованию смеси эланиновой кислоты с другими твердыми изомерами олеиновой кислоты. Значительное содержание продуктов изомеризации приводит к тому, что часто гидрированные жиры, полученные из одного и того же сырья и имеющие одну и ту же точку плавления, сильно отличаются между собою по химическому составу и физическим свойствам, а, следовательно, такие жиры имеют и различное техническое значение. В последнее время рядом исследований установлено, что содержание в гидрированном жире определенной точки плавления предельных и изомерных соединений можно в значительной степени регулировать изменением внешних условий процесса гидрогенизации, его температуры, давления, природы, структуры катализатора, а также интенсивности перемешивания.

Гидрированные жиры в подавляющем количестве перерабатываются в маргариновой и мыловаренной промышленности, где они заменяют твердые животные жиры — первый сок, олеомаргарин, смальц и проч. Поэтому в результате гидрогенизации весьма желательно получать такие жиры, которые обладали бы не только одинаковой с животными жирами точкой плавления, но также близкими к последним химическими и физическими свойствами.

Первый сок, олеомаргарин и смальц являются наиболее высокоценным сырьем в маргариновом производстве. Из этого сырья при соответствующей обработке и рецептуре получают высшие сорта маргарина и других пищевых жиров. Хорошие технические свойства вышеуказанных животных жиров определяются прежде всего их химическим составом и физическими свойствами. В составе жирных кислот говяжьего сала содержится около 56 проц. твердых и 44 проц. жидких кислот. В свою очередь, в составе твердых кислот содержатся примерно равные количества пальмитиновой и стеариновой кислоты. Группу жидких кислот в этом сале составляет преимущественно олеиновая кислота.

Баранье сало имеет примерно такое же соотношение жирных кислот, как и говяжье сало. В нем содержится около 25 проц. пальмитиновой и несколько большее количество стеариновой кислоты.

Свиное сало обычно содержит около 30 проц. пальмитиновой, около 8 проц. стеариновой и около 60 проц. олеиновой кислоты.

Характерной особенностью животных жиров является то, что их жирные кислоты содержатся преимущественно в форме смешанных глицеридов, как, например, пальмито-стеаро-олеина, олеодипальмитина, олео-дистеарина и проч. Имея такой состав и строение глицеридов животных жиров, естественно, возникает вопрос, возможно ли получить гидрированные жиры, которые обладали бы примерно такими же технологическими свойствами, как и животные жиры. Чтобы получить ответ на этот вопрос, очевидно, необходимо остановиться на рассмотрении состава и

строения сырья гидрогенизационной промышленности. Как известно, основным сырьем для этой промышленности в условиях Союза ССР, а также в ряде западно-европейских капиталистических стран, являются: подсолнечное, хлопковое, соевое, арахидное и льняное масло, а в последние годы начинает достаточно широко внедряться китовая ворвань и рыбы жиры. Список растительных масел перечисленными видами не исчерпывается, но вследствие различных технических свойств, небольшой распространенности и неизученности другие масла для целей гидрогенизации не применяются.

Придерживаясь вышеприведенного порядка перечисления, отметим, что наиболее широко применяемое в гидрогенизационной промышленности подсолнечное масло содержит твердых кислот всего лишь около 4 проц. Оно состоит в основном из жидких—олеиновой и линолевой жирных кислот.

Весьма сильно по составу отличается от подсолнечного масла широко применяемое в гидрогенизационной промышленности хлопковое масло. В нем содержится около 20 проц. пальмитиновой и около 4 проц. стеариновой кислоты. Остальную массу глицеридов этого масла, также как и подсолнечного, представляет преимущественно олеиновая и значительно меньше линолевая кислота.

Соевое масло в зависимости от сорта и экологических условий произрастания содержит глицеридов пальмитиновой кислоты 2,4—6,8 проц., стеариновой кислоты—4,4—7,3 проц., олеиновой кислоты—32,5—35,6 проц., линолевой кислоты—51,5—57 проц. и незначительное количество линоленовой кислоты.

С точки зрения глицеридов твердых жирных кислот значительно более интересным, по сравнению с соевым, является арахидное масло. В нем содержится около 17 проц. пальмитиновой кислоты, незначительное количество стеариновой кислоты, от 50 до 80 проц. олеиновой и от 7 до 25 проц. линолевой кислоты.

И, наконец, льняное масло, обладающее весьма хорошими высыхающими свойствами, содержит глицеридов предельных жирных кислот от 5 до 10 проц., а в основном оно состоит из глицеридов непредельных кислот с одной, двумя и тремя двойными связями.

Таким образом, жирные кислоты в растительных маслах принадлежат преимущественно к ряду C_{18} и в большинстве случаев содержатся в форме простых глицеридов. По количеству кислот ряда C_{16} ближе других к животным жирам приближаются хлопковое и арахидное масло. При неполной гидрогенизации этих двух масел в обычных условиях получается продукт, действительно по своим физическим свойствам весьма близко напоминающий смалец. При гидрогенизации в этих же условиях остальных масел получается более однородный и плотный продукт, который как по химическому составу, так и по своим физическим свойствам весьма значительно отличается от животных жиров. Однако, в последнее десятилетие работы ряда

исследователей по установлению наиболее рациональных условий процесса гидрогенизации для отдельных масел показывают, что при создании достаточно благоприятных условий явлению изомеризации, масла с большим содержанием глицеридов непредельных жирных кислот дают продукты, которые по своему химическому составу хотя и значительно отличаются от животных жиров, но по физическим свойствам они довольно близко подходят к последним. Получая сравнительно хорошее агрегатное состояние жиров при пищевой гидрогенизации растительных масел и имея довольно высокое физиологическое достоинство их, очевидно, имеющая место разница в химическом составе этих жиров по сравнению с животными не может служить основанием для низкой оценки их как сырья для производства маргарина и других пищевых жиров.

Переходя к характеристике второй группы сырья гидрогенизационной промышленности — ворвани и рыбных жиров, прежде всего следует отметить, что эта группа по химическому составу весьма сильно отличается от предыдущей группы — растительных масел. Так, китовая ворвань обычно содержит около 17 проц. предельных кислот, из которых 2/3 приходится на долю пальмитиновой кислоты. Непредельные кислоты этого жира представляют смесь от ряда C_{14} до ряда C_{22} . Среди этих кислот преобладает олеиновая (30%), а потом гексадеценовая (10—17%), эориновая, гадолиновая и высоко ненасыщенная клупанодоновая кислота. Последнюю особенно в большом количестве содержит жир сардинки.

Частично гидрированные жиры, получаемые при насыщении ворвани до консистенции смальца, обычно содержат довольно значительные количества глицеридов жирных кислот с более высокой непредельностью, чем олеиновая кислота. Присутствие таких жирных кислот, как линолевая и с большей непредельностью, в частично гидрированных жирах весьма нежелательно. Эти кислоты вследствие своей легкой окисляемости имеют отрицательное влияние на устойчивость и качество как маргарина, так и мыла.

При пищевой и технической гидрогенизации растительных масел, очень часто образуются довольно большие количества глицеридов стеариновой кислоты, которые характеризуются высокой точкой плавления и пониженной омыляемостью, вследствие чего являются нежелательными как для производства маргарина, так и мыла. Для гидрогенизационной, а также маргариновой и мыловаренной промышленности значительно большую ценность представляют такие жиры, в которых глицериды пальмитиновой кислоты превалируют над глицеридами стеариновой кислоты. Этим требованиям жироперерабатывающей промышленности из всех гидрируемых в настоящее время растительных масел, очевидно, в большей степени должны удовлетворять хлопковое и арахидное масла, которые по содержанию предельных жирных кислот наиболее близко стоят к животным жирам. Но, как известно, жироперерабатывающая промышлен-

ность использует больше подсолнечное и соевое масла, которые по содержанию глицеридов предельных жирных кислот сильно уступают хлопковому и арахидному маслу.

Широкое использование этих масел в жироперерабатывающей и в частности в маргариновой промышленности объясняется тем, что современный уровень знаний технологического процесса пищевой гидрогенизации дает возможность получать из этих масел такой твердый жир, который в свою очередь обеспечивает получение вполне высококачественного маргарина. Получение доброкачественного твердого жира из подсолнечного и других жидких масел, которые содержат небольшое количество твердых жирных кислот, достигается образованием в процессе неполной гидрогенизации твердых, но непредельных — изоолеиновых кислот. Смесь чистых — элаидиновой с октедецениновыми кислотами, как известно, плавится при 40—50° С, а их глицериды плавятся еще при более низкой температуре. Большое содержание в частично гидрированном жире глицеридов этой группы кислот обеспечивает более смальцеподобную структуру, которая придает этому жиру большую водоудерживающую способность, а, следовательно, и дает возможность получать более стойкую эмульсию маргарина. Вопрос, как ведут себя гидрированные жиры с большим содержанием изоолеиновых кислот в мыловаренном производстве, пока остается невыясненным. Но уже то, что мы можем при пищевой гидрогенизации растительных масел с небольшим содержанием пальмитиновой и других предельных кислот получать твердый жир, приближающийся по своим техническим свойствам к твердым животным жирам, подводит нас к новым колоссальным возможностям и перспективам расширения ассортимента и увеличения баланса твердых жиров в нашем социалистическом хозяйстве.

За период первой и три года второй пятилетки на территории Союза ССР создана крупная жироперерабатывающая, а в том числе и маргариновая промышленность, расположенная как в зоне производства соответствующего сырья, так и в зоне, где это сырье не производится.

Масличные культуры, содержащие в своих семенах гидрируемые масла, в настоящее время распространены в южной и юго-восточной части Союза ССР. В северной части Союза ССР такие культуры вследствие недостаточности тепла и вообще длины вегетационного периода не произрастают. Отсюда понятно, что наши крупнейшие жироперерабатывающие предприятия г. Москвы, Ленинграда и Гомеля (БССР) местной сырьевой базы (в части растительных жиров) совершенно не имеют и поэтому обеспечиваются необходимым сырьем путем завоза его из южной и юго-восточной части Союза. Не отрицая необходимости создания такой промышленности в местах большого потребления получаемой малотранспортабельной продукции, нам одновременно вполне понятно, что перевозки такого колоссального количества сырья на далекие расстояния, кроме сильной загрузки ж.-д. транспорта, приводят к созданию целого ряда

и других весьма существенных затруднений и недостатков в работе этих предприятий.

Как уже можно было видеть из предыдущей нашей работы (получение кормового жмыха в процессе переработки горчицы), для урегулирования этого положения и расширения ассортимента полевых культур в северной части Союза ССР Всесоюзным научно-исследовательским институтом растениеводства и научно-исследовательским Институтом пищевой промышленности БССР проведена колоссальная изыскательная работа по продвижению в БССР и другие более северные области РСФСР ряда специальных полевых масличных культур. В результате этой работы установлено, что из всех исследованных растений вполне успешно может произрастать и обеспечивать высокую продуктивность в физико-географических условиях БССР, Западной, Ленинградской и Московской областях РСФСР белая горчица. Белая горчица в северной части СССР содержит в своих семенах около 32 проц. жирного масла, которое при холодном прессовом способе извлечения имеет довольно хорошие пищевые свойства в перафинированном состоянии. Но получающийся при таком способе переработки семян большой остаток масла в жмыхе, который (жмых) не имеет кормового значения, приводит к необходимости перерабатывать это сырье горячим прессовым способом. Это однако значительно ухудшает пищевые достоинства масла, но компенсируется извлекаемым количеством масла и, применяя наш способ обработки мятки, получением кормового жмыха.

Для восстановления ухудшенных пищевых свойств масла горячего прессования необходимо производить полную рафинацию, состоящую из нейтрализации свободных жирных кислот, из отбелики и дезодорации. Это, конечно, связано с увеличением стоимости продукта, которая складывается из транспортных расходов, потерь и производственных затрат.

Таким образом, мы видим, что при расширении зоны и посевных площадей под культурой горчицы, естественно, возникает необходимость заменить в основной массе холодный прессовый способ переработки горячим. Это дает возможность получать значительно больший выход масла и кормовой жмых, но требует рафинации масла. Во избежание необходимости промежуточных перевозок горчичного масла с маслобойных предприятий на жироперерабатывающие, для рафинации, а также в целях национализации всей совокупности снабжения населения и промышленности жидкими маслами, естественно, представляется начительно более целесообразным завезенное на жироперерабатывающее предприятие горчичное масло переработать в конечный продукт — маргарин, а населению вместо этого масла предоставить непосредственно с маслобойных заводов хорошо отстоянное и профильтрованное, например, подсолнечное масло. Целесообразность переработки горчичного масла в конечный продукт — маргарин — подтверждается еще и тем, что оно, как и подсолнечное, в технологическом процессе полной переработки не тре-

бует предварительной полной рафинации (далее будет подтверждено соответствующим материалом). Однако, чтобы горчичное масло широко использовать для производства маргарина, понятно, требуется предварительное превращение его в твердый жир, что, как отмечали, достигается неполной гидрогенизацией.

Но до последнего времени почти у всех специалистов жировой промышленности существует мнение, что горчичное масло нельзя превратить в твердый жир, а применяя это масло в том или ином виде и количестве в маргариновом производстве, тем более не может быть получен доброкачественный маргарин (Шенфельд, Любарский, Зиновьев и др.). Это мнение (в части невозможности превратить горчичное масло в твердый жир) основывается на том, что в семенах сизой и черной горчицы содержится глюкозид синигрин, а в семенах белой горчицы — синальбин, которые под воздействием содержащегося во всех видах горчицы фермента мирозина в присутствии воды и особенно при слабом подогревании расщепляются и образуют серосодержащие вещества, являющиеся ядом для действия катализатора. Как мы уже отмечали в работе, посвященной получению кормового жмыха, при расщеплении глюкозида синигрина из серосодержащих веществ образуется кислый серноокислый калий и эфирное аллиловое масло, а при расщеплении глюкозида синальбина из серосодержащих веществ образуется роданистый акринил и кислый серноокислый синапин.

Результаты опытов Г. Шенфельда, приведенные в его монографии „Гидрогенизация жиров“, а также наши предварительные наблюдения подтвердили, что действительно все эти вещества имеют отравляющее влияние на действие никелевого катализатора. В опытах Г. Шенфельда процесс гидрогенизации, например, арахидного рафинированного масла был полностью приостановлен в результате прибавления к нему 0,5 проц. аллилового горчичного масла. Однако наши исследования условий ферментативного расщепления глюкозидов горчиц показали, что при переработке предварительно подсушенных семян до 5—6 проц. влажности и холодном прессовании, а также при обработке мятки горчиц по нашему способу и последующем горячем прессовании расщепление глюкозидов не происходит.

Это объясняется тем, что в первом случае создаются недостаточные условия влажности для возбуждения действия фермента, а во втором случае под воздействием на мятку повышенной температуры (116—120° С) действие ферментов вообще убивается. Процесс ферментативного расщепления глюкозидов горчиц и увлечение маслом серосодержащих веществ расщепление глюкозидов имеет место в том случае, когда семена горчиц содержат повышенную влажность и при этом перерабатываются обычным горячим прессовым способом с подогреванием мятки в жаровне до 80—85° С. Определение серной кислоты в маслах, полученных всеми тремя способами переработки горчиц, показало, что в масле обычного горячего прессового способа содержалось ее в одном литре 126 мг; в масле нашего способа обра-

ботки мятки и в масле холодного прессования предварительно подсушенных семян до 5—6 проц. влажности—ее совершенно не оказалось.

Отсюда следует признать, что существующее общее мнение о невозможности превращения горчичного масла в твердый жир для дальнейшей переработки его в маргарин из-за присутствия в нем серосодержащих веществ ферментативного расщепления глюкозидов является условным. Серосодержащие вещества расщепления глюкозидов действительно присутствуют, но только в таких маслах горчицы, которые получаются в результате обычного горячего прессового способа переработки последней или же при неправильном ведении технологического процесса холодного прессового способа переработки (без предварительной подсушки семян). На действие катализатора имеют отравляющее или подавляющее влияние в процессе гидрогенизации не только серосодержащие вещества, но и целый ряд других всегда содержащихся примесей в сырых маслах. Поэтому при пищевой гидрогенизации обычно все масла предварительно подвергаются довольно тщательной рафинации, состоящей из удаления свободных жирных кислот раствором щелочи, из освобождения от образующегося мыла путем промывки горячей водой, из просушки для удаления воды и из отбелки для удаления красящих и других веществ.

Выбирая масла для пищевой гидрогенизации, мы, очевидно, не должны исключать такую предварительную обработку и в отношении горчичного масла. Но поскольку в практике гидрогенизационного производства не исключена возможность встречи с горчичными маслами, которые по тем или иным причинам могут содержать сернистые вещества расщепления глюкозидов, то отсюда, естественно, нам представлялась необходимость выяснить, как наряду с другими веществами этот комплекс мероприятий предварительной рафинации одновременно влияет и на удаление серосодержащих веществ ферментативного расщепления глюкозидов. Основанием для такой постановки вопроса, как понятно, послужили физико-химические свойства этих же веществ. Изучение последних показало, что все они в той или иной степени растворимы в воде, некоторые из них обладают достаточно большой летучестью и все имеют удельный вес больше единицы. Сопоставляя эти свойства с характером воздействия на масло мероприятий комплекса рафинации, нам представлялось, что одновременно с удалением из масла свободных жирных кислот, мыла, воды, коллоидно-растворенных, красящих и других примесей должны удаляться и серосодержащие вещества расщепления глюкозидов.

Для проверки этих предположений были взяты масла сизой и белой горчицы, полученные обычным горячим прессовым способом и содержащие в одном литре до рафинации 118—126 мг серной кислоты. После обработки этих масел раствором каустической соды в 20° Вё при внесении теоретической нормы с избытком на 40 проц., а также после хорошей промывки горячей водой

для удаления остатков мыла, просушки и отбелки 3 проц. гумбина, серной кислоты совершенно не оказалось в масле, значительно уменьшился специфический запах, улучшилась прозрачность и цветность, уменьшилась вязкость и остаточная кислотность до 0,06—0,1 мг, при начальной—3,78 мг. КОН. Последующая проверка масла на полноту удаления серосодержащих веществ и для получения принципиального ответа на вопрос, возможно ли превращение горчичного масла в твердый жир удовлетворительных физико-химических свойств, заключалась в проведении ряда сравнительных опытов гидрогенизации как сырого и рафинированного горчичного, так и рафинированного подсолнечного масла.

Эта серия опытов нами проводилась в любезно предоставленной лаборатории проф. Е. И. Любарского при ВНИИЖ с достаточно чистым электролитическим водородом, а также с муравьинокислым никелевым катализатором на носителе 1:10, который предварительно был восстановлен током водорода в масле при 240° С и с углекислым никелевым катализатором на носителе 1:5, восстановленным по сухому способу в реторте Вильбушевича. Методика опытов состояла в том, что отвешенные по 100 г навески масла помещались в большие стеклянные пробирки, вводился муравьинокислый никелевый катализатор из расчета 0,25 проц., а углекислый никелевый катализатор из расчета 0,5 проц. на металл от веса масла; содержимое пробирок тщательно перемешивалось, быстро подогревалось на электрической муфельной печи соответственно до 180—240° С, и, при поддержании этой температуры в течение всего процесса, пропускался водород со скоростью 2 л/мин.

В результате проведения ряда гидрирований на каждый опыт в отдельности получены в среднем такие данные (см. табл. стр. 55).

Из приведенной ниже таблицы видим, что гидрогенизация нерафинированного горчичного масла обычного горячего прессового способа получения, вследствие содержания в нем сернистых и других отравляющих катализатор примесей, идет весьма слабо, но после рафинации процесс гидрогенизации этого же масла протекает вполне нормально и по своей интенсивности, а также глубине, совершенно не уступает процессу гидрогенизации рафинированного подсолнечного масла. Отсюда мы имеем все основания утверждать, что существующее мнение о невозможности превращения горчичного масла в твердый жир является несостоятельным. Серосодержащие и другие отравляющие катализатор примеси горчичного масла удаляются в процессе обычной предварительной щелочной рафинации с последующей промывкой и адсорбцией, а полученное рафинированное горчичное масло гидрируется также успешно, как и рафинированное подсолнечное масло.

Второй довод, обычно выставляемый в подтверждение мысли о невозможности превращения горчичного масла в твердый жир, сводится к тому, что из этого жира нельзя получить хороший маргарин. Насколько нам удалось установить, причину этого

**Результаты сравнительной гидрогенизации горчичного
и подсолнечного масла.**

М а с л о	Условия опытов		Показатели процесса	Измен. показ. процесса во времени			
	Темп. в °С	Катализатор		Масло	1 час	2 часа	3 часа
Белой горчицы нерафинированное	240	Муравьино-кислый	Точка плавл. Иодн. число Кислот. чис.	— 117,2 3,78	23,0 85,1 4,25	29,0 84,4 5,10	36,0 78,0 3,80
Белой горчицы рафинированное	240	"	Точка плавл. Иодн. число Кислот. чис.	— 117,2 1,86	37,0 59,1 3,10	50,0 29,5 3,80	56,5 15,4 2,60
Сизой горчицы рафинированное	240	"	Точка плавл. Иодн. число Кислот. чис.	— 121,8 1,42	40,0 54,0 2,70	48,5 29,0 2,90	52,0 27,0 2,90
Белой горчицы рафинированное	180	"	Точка плавл. Иодн. число Кислот. чис.	— 117,2 0,86	39,0 63,3 3,90	51,0 39,0 3,23	55,0 21,8 1,86
Белой горчицы рафинированное	240	Угле-кислый	Точка плавл. Иодн. число Кислот. чис.	— 117,2 0,86	32,0 59,0 5,16	35,0 55,0 5,96	42,0 48,5 7,40
Подсолнечное рафинированное	240	Муравьино-кислый	Точка плавл. Иодн. число Кислот. чис.	— 129,9 1,18	27,0 68,6 3,40	32,0 61,8 3,60	39,0 60,3 88,3
Подсолнечное рафинированное	240	Угле-кислый	Точка плавл. Иодн. число Кислот. чис.	— 129,9 1,18	30,5 62,3 1,34	45,0 50,6 1,70	50,0 44,2 2,90

ычно видят в химическом составе горчичного масла, который льно отличается от состава животных жиров, а также от става гидрируемых до сего времени растительных масел. Как известно, это масло можно отнести к группе полувысы- ющих. Оно содержит около 4 проц. предельных кислот, боль-

ше 20 проц. твердой непредельной — эруковой кислоты, около 52 проц. олеиновой кислоты и около 16 проц. линолевой и линоленовой кислот. Если сравнить этот состав с составом широко используемого в гидрогенизационной промышленности подсолнечного масла, то можно видеть, что горчичное масло, также как и подсолнечное, содержит небольшое количество глицеридов предельных жирных кислот и, хотя меньшее, но довольно значительное количество глицеридов олеиновой и линолевой жирных кислот. Существенным отличием между этими маслами является то, что горчичное масло содержит довольно значительное количество глицеридов твердой, но непредельной эруковой кислоты. Однако, вряд ли это может служить основанием для предположения, что гидрогенизированный жир горчичного масла должен иметь плохие технологические свойства как сырье для маргаринового производства. Значительное содержание глицеридов эруковой кислоты, при довольно большом содержании глицеридов олеиновой и линолевой жирных кислот и при незначительном содержании глицеридов стеариновой кислоты, нас лично убеждает в совершенно обратном. В свойствах и соотношениях глицеридов жирных кислот горчичного масла мы видим то, что при создании более или менее благоприятных условий для селективности процесса пищевой (неполной) гидрогенизации, а также и для явления изомеризации, в результате совокупного действия последних, из этого масла может получаться твердый жир, не уступающий в технологических свойствах получаемому твердому жиру из подсолнечного масла. Это положение в значительной степени подтверждается нижеследующими сравнительными данными химического состава горчичного и подсолнечного твердого жира, полученного в вышеуказанных благоприятных условиях для процесса гидрогенизации.

Химический состав гидролизованного, а также сырого горчичного и подсолнечного масла.

М а с л о	Условия опытов		Сырое и отвержденное масло				
	Температура в ° C	Катализатор	Темп. плавл.	Иодн. число	Жир-кислот по Твичелю	Иодн. число жир. кислот по Твичелю	Жир. кислот по Бертраму
Горчичн. негидрир.	—	—	—	117,2	28,3	51,2	4,10
„ гидриров.	240	Мур.-кислый	37,0	59,1	52,7	32,3	30,1
„ „	180	„	39,0	63,3	48,0	30,7	29,2
„ „	240	Углекислый	35,0	55,0	65,5	44,8	32,10
Подсолн. гидриров.	240	Мур.-кислый	39,0	60,3	69,4	67,5	17,0
„ негидриров.	—	—	—	129,9	8,92	55,5	3,43

Из этой таблицы можно видеть, что полученный твердый жир из горчичного масла в вышеуказанных условиях процесса гид-

рогенизации по общему составу глицеридов жирных кислот и их соотношению почти совершенно не уступает полученному в этих же условиях твердому жиру из подсолнечного масла. При создании условий для более постепенного, а возможно и избирательного насыщения двойных связей, есть основания предполагать, что соотношение между глицеридами твердых непредельных и предельных жирных кислот может быть расширено. Однако, структуру и вообще физические свойства полученного твердого жира из горчичного масла, при данном составе глицеридов жирных кислот, можно признать также вполне удовлетворительными и не уступающими физическим свойствам твердого жира из подсолнечного масла.

Таким образом, не отрицая необходимости проверки поведения твердого жира из горчичного масла в процессе производства маргарина и оценки полученной конечной продукции, мы тем не менее имеем все необходимые основания считать, что горчичное масло даже обычного горячего прессового способа получения после тщательной щелочной и адсорбционной рафинации можно вполне успешно превращать в твердый жир для производства маргарина, а при необходимости и для удовлетворения потребностей других отраслей жировой промышленности.

Условия подготовки этого масла и процесс гидрогенизации вполне укладываются в существующую на наших предприятиях схему подготовки и гидрогенизации подсолнечного масла.

Учитывая чрезвычайную сложность технологического процесса и большое разнообразие взаимодействующих факторов в его последовательности, считать эту задачу на основании рассмотренного материала всесторонне проработанной мы, понятно, не могли. Чтобы считать задачу проработанной, а, следовательно, и иметь возможность создавать вполне благоприятные и по возможности рациональные условия в схеме технологического процесса превращения этого нового вида сырья в продукт соответствующих качеств на производстве, нам представлялось необходимым по возможности всесторонне проработать дополнительно следующие основные вопросы:

Изучить влияние главнейших примесей и характера предварительной подготовки масла на динамику его гидрогенизации.

Определить влияние наиболее распространенных форм, структуры, норм и оборачиваемости катализатора.

Определить влияние способов получения или чистоты водорода и быстроты его подачи.

Установить наиболее благоприятные температурные условия процесса.

Изучить влияние основных действующих факторов процесса на качество получаемого продукта.

И, наконец, произвести проверку подготовки и гидрогенизации этого масла в обычных производственных условиях.

А сейчас мы и перейдем к рассмотрению полученного основного материала этих работ в указанной последовательности.

3. Значение примесей и гидрогенизация различно подготовленного горчичного масла.

Из изложенного мы уже знаем, что гидрогенизация представляет собой гетерогенный каталитический процесс, происходящий в присутствии катализатора или вещества, на неоднородной поверхности которого имеются высокоактивные центры и при условии обязательной химической сорбции на этой поверхности хотя бы одного из реагирующих веществ. Высокоактивные центры передают избыточную химическую энергию молекулам реагентов в достаточном количестве для деформации и переведения ее на высшую энергетическую ступень. Образовавшиеся за счет диссоциации возбужденные молекулы или атомы данного реагента вступают в реакцию с молекулами или атомами второго реагента и т. д.

Как видим, механизм процесса действительно довольно сложен и поэтому всякая причина, которая может помешать осуществлению хотя бы одного из указанных моментов, тем самым может помешать осуществлению процесса в целом. Для этого, например, совершенно достаточно, чтобы в реакционную среду процесса попало какое-либо четвертое вещество и оно адсорбировалось бы катализатором более энергично, чем интересующий нас реагент. И если молекулы этого вещества в данных условиях образуют недиссоциирующее соединение с катализатором, то активные центры поверхности последнего вскоре оказываются занятыми и, таким образом, катализатор не может более участвовать в процессе. При наблюдении таких случаев говорят об отравлении катализатора, а вещества, вызывающие это отравление, называют катализаторными ядами или же инактивирующими катализатор веществами.

В процессе гидрогенизации такими веществами обычно являются различные примеси жиров, а также водорода и катализаторов. Из примесей жиров наиболее сильное замедляющее или даже отравляющее действие катализатора имеют слизистые и белковые вещества, липоиды, а в крестоцветных — серосодержащие вещества ферментативного расщепления глюкозидов и др.

Из вредодействующих примесей водорода и катализатора наибольшего внимания заслуживают сульфиды, фосфориды, арсениды, СО и ряд других.

Отрицательно влияют на ход гидрогенизационного процесса щелочи, мыла, галоиды и галоидные соли. Имеются противоречивые указания о вредности действия цинка и свинца.

Таким образом, из всего сказанного совершенно понятно, что для успешности гидрогенизации все то, что может иметь роль катализаторного яда, должно быть удалено как из масла, так и из водорода и катализатора. Не останавливаясь здесь более подробно на катализаторных ядах и мерах, предпринимаемых для недопущения присутствия их в самом катализаторе и в водороде, укажем, что устранение этих ядов из жиров обычно достигается комбинированной рафинацией, которая сходна с подготов-

кой жира для пищевых целей. В отдельных случаях, когда жир или масло очень много содержит белковых и слизистых веществ, дополнительно применяется серноокислотная рафинация. Но чтобы сознательно управлять отдельными процессами комплекса рафинации и чтобы видеть, как в интересующем нас масле отдельные примеси влияют на ход процесса гидрогенизации, мы, очевидно, должны более подробно остановиться на том, какие все же примеси содержатся в этом масле и как они удаляются.

Все основные примеси в масле по характеру их происхождения и воздействию отдельных процессов комплекса рафинации на удаление нежелательных примесей можно для удобства изложения распределить на следующие четыре группы.

К первой группе относятся примеси, входящие в состав жиросодержащей клетки, причем особо следует отметить липоиды. Эти соединения по своей природе очень близки к глицеридам жирных кислот. Они отличаются от последних тем, что один жирнокислотный радикал в глицериде заменен фосфорнокислым холином или коламином. Соответственно последним некоторые специалисты относят эти соединения к группе лецитинов и цифалинов. Липоиды хорошо растворяются в жирах, чем и объясняется их постоянное присутствие. Кроме липоидов, растительные масла, и в особенности бобовых растений, содержат довольно значительное количество фосфатидов. В незначительном количестве в горчичном масле присутствуют высокомолекулярные спирты, называемые фитостеринами, важнейшим из которых является ситостерин. Эти соединения, также как и липоиды, имеют весьма важную физиологическую роль в организме, а поэтому присутствие их является желательным.

Все глицериды в чистом виде должны быть совершенно бесцветны. Тем не менее горчичное и ряд других масел всегда имеют довольно интенсивную, от зеленовато-желтой до зеленовато-бурой окраски, что в основном обуславливается присутствием в них жирорастворимых красителей — липохромов. Из всех этих соединений пока известно только строение одного хлорофила. По Кананту в радикал хлорофила входит фосфор, а поэтому интенсивная окраска масел, поступающих в гидрогенизацию, является также нежелательной.

Кроме указанных соединений, в жиросодержащих растительных клетках всегда присутствуют ароматические и вкусовые вещества, представляющие сложный комплекс низших кислот, альдегидов и сложных эфиров. Эти вещества, также как и другие вещества данной группы, растворяются в маслах, благодаря чему неизбежно попадают в масла при извлечении их из жиросодержащих клеток.

Вторую группу примесей составляют вещества, которые очень мало или даже почти не растворяются в масле и попадают в него при извлечении, вследствие воздействия на мятку семян такими факторами, как влага и температура. К этой группе веществ относятся белки, слизи, гумми, ферменты и некоторые продукты

ты деятельности их, вода и обрывки клеточных оболочек растительных тканей. Механизм попадания в масло белков, слизей и гумми еще не вполне изучен. Они обычно находятся в масле в форме коллоидных растворов и являются прекрасными эмульгирующими средствами. При значительном содержании в масле они препятствуют отстаиванию воды и белков и, как последние, имеют отравляющее влияние на действие катализатора. Не растворяются в масле, но растворяются в воде и с нею попадают в масло фермент липаза, расщепляющий масло, и фермент мирозин, расщепляющий глюкозиды горчиц. Кроме ферментов, в процессе обычного горячего прессового способа получения горчичного масла, в него попадают серосодержащие вещества расщепления глюкозидов. Вода в масло попадает при неправильном ведении технологического процесса обработки мятки в жаровне и обычно из протоплазматического сока. При наличии эмульгирующих веществ количество воды в масле бывает очень значительным. Обрывки клеточных оболочек и других растительных тканей попадают в масло в процессе прессования, но эти вещества легко удаляются обычным отстаиванием и тщательной фильтрацией.

Третью группу примесей в масле составляют продукты химических превращений самих же глицеридов. Главнейшими представителями этих продуктов являются свободные жирные кислоты, которые частично еще содержатся в масле в период уборки растений при неоконченном процессе маслообразования, а главным образом при долгом хранении масличных семян в неблагоприятных условиях влажности и температуры. Кроме превращения глицеридов в период хранения семян, накопление свободных жирных кислот под воздействием содержащейся липазы происходит в присутствии влаги и при хранении масла. Расщеплению глицеридов при хранении масла способствует свет и доступ воздуха. Предупреждение действия липазы достигается кратковременным нагреванием масла с водою до температуры кипения последней. При хранении семян и масла в неблагоприятных условиях влажности и температуры, одновременно с накоплением свободных жирных кислот происходит процесс окислительного распада этих кислот и глицерина в более низкомолекулярные кислоты, альдегиды и альдегидокислоты. Наличием этих соединений обуславливаются большие и своеобразные трудности в процессе гидрогенизации таких масел. При обработке мятки в условиях высокой температуры и при сильных местных перегревах масла в процессе рафинации, происходит явление полимеризации непредельных глицеридов жирных кислот, а частично и деструктивный распад глицеридной молекулы. Полимеры имеют смолообразный характер и повышают вязкость масла. Кроме этого, они обуславливают повышенную кислотность, своеобразный запах и темный цвет масла горячего прессования. При долгом соприкосновении глицеридов непредельных кислот с воздухом, они постепенно окисляются, а в результате масло обогащается так называемыми

окисленными кислотами, которые растворяются и проникают во всю толщу партии масла.

И, наконец, последнюю группу примесей в маслах составляют вещества более или менее случайного происхождения, которые обычно попадают извне. К числу таких примесей относятся нити прессового сукна, остатки растворителя и землястые загрязнения масляных семян.

Таким образом, из указанного видим, что в каждую из намеченных групп обычно встречающихся примесей попадает довольно значительное количество разнообразных по химической природе веществ, которые в той или иной степени являются нежелательными в горчичном масле, как пищевом продукте и сырье гидрогенизационной промышленности.

К пищевому жидкому маслу прежде всего предъявляются требования, чтобы оно было по возможности нейтральным и не оказывало вредного физиологического действия на пищеварительную систему организма, чтобы было прозрачным, светлым, не имело посторонних привкусов, а также неприятного или резкого запаха и чтобы более или менее длительно сохранялось. Непрозрачность и нестойкость масла в хранении обуславливается присутствием белковых, слизистых и механически взвешенных посторонних веществ; темная окраска—присутствием липохромов и полимеров, а неприятный вкус и ароматические особенности—наличием летучих соединений.

К жидкому маслу, как сырью гидрогенизационной промышленности, предъявляется в основном одно требование, чтобы оно не содержало веществ, отравляющих или ослабляющих действие катализатора. К числу таких примесей, как уже отмечали, относятся соединения первой группы, содержащие фосфор, продукты ферментативного расщепления глюкозидов горчиц, белковые, слизистые, смолистые и в некоторой степени красящие вещества, соединения окислительного распада свободных жирных кислот и глицерина.

Что же касается самих свободных жирных кислот, то здесь мнения расходятся; ряд исследователей утверждает, что свободные жирные кислоты имеют инактивирующее действие на катализатор; другие же утверждают обратное и даже приводят вполне убедительные данные, говорящие о том, что, например, при смешении свободных жирных кислот с глицеридами процесс гидрогенизации протекает значительно быстрее.

Освобождение от большинства примесей масла, предназначенного для пищевых целей, в настоящее время обычно достигается приемами комплекса полной рафинации, которая состоит из нейтрализации свободных жирных кислот путем обработки масла раствором едкой или углекислой щелочи, из отбелки путем обработки нейтрализованного масла адсорбирующим материалом и из дезодарации путем обработки масла перегретым паром.

Масла, предназначенные для целей гидрогенизации, обычно обрабатываются только раствором щелочи и адсорбирующим

материалом. Иногда масла, содержащие большое количество белковых, слизистых и красящих веществ, перед нейтрализацией обрабатываются небольшим количеством серной или других сильно действующих минеральных и даже органических кислот. Вслед за воздействием кислотой производится разбавление большим количеством воды и многократная промывка до полного удаления кислоты. Действием кислоты достигается разрушение и коагуляция коллоиднорастворенных белковых и слизистых веществ, а также разрушение содержащихся в масле красящих веществ.

При нейтрализации масел, состоящей из воздействия растворенных щелочей различных концентраций в определенных температурных условиях и последующей промывки до полного удаления мыла, одновременно с омылением свободных жирных кислот в значительной мере достигается устранение тонких и грубых суспензий, азотосодержащих и слизистых веществ, а также их коллоидных растворов, случайных примесей, серосодержащих продуктов расщепления глюкозидов горчиц и красящих веществ. Коагулирующее действие щелочи объясняется тем, что она является электролитом. Улучшение прозрачности и цвета очевидно следует объяснить адсорбирующим действием образующихся хлопьев мыла, а удаление серосодержащих продуктов расщепления глюкозидов преимущественно действием воды. Основными моментами, определяющими эффективность щелочной рафинации, является температура процесса, концентрация и норма раствора, обычно определяемая стехиометрическим расчетом по содержанию свободных кислот с добавлением экспериментально установленного избытка. Наши наблюдения показали, что для процесса щелочной рафинации горчичного масла, полученного горячим прессовым способом с обработкой мятки в жаровни по нашему методу, наиболее оптимальная концентрация раствора щелочи находится в пределах $10-20^{\circ}$ Вё. Что же касается наилучшей для этого масла температуры и нормы раствора щелочи, то это можно видеть хотя бы со следующих данных остаточной кислотности.

Остаточная кислотность горчичного масла после щелочной рафинации раствором NaOH в 10° Вё при начальной кислотности 4,3 мг КОН.

Норма щелочи	Темпер. процесса в $^{\circ}$ С		
	30	60	90
Теоретическая. . . .	1,25	0,92	0,79
Теоретич. с избыток. на 40 %	0,65	0,34	0,35
" " " на 80 "	0,35	0,18	0,32

Значит наименьшая остаточная кислотность в этом масле получается при воздействии на него в условиях 60°C раствора щелочи в $10^{\circ}\text{B}\bar{\epsilon}$ и внесения его в теоретической норме с избытком на 80 проц. Но вполне удовлетворительные результаты получаются и в случае воздействия на масло теоретической нормой раствора щелочи с избытком на 40 проц. Преимущество указанной температуры, концентрации и нормы раствора щелочи подтверждается также быстротой и характером оседания соопстока, поведением масла в процессе его промывки, улучшением цветности и размером общих потерь.

В том случае, когда предназначенные для гидрогенизации масла содержат настолько большие количества фосфатидов, которые не могут быть удалены обычной щелочной рафинацией с последующей промывкой, сушкой и обработкой масла адсорбирующим материалом, рекомендуется (А. Зиновьев) эту же щелочную рафинацию проводить в более жестких условиях. Эти условия создаются внесением большого избытка щелочи и ведением процесса нейтрализации в течение более продолжительного времени. В таких условиях получается достаточно полный гидролиз как фосфатидов, так белковых и других вредных примесей в масле. Фосфорная кислота вместе с другими же вредными соединениями переходит в водный раствор и вымывается. Для исключения возможности омыления триглицеридов необходимо создать высаливающую концентрацию за счет введения в водно-щелочный раствор сильного электролита, например, поваренной соли. Практически способ сводится к тому, чтобы масло обработать водным раствором щелочи и поваренной соли с содержанием около 2 проц. первой и 10 — 15 проц. второй.

Адсорбционная рафинация имеет своей целью удалить из масла излишние красители, а также остатки коллоидно-растворенных белковых и слизистых веществ и некоторые другие соединения. В соответствии с такой целью, для адсорбционной рафинации подбираются адсорбенты, обладающие достаточно большим сродством к подлежащим удалению примесям. Из этого следует, что сущность данной рафинации основана на избирательно-погложительной способности некоторых веществ. Этот процесс происходит главным образом за счет поверхностной энергии частиц адсорбента. Такими свойствами, как известно, обладают специально изготовленные активированные угли и соответственно обработанные некоторые земли. Однако, в условиях жироперерабатывающей промышленности Союза ССР используются преимущественно земли, которых имеются достаточно большие залежи, не требующие больших затрат на разработку. Из применяемых отбельных земель в настоящее время наиболее широко у нас используются гумбрин из Закавказья и Жиздринский инфузарит Западной области.

Поскольку процесс адсорбции происходит главным образом на активной поверхности частиц адсорбента, то обычно они применяются в тонко измельченном и сухом состоянии. Коли-

чество вносимого адсорбента зависит от его активности, интенсивности окраски и вообще от загрязненности обрабатываемого масла, от необходимой степени очистки этого масла и от условий процесса. Обычно процесс адсорбции или отбелки проводится в специальных аппаратах под вакуумом при температуре 80—90° С и при довольно интенсивном перемешивании в течение 30—45 минут. Отбелкой довольно активной земли обычно вносится от 1 до 3 проц., но при отбелке интенсивно окрашенных масел эта норма увеличивается до 5 проц. Отбелка исследуемого горчичного масла дала вполне удовлетворительные результаты при внесении гумбина 3 проц., а активированной местной немой глины—1,5 проц. При испытании нейтрализованного и так отбеленного горчичного масла на содержание белковых и слизистых веществ, эти вещества не обнаружены.

Кроме щелочной и адсорбционной рафинации, удаление белковых и слизистых веществ может быть достигнуто путем гидротации или обработки масла в определенных температурных условиях небольшим количеством воды или весьма слабого щелочного раствора. Наши лабораторные опыты показали, что белковые и слизистые вещества почти полностью удаляются из горчичного масла при введении 5—8 проц. воды, а лучше 0,05 проц. раствора едкой щелочи, при температуре в интервале 30—50°С и довольно интенсивном перемешивании в течение 8—10 минут. Образующиеся хлопья осадка имели довольно плотную консистенцию и опускались на дно реакционного сосуда в 30 см вышины в течение 1—1,5 часа без всякого вмешательства.

Ароматические и летучие соединения, а также продукты более глубокого распада глицеридной молекулы в низкомолекулярные соединения альдегидного и кетонного характера могут удаляться воздействием на масло перегретым паром в вакууме. Физическая сущность этого процесса основана на том, что если несколько несмешивающихся жидкостей находятся в открытом сосуде, то каждая из них испаряется, но сумма упругостей всех паров не превышает атмосферного давления. Если же вести нагревание в закрытом сосуде под вакуумом, то отмеченное правило сохраняется и здесь, но только сумма упругостей паров жидкостей не превышает того пониженного давления, какое имеется в системе. Понижая давление в сосуде с маслом, мы этим самым понижаем температуру кипения летучих примесей масла. При смешивании масла, например, с водой, его летучие примеси кипят еще при более низких температурах, при которых сумма упругостей паров, примесей и воды равна давлению в сосуде. На практике, вместо того чтобы смешивать масло с водой и нагревать смесь, просто вводится перегретый водяной пар, который используется как для снижения упругости кипения летучих примесей, так и для нагрева масла.

Таким образом, из приведенного материала в предыдущем и данном разделах совершенно очевидно, что, для превращения горчичного масла обычного горячего прессового способа получения в твердый жир, его предварительная обработка должна

состоять: из щелочной рафинации, отстаивания и удаления соопстока; из промывки и сушки, из адсорбционной рафинации, фильтрации и обработки отработанного адсорбента и из продувки острым паром.

Схема обработки горчичного масла или его твердого жира, предназначенного для пищевых целей в жидком виде или для изготовления маргарина и компаунд жира, очевидно, должна состоять также из щелочной рафинации, отстаивания, спуска и обработки соопстока, из промывки и сушки, из адсорбционной рафинации, фильтрации и обработки отработанного адсорбента, из дезодорации, из охлаждения в вакууме и из полировочной фильтрации. Когда жир направляется для переработки в маргарин и компаунд, то полировочная фильтрация является необязательной. Вышеприведенная схема предварительной обработки горчичного масла, предназначенного для гидрогенизации, должна иметь место тогда, когда это масло добывается обычным горячим прессовым способом без предварительной сушки семян и когда поэтому масло, наряду с другими примесями, содержит вредно действующие на катализатор продукты ферментативного расщепления глюкозидов. Но в том случае, когда нормально сохраняемые горчичные семена перерабатываются холодным прессовым способом или горячим с обработкой мятки по нашему методу и когда поэтому получаемое масло вредно действующих на катализатор продуктов расщепления глюкозидов не содержит, необходимо было установить, как влияют на процесс гидрогенизации остальные главнейшие группы примесей, что в конечном результате могло бы привести к сокращению схемы предварительной обработки этого масла. Для получения ответа на указанные вопросы нами проведен ряд сравнительных опытов по гидрогенизации в лабораторных условиях горчичного масла, полученного горячим прессовым способом с обработкой мятки по нашему методу. Масло предварительно было обработано следующим образом:

1. Без обработки, сырое.
2. Гидратированное 8 проц. слабого водного раствора щелочи (0,05 проц.) и профильтрованное.
3. Нейтрализованное раствором щелочи в 10°Be , при внесении теоретической нормы с избытком на 40 проц., промытое и просушенное.
4. Гидротированное и отбеленное 3 проц. гумбина.
5. Нейтрализованное и отбеленное 3 проц. гумбина.
6. Гидротированное, нейтрализованное и отбеленное гумбрином.
7. Обработанное 2 проц. серной кислоты, нейтрализованное и отбеленное гумбрином.
8. Масло подсолнечное, нейтрализованное раствором щелочи в 10°Be , при внесении теоретической нормы с избытком на 40 проц., промытое, просушенное и отбеленное 3 проц. гумбина.

В результате такой обработки все эти масла перед гидрогенизацией имели следующие показатели:

Характеристика различно подготовленных масел для гидрогенизации

№№ пп.	Подготовка масел	Зольн. в проц.	Кислотн. число	Иодн. число	Фактор. отбел.
1	Без подготовки, сырое	0,230	4,6	106,0	1,0
2	Гидротированное	0,161	4,6	106,0	1,85
3	Нейтрализованное	0,150	0,8	106,3	2,96
4	Гидротированное и отбеленное	0,040	4,6	106,0	5,74
5	Нейтрализованное и отбеленное	0,020	0,8	106,2	8,56
6	Гидротир., нейтрализ. и отбелен.	0,015	0,8	106,4	9,63
7	Обработанное серной кислотой, нейтрализованное и отбеленное	0,007	0,9	104,8	18,52
8	Подсолнечное нейтрализован- ное и отбеленное	0,040	0,9	129,9	8,70

Процесс гидрогенизации всех этих масел проводился при температуре 240°C. Катализатор в форме муравьинокислого никеля на жидринском инфузарите 1:10, восстановленный током водорода в масле, вносился из расчета 0,25 проц. на металл ст веса масла. Водород электролитического способа получения подавался со скоростью 2 л/мин. на 100 г масла. Полученные результаты приводим в следующей таблице:

Гидрогенизация различно предварительно подготовленного горчичного масла по сравнению с подсолнечным.

№№ пп.	Подготовка масел	Показатели процесса гидрогенизации	Изменение показате- лей процесса во времени		
			1 час	2 часа	3 часа
1	Без подготовки, сырое	Точка плавления	30,0	34,0	37,0
		Иодное число	70,4	68,2	61,0
		Кислотное число	3,85	4,19	3,92
2	Гидротированное	Точка плавления	36,0	42,0	45,0
		Иодное число	64,3	56,2	53,1
		Кислотное число	—	3,42	3,62
3	Нейтрализованное	Точка плавления	39,0	45,0	48,0
		Иодное число	60,9	53,9	49,8
		Кислотное число	1,91	2,02	2,43

№ п.	Подготовка масел	Показатели процесса гидрогенизации	Изменение показателей процесса во времени		
			1 час	2 часа	3 часа
4	Гидротированное и отбеленное	Точка плавления Иодное число Кислотное число	48,0 51,9 3,93	52,0 41,5 3,95	54,0 36,0 3,30
5	Нейтрализованное и отбеленное	Точка плавления Иодное число Кислотное число	48,0 50,4 1,58	51,0 43,6 1,74	52,0 40,7 1,91
6	Гидротированное, нейтрализованное и отбеленное	Точка плавления Иодное число Кислотное число	37,0 64,3 2,03	44,0 56,2 2,08	46,0 52,7 2,20
7	Обработанное серной кислотой, нейтрализован- ное и отбеленное	Точка плавления Иодное число Кислотное число	41,0 57,4 2,18	50,0 40,3 2,37	55,0 27,2 2,44
8	Подсолнечное нейтралि- зованное и отбеленное	Точка плавления Иодное число Кислотное число	37,0 65,5 1,65	49,0 46,2 1,68	53,0 36,5 3,08

Если сравнить эту таблицу с предыдущей, то можно видеть, что благодаря отсутствию продуктов ферментативного расщепления глюкозида, процесс гидрогенизации при тех же условиях протекает значительно энергичнее и глубже. В горчичном масле, полученном горячим прессовым способом, но при обработке мятки в жаровне по нашему методу, основными инактивирующими катализатор примесями, очевидно, являются коллоиднорастворенные белковые и слизистые вещества. Это подтверждается тем, что, при удалении последних из масла способом гидротации (0,05 проц. раствора едкого натра), процесс гидрогенизации по сравнению с необработанным маслом протекает значительно более энергично и глубже. Динамику процесса гидрогенизации гидротированного масла следует признать не только более энергичной и глубокой, но и вполне удовлетворительной. Дополнительная щелочная и адсорбционная рафинация гидротированного масла динамике процесса гидрогенизации почти ничем не улучшила. Из всех вариантов предварительной обработки масла динамика процесса гидрогенизации, наиболее энергично и достаточно глубоко протекала в том

случае, когда масло предварительно было гидротировано и обработано адсорбирующим материалом. Несколько менее энергично, но более глубоко процесс гидрогенизации протекает в том случае, когда масло подвергается тройной (кислотной, щелочной и адсорбционной) рафинации. Преимущества щелочной рафинации по сравнению с гидротацией совершенно не имеется в том случае, когда масло было подвергнуто щелочной и адсорбционной рафинации. Процесс гидрогенизации гидротированного и отбеленного масла протекает также, как нейтрализованного и отбеленного. Дополнительно поставленные опыты показали, что, при более тщательном проведении гидротации, характер динамики процесса гидрогенизации этого масла насколько не уступает характеру динамики гидрогенизации показанного здесь гидротированного и отбеленного, или же нейтрализованного и отбеленного, масла.

Таким образом, из приведенного и рассмотренного здесь материала мы имеем все основания признать, что, при соответствующей предварительной подготовке, горчичное масло, полученное горячим прессовым способом, но при обработке мятки в жаровне по нашему методу, гидрируется так же успешно, как и подсолнечное масло.

Из всех главнейших примесей в этом масле наиболее существенное интоксирующее влияние на катализатор, а следовательно и на замедление процесса гидрогенизации, имеют только коллоиднорастворенные — белковые и слизистые вещества, которые и подлежат удалению перед гидрогенизацией.

Свободные жирные кислоты, в отношении которых до последнего времени существуют противоречивые мнения, очевидно, отравляющего влияния на катализатор, а вместе с тем и отрицательного влияния на характер динамики процесса гидрогенизации не имеют.

Не имеют отрицательного влияния на динамику процесса гидрогенизации и красящие вещества этого масла. Наблюдаемые некоторые положительные влияния адсорбционной рафинации на динамику процесса гидрогенизации, очевидно, объясняются не тем, что в значительной части удаляются красящие вещества, а тем, что этой рафинацией достигается дополнительное или более полное удаление коллоиднорастворенных — белковых и слизистых веществ.

Весьма существенное значение имеет и то что количество свободных жирных кислот в процессе гидрогенизации увеличивается только тогда, когда масло предварительно подвергается щелочной рафинации, и не увеличивается, а даже несколько уменьшается тогда, когда масло предварительно не подвергается этой рафинации.

Количество свободных жирных кислот в гидротированном жире имеет тенденцию к нарастанию по мере того, как удлиняется период процесса гидрогенизации. Но в общем следует признать, что условия рассматриваемой группы опытов благоприятствуют процессу расщепления глицеридов горчичного

масла не в большей степени, чем глицеридов подсолнечного масла, при общем, сравнительно небольшом, суммарном выражении как в первом, так и во втором жире.

На основании этих положений следует признать, что процесс гидрогенизации горчичного масла, полученного с предупреждением расщепления содержащихся в семенах глюкозидов, протекает также успешно, как и подсолнечного масла.

Подготовка этого масла к гидрогенизации должна состоять из обязательного удаления белковых и слизистых веществ, а также воды, что может достигаться тщательным проведением гидротации слабым водным раствором щелочи, с последующей деконтацией осадка, фильтрацией и сушкой для удаления остатка введенной воды.

В случае неудачного процесса гидротации и недостаточно полной коагуляции белковых и слизистых веществ, более полное удаление последних может быть достигнуто повторением этой операции после деконтации полученного осадка при первой гидротации или же наложением адсорбционной рафинации, которая может быть совмещена с процессом сушки для удаления воды.

При необходимости наложения адсорбционной рафинации, сушка масла после гидротации, а следовательно, и эта рафинация должны производиться до фильтрации. Такой порядок комбинированной подготовки масла к гидрогенизации исключает необходимость иметь двойную фильтрацию, а вместе с тем и обеспечивает вполне удовлетворительные результаты в процессе последующей гидрогенизации.

Имеющаяся возможность исключить щелочную и даже адсорбционную рафинацию в процессе подготовки горчичного масла для гидрогенизации весьма значительно сокращает потери этого довольно ценного масла путем отхода его в соопсток и промывные воды, сокращает время подготовки и производственные затраты, а в результате значительно уменьшает себестоимость получаемой продукции.

4. Формы, структура, оборачиваемость и нормы катализатора при гидрогенизации горчичного масла

Для каталитической гидрогенизации жиров и масел предложено значительное число как благородных, так и неблагородных, каталитически действующих металлов. Группа благородных металлов, как известно, обладает весьма значительной каталитической активностью, но вследствие большой дороговизны она в заводской практике распространения не имеет. Из неблагородных металлов в качестве катализатора в современной заводской практике больше всего используется порошкообразный никель, в котором иногда имеются, хотя бы в следах, те или иные его кислородные соединения.

Как уже отмечали, основными исследованиями, способствующими возникновению и развитию гидрогенизационной промыш-

ленности, явились работы французских химиков — Сабатье, Сендеренса и их сотрудников. Ими установлено, что этиленовые связи органических соединений, и в частности жирных кислот, поддаются непосредственному насыщению, если их в парообразном состоянии в смеси с водородом пропускать над тонко измельченным никелем. Но так как нейтральные жиры не могут быть превращены в парообразное состояние, то отсюда понятно, что вопрос о гидрогенизации нейтральных жиров по существу оставался неразрешенным. Разрешенным этот вопрос следует считать с того времени, когда Норману в 1901 г. удалось доказать, что этиленовые связи ненасыщенных жирных кислот и их сложных эфиров легко поддаются насыщению при смешении этих соединений в жидком состоянии с тонко измельченным никелем и воздействию на эту суспензию водородом при температурах значительно ниже точки кипения. Это изобретение Нормана по существу и до последнего времени можно считать стандартным методом гидрогенизации жиров в производственных условиях. После осуществления метода Нормана за границей Кайзером, а в царской России Вильбушевичем было доказано, что при гидрогенизации жидких масел и жиров никель, осажденный на индифферентный носитель, обладает значительно большей каталитической активностью, чем чистый металл. В настоящее время в качестве такого индифферентного материала, как носителя, при изготовлении катализатора обычно употребляется инфузoria земля.

Исходным материалом для приготовления никелевого катализатора в заводских условиях служит технический кристаллический серноокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Из водного раствора этой соли плотностью в 11—14° Вё никель осаждается действием раствора кальцинированной соды в форме основного карбоната никеля. К приготовленному раствору серноокислого никеля определенной концентрации добавляется 2—6-кратное количество инфузoria земли по отношению к никелю-металлу и при помешивании раствор нагревается до температуры кипения.

Иногда осаждение производят не кальцинированной, а каустической содой, и тогда никель выпадает в форме гидроокиси. Однако, порядок дальнейшей обработки так приготовленного катализатора обычно не меняется.

Что же касается технического серноокислого никеля, который берется для приготовления катализатора, то является нежелательным присутствие в нем железа, которое понижает активность катализатора. В процессе приготовления катализатора удаление железа достигается окислением раствора воздухом перед внесением носителя и последующей фильтрацией.

Убедившись в полном осаждении никеля, полученную водную массу никелькарбоната на носителе направляют из осадочного бака на фильтрпресс для освобождения его от сульфата натрия. Это достигается длительной промывкой водой, свободной от хлористых и серноокислых солей. После промывки углекислый никель переносится в сушку. Сушить его можно в вакуум-

сушильных шкафах с разряжением в 65 см, а также во вращающихся железных клепанных барабанах, обогреваемых снаружи голым огнем, и в камерных сушилках горячим воздухом. При сушке углекислого никеля необходимо избегать пересушивания или, иначе говоря, быстрого нагревания еще влажного осадка до слишком высоких температур.

Следующей операцией является размол никелькарбоната, что достигается на мельницах любой конструкции. Высушенный, измолотый или без размола углекислый никель на носителе далее направляется в аппарат для восстановления. На заводах Союза ССР для восстановления никеля применяется почти исключительно аппарат Вильбушевича. Процесс восстановления углекислого никеля, осажденного на носителе, достигается током водорода при температуре 450—550° С.

Однако, практика работы в течение всего периода существования гидрогенизационной промышленности жиров и масел с никелевым катализатором на носителе, восстановленным по сухому способу, показала, что этот катализатор характеризуется, весьма непостоянной и неудовлетворительной активностью. Это, бесспорно, зависит от ряда причин и в первую очередь, очевидно от неровной и чрезмерно высокой температуры восстановления, которая неизбежно имеет место в ретортах Вильбушевича и в других конструкциях. Вредное влияние высокой температуры на катализатор общеизвестно. Мнение различных специалистов гидрогенизационной промышленности сводится к тому, что чем ниже температура восстановления, тем катализатор активнее.

Вторую, наиболее существенную причину неудовлетворительной активности этого катализатора некоторые исследователи, и в частности проф. А. Зиновьев, видят в том носителе, на который осаждается углекислый никель и который обладает той или иной адсорбционной активностью. В силу этих причин носитель всегда содержит в своих порах адсорбированные газы. По Сабатье активный уголь кокосового ореха поглощает до 78 объемов аммиака и довольно значительные количества других газов. Но аммиак, как известно, делается жидким в условиях обычной температуры и при давлении только 5,5 атм. Находясь же в порах адсорбента под давлением 178 атм, он покрывает тонким слоем всю его внутреннюю поверхность и этим самым создает дополнительное давление. Вообще давление, под которым находятся газы в порах поверхностно активного тела, бывает выше того, которое требуется для перевода его в жидкое состояние путем сжатия. Для угля и отбельных земель, обычно применяемых в качестве носителя, считают, что способность к поглощению газов пропорциональна их способности к сжатию под влиянием давления. Отсюда понятно, что углекислота, например, поглощается легче, чем водород, и поэтому она может вытеснить последний из пор поверхностно активного тела. А если вспомнить, что после окончания процесса восстановления катализатора в реторту Вильбушевича для вытеснения водорода вводится углекислота, то из изложенного здесь понятно, что выгруженный из реторты

катализатор должен быть покрыт по всей своей поверхности жидким слоем углекислоты, которая и затрудняет в процессе гидрогенизации соприкосновение масляного катализатора с водородом.

Осаждение катализатора на более или менее активный носитель, по замечанию проф. А. Зиновьева, имеет еще и другую отрицательную сторону. В процессе гидрогенизации при высокой температуре в результате расщепления масла всегда образуются вредные для катализатора вещества, которые адсорбируются активным носителем, что в дальнейшем и приводит к отравлению или ослаблению активности катализатора. Вредные примеси в системе процесса гидрогенизации образуются не только в результате частичного разложения масла, но очень часто они содержатся и в применяемом для гидрогенизации водороде. Поэтому проф. А. Зиновьев полагает, что при всех равных условиях катализатор, осажденный на активном носителе, всегда должен быть значительно менее устойчивым против отравляющего действия примесей по сравнению с катализатором, свободным от носителя или осажденным на носитель со слабо выраженной адсорбционной способностью. Однако здесь не следует путать уменьшение устойчивости катализатора и повышение его активности. Распределение никеля на большой поверхности носителя, несмотря на отрицательно действующий слой адсорбированного газа, а также отрицательные действия адсорбированных продуктов распада масла и примесей водорода, всегда повышает активность катализатора вследствие механического увеличения поверхности соприкосновения в системе. Без носителя обычный заводской катализатор, восстанавливаемый в ретортах Вильбушевича, при наличии вышеуказанных отрицательных факторов, имеющих место в заводских условиях, не мог бы иметь и той невысокой активности, которую он имеет в настоящее время.

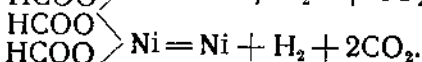
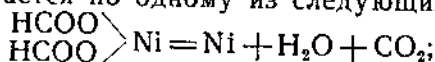
Кроме отмеченных недостатков носителя следует отметить еще и то обстоятельство, что такое тесное соприкосновение носителя с металлическим порошкообразным никелем весьма затрудняет регенерацию никеля. Полное переведение никеля в раствор, понятно, значительно легче может быть достигнуто в том случае, если он будет свободен от связанных с ним посторонних тел.

Из других факторов, способствующих понижению каталитических свойств современного катализатора, следует еще раз указать на влияние тех обычных примесей, которые сопровождают никель и носитель. К числу таких примесей прежде всего принадлежат: железо, марганец, свинец, цинк и другие неблагородные металлы. При гидрогенизации жиров, содержащих свободные жирные кислоты, или даже и нейтральных жиров, но при высокой температуре, происходит образование соответствующих мыл, которые адсорбируются носителем и вследствие этого вызывают понижение активности катализатора. Отсюда понятно, что на возможно полное удаление этих примесей в процессе приготовления катализатора необходимо обращать надлежащее внимание.

Таким образом, принимая во внимание те основные недостатки, которые свойственны современному никелевому катализатору, восстанавливаемому в ретортах Вильбушевича, очевидно, требования, предъявляемые к более удовлетворительному катализатору, можно формулировать так: необходимы высокая активность, устойчивость против действия отравляющих веществ, а, следовательно, и многократная оборачиваемость без регенерации; несложность и удобство приготовления; легкая и удобная регенерация, сопровождающаяся незначительными потерями металла и присутствующего жира.

Стремясь к такой форме катализатора, Бедфорд и Эрдман первые нашли, что масла можно гидрировать струей водорода при температурах около $250-260^{\circ}\text{C}$ в присутствии окиси никеля. Наибольшим преимуществом этого метода является простота приготовления катализатора. По этому методу можно использовать любую продажную окись никеля, а восстановление ее проводить непосредственно в автоклаве, чем исключается необходимость иметь на заводе специальную и довольно сложную аппаратуру. Однако, наряду с указанными преимуществами, этот метод оказался не лишенным и ряда таких существенных недостатков, как высокая температура и длительность процесса восстановления, недостаточно высокая активность полученного катализатора и проч. Метод Эрдмана оказался способным удовлетворить предъявленные выше к катализатору требования лишь после замены Вильмером и Хирггинцом окиси никеля муравьинокислым никелем. Эта форма никеля разлагается в масляной среде уже при 230°C и образует весьма тонко распыленный порошок металлического никеля, обладающий высокой каталитической активностью.

Для получения муравьинокислого никеля раствор сернокислого никеля осаждается муравьинокислым натром или же, что удобнее, получают углекислый никель и растворяют его в муравьиной кислоте, а потом формиат выкристаллизовывают из раствора. Муравьинокислый никель несколько растворим в воде, благодаря чему в фильтрате еще содержится некоторое количество никеля. Оставшуюся в растворе часть никеля обычно осаждают в форме углекислой соли либо гидроокиси. Полученный муравьинокислый никель высушивается в вакууме, размалывается, растирается с маслом до пастоподобного состояния, далее разводится маслом до содержания формиата около 10 проц., помещается в автоклав обычного гидрогенизационного типа и содержимое подогревается в атмосфере водорода до $230-250^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких часов. Муравьинокислый никель в этих условиях разлагается по одному из следующих уравнений:



Опыт показывает, что металлический никель, получающийся в результате этого разложения, обладает высокими каталитическими свойствами.

кими свойствами. Его активность настолько высока, что даже в отсутствии носителя он гидрирует быстрее и глубже, чем обычный катализатор, распределенный на большой поверхности носителя. Но если муравьинокислый никель осадить на носитель, то его активность возрастает еще в несколько раз, что, однако, как отмечали выше, должно приводить к понижению его устойчивости в отношении действия отравляющих веществ. По данным ВНИИЖ, приготовленный катализатор в условиях 240—250° без водорода и с водородом при гидрогенизации подсолнечного масла может быть использован до 8—9 раз, а если исключить имеющиеся при этом потери никеля в процессе фильтрации, то, очевидно, он мог бы быть использован еще на много больше раз. По германским данным муравьинокислый никель в качестве катализатора может быть использован несколько десятков раз. Однако, этот катализатор обладает такой активностью и устойчивостью только в том случае, если он совершенно свободен от различных вредных загрязнений и в первую очередь от обычного для него сернокислого натра, который в условиях процесса гидрогенизации восстанавливается до сернистого натра, сильно отравляющего катализатор. Весьма крупным недостатком муравьинокислого никеля, как катализатора, является необходимость расходования для его производства значительных количеств муравьиной кислоты, которая безвозвратно пропадает в процессе восстановления.

Такая высокая активность и большая устойчивость муравьинокислого никеля, по наблюдениям ВНИИЖ, получается только в том случае, когда он восстанавливается не в газовой, а только в масляной среде. Кроме муравьинокислого никеля, в условиях масляной среды, температуры 240—260° С и тока водорода достаточно легко восстанавливается углекислый никель и гидрат закиси никеля без носителя. Получающийся порошок металлического никеля обладает всеми свойствами катализатора, образующегося в результате разложения муравьинокислого никеля. Это наводит на мысль, что низкую каталитическую активность и необходимость такой высокой температуры для восстановления углекислого никеля на носителе в ретортах можно объяснить наличием поглощенной газовой фазы в порах носителя. Подтверждением данной мысли может служить также большая активность и устойчивость катализаторов Леша и Бага, применяемых в процессе непрерывной гидрогенизации.

Возможность получения высокоактивного и устойчивого катализатора восстановлением углекислого никеля в масляной среде током водорода не вызывает необходимости иметь никелевый катализатор без носителя, получающийся разложением в масле муравьинокислого никеля. Последний по своей активности имеет несомненные преимущества перед первым только в том случае, если он распределяется на носителе. Каталитическую активность муравьинокислого никеля на носителе не превосходит ни одна из всех известных до сего времени форм никелевого катализатора. Распределение этого никеля по поверх-

ности носителя может быть сделано смачиванием носителя раствором муравьинокислого никеля. Полученная паста выпаривается и высушивается при $105-110^{\circ}\text{C}$, размалывается и в дальнейшем употребляется так же, как муравьинокислый никель без носителя. Наиболее оптимальная температура для разложения этой формы никелевого катализатора находится в пределах $270-280^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, из приведенного здесь материала видим, что в условиях нашей современной гидрогенизационной промышленности наибольшее распространение имеет мало активный углекислый никелевый катализатор на носителе и восстановленный токком водородом в ретортах Вильбушевича. В последние годы как за границей, так и в Союзе ССР начал внедряться более активный муравьинокислый никелевый катализатор без носителя и восстанавливаемый водородом в масляной среде. Но исследования последнего времени показывают, что внедряемый муравьинокислый никелевый катализатор без носителя может быть заменен более дешевым и в такой же степени активным углекислым никелем без носителя, восстановленным токком водородом в масляной среде. Муравьинокислый никелевый катализатор на носителе обладает значительно большей каталитической активностью, чем углекислый, восстановленный в масляной среде, и поэтому он продолжает сохранять свой интерес для пищевой гидрогенизации масел, особенно в низких температурных условиях.

Исходя из этих положений, при изучении возможности в установлении наиболее благоприятных условий гидрогенизации горчичного масла, нам представлялось совершенно необходимым определить отношение этого нового вида сырья как к наиболее распространенной, так и перспективной форме катализатора, определить влияние различной адсорбционной активности носителя на каталитическую деятельность наиболее активной формы катализатора, определить наилучшее соотношение между металлом и носителем в катализаторе и, наконец, определить наиболее благоприятную норму лучшей формы и структуры катализатора для обеспечения успешности процесса гидрогенизации изучаемого масла.

Для определения отношения горчичного масла к формам катализатора, из последних были взяты углекислая на носителе 1:5 и восстановленная токком водородом в реторте Вильбушевича на Московском заводе „Стеол“ и муравьинокислая на том же носителе 1:10, но восстановленная токком водородом в масле при 240°C .

Норма углекислой формы катализатора была взята в 0,25 и 0,50 проц. из расчета на металл, а муравьинокислой формы — только из расчета 0,25 проц. на металл. Масло для опытов взято было подсолнечное и белой горчицы, полученные обычным горячим прессовым способом, но как первое, так и второе были рафинированы раствором едкой щелочи в 20° . Вещ при внесении его теоретической нормы с избытком на 40 проц., после чего были промыты, высушены и отбелены 3 проц. гумбрин. Все опыты

проводились при 240°C и с навесками масла в 100 г. Водород электролитического способа получения пропускался со скоростью 2 л/мин. После трехчасового гидрирования обоих масел с 0,25 проц. никеля углекислой формы отверждение не достигнуто, а все остальные опыты дали следующие результаты.

Сравнительная гидрогенизация подсолнечного и горчичного масла с углекислой и муравьинокислой формами катализатора.

М а с л о	Форма и норма катализатора	Показатели процесса гидрогенизации	Изменение показателей процесса во времени		
			1 час	2 часа	3 часа
Подсолнечное	Углекислая 0,50 проц.	Точка плавл.	30,5	45,0	50,0
		Иодн. число	—	50,6	44,2
		Кислот. число	1,34	2,70	2,90
Горчичное	"	Точка плавл.	32,0	35,0	42,0
		Иодн. число	59,0	55,0	48,5
		Кислотн. число	5,16	5,96	7,40
Подсолнечное	Муравьинокислая 0,25 проц.	Точка плавл.	27,0	32,0	39,0
		Иодн. число	68,6	61,8	60,3
		Кислотн. число	3,40	3,60	3,88
Горчичное	"	Точка плавл.	37,0	50,0	56,5
		Иодн. число	59,1	29,5	15,4
		Кислотн. число	3,11	3,78	2,65

Из материалов этой серии опытов видим, что углекислая форма обладает примерно в два раза меньшей каталитической активностью, чем муравьинокислая форма. В свою очередь процесс гидрогенизации подсолнечного масла протекает несколько энергичнее и глубже в присутствии двойной нормы углекислой формы, а процесс гидрогенизации горчичного масла протекает значительно энергичнее в присутствии одной нормы муравьинокислой формы. Это дает основание признать, что для гидрогенизации горчичного масла значительно больше соответствует муравьинокислая, чем углекислая форма катализатора.

Для получения ответа на вопрос о влиянии адсорбционной активности носителя на каталитическую активность и устойчивость муравьинокислой формы никеля в качестве носителя при изготовлении этой формы катализатора был взят в соотношениях 1:10 весьма слабо активный ахалцхский инфузорит и достаточно высоко активный жиздринский инфузорит. Опыты проводились на том же масле и в тех же температурных условиях,

что и предыдущей группы, но только с водородом, полученным контактным способом и содержащим вследствие несовершенной очистки некоторое количество CO , CO_2 , H_2S . Оба катализатора вносились в норму из расчета 0,25 проц. на металл. Водород подавался в реакционную пробирку со скоростью 2 л/мин на 100 г масла. В результате проведения этой серии опытов получены следующие данные.

Сравнительная гидрогенизация горчичного масла в присутствии катализатора на различных носителях.

Носитель катализатора	Показатели процесса гидрогенизации	Изменение показателей процесса во времени			
		1 час	2 часа	3 часа	4 часа
Ахалцихский инфузорит	Точка плавл.	31,0	35,0	37,0	39,0
	Иодн. число	57,6	57,3	56,8	54,3
	Кислота. число	3,14	4,10	5,20	5,20
Жиздринский инфузорит	Точка плавл.	30,0	34,5	35,5	37,0
	Иодн. число	67,3	63,2	62,7	60,8
	Кислота. число	2,80	2,90	3,15	3,20

Если эту таблицу сравнить с соответствующей предыдущей таблицей, то можно видеть, что процесс гидрогенизации в последней серии опытов, вследствие значительной загрязненности водорода вредно действующими примесями на катализатор, протекал значительно менее энергично, чем в предыдущей серии опытов, где применялся в достаточной степени чистый водород электролитического способа получения.

Что же касается вопроса о влиянии адсорбционной активности носителя на каталитическую деятельность изучаемой формы катализатора, то из этой же таблицы можно видеть, что заслуживающей внимания разницы в интенсивности процесса не имеется, но наблюдаемая разница в глубине процесса бесспорно заслуживает должное внимание. Процесс гидрогенизации с катализатором на слабо активном ахалцихском инфузорите протекает значительно глубже, чем на высоко активном жиздринском инфузорите. Таким образом, мы видим, что высказанные и вышеприведенные положения проф. А. Зиновьева об отрицательном влиянии адсорбционной способности носителя на каталитическую активность катализатора и поглощении носителем продуктов распада глицеридов в значительной степени подтвердились. Для получения возможно более активного и устойчивого муравьинокислого катализатора, необходимо выбирать носитель, который наряду с небольшим удельным весом, тонкостью частиц и индифферентностью одновременно обладал бы возможно меньшей адсорбционной способностью.

Имея этот ответ на вопрос о влиянии адсорбционной способности носителя на активность и устойчивость катализатора, естественно, представлялось необходимым проследить, какое имеет влияние на деятельность катализатора носитель вообще и, в частности, как влияют его нормы. Для получения ответа на эти вопросы, опыты были проведены с муравьинокислой формой катализатора без носителя, а также с носителем (жиздринский инфузорит) в соотношениях с никелем, как 1:5, 1:10 и 1:15. Все 4 катализатора вносились в норму 0,25 проц. на металл. Остальные условия опытов были совершенно аналогичны предыдущей серии.

Гидрогенизация горчичного масла с муравьинокислым катализатором в различных соотношениях с носителем.

Соотношения металла и носителя	Показатели процесса гидрогени- зации	Изменение показателей процесса во времени			
		1 час	2 часа	3 часа	4 часа
Без носителя	Точка плавл.	20,0	21,0	22,5	23,5
	Иодн. число	107,5	78,4	78,1	76,2
	Кислотн. число	2,2	2,70	3,40	3,70
1 : 5	Точка плавл.	29,0	31,0	32,0	35,0
	Иодн. число	71,0	67,9	67,0	60,3
	Кислотн. число	2,00	2,10	2,20	2,60
1 : 10	Точка плавл.	30,0	34,5	35,5	37,0
	Иодн. число	67,3	63,2	62,7	60,8
	Кислотн. число	2,80	2,90	3,15	37,20
1 : 15	Точка плавл.	26,0	28,5	29,5	32,0
	Иодн. число	68,5	66,3	64,5	64,0
	Кислотн. число	2,80	2,50	2,18	2,50

Из этой таблицы видим, что муравьинокислый никель без носителя в условиях данной серии опытов обладает совершенно слабой каталитической деятельностью. Полученный продукт даже после 4-часовой гидрогенизации имел точку плавления в 23,5° С, а иодное число — 76,2. Распределение металла на носителе, хотя и обладающем в достаточной степени сильной адсорбционной способностью, приводит к значительному увеличению его каталитической активности. Из 3-х испытанных соотношений металла и носителя 1:10, очевидно, следует признать наиболее благоприятным. Процесс насыщения при соотношении в ка-

тализаторе металла и носителя 1:10 идет несколько энергичнее и глубже, чем при соотношении 1:5, и значительно глубже, чем при соотношении 1:15. Отсюда совершенно ясно, что для получения возможно более активного катализатора распределение металла на большой поверхности по возможности индифферентного носителя имеет колоссальное значение. Это положение с достаточной наглядностью подтверждается в опытах Уббе-лоде, Сваное, Судборо, Ватсона, Атауэйла и др. при гидрогенизации ворвани и хлопкового масла. Увеличение активности катализатора при распределении его на большой поверхности носителя, очевидно, обуславливается тем, что создается большая поверхность соприкосновения частиц всех трех действующих фаз в системе гидрогенизации. Отсюда понятно, что носитель наряду со своей индифферентностью должен иметь по возможности меньший удельный вес и большую тонкость частиц. Катализатор должен иметь тем большую активность, чем легче его поддерживать во взвешенном состоянии в системе. Значит, соотношение между металлом и носителем в катализаторе не является постоянным. Оно должно изменяться в зависимости от природы и характера подготовки носителя, от вида масла, от температуры процесса гидрогенизации, от формы катализатора и интенсивности подачи водорода. Имея то или иное сочетание этих факторов в каждом отдельном случае, наиболее благоприятное соотношение между металлом и носителем в катализаторе должно устанавливаться на месте опытным путем.

Для определения влияния носителя на устойчивость катализатора, нами проведен ряд повторных гидрирований продолжительностью по 2 часа, при начальной норме углекислой формы никелевого катализатора на носителе 1:5 в 0,5 проц. и муравьинокислой формы на носителе 1:10 в 0,25 проц. из расчета на металл. Водород применялся чистый, заводского электролитического и контактного способов получения, со скоростью подачи 3 л/мин на 100 г масла. Исследуемое масло смешанной горчичи, полученной горячим прессованием с обработкой мятки в жаровне по нашему методу, в последующем рафинировано раствором едкой щелочи в 20° Вё, при введении ее теоретической нормы с избытком на 40 проц. Процесс гидрогенизации проводился при температуре 240° С. В этих условиях первое гидрирование с углекислой формой катализатора дало продукт с точкой плавления 64° С, а с муравьинокислой формой катализатора 63° С. При каждом последующем гидрировании точка плавления жира, получаемого на обоих формах катализатора, уменьшалась в среднем на 5° С. Шестое гидрирование на углекислой форме катализатора дало продукт с точкой плавления 34° С, а на муравьинокислой форме — с точкой плавления 33° С.

Понижение точки плавления, а, следовательно, и уменьшение степени насыщения непредельных соединений масла при каждом последующем гидрировании следует объяснять не только падением активности катализатора, но и весьма значительными механическими потерями его в результате фильтрации. По наб-

людениям ВНИИЖ, в одном случае, при пятом гидрировании, первоначально взятая норма катализатора составляла 48 проц., а в другом случае, при седьмом гидрировании, первоначально взятая норма катализатора составляла 45 проц. Но несмотря на это, если приведенные здесь данные нашей повторной гидрогенизации сопоставить, например, с соответствующими данными повторной гидрогенизации подсолнечного масла на углекислой форме никелевого катализатора без носителя, восстановленного в масляной среде в опытах ВНИИЖ, то можно сделать следующие выводы: горчичное масло, полученное с предупреждением возможностей перехода в него серосодержащих веществ расщепления глюкозидов и после одной щелочной рафинации, ведет себя в процессе гидрогенизации не хуже, чем рафинированное подсолнечное масло.

Катализатор, распределенный на носителе (жиздринский инфузрит), в процессе гидрогенизации горчичного масла, очевидно, теряет свою каталитическую способность несколько быстрее, чем углекислая форма катализатора без носителя в процессе гидрогенизации подсолнечного масла.

Однако, эти потери активности катализаторов, распределенных на носителе, по сравнению с потерями активности катализаторов в чистом виде, являются незначительными, а поэтому они также как и последняя форма, могут быть использованы для несколько кратной повторной гидрогенизации без регенерации.

Причину несколько более быстрой утомляемости катализаторов на носителе при гидрогенизации горчичного масла, чем наблюдающуюся утомляемость катализатора без носителя при гидрогенизации подсолнечного масла, следует видеть не в специфическом влиянии горчичного масла, а, как уже отмечали, в адсорбционном действии носителя.

Обобщая эти выводы, мы имеем все основания прийти к заключению, что для пищевой гидрогенизации горчичного масла, как, очевидно, и других, муравьинокислая форма никелевого катализатора на носителе имеет весьма значительные преимущества перед углекислой формой никелевого катализатора также на носителе и муравьинокислой формой без носителя.

Применяя в качестве носителя муравьинокислого никеля жиздринский инфузрит, приготовляемый катализатор обеспечивает наибольшую активность в том случае, когда создаются соотношения между металлом и носителем, как 1:10.

И, наконец, чтобы иметь в достаточной мере обоснованное суждение об успешности гидрогенизации изучаемого масла в зависимости от катализатора, очевидно, еще представляется необходимым установить те минимальные нормы его, которые обеспечивали бы достаточную успешность процесса и одновременно составляли бы по возможности меньшие затраты на единицу получаемой продукции. Как известно, нормы обычного углекислого никелевого катализатора на носителе и восстановленного водородом в регортах Вильбушевича в наших современных производственных условиях пищевой гидрогенизации под-

солнечного и хлопкового масла, в зависимости от тщательности подготовки этих масел, чистоты водорода и активности получаемого катализатора, колеблются в пределах 0,1—0,3 проц. из расчета на металл, и при этом процесс продолжается около 4 часов.

Это свидетельствует о том, что применяемая нами норма (0,25 проц.) в рассмотренных опытах по сравнению с производственными условиями является наибольшей. Поэтому подымать эту норму выше максимальной производственной, очевидно, было бы нецелесообразно, хотя для лабораторных условий это вполне допустимо. По опытам Сваное, Эллиза и указанию проф. Б. Н. Тюнникова, скорость процесса гидрогенизации с известным приближением пропорциональна количеству введенного в автоклав катализатора. Отсюда, при изучении возможности гидрогенизации нового вида сырья, представляется интересным проследить влияние на скорость процесса по возможности меньших норм. В соответствии с этим нами проведена специальная серия опытов с маслом белой горчицы, которое было получено горячим прессованием, но при обработке мятки в жаровне по нашему методу. Подготовка этого масла для гидрогенизации состояла из щелочной и адсорбционной рафинации, в результате которой оно имело: кислотное число 0,8 мг КОН, иодное число — 106,2 единицы, фактор отбелки 8,56 и зольность 0,020 проц. Катализатор в форме муравьинокислого никеля на носителе (жиздринский инфузорит) 1: 10 вносился из расчета: 0,04 — 0,08 — 0,15 и 0,25 проц. на металл. Водород заводского электролитического способа получения подавался со скоростью 2 л/мин на 100 г масла. Температура процесса во всех опытах поддерживалась на уровне 240° С (см. табл. на стр. 82).

Из этой таблицы видим, что с увеличением норм катализатора скорость и глубина процесса гидрогенизации действительно возрастает. Однако, вышеуказанная приближенная пропорциональность этого возрастания, очевидно, сохраняется только в тех случаях, когда вносятся сравнительно небольшие нормы. В условиях рассматриваемой группы опытов при внесении 0,04 проц. металла катализатора процесс гидрогенизации хотя и идет, но довольно медленно. За период трехчасового гидрирования консистенция масла осталась жидкой, а иодное число снизилось на 16,2 единицы. При увеличении этой нормы катализатора в два раза и сохранении той же продолжительности процесса, точка плавления продукта возросла до 40° С, а иодное число снизилось на 41 единицу. Последующее увеличение нормы металла катализатора до 0,15 проц. увеличило точку плавления продукта до 50,5° С, а иодное число снизило на 63,7 единицы. И, наконец, увеличение нормы металла катализатора до 0,25 проц. привело к получению продукта с точкой плавления 52° С, в котором иодное число по сравнению с негидрированным маслом снижено на 65,5 единиц.

Из этих данных следует, что пропорциональность скорости и глубины процесса гидрогенизации горчичного масла в усло-

Нормы катализатора в проц.	Показатели процесса гидрогенизации	Изменение показателей процесса во времени		
		1 час	2 часа	3 часа
0,04	Точка плавл.	Ж и д к о е		
	Иодн. число	94,2	91,0	90,0
	Кислотн. число	1,23	1,29	1,34
0,08	Точка плавл.	35,0	38,0	40,0
	Иодн. число	70,4	67,5	65,2
	Кислотн. число	1,47	1,55	1,82
0,15	Точка плавл.	40,0	48,0	50,5
	Иодн. число	62,3	49,8	42,5
	Кислотн. число	1,13	1,24	1,06
0,25	Точка плав.	48,0	51,0	52,0
	Иодн. число	50,4	43,6	40,7
	Кислот. число	1,58	1,74	1,91

виях данной температуры и данной формы катализатора сохраняется только при увеличении нормы металла катализатора от 0,04 до 0,15 проц. Последующее увеличение нормы катализатора до 0,25 проц. дает весьма незначительную эффективность, а поэтому следует признать, что такая норма его для гидрогенизации горчичного масла при 240° С является совершенно излишней. Процесс гидрогенизации этого масла протекает с достаточно удовлетворительной скоростью и глубиной при внесении муравьинокислой формы никелевого катализатора на носителе всего лишь 0,08 проц. из расчета на металл от веса масла. Получающаяся в этих условиях продукция с нужной точкой плавления для пищевых целей имеет сравнительно высокое иодное число (примерно эруковой кислоты), характерную смальцеобразную консистенцию и небольшое содержание свободных жирных кислот. Это указывает на то, что процесс гидрогенизации горчичного масла до точки плавления 35—36° С при данной норме катализатора и в данных температурных условиях протекает вполне селективно, со слабо выраженным явлением дегидрогенизации, но, очевидно, с образованием значительных количеств изомерных соединений. Получаемая при этом продукция смальцеобразного физического состояния должна, очевидно, обладать хорошей водоудерживающей способностью. При введении в состав рецептуры маргарина, она должна обеспечивать

получение стойкой эмульсии типа „вода в жире“, а в результате и сам конечный продукт — маргарин — должен обладать также хорошими физическими свойствами.

5. Влияние чистоты и интенсивности подачи водорода на процесс гидрогенизации горчичного масла.

Ввиду того, что гидрогенизация жиров представляет гетерогенную обратимую реакцию, ее скорость изменяется одновременно с изменением концентрации реагирующих веществ и получающихся в результате реакции продуктов. Но так как в производственных условиях технологического процесса гидрогенизации удалить из реакционной смеси продукты насыщения по мере их образования не представляется возможным, то обычно регулирование ее, как уже видели, достигается соответствующим воздействием на основные реагирующие вещества и другие стимулирующие процесс факторы. Основными реагирующими веществами в процессе гидрогенизации являются: масло, катализатор и водород. Как воздействовать на первые два вещества (масло и катализатор), чтобы иметь желательную скорость и направление реакции, мы уже в основном знаем. Теперь нам предстоит также в основном ознакомиться с третьим веществом — водородом. Из практики гидрогенизационного процесса известно, что обычно реакция насыщения непредельных соединений жира идет тем энергичнее и глубже, чем больше в реакционную смесь вводится водорода. Однако, нужно иметь в виду, что здесь не столько существенную роль имеет общее количество вводимого водорода, сколько его чистота от посторонних и в особенности вредно действующих на катализатор и масло примесей, а также то количество его молекул, которое находится в соприкосновении с маслом и катализатором. Отсюда совершенно понятно, что влиять на скорость и направление реакции можно путем освобождения водорода от посторонних и в особенности вредных примесей, путем изменения давления его в реакционном сосуде (автоклаве), путем изменения пропускаемой скорости и количества его через масло в единицу времени, а также путем изменения степени распыления и размешивания водорода с маслом и катализатором.

Для гидрогенизации жиров в производственных условиях обычно применяется водород контактного способа получения, реже — электролитический и каталитической конверсии водяного газа. Водород, получаемый контактным способом, даже после тщательной очистки, никогда не дает 100-проц. чистоты; он содержит незначительные количества окиси углерода, азота и т. д. Электролитический же водород, при условии предварительного сжигания контактным способом содержащегося в нем кислорода, можно довести до 100-проц. чистоты. Но и без этой очистки электролитический водород обладает высокой степенью чистоты и не содержит посторонних примесей, присутствие которых

в процессе гидрогенизации могло бы замедлять и вообще изменять реакцию.

Обычно содержащиеся в сыром, не очищенном контактном водороде примеси сообразно их значению для катализа могут быть подразделены на следующие группы:

Примеси, не действующие на катализатор и масло, но угнетающие реакцию вследствие разбавления водорода. Характерным представителем их является азот.

Примеси, подвергающиеся под действием катализатора химическим изменениям, чем отвлекают часть его энергии. Характерным представителем их является окись углерода.

Примеси, химически действующие на катализатор и уничтожающие в конечном итоге его активность. Характерным представителем их является сероводород.

И, наконец, примеси, химически влияющие на масло, из которых наиболее характерным представителем является водяной газ.

Из всех этих примесей после очистки водорода чаще всего остается окись углерода и азот, даже незначительное содержание которых уже обычно дает замедление поглощения водорода. Отрицательное действие азота, как индифферентного газа, на поглощение водорода следует понимать как уменьшение концентрации последнего, а отрицательное действие окиси углерода — также как уменьшение концентрации водорода и тем, что этот газ в присутствии катализатора гидрируется, образуя метан и воду, на что теряется весьма значительная часть активной способности катализатора. Сравнительное изучение процесса гидрогенизации с чистым и загрязненным водородом примесью окиси углерода в 0,2—0,5—1,0 и 2,0 проц. показало, что при содержании последней от 0,2 до 1,0 проц. она превращается в метан. При содержании 2,0 проц. окиси углерода конверсия произошла примерно на 85 проц. Шенфельд в своей химико-технологической монографии „Гидрогенизация жиров“ — отмечает, что при возрастающем содержании окиси углерода в водороде ее отравляющее действие на катализатор в процессе гидрогенизации постепенно снижается. Это он объясняет тем, что превращение окиси углерода в метан происходит лишь в вполне определенных пределах, а остаток ее тогда ведет себя подобно индифферентному газу.

Макстет установил, что поглощение водорода в течение одного часа 10 г оливкового масла в присутствии 0,1 г никеля снизилось с 584,5 см³ при наличии 0,25 проц. окиси углерода до 309 см³ при 0,5 проц. окиси углерода, до 235 см³ при 1,0 проц. окиси углерода и до 158,8 см³ при 2,0 проц. окиси углерода в водородном газе. Как видим, эти данные также подтверждают отмеченное Шенфельдом положение, что высокое содержание окиси углерода в водороде не в такой степени замедляет ход реакции, как первые следы ее. Этим в настоящее время и склонны многие объяснять допустимость применения для гидрогенизации газов с высоким содержанием окиси угле-

рода, несмотря на то, что это с практической стороны не рационально в силу весьма медленного протекания процесса насыщения.

Сероводород отравляет никелевый катализатор тем, что превращает его в сернистый никель.

Водяной газ обычно образуется при работе с влажным водородом. Присутствие его в процессе гидрогенизации при высоких температурах способствует расщеплению глицеридов, что сопровождается значительным увеличением кислотности получаемого продукта. Будковскому удалось прогидризовать с помощью водяного газа, очищенного от сероводорода, и в присутствии 5 проц. никеля на носителе смесь в равных соотношениях подсолнечного и хлопкового масла до иодного числа 78,3, тогда как с помощью чистого водорода, при всех прочих равных условиях, он получил продукт с иодным числом 35,7. При гидрогенизации водяным газом и достижении иодного числа 78,3 реакция приостановилась. Бутковский сделал вывод, что гидрогенизация водяным газом, содержащим окись углерода, обеспечивает насыщение соединений только до олеиновой кислоты.

Для выяснения вопроса, как влияет загрязненность водорода на процесс гидрогенизации рафинированного горчичного масла, нами проведен ряд опытов в присутствии, 0,50 проц. углекислого и 0,25 проц. муравьинокислого никелевых катализаторов на носителе с водородом контактного способа получения, содержащем следы окиси углерода и сероводорода, а также с чистым электролитическим водородом. Опыты проводились при температуре 240° С. Водород подавался в реакционную пробирку со скоростью 2 л/мин на 100 г масла, с иодным числом 117,2 единиц, а кислотным числом 0,86 мг КОН (см. табл. на стр. 86).

Из этой таблицы видим, что горчичное масло не представляет исключения по сравнению с другими маслами. Динамика процесса насыщения водородом контактного способа получения имеет ясно выраженный подавленный характер. Процесс насыщения водородом электролитического способа получения протекает вполне нормально и в несколько раз энергичнее и глубже, чем водородом контактного способа получения. Отравляющее действие содержащихся в водороде примесей значительно более сильно проявляется на менее активном углекисло-никелевом катализаторе, чем на более активном муравьинокислом катализаторе. В производственных условиях, где процесс ведется в закрытой аппаратуре и неиспользованный водород повторно вводится в реакционную среду несколько раз, есть основание предполагать прогрессивное накопление этих вредно действующих примесей в водороде, которые в течение короткого промежутка времени могут полностью парализовать катализ. Значит, отравляющее действие содержащихся в водороде примесей окиси углерода и сероводорода на катализатор в производственных условиях может быть значительно сильнее, чем в условиях лабораторных опытов, где процесс проводится не в

Сравнительная гидрогенизация горчичного масла с загрязненным контактным и чистым электролитическим водородом.

Водород	Катализатор	Показатели процесса гидрогенизации	Изменение показателей процесса во времени		
			1 час	2 часа	3 часа
Контактный	Углекислый	Точка плавл.	25,0	26,0	27,0
		Иодн. число	70,5	69,5	69,0
		Кислотн. число	4,80	6,20	9,70
Электролитический	Углекислый	Точка плавл.	32,0	35,0	42,0
		Иодн. число	59,0	55,0	48,5
		Кислотн. число	5,16	5,96	7,40
Контактный	Муравьино-кислый	Точка плавл.	31,0	35,0	37,0
		Иодн. число	—	57,3	56,8
		Кислотн. число	3,14	4,10	5,20
Электролитический	Муравьино-кислый	Точка плавл.	37,0	50,0	56,5
		Иодн. число	59,1	29,5	15,4
		Кислотн. число	3,10	3,78	2,60

герметически закрытой аппаратуре. Отсюда следует, что на тщательность химической очистки водорода контактного способа получения необходимо обращать исключительное внимание. Чистота водорода проявляется не только на скорости и успешности процесса гидрогенизации, но и на сохраняемости катализатора, а также на лучшем использовании самого водорода. Быстрое падение скорости процесса в связи с обогащением водорода посторонними примесями вызывает необходимость время от времени производить продувки аппаратуры свежим водородом „на волю“ с целью удалить чрезмерно загрязненный водород. Такие продувки приходится производить тем чаще, чем грязнее исходный водород. Эти частые дополнительные продувки, производимые для уменьшения концентрации посторонних примесей в водороде, приводят к снижению температуры в реакционной смеси, чем иногда также тормозится процесс гидрогенизации и что составляет весьма значительный дополнительный расход водорода. Как практика, так и теоретические расчеты показывают, что контактный водород в гидрогенизационном производстве экономически имеет преимущество перед электролитическим водородом только в том случае, если удастся полностью удалить содержащиеся в нем примеси. В противном случае, несмотря на то, что стоимость электролитического водорода обычно несколько выше, он все же приобретает значительные преимущества перед контактным водородом.

Как известно, процесс гидрогенизации в современных производственных условиях производится при незначительном давлении и обычно практики-гидрогенизаторы преимущества в более высоком давлении не находят. Однако, в последние годы целый ряд исследователей доказывает, что скорость гидрогенизации жиров в присутствии достаточного количества катализатора и отсутствии посторонних соединений, обладающих химическим сродством с катализатором, прямо пропорциональна давлению, и при этом водород присоединяется по местам этиленовых связей гидрируемых соединений не в атомарной, а в молекулярной форме (Аромстронг и Гильдич). Следующим существенно влияющим на скорость процесса фактором является интенсивность размешивания всех трех фаз, участвующих в процессе гидрогенизации, что в современных технологических условиях достигается интенсивностью подачи водорода. Это определяется тем, что частицы катализатора, находясь в суспензированном состоянии в масле, совершенно облучены последним и поэтому, чтобы водороду проникнуть к ним, необходимо иметь соответствующие условия. Растворимость водорода в масле составляет всего лишь около 4,1 объемных процентов, а для отверждения каждый объем масла требует от 60 до 100 объемов водорода. Если же к этому добавить, что каждая частица катализатора в единицу времени может активировать лишь весьма ограниченное количество водорода, передавая его этиленовым связям в масле, то уже из этого понятно, насколько должно быть существенным возможно совершенное перемешивание всех трех участвующих в процессе компонентов.

Для определения, как влияет интенсивность подачи водорода или интенсивность перемешивания при гидрогенизации горчичного масла, нами проведена серия опытов при 240° С и внесении муравьинокислого никеля на носителе 1 : 10 в норме 0,25 проц. из расчета на металл. Подготовка масла белой горчицы состояла, с одной стороны, из гидротации и отбелки, а с другой стороны—из нейтрализации и отбелки. Водород электролитического способа получения подавался в реакционную пробирку со скоростью 1 и 2 л/мин на 100 г масла (см. табл. на стр. 88).

Из этой таблицы можно видеть, что значение количества прогоняемого в единицу времени водорода при гидрогенизации горчичного масла также велико, как и при гидрогенизации других масел. С увеличением количества прогоняемого через масло водорода от 1 до 2-х л/мин продолжительность процесса насыщения непредельных соединений сокращается, примерно, в 4 раза. Для получения продукта с точкой плавления 36° С при пропускании водорода через масло со скоростью 1 л/мин требовалось 2 часа, при пропускании водорода со скоростью 2 л/мин.—всего лишь 30 минут. Такое сильное действие количества прогоняемого водорода на скорость процесса гидрогенизации обуславливается увеличением массы водорода в реакционной смеси и лучшим размешиванием всех трех реагирующих веществ.

Гидрогенизация горчичного масла при различной скорости подачи водорода.

Количество водорода	М а с л о	Показатели процесса гидрогенизации	Масло негидрированное	Изменение показателей процесса во времени		
				1 час	2 часа	3 часа
1 л	Гидротированное и отбеленное	Точка плавл.	—	30,0	36,0	39,0
		Иодн. число	106,0	69,0	63,1	60,2
		Кислот. число	4,6	3,65	3,65	2,55
2 л	" "	Точка плавл.	—	48,0	52,0	54,0
		Иодн. число	106,0	51,9	41,5	36,0
		Кислотн. число	4,6	3,93	3,95	3,30
1 л	Нейтрализованное и отбеленное	Точка плавл.	—	32,0	36,0	39,0
		Иодн. число	106,2	66,8	63,4	57,1
		Кислотн. число	0,8	1,70	1,35	1,00
2 л	" "	Точка плавл.	—	48,0	51,0	52,0
		Иодн. число	106,2	50,4	43,6	40,7
		Кислотн. число	0,8	1,58	1,74	1,91

Таким образом, для обеспечения успешности процесса гидрогенизации горчичного масла, после соответствующей подготовки его, подбора достаточно активной формы и установления удовлетворительной нормы катализатора, необходимо обращать должное внимание на чистоту и количество прогоняемого в единицу времени водорода. Чистота и соответствующее количество прогоняемого водорода сокращает продолжительность процесса гидрогенизации, а также сокращает расход катализатора и водорода. Но при этом следует иметь в виду, что чрезмерное увеличение количества прогоняемого водорода может иметь вместо положительного отрицательный эффект тем, что непоглощенный водород, уходя из автоклава, уносит с собою значительное количество тепла. Прогоняя чрезмерно большое количество водорода и производя частые его продувки (при нечистом водороде), температура в реакционном сосуде может снизиться до такой степени, что процесс гидрогенизации замедлится или даже совсем приостановится. Отсюда следует, что водород при гидрогенизации необходимо прогонять в таких количествах, которые обеспечивают достаточно совершенное перемешивание реагирующих веществ и не оказывают отрицательного влияния на снижение температуры процесса.

6. Влияние температуры на процесс гидрогенизации горчичного масла.

Теоретически повышение температуры должно способствовать ускорению процесса потому, что с возрастанием кинетической энергии частиц реагирующих веществ чаще происходят столкновения между ними, а также и потому, что с повышением температуры возрастает скорость диффузии еще не прореагировавших молекул глицеридов из глубины жировой массы к поверхности соприкосновения масла с водородом и катализатором. Однако, ряд исследователей указывает, что эти же причины одновременно способствуют и возрастанию скорости обратного, дегидрогенизационного, процесса и что скорость последнего за известным интервалом температур возрастает быстрее скорости основного процесса. В подтверждение этого проф. Б. Н. Тютюнников приводит следующие данные гидрогенизации подсолнечного масла, полученные в лабораторных условиях при внесении 0,45 проц. никеля, осажденного на кизельгуре, и при струе водорода, прогоняемого под давлением 80 мм водяного столба на 200 г масла, с титром жирных кислот 18° С.

Титр жирных кислот при гидрогенизации подсолнечного масла в различных температурных условиях.

№№ опытов	Температура процесса в °С	Титр жирных кислот в °С	№№ опытов	Температура процесса в °С	Титр жирных кислот в °С
1	160	20,3	5	240	54,0
2	180	24,3	6	260	55,2
3	200	44,8	7	280	54,3
4	220	50,8	8	300	49,9

Из таблицы видим, что процесс гидрогенизации подсолнечного масла действительно наиболее энергично и быстро протекает в интервале температуры 180—240° С. При повышении температуры процесса до 300° С, титр жирных кислот снижается, а, следовательно, аналогичные данные, очевидно, и являются основанием для формулирования отмеченного положения, что за известным пределом температур начинается превалировать дегидрогенизационный процесс. Проф. Эллис из полученных материалов своих опытов при гидрогенизации подсолнечного масла в различных температурных условиях процесса делает вывод, что реакция гидрогенизации имеет положительный коэффициент в пределах 35—200°, а возможно и 240° С и что этот коэффициент по мере роста температуры постепенно уменьшается. По его данным время, необходимое для достижения определенного иодного

числа в интервале температуры процесса 35 — 125°С, уменьшается на 35 проц. на каждые 10° повышения этой температуры, а в интервале 160 — 200°С этот коэффициент равен только 20 проц.

Макстед на основании своих опытов устанавливает, что наиболее благоприятная температура для гидрогенизации жиров при нормальном давлении находится в интервале 160 — 180°С и что хорошо рафинированные масла и при очень активном катализаторе практически можно гидрировать даже при 100°С. Довольно сходные результаты с этими, нам известно, были получены проф. Е. И. Любарским во ВНИИЖ при гидрогенизации подсолнечного масла, а также проф. Уббелоде и Сваное при гидрогенизации хлопкового масла. По Томасу скорость гидрогенизации, например, триолеина оливкового масла в интервале 120 — 180°С при повышении температуры на каждые 10°С возрастает в 1,13 раза. Работы Нормана, Боссгард и Фишли, Кельбера, Ватермана, академика Ипатьева и др. с отдельными жирными кислотами, а также с растворами и даже с натуральными маслами показали, что температура и быстрота процесса гидрогенизации находится в тесной связи с давлением.

При давлении водорода в 150 — 200 атм процесс гидрогенизации масел протекает довольно успешно в присутствии никелевых катализаторов даже при обычной комнатной температуре. Но поскольку современная производственная аппаратура позволяет вести процесс гидрогенизации под весьма небольшим давлением, то отсюда понятно, что имеющиеся материалы гидрогенизации масел под высоким давлением имеют лишь теоретическое значение и поэтому в данном случае более подробно мы на них останавливаться не будем.

Выше мы отмечали существующее мнение большинства исследователей, что при гидрогенизации, наряду с процессом насыщения, происходит и процесс отнятия водорода, или дегидрогенизация, и что этот процесс за определенным интервалом температуры может даже превалировать над основным процессом гидрогенизации. Академик Зелинский показал, что настоящая дегидрогенизация легко идет в отношении некоторых групп соединений, принадлежащих к гидроароматическому ряду. Кроме этого, давно известно, что при нагревании алкоholes в присутствии катализаторов может отщепляться водород и алкоholes переходят в альдегиды. В отношении же соединений жирного ряда, содержащих развернутую цепь углеродных атомов, процесс дегидрогенизации, как отмечали, предполагался только на основании некоторых косвенных показателей в ряде экспериментальных работ, но прямого доказательства этому мы не имели.

Опубликованные в последнее время проф. А. Зиновьевым прямые опыты, проведенные во ВНИИЖ, по этому вопросу, показывают, что дегидрогенизация этилового эфира стеариновой кислоты и белого свечного парафина в присутствии 4 проц. металлического никеля, полученного путем термического разложения соответствующего количества муравьинокислого никеля и при поддержании температуры процесса в течение 2-х

часов при 280 — 300° С, не имеет места. Иодное число полученного продукта после такой обработки этилового эфира стеариновой кислоты равнялось 3,8 единицы, а кислотное число 22,3 мг КОН. Иодное число после такой обработки парафина с исходным иодным числом 0 равнялось 3,2 единицы, а после четырехчасового процесса — 4,4 единицы. Более высокие иодные числа, вплоть до 10 — 11 единиц, были получены в присутствии 5-проц. никелевого катализатора и при нагревании парафина до 400° С. В этих условиях опытов образовалось значительное количество жидких продуктов, переходящих в дистиллят, имевших иодные числа от 60 до 130 единиц.

На основании всех этих материалов проф. А. Зиновьев говорит, что в условиях данных опытов имел место процесс крекинга, который был направлен преимущественно в сторону образования непредельных соединений, но не процесс, в результате которого происходит только отщепление водорода, а углеродная цепь остается нетронутой. Отсюда автор делает вывод, что дегидрогенизация жиров в обычных условиях гидрогенизации и даже при несколько более высоких температурах практически не имеет места. Однако, образование изоолеиновых кислот в процессе гидрогенизации, безусловно, имеет место и происходит оно не только в том случае, когда этот процесс протекает при высоких температурах, как это большинством принято считать, но также и при низких температурах. Специальные исследования показали, что даже в том случае, когда гидрогенизация происходит при столь низких температурах, как 140° и даже 120° С, образование изоолеиновых кислот всегда имеет место. Изоолеиновые кислоты образуются не в результате перемещения двойных связей (особенно при низких температурах), а преимущественно в результате постепенного и может быть избирательного насыщения двойных связей.

Для разрешения вопроса, как влияют различные температуры на динамику процесса гидрогенизации горчичного масла, и учитывая при этом общепринятое стремление в пищевой гидрогенизации к более низким температурам, обеспечивающим сравнительно лучшие физические свойства получаемой продукции, нами проведена серия опытов на нейтрализованном и отбеленном масле белой горчицы, которое было получено горячим прессовым способом, при обработке мятки в жаровне по нашему методу, в условиях процесса 120, 160, 200 и 240° С. Катализатор муравьинокислой формы никеля, на носителе 1:10 и восстановленный током водорода в масле, вносился из расчета 0,25 проц. на металл. Водород электролитического способа получения подавался со скоростью 2 л/мин на 100 г. масла. Негидрированное масло имело иодное число 106,2 единицы, а кислотное число — 0,8 мг КОН (см. табл. на стр. 92).

Из этой таблицы видим, что процесс гидрогенизации обычно подготовленного горчичного масла протекает с достаточно удовлетворительной быстротой и глубиной даже при поддержании температуры на таком невысоком уровне, как 120° С. С повы-

Гидрогенизация горчичного масла при различных температурах процесса.

Температура процесса	Показатели процесса гидрогенизации	Изменение показателей процесса во времени		
		1 час	2 часа	3 часа
120	Точка плавл.	жидк.	32,0	35,5
	Иодн. число	93,4	82,3	74,0
	Кислотн. число	1,91	1,78	1,90
160	Точка плавл.	16,0	33,5	40,0
	Иодн. число	86,5	81,1	70,3
	Кислотн. число	1,34	1,91	1,31
200	Точка плавл.	34,6	46,0	53,0
	Иодн. число	76,7	57,5	40,0
	Кислотн. число	1,21	1,09	1,18
240	Точка плавл.	48,0	51,0	52,0
	Иодн. число	50,4	43,6	40,7
	Кислотн. число	1,58	1,74	1,91

шением температуры скорость процесса гидрогенизации возрастает. Однако, динамику процесса гидрогенизации из всех 4-х исследованных температур, очевидно, следует признать наиболее удовлетворительной при 200° С. Кривые нарастания температуры плавления и падения иодного числа при поддержании температуры процесса гидрогенизации на уровне 200° С имеют более плавный и устремленный характер, чем при поддержании температуры процесса на уровне 240° С. Кривые показателей процесса при 240° С в течение трехчасовой гидрогенизации пересекают кривые, получающиеся при 200° С.

Преимущество процесса гидрогенизации при температуре 200° С по сравнению с другими температурами подтверждается еще значительно меньшим нарастанием свободных жирных кислот, а также тем, что в этих температурных условиях процесса, при гидрогенизации до глубины пищевого продукта, последний, как и при более низких температурах процесса, имеет чистый белый цвет и мягкую смальцеобразную консистенцию, обещающую придавать этому продукту хорошую водоудерживающую способность.

7. Влияние основных факторов процесса гидрогенизации на химический состав и свойства гидролизованного горчичного жира для пищевых целей.

Рассмотренный в предыдущих разделах материал не только с достаточной наглядностью убеждает в возможности успешной гидрогенизации горчичного масла, но и вскрывает те условия, которые направляют этот процесс. По мере насыщения непредельных соединений, консистенция жира делается все более плотной. Жир обычно из подвижной жидкости превращается сначала в густую жидкость, потом делается мазеобразным, далее приобретает консистенцию смальца, еще далее — консистенцию сала и наконец — стеарина. Удельный вес жиров, их температура плавления и титр по мере насыщения непредельных кислот возрастает, а растворимость и рефракция уменьшается. Цвет при невысоких температурах делается все более белым, а при высоких — желтоватым. Специфический запах сырого жира по мере гидрогенизации исчезает, но вместо его, в результате побочных реакций, образуется специфический запах гидролизованного жира, который не поддается точной характеристике, но легко устраняется путем дезодорации. Предполагается, что основными носителями запаха гидролизованного жира являются альдегиды ряда $C_{10}H_{12}O$ и $C_{12}H_{22}O$. Однако, процесс образования этих веществ до сего времени достаточно определенно не выяснен. Не исключается возможность образования их за счет восстановления карбоксильной группы жирных кислот.

Из более глубоких химических особенностей гидролизованных жиров, по сравнению с исходными сырыми, следует в первую очередь отметить пониженное иодное число, определяющееся насыщением кратных связей и изомеризацией непредельных жирных кислот. Поэтому, при рассмотрении вышеприведенных материалов, мы ограничились тем, что динамику процессов гидрогенизации характеризовали такими показателями, как температурой или точкой плавления, иодным и кислотным числом получаемых продуктов. Однако, из тех же приведенных материалов можно было видеть, что установить постоянную зависимость между величинами этих показателей не представляется возможным. Не наблюдается этой зависимости между иодным числом, титром жирных кислот и рефракцией. Характер кривых, определяющих такую зависимость в каждом отдельном случае, изменяется сообразно с условиями процесса гидрогенизации: характером подготовки масла, количеством и активностью катализатора, чистотой и относительным количеством водорода, температурой процесса и проч.

Мы уже отмечали, что горчичное масло, кроме эруковой и олеиновой непредельных жирных кислот, содержит в своем составе еще более высоко непредельные линолевую и линоленовую жирные кислоты. В маслах, представляющих собою смесь глицеридов жирных кислот различной степени непредельности и различного молекулярного веса, процесс насыщения в обычных

практических условиях гидрогенизации протекает селективно, хотя и не всегда ясно выражено. При благоприятном сочетании основных факторов гидрогенизации, селективность процесса представляется в том, что различно ненасыщенные отдельные компоненты масла насыщаются с различными скоростями. Эта скорость повышается одновременно с увеличением числа двойных связей и с уменьшением молекулярного веса кислот. Процесс насыщения происходит ступеньчатым порядком. Линолевая и линоленовая кислоты сперва образуют изоолеиновые кислоты, а потом переходят в олеиновую кислоту; в свою очередь содержащаяся в масле олеиновая кислота образует также изоолеиновые кислоты и лишь после этого они переходят в стеариновую кислоту. Процесс насыщения эруковой кислоты в бегеновую, очевидно, происходит через изоэруковую кислоту после перехода олеиновых кислот в стеариновую.

Понятно, в практических условиях иметь так ясно выраженную селективность и ступеньчатость процесса гидрогенизации довольно трудно. Этот характер гидрогенизации обычно делается более отчетливым при повышении температуры и ослаблении других факторов, стимулирующих процесс. Наибольшее содержание изоолеиновых и вообще твердых кислот в гидрируемом жире можно наблюдать в том случае, если прервать процесс на стадии олеиновой кислоты. Мы еще не имеем достаточно точных представлений о том, как образуются эти изомерные кислоты и какова их структура. Пока известно, что, помимо элаидиновой кислоты, в их состав входят олеиновые кислоты, содержащие двойную связь в ином месте, чем обыкновенная олеиновая кислота.

Теоретически предполагается, что эти кислоты образуются за счет сдвига двойных связей в обыкновенной олеиновой кислоте, за счет частичного насыщения, за счет изомеризации олеиновой кислоты в элаидиновую и за счет дегидрогенизации стеариновой кислоты. Все известные изомеры обыкновенной олеиновой кислоты характеризуются твердым состоянием и точками плавления от 33 до 59—61° С, но довольно высокими иодными числами. Вот в основном этим комплексом различных сочетающихся обстоятельств и следует объяснять наблюдаемое непостоянство в зависимости между физическими и химическими показателями-динамики, а также глубины гидрогенизации жиров на различных стадиях процесса.

Горчичное масло представляет в основном смесь таких глицеридов непредельных жирных кислот, которые в результате не только исчерпывающей, но и плохой селективности процесса частичной гидрогенизации переходят в высокоплавкие глицериды стеариновой и бегеновой жирных кислот. Большое содержание последних определяет плохое пищевое достоинство получаемого продукта и плохие его водоудерживающие способности. Поэтому, чтобы иметь окончательное суждение о возможности и целесообразности гидрогенизации этого масла для пищевых целей, мы еще должны проанализировать, как рассмотренные в предыдущих разделах условия процесса влияют

на химический состав основных компонентов получаемого продукта.

Значит, лучшими пищевыми и водоудерживающими свойствами должен обладать тот продукт, который при соответствующей точке плавления, а также хорошем агрегатном состоянии будет содержать меньшее количество глицеридов предельных и большее твердых непредельных жирных кислот. Давая оценку получаемому продукту, мы этим самым будем оценивать и тот комплекс условий, при которых этот продукт получен. Процесс гидрогенизации обычно сопровождается рядом посторонних реакций и в частности расщеплением глицеридов на его основные компоненты. Отсюда следует, что наряду с определением содержания основных компонентов глицеридов жирных кислот представляется необходимым производить оценку действующих факторов и по содержанию в получаемом продукте свободных жирных кислот. Из факторов, составляющих условия процесса гидрогенизации, представляется необходимым определить влияние на химический состав и свойства получаемой продукции: характера подготовки масла, состоящей из щелочной и адсорбционной рафинации, а также из одной гидротации, формы носителя, нормы и структуры катализатора, чистоты и интенсивности подачи водорода, а также температуры процесса.

Определение содержания суммы твердых предельных и непредельных жирных кислот нами произведено по методу Твичеля, основанному на нерастворимости свинцовых солей этих кислот в спирте, а определение содержания твердых предельных жирных кислот произведено по методу Бертрама. Разность между содержанием жирных кислот по Твичелю и Бертраму дает достаточное (хотя суммарное) представление о количестве содержащихся твердых непредельных жирных кислот в получаемом продукте (см. табл. на стр. 96).

Приведенная ниже таблица состава главнейших компонентов глицеридов жирных кислот сырого и гидрированного горчичного масла, по сравнению с подсолнечным, с достаточной убедительностью опровергает существующее мнение у ряда специалистов, что горчичное масло в результате гидрогенизации не может дать продукт удовлетворительного состава. Из таблицы видим, что в результате гидрогенизации горчичного масла до титра или температуры плавления пищевого продукта последний в подавляющем большинстве случаев имеет более благоприятное соотношение глицеридов предельных и твердых непредельных жирных кислот, чем при такой же гидрогенизации подсолнечного масла. Глицериды твердых непредельных жирных кислот гидрированного горчичного жира состоят в основном из изомерных и негидрированной эруковой жирных кислот. Имея такой состав компонентов твердых непредельных жирных кислот и при небольшом содержании глицеридов предельных жирных кислот, гидрированный горчичный жир до температуры плавления пищевого продукта характеризуется хорошим агрегатным состоянием. Гидрированный горчичный жир приобретает

Химический состав и свойства сырого и гидрированного горчичного жира для пищевых целей.

№ п.п.	Условия процесса гидрогенизации				Химич. состав и свойства жира							
	М а с л о	Водород и его норма	Форма и структура катализатора	Норма катализатора	Темп. процес. са в °С	Продолж. процесса в мин.	Точка плавл.	Йодное число	Кислотн. число	Жирных кислот по Тинчало	Моно-, ди-, три- Жирных кислот по Тинчало	Жирных кислот по Вейбуху
1	Горчичное сырое . .	—	—	—	—	—	—	106,3	0,8	20,1	63,2	3,20
2	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	Электролит. 2 л/мин. . .	Мур.-кислый на жидр. инфуз. 1:10 . . .	0,25	240	30	38	60,4	1,90	58,5	49,5	20,10
3	Горчичное гидрогированное . . .	"	"	0,25	240	30	36	64,3	3,42	60,6	62,9	18,45
4	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	"	Углекислый на ахал-пих. инфуз. 1:5 . . .	0,50	240	60	36	59,0	5,16	65,5	44,8	32,10
5	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	"	Мур.-кислый на ахал-пихском инфуз. 1:10	0,25	240	60	37	59,1	3,10	52,5	32,3	30,70
6	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	"	Мур.-кислый на жидр. инфуз. 1:10 . . .	0,08	240	60	38	67,5	1,55	57,5	60,0	11,85
7	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	Контактный 2 л/мин. . .	"	0,25	240	240	37	60,8	3,20	58,8	58,1	13,56
8	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	"	Мур.-кислый на жидр. инфуз. 1:15 . . .	0,25	240	240	32	64,0	2,50	56,0	59,2	12,95
9	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	"	Мур. кислый на жидр. инфуз. 1:5 . . .	0,25	240	240	35	60,6	2,60	54,7	55,8	13,83
10	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	Электролит. 1 л/мин. . .	Мур.-кислый на жидр. инфуз. 1:10 . . .	0,25	240	120	36	63,4	1,35	58,0	30,2	34,70
11	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	Электролит. 2 л/мин. . .	"	0,25	200	60	35	76,7	1,21	51,1	62,1	10,62
12	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	"	"	0,25	160	120	34	81,1	1,91	55,5	58,5	12,42
13	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	"	"	0,25	120	180	36	74,0	1,90	43,6	50,2	15,10
14	Горчичное нейтр. и отбеленное . . .	"	2-е гидриров. . . .	0,25	240	45	36	67,7	2,03	56,9	53,5	13,51
15	Подсолнечное нейтр. и отбеленное . . .	"	Мур.-кислый на жидр. инфуз. 1:10 . . .	0,25	240	60	37	65,5	1,65	60,9	45,3	31,00
	Подсолнечное сырое	—	—	—	—	—	—	129,9	1,18	8,92	55,5	3,43

мажущуюся смальцеобразную консистенцию даже при содержании глицеридов предельных жирных кислот до 35 проц., если только после отделения катализатора фильтрацией быстро произвести охлаждение его при интенсивном перемешивании.

Необходимо отметить, что такая совершенная предварительная очистка масла, полученного горячим прессовым способом с предупреждением ферментативного расщепления глюкозидов, которая состоит из щелочной и адсорбционной рафинации, никаких преимуществ по сравнению с одной только гидротацией не имеет как по интенсивности и глубине процесса, так и по составу получаемого продукта. Кислотность в гидрированном жире гидротированного масла уменьшилась, а нейтрализованного и отбеленного масла увеличилась. Это еще раз подтверждает, что свободные жирные кислоты в количестве 2—3 проц., а также красящие вещества отрицательного влияния на динамику процесса гидрогенизации и качество получаемого продукта не имеют. Горчичное масло, не содержащее продуктов расщепления глюкозидов и имеющее сравнительно невысокую кислотность, вполне успешно можно гидрировать после предварительной подготовки, состоящей из тщательной гидротации и удаления остаточной воды.

В отношении влияния формы и активности катализатора на селективность процесса гидрогенизации известно, что катализаторы, обладающие особенно высокой активностью, сильно нарушают селективность процесса. Поэтому катализаторы, приготовленные, например, из благородных металлов, совершенно непригодны для целей селективной гидрогенизации, и в связи с этим являются технически менее ценными, чем неблагородные, и значительно более дешевые, например никелевые катализаторы. В особенности не проявляется селективность в присутствии платинового катализатора и при низких температурах. В этих условиях обычно линолевая и олеиновая кислоты насыщаются с одинаковой скоростью. По замечанию Рычардсона, Кнута и Миллича, более быстрое насыщение в смеси глицеридов линолевой кислоты, чем олеиновой вообще, не является обязательным. Они считают, что под влиянием концентрации соответствующих ненасыщенных соединений в масле образование изоолеиновой кислоты из глицеридов линолевой и олеиновой кислоты происходит одновременно.

Однако, поскольку концентрация ненасыщенных соединений, реагирующих на активной поверхности катализатора, обычно не совпадает с концентрацией тех же соединений в гидрируемом масле и остается постоянной в течение значительного промежутка времени, то отсюда вряд ли можно согласиться с указанными исследователями, что компоненты гидрируемой смеси не могут обладать селективными свойствами. Нам представляется возможным согласиться с этими исследователями в таких случаях, когда процесс гидрогенизации проводится с большим количеством и особенно активного катализатора, а смесь всех трех реагирующих веществ, из-за слабого перемешивания, находится в

состоянии недостаточно интенсивного движения. В результате такого характера насыщения, при частичной (пищевой) гидрогенизации мы должны получать продукт, который будет содержать относительно большие количества предельных и неизменных непредельных соединений. Вследствие такого состава предельных и непредельных компонентов, этот продукт должен характеризоваться относительно невысокой температурой плавления и большим иодным числом.

В достаточной степени характерными свойствами такого продукта обладают исследованные нами образцы, полученные при гидрогенизации горчичного масла с нормою 0,5 проц. углекислого никелевого катализатора, а также с нормою 0,25 проц. муравьинокислого никелевого катализатора на ахалцхском инфузорите и с нормою 0,25 проц. муравьинокислого никеля на жиздринском инфузорите при подаче водорода со скоростью 1 л/мин. Значит, как состав, так и пищевые свойства всех этих образцов горчичного гидрированного жира, также как и показанного в приведенной таблице подсолнечного жира, следует признать не вполне удовлетворительными. Менее ясно выраженную селективность процесса гидрогенизации с муравьинокислым никелевым катализатором на ахалцхском инфузорите, чем с этой же формой катализатора на жиздренском инфузорите, следует объяснить тем, что ахалцхский инфузорит обеспечивает несколько большую активность катализатору, чем жиздринский инфузорит.

Сопоставляя данные химического состава и свойств отмеченных образцов с соответствующими данными всех остальных образцов последней таблицы, мы должны прийти к заключению, что условия, благоприятствующие селективности процесса гидрогенизации горчичного масла, сочетаются почти также, как и для селективности процесса гидрогенизации других растительных масел. Мы уже отмечали, что в гидрируемых до сего времени маслах насыщение протекает наиболее селективно, если процесс гидрогенизации вести при довольно высокой температуре и ослабленном влиянии всех остальных действующих факторов. При гидрогенизации горчичного масла, в достаточной степени свободного от вредных примесей, а также при пользовании активным никелевым катализатором и чистым водородом, селективность процесса насыщения возрастает вместе с уменьшением нормы катализатора и температуры среды.

Насыщение горчичного масла в условиях довольно высокой температуры (240°C) протекает в достаточной степени селективно при пользовании сравнительно большой нормой активного никелевого катализатора, но при недостаточной очистке водорода, или же при повторном использовании катализатора. Уменьшение количества пропускаемого водорода не благоприятствует возрастанию селективности процесса. Определить влияние различной структуры никелевого катализатора на селективность процесса насыщения горчичного масла в условиях наших опытов, при пользовании недостаточно чистым водородом не представляется возможным.

Таким образом, из рассмотренного материала можно сделать вывод, что для получения продукта с хорошими свойствами процесс гидрогенизации рафинированного горчичного масла следует вести при поддержании температуры в реакционной смеси около 200°C , при введении достаточного количества хорошо очищенного водорода и при внесении небольшой нормы (0,08—0,10 проц.) активного никелевого катализатора. В этих условиях пищевой гидрогенизации процесс останавливается на начальной стадии насыщения олеиновой кислоты, а в результате получается продукт с небольшим содержанием глицеридов предельных и большим содержанием глицеридов твердых непредельных жирных кислот, соотношение которых и обуславливает его хорошие физические, химические и физиологические свойства.

8. Гидрогенизация горчичного масла в производственных условиях.

Специалисты, пытавшиеся превратить горчичное масло в твердый жир, но всегда получавшие отрицательные результаты в обычных производственных условиях, насколько нам известно, объясняют это не только присутствием в масле серосодержащих продуктов ферментативного расщепления глюкозидов, но и тем, что вследствие небольшого содержания в этом масле глицеридов жирных кислот с двумя и тремя этиленовыми связями, при большой поверхности теплоотдачи в автоклавах без обогрева, создаются неблагоприятные температурные условия для развития и поддержания процесса насыщения. Считая эти указания хотя и маловероятными, но все же заслуживающими некоторого внимания, проверку данной работы мы стремились произвести также в обычных производственных условиях, где гидрогенизационные автоклавы не имеют специальной системы обогрева.

Таким предприятием был избран гидрогенизационный завод Воронежского жирового комбината. Получив на это согласие руководства последнего, нами было направлено туда около 22 тонн горчичного масла, и работы, при любезном содействии главного инженера комбината Д. М. Бортового и при ближайшем участии инженера гидрозавода В. Д. Ященко, были выполнены в ноябре месяце 1934 г. Часть горчичного масла (около 8 тонн), предназначенная и направленная для опытной переработки, была получена на Бобруйском маслобойном заводе горячим прессовым способом с обработкой мятки в жаровне по нашему методу, а вторая часть (около 14 тонн) получена холодным прессовым способом на Сталинградском маслобойном заводе. Обе партии масла сернистых веществ расщепления глюкозидов не содержали и поэтому поддавались процессу гидрогенизации в лабораторных условиях только после удаления содержащейся воды. Масло горячего прессового способа по сравнению с маслом холодного прессового способа получения имело значительно более темный цвет и более сильно выраженный специфический запах. Кроме этого, сырое масло смешанной

горчицы горячего прессового способа получения имело иодное число 117,3 единицы и кислотное число 4,4 мг КОН. Сырое масло сизой горчицы холодного прессового способа получения имело иодное число 113,2 единицы, и кислотное число 0,6 мг КОН.

В соответствии с этим и рассмотренными результатами лабораторных исследований, подготовка масла холодного прессового способа получения состояла из осаждения белковых и слизистых веществ гидротацией с последующей деконтацией полученного осадка и из удаления остаточной воды сушкой при доведении температуры без разрежения до 110° и фильтрации. Подготовка же масла горячего прессового способа получения состояла из щелочной рафинации теоретической нормой с избытком на 40 проц. раствора каустической соды в 20° Вё, при 45 оборотах мешалки в минуту и температуре процесса в 60°С. После нейтрализации масло переводилось в отстойные чаны, где после двухчасового стояния основная масса соопстока была отделена деконтацией. Полное удаление соопстока достигнуто двукратной промывкой масла горячей водой, при введении ее в количестве 20 проц. от веса масла. Остаточная вода после деконтации удалялась сушкой в тех же температурных условиях, что и из масла холодного прессового способа получения. После сушки масло было профильтровано, но адсорбционная рафинация не производилась. В результате такой обработки цветность масла улучшилась в 2,5 раза, остаточная кислотность составляла 0,50 мг КОН, а общие потери масла составляли 5,1 проц.

Предварительная гидрогенизация гидротированного и рафинированного горчичного масла в лабораторных условиях комбината дала продукт совершенно одинакового и при этом довольно высокого титра жирных кислот. Произведенная в тех же условиях гидрогенизация подсолнечного масла дала продукт с титром жирных кислот на 8° ниже. На этом основании оба горчичные масла для производственных опытов нами были смешаны. Иодное число смеси оказалось равным 114,6 единицы, а кислотное 0,52 мг КОН. Повторная гидрогенизация смеси в лабораторных условиях дала те же результаты, что и предварительная гидрогенизация каждого масла в отдельности. Катализатор для проведения лабораторных и производственных опытов был взят свежеприготовленный, обычной углекислой формы никеля на носителе 1:3 и восстановленный по сухому способу в ретортах Вильбушевича. Водород контактного способа получения в период проведения опытов был достаточно чистым и не содержал таких часто сопровождающих его примесей, как углекислоту, кислород, окись углерода и сероводород. При средней рабочей емкости автоклавов в 2,25 т масла, водород подавался со скоростью 150 м³ в 1 час, а продувка его „на волю“ производилась два раза в 1 час. Имея описанную подготовку масла, проведением данных опытов имелось в виду дать ответ на вопрос, возможно ли гидрировать горчичное масло для пищевых целей в обычных производственных условиях, определить наиболее удовлетворительную темпера-

туру предварительного подогрева масла, определить норму этой хотя и слабо активной, но наиболее распространенной формы катализатора и, наконец, определить состав и качества получающегося продукта. Ответ на все эти вопросы можно видеть из следующей таблицы средних данных.

Результаты пищевой гидрогенизации горчичного масла в производственных условиях.

№№ опы-тов	Условия опытов				Состав и свойства гидролизованного жира					
	Норма катали-затора в проц.	Начальн. темп. процесса в °С	Конечн. темп. процесса в °С	Продолжи-тельн. процесса в мин.	Точка плавл.	Йодн. число	Кислотн. число	Жирн. кислот по Твин-челю	Йодное число по Винчелю	Жирн. кислот по Берг-раму
1	0,18	222	662	60	36	68,4	4,3	42,4	57,3	10,6
2	0,18	208	262	90	36,5	68,4	2,9	50,0	31,3	11,0
3	0,18	188	230	150	37,0	64,2	2,4	55,2	48,6	13,8
4	0,10	214	266	60	38,0	57,6	3,5	54,3	53,4	15,0
5	0,10	210	260	90	36,0	68,1	3,4	52,3	50,7	11,9
Ср. обр	—	—	—	—	37,5	63,3	4,3	52,6	51,4	10,6

Эта таблица с достаточной убедительностью подтверждает вышеприведенные результаты наших лабораторных исследований, говорящих о том, что горчичное масло при отсутствии серосодержащих веществ ферментативного расщепления глюкозидов, а также после удаления вредно действующих на катализатор белковых и слизистых веществ гидроируется вполне успешно и в обычных производственных условиях. При гидрогенизации горчичного масла в автоклавах без системы обогрева на успешность процесса, очевидно, имеет колоссальное влияние высота предварительного подогрева масла в печи. Из приведенной таблицы видим, что с увеличением начальной температуры от 188 до 222°С продолжительность процесса гидрогенизации сокращается в 2,5 раза. Однако, процесс насыщения этого масла протекает с такой же большой интенсивностью при начальной температуре в автоклавах в 214°, как и в 222°С. Это свидетельствует о том, что при углекислой форме никелевого катализатора и при ведении процесса гидрогенизации в автоклавах без системы обогрева подогревать горчичное масло в печи следует с таким расчетом, чтобы его начальная температура в автоклавах была не выше 200—215°С. Целесообразно вносить и норму углекислой формы катализатора не выше 0,10 проц. из расчета на металл от веса масла.

Таким образом, подготовка горчичного масла для гидрогенизации, при отсутствии серосодержащих веществ ферментативного расщепления глюкозидов, должна состоять из удаления белков и слизей, а также воды.

Процесс гидрогенизации этого масла в обычных производственных условиях протекает вполне успешно при внесении углекислой формы никелевого катализатора на носителе и восстановленного по сухому способу из расчета 0,10 проц. металла от веса масла.

Предварительный подогрев масла в печи следует производить с таким расчетом, чтобы начальная температура его в автоклавах не превышала 200—21° С.

При этих условиях процесс гидрогенизации протекает с достаточно ясно выраженной селективностью, которая обеспечивает получение продукта с благоприятным соотношением глицеридов предельных и твердых непредельных жирных кислот, а, значит, и с достаточно хорошими физико-химическими и физиологическими свойствами.

9. Заключение.

В природе имеется значительно больше жидких жиров, чем твердых, тогда как население и промышленность предъявляют большой спрос на твердые жиры. При громадных темпах индустриализации и большом росте культурного развития трудящихся Союза ССР, спрос на твердые жиры возрастает значительно быстрее, чем идет развитие основного источника их — животноводства.

Покрытие этого недостатка в последние годы достигается искусственным превращением жидких, преимущественно растительных жиров, в твердые жиры.

Перерабатываемые жидкие растительные масла в твердый жир, мыло, маргарин и др. продукты добываются из семян полевых масличных культур, произрастающих в южной и юго-восточной зоне Союза, а поэтому созданная в последние годы крупная жироперерабатывающая промышленность в северной части Союза ССР (Москва, Ленинград и Гомель — БССР) местной сырьевой базы не имеет.

В целях создания более нормальных условий работы этой промышленности и освобождения ж.-д. транспорта от перевозок необходимого сырья на далекие расстояния, Всесоюзным институтом растениеводства и Научно-исследовательским институтом пищевой промышленности БССР в последние годы проведена большая изыскательная работа по осеверению полевых масличных культур.

Этой работой установлено, что из полевых масличных культур на территории БССР и во всей нечерноземной зоне Союза ССР (до 63° северной широты) вполне успешно может произрастать белая горчица.

Но так как в масле горчицы часто присутствуют серосодержащие вещества ферментативного расщепления глюкозидов, являющиеся сильнейшим ядом для катализатора, и поскольку это масло по составу глицеридов жирных кислот довольно значительно отличается от других растительных масел и тем более от животных

жиров, в среде специалистов установилось мнение, что превращать горчичное масло в твердый гидроированный жир удовлетворительных свойств невозможно.

Наши исследования подтверждают, что в масле горчицы обычного горячего прессового способа получения, а также при неправильном ведении технологического процесса холодного прессования действительно почти всегда присутствует значительное количество серосодержащих веществ ферментативного расщепления глюкозидов, которые при гидрогенизации отравляют катализатор и этим самым тормозят процесс синтетического превращения его в твердый жир.

Однако, эти вещества можно полностью удалить из горчичного масла путем тщательной щелочной (с хорошей промывкой) и адсорбционной рафинации, после чего процесс гидрогенизации этого масла протекает с такой же интенсивностью и глубиной, как давно освоенного гидрогенизационной приктикой подсолнечного масла.

При правильном ведении технологического процесса переработки горчичных семян холодным прессовым способом, а также предупреждая расщепление глюкозидов соответствующей обработкой мятки при горячем прессовом способе, получается масло без серосодержащих веществ расщепления глюкозидов.

Это масло поддается процессу каталитической гидрогенизации в обычных условиях даже без предварительной специальной подготовки. Но для сохранения большей оборачиваемости катализатора без регенерации и облегчения последующей рафинации получаемого продукта подготовка этого масла для гидрогенизации должна заключаться в возможно полном удалении белковых и слизистых веществ, что может достигаться гидротацией с последующей сушкой для удаления влаги.

Обычная подготовка масел для гидрогенизации, состоящая из щелочной и адсорбционной рафинации, на горчичном масле без серосодержащих примесей преимуществ по сравнению с хорошо проведенной гидротацией не имеет.

Гидрогенизация соответственно подготовленного горчичного масла протекает вполне нормально как на малоактивной, но наиболее распространенной углекислой форме, так и на значительно более активной, но еще не распространенной муравьинокислой форме никелевых катализаторов на носителе и соответственно восстановленных до металла.

Из двух испытанных земель в качестве носителя ахалцихский инфузорит обеспечивает несколько большую активность катализатора, чем жиздринский, что находится в обратной зависимости с удельным весом и адсорбционной способностью этих земель.

Муравьинокислый никель обладает наибольшей каталитической активностью в соотношении металла и носителя, как 1:10. При большем удельном весе и большей адсорбционной способности носителя, его соотношение с металлом должно сужаться.

Норма катализатора, обеспечивающая достаточную интенсивность и глубину процесса гидрогенизации, зависит от его ката-

литической активности. С увеличением, нормы, и в особенности высоко активного катализатора, интенсивность и глубина гидрогенизации возрастает, но при этом сильно нарушается селективность процесса, что в случае пищевой гидрогенизации имеет отрицательное влияние на качество получаемого продукта.

Гидрогенизация горчичного масла в производственных условиях протекает вполне интенсивно и с достаточным сохранением селективности процесса, при внесении 0,10 проц. металла обычной углекислой формы никелевого катализатора.

В процессе гидрогенизации этого масла имеет колоссальное значение чистота и количество пропускаемого водорода в единицу времени. При пользовании недостаточно чистым водородом ослабляется активность катализатора, но возрастает селективность процесса насыщения, а при введении недостаточного количества водорода ослабляется интенсивность и нарушается селективность процесса.

Весьма существенное влияние на гидрогенизацию горчичного масла имеют температурные условия процесса. Динамика гидрогенизации этого масла имеет наиболее благоприятный характер при 200° С.

Таким образом, для превращения горчичного масла в твердый жир с благоприятным соотношением глицеридов жирных кислот, процесс гидрогенизации его, после предварительного удаления инактивирующих катализатор примесей, следует проводить в автоклавах без системы обогрева и охлаждения при начальной температуре около 200 — 210° С, а в автоклавах с обогревом и охлаждением — в интервале 180 — 200° С, при внесении обычной нормы возможно активной формы никелевого катализатора и при введении обычного количества по возможности чистого водорода.

Разрешением вопроса о превращении горчичного масла в твердый жир и при наличии ряда других разрешенных нами вопросов, определяющих технологию семян и масла горчицы, доказано, что она, как техническая культура, приобретает исключительно большое народно-хозяйственное значение в деле расширения сырьевой базы маслодобывающей и создания местной растительной жировой базы для жироперерабатывающей промышленности, расположенной в северной — нечерноземной зоне Союза ССР.

ГЛАВНЕЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА.

1. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, 1932 г.
2. А. А. Зиновьев, Курс химии жиров, 1932 г.
3. Л. М. Иольсон, Соя, химия, технология и применение.
4. И. М. Товбин, Основы проектирования установок для рафинации растительных масел, 1934 г.
5. Г. Шенфельд, Новые методы рафинации жиров, 1932 г.
6. А. Грюн, Анализ жиров и восков, 1933 г.

7. Е. К. Машкилейсон, Гидрогенизация жиров, 1931 г.
 8. Б. Н. Тютюнников и А. Л. Марнман, Технология жиров, 1932 г.
 9. Уббелоде-Геллер, Химия и технология жиров, 1933 г.
 10. Г. Шенфельд, Гидрогенизация жиров, 1933 г.
 11. Н. Д. Зелинский, Доклад на юбилейном Менделеевском с'езде, 1934 г.
 12. Фарион, Отверждение жиров, 1932 г.
 13. Труды „ВНИИЖ“, вып. III, 1934 г.
 14. Журнал „Маслобойно-жировое дело“ за 1926—1934 гг.
 15. Журнал „Новое в технике“ за 1933—1934 гг.
 16. Информационный бюллетень „Иносвязь“ за 1932—1934 гг.
-

1. Маргарин как продукт и развитие его производства.

Маргарин современного производства представляет продукт, довольно близко воспроизводящий вкусовые и структурные особенности коровьего масла. Из различных типов коровьего масла изготавливаемый в СССР маргарин ближе всего подходит к типу кисломолочного масла. Благодаря этим качествам, маргарин имеет назначение пополнять недостаток коровьего масла.

Современный маргарин представляет продукт изысканий довольно большого коллектива исследователей различных стран. Над разрешением проблемы замены коровьего масла другим подходящим продуктом научные силы начали работать еще в 40-х годах прошлого столетия. Первым в 1846 г. Вильям Пальмер взял патент на способ изготовления искусственного коровьего масла из сала. В Германии К. Пушер опубликовал способ приготовления искусственного коровьего масла под названием „шмальцель“ и „шмальцбуттер“, по которому растительное масло размешивалось с картофельной мукой и поджаривалось до зарумянивания муки. В 1864 г. магистрат города Франкфурта на Одере купил рецепт, по которому из сала, растительного масла, молока, корок хлеба, травы чернобильника и мелко измельченного лука хотели также изготавливать искусственное коровье масло. Оставляя в стороне другие многочисленные патенты и методы производства искусственного масла, одновременно предложенные в разных странах, но также не нашедшие себе широкого применения на практике, мы обратимся к методу французского химика Меж-Мурье, выработанному им по заданию своего правительства в 1870 г. и являвшемуся в течение десятков лет единственным практическим методом. По методу Меж-Мурье получался продукт, который действительно в значительной степени был сходен с натуральным коровьим маслом и поэтому он в значительной части мог заменить последнее.

Наше современное маргариновое производство получило свое развитие именно из метода Меж-Мурье, и поэтому отдельные современные приемы в существенном остаются сходными с приемами Меж-Мурье. Для изготовления искусственного масла Меж-Мурье брал совершенно свежий почечный и околосердечный жир рогатого скота и измельчал его между двумя валами, снабжен-

ными коническими зубьями. Этот измельченный жир перетапливал, нагревая чан паром до 45°C , причем к нему добавлял 30 проц. воды, 0,1 проц. поташа, растворенного в воде, и на каждые 100 кг сала один размельченный свиной или бараний желудок. Затем, при помощи подвижной трубы, снабженной в конце насадкой в виде воронки, жир спускался во второй чан, нагреваемый при помощи водяной рубашки несколько выше 45°C , и сюда же для очистки жира прибавлялось 2 проц. поваренной соли. Указывается, что после двухчасового отстаивания и осветления этот жир приобретал красивый цвет и приятный запах. Полученный жир разливался в кристаллизационные плоские сосуды из луженного железа емкостью по 25—30 л и помещался в специальную камеру с температурой 20— 25°C . Через сутки жир приобретал зернистую структуру, причем между твердыми кристаллами находилась жидкая фаза. Застывший жир в условиях температуры кристаллизационной камеры нарезался кусками, завертывался салфетками и помещался в гидравлические пресса. Под влиянием высокого давления достигалось разделение жира на две приблизительно равные части—стеарин и жидкий олеомаргарин. Стеариновая фаза использовывалась в свечном производстве, а олеомаргариновая перерабатывалась в пищевой жир.

Олеомаргарин при комнатной температуре имеет мазеобразную консистенцию, но все же по своей структуре, запаху и вкусу он очень мало похож на коровье масло. Для придания олеомаргарину свойства коровьего масла Меж-Мурье загружал в маслобойку 30 кг олеомаргарина, 25 л молока, 25 л воды и 100 г экстракта из коровьего вымени. После хорошего перемешивания и промывки холодной водой получался готовый фабрикат—маргариновое масло, которое по вкусу, запаху и внешнему виду было очень похоже на натуральное коровье масло. В скором времени Меж-Мурье нашел, что прибавление желудка в процессе производства олеомаргарина и экстракта вымени в процессе производства искусственного масла было совершенно излишним, и поэтому эти вещества в дальнейшем были удалены из процесса.

В основном современный метод производства маргарина отличается от метода Меж-Мурье в том, что:

1. Вместо однородной жировой основы—олеомаргарина, применяется довольно обширный ассортимент жиров, среди которых преимущественное значение имеют растительные жиры, а олеомаргарин все более и более уменьшает свой удельный вес в рецептуре.

2. Примитивная маслобойка заменена технически совершенной кирновальной машиной.

3. В состав современного маргарина вводится ряд примесей специального назначения, о которых более подробно будет сказано ниже и которые раньше не применялись.

Принципы метода Меж-Мурье приготовления эмульсии жиров, освобождения в полученном продукте от сыворотки и прида-

ния этому продукту однородной структуры сохранились в маргариновом производстве и до сего времени.

2. Сырье для производства маргарина.

В качестве основного сырья для производства маргарина в настоящее время употребляются растительные гидроированные и жидкие масла, животные жиры, молоко и некоторые вспомогательные материалы.

Для маргаринового производства и вообще для пищевых целей до последнего времени гидрируются преимущественно: подсолнечное, хлопковое, соевое и частично льняное масло. В последние годы в западно-европейских странах начали гидрировать значительные количества китовой и тюленей ворвани, а также рыбьих жиров. Применение гидроированных жиров в маргариновом производстве за последние годы возросло до такой степени, что они почти полностью вытесняют животные жиры. Возможность такого широкого применения гидроированных жиров для пищевых целей следует объяснить прежде всего успехами в области техники гидрогенизации. При ведении процесса гидрогенизации в низких температурных условиях и при внесении небольшой нормы катализатора, обычно гидрируемые растительные масла дают продукт, характеризующийся довольно хорошей консистенцией, обладающий большой водоудерживающей способностью, а при введении в состав жировой смеси маргарина, он дает стойкую и равномерную эмульсию типа „вода в жире“.

В качестве основных недостатков гидроированных жиров иногда отмечают то, что они содержат никель и плохо перевариваются организмом. Однако, целый ряд исследователей доказали, что никеля в рафинированном гидроированном жире содержится крайне незначительное количество (0,0001—0,0006%), которое не превышает содержания его в пище, приготовленной в никелевой посуде. Что же касается плохой переваримости гидроированных жиров, то это мнение основывается на том, что они имеют более высокую точку плавления, чем температура нашего тела. Но это мнение до некоторой степени отображало действительность только того времени, когда еще строго не разделяли пищевую и техническую гидрогенизацию. В настоящее время, в результате пищевой гидрогенизации, получается продукт с температурой плавления ниже температуры нашего тела, и поэтому маргарин, изготовленный на такой жировой основе, в физиологическом отношении почти не уступает сливочному коровьему маслу.

Из натуральных растительных масел для производства маргарина употребляются: кокосовое, пальмовое, пальмоядровое, хлопковое, соевое, подсолнечное, сезамовое, земляного ореха, сурепное, маисовое и льняное масло.

Первые три вида масел при обычной комнатной температуре имеют твердую консистенцию и поэтому после соответствующей

подготовки представляют собой весьма хорошее сырье для производства маргарина. Эти масла в маргариновом производстве Западной Европы и Америки занимают значительно больший удельный вес, чем в маргариновом производстве СССР, что объясняется местом произрастания соответствующего сырья.

В маргариновом производстве СССР из натуральных растительных масел преимущественно употребляются: подсолнечное, хлопковое и соевое. Эти масла после соответствующей подготовки представляют собой великолепное сырье для производства маргарина и прекрасный (хотя менее удобный) продукт для потребления населением в жидком виде.

Сезамовое масло по законодательству многих стран является обязательной прибавкой к маргарину в количестве до 10 проц., где оно имеет назначение индикатора, так как его присутствие легко обнаруживается простой реакцией. Как специальное жировое сырье, сезамовое масло в маргариновом производстве почти не применяется.

Сурепное масло, вследствие небольшого распространения его культуры, имеет незначительное применение в маргариновом производстве. Это масло имеет большую стойкость на холоде и сравнительно небольшую вязкость. В нем хорошо растворяются красящие вещества, применяемые для придания маргарину желтого цвета,

Майсовое и льняное масло в маргариновом производстве особого значения не имеют вследствие их малой стойкости и скорой высыхаемости. Кроме этого, льняное масло представляет собой высокоценное техническое масло для производства олифы и для ряда других надобностей.

И, наконец, масло земляного ореха является прекрасным жировым сырьем для производства маргарина, но вследствие незначительного распространения культуры арахиса оно применяется в этом производстве довольно редко.

Из животных жиров для производства маргарина обычно употребляются: говяжье, свиное и баранье сало. До последнего времени из этой группы жиров преимущественное применение имеет свежее говяжье сало-сырец, совершенно свободное от прорезей мяса и других загрязнений. Для введения в состав маргарина это сало перетапливается при $40-50^{\circ}\text{C}$ и получается так называемый „первый сок“ или „премье-жю“. Оно обычно имеет точку плавления около 46°C , а поэтому для получения жира с более низкой точкой плавления из него изготавливается олеомаргарин.

Весьма хорошими свойствами для производства маргарина обладает нейтральный смалец, получаемый из свиного жира — сальника и почек вытапливанием водой при 40°C . Несколько худшими сырьевыми свойствами обладает имитация нейтрального смальца. Еще более худшими свойствами обладает отборный смалец, и совсем не находит применения в маргариновом производстве паровой смалец. Этот сорт свиного жира получается из остатков производства нейтрального смальца раста-

ливанием открытым паром или прессованием. Паровой смальц обыкновенно имеет крупно-зернистое строение и серый цвет с зеленым оттенком.

Для производства маргарина баранье сало-сырец топится и очищается так же, как и говяжье сало-сырец. Баранье сало почти никогда не разделяется на олеомаргарин и олеостеарин, а употребляется как таковое. Оно имеет более сильно выраженный салыный привкус, чем у говяжьего сала; по своим пищевым достоинствам оно стоит ниже последнего и поэтому для производства маргарина употребляется редко.

Жиры, составляющие основу маргарина, применяются в рафинированном состоянии, вследствие чего они не имеют запаха и вкуса. Для придания маргарину запаха и вкуса коровьего масла, в состав его смеси вводится свежее или заквашенное молоко. Но в виду того, что содержащийся в молоке небольшой процент жира существенного влияния на жировую основу маргарина не имеет, то обычно для производства маргарина применяется снятое молоко. Получаемые при этом сливки используются для производства натурального коровьего масла.

Кроме цельного и снятого молока маргариновая промышленность в последние годы проявляет интерес к сухому молоку, что объясняется недостатком свежего молока в местах расположения маргариновых заводов. Однако, сухое молоко вполне может заменить свежее только в том случае, если оно получается при помощи вакуума.

Вспомогательные материалы или добавочные ингредиенты обычно вводятся в состав маргарина с тем, чтобы сделать его максимально сходным с коровьим маслом, а также некоторые из них имеют назначение стабилизаторов эмульсии, консервирующих веществ и индикаторов. Из всех этих материалов наиболее существенное значение имеют: яичные желтки, краска, крахмал и поваренная соль.

Яичные желтки свежих куриных яиц добавляются к маргарину в стадии эмульгирования. Это делается, с одной стороны, для облегчения возникновения самой эмульсии, а с другой стороны—чтобы маргарин при жарении вел себя так, как натуральное коровье масло. Без добавления яичных желтков или других заменяющих веществ маргарин при растапливании разделяется на два слоя—верхний (жировой) и нижний (водянистый), который при кипении разбрызгивает жировой слой.

Для придания маргарину светложелтой окраски, характерной для майского масла, в процессе темперирования жиров специально добавляется краска. В большинстве стран для этой цели употребляют анилиновые краски желтого и красновато-желтого цвета. Там, где запрещено употреблять синтетические анилиновые краски, обычно употребляются спиртовые экстракты куркумы и орлеана. Пользование этими экстрактами представляет то неудобство, что они придают неравномерную окраску маргариновой массе, а, кроме этого, представляют известные трудности в определении дозировок.

Как уже отмечали, законодательство ряда стран предусматривает обязательное введение в состав маргарина веществ, дающих санитарному надзору возможность легко отличать маргарин от коровьего масла. В качестве такого вещества весьма часто вводится сезамовое масло в количестве 5—10 проц. от жировой смеси, присутствие которого обнаруживается реакцией Бодуена, или такое же количество хлопкового масла, обнаруживаемого реакцией Гальфена. Вместо сезамового и хлопкового масла в некоторых странах разрешается вводить небольшое количество крахмала в форме картофельной муки, присутствие которого обнаруживается иодной реакцией.

Для улучшения вкусовых свойств маргарина, облегчения процесса его механической обработки и предупреждения быстрой порчи при хранении, обычно в процессе механической обработки вводится поваренная соль в количествах 1—3 проц. В некоторых странах, кроме поваренной соли, в качестве консервирующих веществ, предупреждающих скорую порчу маргарина, прибавляют препараты бензойной кислоты. Но в СССР предупреждение порчи маргарина достигается введением только одной поваренной соли и обязательным соблюдением безукоризненной чистоты во всех стадиях производства.

3. Гидрированный жир горчичного масла и задачи его переработки.

Из всех видов вышеописанного сырья, как уже отмечали, в современном маргариновом производстве наибольшее значение имеют гидрированные растительные жиры. Полученный нами гидрированный горчичный жир в условиях Воронежского жирового комбината характеризуется, по сравнению с гидрированным жиром подсолнечного масла одной и той же точки плавления, несколько более широким соотношением глицеридов твердых предельных и непредельных жирных кислот, а также несколько более ясно выраженной мажущейся консистенцией. Этот продукт в нерафинированном состоянии имел: точку плавления 37,8° С, иодное число 63,1 и кислотное число 4,40 мг КОН. Для производства маргарина гидрированный жир горчичного масла в количестве 11,6 т был направлен на Гомельский маргариновый завод. Задача опытной переработки состояла в том, чтобы получить маргарин в обычных производственных условиях; отметить особенности поведения этого сырья в процессе прохождения технологической схемы переработки и сравнить качество полученного маргарина с качеством маргарина на жировой основе подсолнечного масла. В опытной переработке принимали участие: технорук завода инженер т. Чистяков, зав. производством т. Белова и все заведывающие цехами.

4. Подготовка жиров для производства маргарина.

К жирам и маслам, идущим для производства маргарина, предъявляются требования, чтобы они были совершенно чистыми и

светлыми, не имели запаха и вкуса. Это, как известно, достигается приемами обычной рафинации, состоящей из нейтрализации, отбелки и дезодарации. Нейтрализация изучаемого горчичного жира была произведена раствором каустической соды в 20° Вё, при введении его теоретической нормы с избытком на 10 проц. Процесс нейтрализации проводился при температуре 65° С. Хлопья мыла образовывались в достаточной степени крупные и плотные. Осаждение соопстока происходило в течение 2,5 ч. После деконтации основной массы соопстока, полное удаление его достигнуто одной промывкой содовым раствором в 8° Вё и 3-мя промывками чистой горячей водой, при введении ее 8 проц. от веса жира. В процессе удаления остаточной воды температура жира была доведена до 105° С. Продолжительность сушки нормальная. Кислотность жира после нейтрализации составляла 0,07 мг КОН, а общие потери его — 4,6 проц.

Отбелка масла перед гидрогенизацией не производилась, а поэтому на тщательность проведения этой рафинации гидрированного жира следовало обратить надлежащее внимание. К сожалению, в период проведения этой работы Гомельский маргариновый завод хорошим адсорбирующим материалом не располагал. В его распоряжении имелся грубого помола и к тому сильно увлажненный трепел, который и был использован для отбелки изучаемого жира. Процесс проводился в горизонтальном отбелочном аппарате при температуре 105° С в течение 30 мин. Адсорбирующий материал был внесен из расчета 2,1 проц. от веса жира. Мешалка аппарата работала со скоростью 30 оборотов в минуту. Фильтрация при отделении адсорбирующего материала нормальная. Прозрачность и цветность отбеленного жира хорошая.

Процесс дезодарации в условиях начальной температуры жира 90° и пара 160° С, а конечной температуры жира 160° и пара 300° С, продолжался в течение 4-х часов. Горчичный гидрированный жир после такой обработки был совершенно обезличен, он не обладал ни запахом, ни вкусом.

Подготовка жидкого масла была совершенно аналогичной подготовке гидрированного жира.

5. Подготовка молока.

Подготовка молока для производства маргарина имеет весьма существенное значение, так как молоко должно давать маргари-ну запах и вкус, приближающий маргарин к запаху и вкусу натурального коровьего масла. В том случае, когда на завод поступает свежее цельное молоко, обычно его подготовка состоит из подогревания, сепарирования, пастеризации, охлаждения и сквашивания. В период проведения опыта на завод поступало весьма небольшое количество свежего сепарированного молока, а поэтому его подготовка состояла только из трех последних операций.

Пастеризация произведена непрерывным способом при температуре 80—85° С. Охлаждение в аппарате Листера, с доведе-

нием температуры вытекающего молока до 15° С. Это молоко было заквашено симбиозом чистых культур, состоящим из *Sig. cremoris* (60 проц.), *Flora Danica* (20 проц.) и *Agona* (20 проц.), дающим вязкую и слабокислую кисломолочную массу. Процесс проводился в луженых ваннах по методу теплого квашения до 30° Т. Заквашенное молоко порциями на одну кирну направлялось в темперировочное отделение, где в особом бачке с мешалкой температура его доводилась до 38° С.

6. Рецепт и приготовление жировой смеси.

Как известно, для получения маргарина удовлетворительных качеств далеко не всякая смесь одинаково пригодна. Тут приходится считаться с желательной температурой плавления маргарина, его физиологическими достоинствами, временем года, назначением, наличием ассортиментом жиров и, что особенно важно, со способностью к каждой данной жировой смеси образовывать с нежировой составной частью достаточно однородную и стойкую эмульсию. В зависимости от сочетания перечисленных условий обычно хорошие и рациональные рецепты маргаринов вырабатываются длительными опытами. Наша маргариновая промышленность в СССР является еще весьма молодой, а при отсутствии к тому в ряде предприятий установившейся постоянной местной сырьевой базы, говорить о существовании у нас ассортимента маргаринов и, понятно, установившейся для них рецептуры, конечно, пока не приходится. Это положение при изучении нового вида сырья в производственных условиях весьма затрудняет относительную оценку и определение относительного качества получаемой конечной продукции. Изучая в данном случае гидрированный жир горчичного масла как сырье для маргариновой промышленности, перед нами прежде всего должен был возникнуть вопрос, в каком количестве и с какими другими видами сырья нужно ввести изучаемое сырье, чтобы получить маргарин типа сливочного масла для зимнего и летнего времени года и при этом вполне хороших качеств. Не имея установленной рецептуры для этих сортов маргарина, чтобы получить ответ на поставленный вопрос, мы, очевидно, должны были завезти на этот завод желательное сырье, составить ряд вариаций рецептуры, получить маргарины, произвести им сравнительную оценку и в результате остановиться на той рецептуре, которая при всех возможных вариациях обеспечивает получение наиболее высококачественной продукции.

Однако, выполнить такую колоссальную работу в производственных условиях и в короткий промежуток времени, понятно, не представлялось возможным и, кроме этого, при таком методе разрешения этого вопроса мы могли бы притти к выводам, практически неосуществимым в данных производственных условиях. Поэтому, оставляя вопрос установления рациональной рецептуры маргарина при использовании гидрированного жира

горчи́чного масла открытым, мы считали в настоящее время возможным и достаточным дать оценку этому новому виду сырья на конечной продукции, заменяя им полностью гидро-
 ванный жир подсолнечного масла. Как известно, в рецептуре производства маргарина на большинстве наших предприятий из твердых жиров в настоящее время вводится почти исклю-
 чительно гидроированный жир подсолнечного масла. В относи-
 тельном выражении он в маргариновой смеси занимает около 70 проц. Нежировую часть в рецептуре маргарина при недо-
 статке молока (особенно в зимнее время) составляет вода. Ис-
 ходя из этого и той рецептуры, которая в последнее время принята для производства маргарина на Гомельском заводе при использовании гидроированного жира подсолнечного масла, для оценки изучаемого вида сырья нами была установлена следующая рецептура:

	Молоч- вый маргарин	Безмо- лочный маргарин
	В процентах	
Гидрированного жира горчи- чного масла	70,15	70,15
Жидкого масла	13,16	13,16
Молока	14,80	—
Воды	—	14,80
Желтков куриных яиц	0,41	0,48
Крахмала	0,13	0,13
Краски	0,05	—
Соли	1,30	1,28
И т о г о	100	100

Учитывая точку плавления указанных жировых смесей, а также влияние температуры в дальнейшем процессе эмульгирования на выход и качества маргарина, температура этой смеси в темпе-
 ровочной ванне каждый раз доводилась до 38° С.

7. Эмульгирование маргариновой смеси.

Эмульгирование преследует одну из основных задач — придать маргарину такую физическую структуру, какую имеет коровье масло. Как известно, масло, также как и молоко, состоит из отдельных жировых шариков, но только в первом они находятся в несколько более слипшемся состоянии. Отсюда, чтобы придать
 гомогенной жировой смеси маргарина структуру коровьего масла,

очевидно, необходимо разбить эту жировую смесь на мелкие шарики, а потом соединить эти шарики в крупные комья жира, содержащие включения жидкой среды.

Эмульсия представляет гетерогенную систему, в которой одна жидкость распределена в массе другой жидкости в форме очень мелких шариков. Теоретически между двумя несмешивающимися жидкостями возможно образование двух типов эмульсий: дисперсной фазы первой в дисперсионной среде второй и дисперсной фазы второй в дисперсионной среде первой. Для решения вопроса об устойчивости эмульсии чрезвычайно важным является состояние поверхностного слоя между обеими фазами эмульсии. Этот слой находится в состоянии особого напряжения, приводящего к уменьшению величины свободной поверхности, что, понятно, можно достичь уменьшением степени дисперсности. При отсутствии противодействующих факторов, капельки сливаются во все более крупную массу и отделяются от дисперсионной среды: дисперсная фаза исчезает, эмульсия разбивается. Так происходит, если размешать немного жидкого масла в воде и поставить стоять. Однако, существуют вещества эмульсаторы, которые повышают стойкость эмульсии. Сущность действия этих веществ сводится к понижению поверхностного натяжения, вследствие чего уменьшается стремление капелек дисперсной фазы к слиянию друг с другом. К таким эмульсаторам принадлежат: желатин, казеин, альбумин, крахмал и др. вещества.

Следующим фактором, делающим эмульсии более стойкими, является электрический заряд частиц дисперсной фазы. Исследования показывают, что разность потенциалов частиц между дисперсной фазой и дисперсионной средой может достигать 0,3—0,5 вольт. При понижении этой разности потенциалов эмульсии разрушаются, а при повышении потенциала поверхностного слоя эмульсии делаются более стойкими. Отсюда следует, что регулировать стойкость эмульсий можно подбором и внесением соответствующих электролитов. Кроме этих факторов, стойкости эмульсий способствует высокая степень дисперсности. Это объясняется тем, что при небольших частицах дисперсной фазы (меньше 4-х микрон) начинает сказываться влияние толчков со стороны молекул. Под влиянием толчков частицы приходят в броуновское движение, что и мешает слиянию их между собой.

Таким образом, на устойчивость эмульсии влияют: присутствие эмульгирующих веществ, природа ионов, задерживаемых поверхностным слоем, и величина частиц дисперсной фазы.

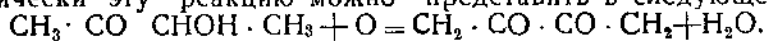
В случае приготовления маргарина сначала переводится в дисперсное состояние жир и при этом получается эмульсия типа жира в водно-молочной среде, которая в последующем переводится в эмульсию типа воды в жире. Детали законов этого превращения нам еще не ясны. Некоторые авторы допускают, что обратная эмульсия стабилизируется под влиянием быстрого охлаждения.

Первичная эмульсия маргарина образуется при помощи быстрого движения жира и водной части смеси в кирн-машинах,

имеющих две сложных мешалки, вращающиеся навстречу одна другой. Скорость вращения этих мешалок в процессе проведения опыта доводилось до 96 оборотов в минуту. Маргариновая смесь подавалась в кирн-машины с температурой 38° С, а в самих кирн-машинах она поддерживалась на уровне 36° С. Роль эмульсаторов, как уже можно видеть из рецептуры, здесь выполняли: молоко, желтки куриных яиц и крахмал. Эмульгирование проводилось в последовательности: приводились в движение мешалки и подавалась часть молока или воды, затем вводилась часть жира, и когда начинала образовываться эмульсия, вводилась остальная часть молока или воды и жира. Готовность эмульсии в среднем получалась по истечении 20 мин. процесса кирнования, и при этом наблюдалось, что вначале температура смеси несколько падала (1,5—2,5° С), потом вследствие начала застывания эмульсии она подымалась и снова падала: стекло смотрового фонаря покрывалось густым непрозрачным слоем и эмульсия спускалась.

8. Охлаждение эмульсии и выстаивание стружки маргарина.

Стабилизация маргариновой эмульсии охлаждением по схеме завода произведена сухим способом на специальном аппарате, внутри большого барабана которого циркулирует рассол с температурой, достигающей—17° С. В период проведения опыта температура на поверхности барабана была в—13° С. Ширина зазора между барабанами была отрегулирована так, что стружка получалась тонкая и ровная, с хорошим физическим состоянием. Стружка без молочного маргарина сейчас же направлялась для механической обработки, а стружка молочного маргарина предварительно помещалась в камеру выстаивания, где выдерживалась 9 ч. при температуре 14° С. Как правило, отмечается, что после выстаивания стружки в надлежащих температурных условиях качество маргарина улучшается. Однако сущность происходящих при этом процессов до сего времени не выяснена. Высказываются предположения, что наряду с выравниванием температуры в частицах присутствующий в ничтожных следах в молоке метилацетилкарбинол окисляется в диацетил, который и придает маргарину характерный аромат коровьего масла. Схематически эту реакцию можно представить в следующем виде:



Значит, выстаивание стружки способствует улучшению физического состояния и аромата маргарина.

9. Механическая обработка маргарина.

Механическая обработка преследует цель удалить излишнюю воду, а также придать маргарину однородную структуру и характерную консистенцию коровьего масла. Для достижения этой цели в практике маргаринового производства существует много

машин, представляющих собою преимущественно разные типы вальцовок и месильных машин. На разных маргариновых заводах эти машины употребляются в разном сочетании и разной последовательности. По схеме технологического процесса Гомельского завода механическая обработка маргарина должна состоять из проведения его через многовальцовку, тарелочно-месильную машину и миш машину. Однако, в последнее время этот завод не находит нужным обрабатывать маргарин на миш-машине, и поэтому она из схемы технологического процесса исключена, вследствие чего и опытный маргарин на жировой основе гидрированного горчичного масла обрабатывался только на многовальцовке и тарелочно-месильной машине. При этом необходимо отметить, что поведение этого маргарина в процессе обработки было несколько иное, чем маргарина на жировой основе гидрированного подсолнечного масла. Маргарин на жировой основе горчичного масла несколько медленнее отдавал излишнюю воду и в результате обработки получал более нежную и мажущуюся консистенцию. Существенной разницы в поведении молочного и безмолочного маргарина при механической обработке не наблюдалось, но в результате обработки молочный маргарин имел несколько лучший вкус и лучшую консистенцию, чем безмолочный маргарин.

10. Сравнительная оценка и пищевые достоинства маргарина.

Произведенный нами маргарин на жировой основе горчичного масла был подвергнут специальной инспекторской экспертизе в сравнении с маргарином на жировой основе подсолнечного масла, и при этом он получил следующую оценку в баллах:

Показатели	На жировой основе подсолнечн. масла		На жировой основе горчичного масла	
	Молоч-ный	Безмоло-чный	Молоч-ный	Безмоло-чный
Вкус и запах . . .	40	39	41	39
Консистенция . . .	23	22	24	22
Окраска и цвет . .	10	9	10	9
Посолка	5	5	5	5
Упаковка (условно)	10	10	10	10
Итого .	88	85	90	85

Значит, маргарин на жировой основе горчичного масла по своим физическим и вкусовым свойствам совершенно не усту-

пает маргарину, произведенному в тех же условиях на жировой основе подсолнечного масла. Точка плавления маргарина на жировой основе горчичного масла равнялась $35,0^{\circ}\text{C}$, а маргарина на жировой основе подсолнечного масла $34,4^{\circ}\text{C}$. Кислотность первого— $0,57^{\circ}\text{T}$, а второго— $0,64^{\circ}\text{T}$. По химическому составу молочный маргарин на жировой основе горчичного масла характеризуется содержанием: воды 14,80 проц., жира 83,31 проц., азотных веществ 0,56 проц., углеводов 0,26 проц. и соли 1,07 проц., а маргарин на жировой основе подсолнечного масла—содержанием: воды 14,30 проц., жира 83,66 проц., азотных веществ 0,58 проц., углеводов 0,28 проц. и соли 1,20 проц.

Кениг, исследовавший большое количество образцов маргарина и коровьего масла, приводит следующие средние данные:

Продукт	Содержание в процентах					
	Воды	Азот. вещ.	Жира	Молочн. сахара	Минер. веществ.	В том числе соли
Коровье масло	13,15	0,60	83,80	0,50	1,95	1,84
Маргарин	12,25	0,45	84,55	0,40	2,35	2,15

Продукт	Содерж. усвояем. веществ в проц.			Каллорий	
	Азот. вещ.	Жира	Углеводов	В 1 кг.	В 1 кг. сух. вещ.
Коровье масло . .	0,57	80,95	0,49	7 573	8 719
Маргарин	0,43	80,49	0,38	7 521	8 571

Эти цифры, показывая отклонения в составе полученного нами маргарина от кокого-то вообще среднего состава изготавливаемого маргарина, одновременно вполне убедительно говорят, что по пищевым достоинствам маргарин почти не уступает коровьему маслу. В качестве недостатка маргарина по сравнению с коровьим маслом можно отметить то, что в нем значительно меньше содержится так называемого „добавочного фактора питания“, или витамина А, играющего очень важную роль в питании детского организма. Для взрослого организма, обычно получающего витамины в достаточном количестве из других источников питания, отсутствие его в маргарине нам представляется несущественным. Кроме этого, в последние годы делаются попытки вводить в маргарин содержащие витамин препараты, или, иначе говоря, искусственно обогащать маргарин витаминами. Кое-где, судя по литературным данным, это проводится уже в заводском масштабе. Над вопросом получения препарата, содержащего витамин А, в последнее время работает и плодовоовощная лаборатория НИИ пищевой промышленности БССР.

11. Заключение.

Маргарин как продукт, пополняющий недостаток коровьего масла, в последние годы производится преимущественно на жировой основе гидроированных и натуральных растительных масел.

Из довольно большого разнообразия имеющихся растительных масел в СССР маргаиновая промышленность до последнего времени использует главным образом подсолнечное и значительно в меньших количествах хлопковое и соевое масло.

Маргаиновая промышленность, получившая в последние годы значительное развитие в различных областях СССР, начинает ощущать недостаток в основном сырье и приводит к загрузке ж.-д. транспорта перевозками его (от мест производства до переработки) на сравнительно далекие расстояния.

Это определяет необходимость изыскания возможностей создания местной сырьевой базы там, где ее до сего времени нет.

Выдвигаемая задача, очевидно, должна получить свое разрешение путем расширения зоны соответствующих масличных культур и надлежащей борьбы за более высокий урожай последних.

Доказанная возможность вполне успешной культуры горчицы на территории БССР, а также более рациональной переработки ее семян и превращения получаемого масла в твердый жир, определила необходимость проверки возможности получения маргарина на основе этого жира.

Из материалов данной работы видно, что гидроированный жир горчичного масла представляет собой вполне хорошее жировое сырье для маргаинового производства.

Все процессы подготовки и переработки этого жира в обычной технологической схеме нашего современного маргаинового производства протекают вполне нормально, и не требуют никаких изменений даже в режиме отдельных процессов по сравнению с переработкой гидроированного подсолнечного масла.

Полученный маргарин характеризуется вполне хорошими физико-химическими свойствами, а вместе с этим и высокими пищевыми достоинствами.

Эта работа завершает весь комплекс проведенных нами работ по биохимическому изучению горчицы как масличного сырья и установлению технологии ее семян и масла.

Таким образом, проблему создания местной жировой базы для маргаинового производства БССР и других областей северной части Союза ССР путем внедрения и соответствующей переработки горчицы следует считать разрешенной и проверенной в производственных условиях.

Дело за нашими совхозами и колхозами в быстрейшем овладении техникой горчицы, а также за соответствующими хозяйственными организациями — в правильном размещении посевных площадей, надлежащем сборе и переработке этого сырья.

ГЛАВНЕЙШАЯ ЛИТЕРАТУРА.

1. Уббелоде-Геллер, Химия и технология жиров, 1933 г.
 2. Б. Н. Тютюнников и А. Л. Маркман, Технология жиров, 1932 г.
 3. В. Г. Рудаков, Производство маргаринового масла, 1928 г.
 4. Палладина, Проблемы маргарина. Итоги пленума НТС, 1931 г.
 5. Г. С. Инихов, Химия молока и молочных продуктов, 1931 г.
 6. Г. С. Петров и А. Ю. Рабинович, Рафинация жиров и масел, 1934 г.
 7. Труды ВНИИЖ, выпуск III, 1934 г. *
-

Редакторы: Фрид и Аксентьев

Техредактор Х. Абрамова

Корректор Соловьева

Сдано в набор 25/III 1936 г. Подписано к печати 4/VI 1936 г.

Формат 62×94. Тираж 1685. Печ. л. 7¼. Зн. в печ. листе 45 600

Главоблит № 1084. Заказ № 1845

Смоленск, школа ФЗУ при тип. Смирнова.

ЦЕНА 3 РУБЛЯ

-155046-

0-30 коп

1936

RLST



0000000115170