

油脂深加工与制品

主编：马传国

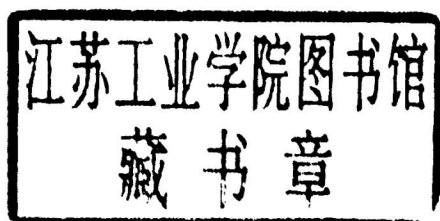
中国商业出版社

油脂深加工与制品

主 编 马传国

副主编 张永太 梁少华

毕艳兰 魏安池



中国商业出版社

图书在版编目(CIP)数据

油脂深加工与制品 / 马传国主编. - 北京: 中国商业出版社, 2002. 8

ISBN 7 - 5044 - 4711 - 0

I. 油… II. 马… III. ①油脂制备—化学加工
②油脂制备—产品 IV. TQ64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 066418 号

责任编辑 常 勇

*

中国商业出版社出版发行
(100053 北京广安门内报国寺 1 号)
新华书店总店北京发行所经销
河南第一新华印刷厂印刷

*

787 × 1092 毫米 1/16 开 14.25 印张 268 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月第 1 次印刷

定价: 32.00 元

* * * *

(如有印装质量问题可更换)

前 言

油脂深加工与制品是油脂学科的主干课程。本课程在油脂化学和油脂加工工艺学的基础上,系统地论述了油脂深加工及制品的工艺理论、工艺过程、工艺效果及生产设备。通过本课程的学习,使学生掌握有关油脂深加工与制品的理论、工艺过程、生产设备和制品配方。重点突出当前国内外在油脂深加工及制品领域的发展动态和最新科研成果。

本课程是油脂工程学科方向的主干课程,适应油脂专业本科学生的学习。同时也可作为食品工程、粮食工程以及精细化工等专业的辅修课程。油脂深加工及制品对从事油脂、食品、化工以及轻工领域的科研人员也有较高的参考价值。

本书共分 8 章,主要介绍了油脂氢化、油脂分提和酯交换等油脂改性的意义、基本原理、工艺过程和生产设备,同时就油脂制品如人造奶油、起酥油、巧克力及调味油脂的生产方法、产品配方及质量标准等进行了阐述。本书绪论、第一章、第八章由马传国编写,第二章由梁少华编写,第三章、第六章由毕艳兰编写,第四章、第五章由张永太编写,第七章及附录由魏安池编写。

在该书的编写过程中,得到了郑州工程学院教务处、粮油食品学院的领导、老师等各方面的帮助,在此表示感谢。由于编者水平有限,可能会出现错误,望请读者批评指正。

编 者

2002 年 7 月

目 录

绪论	(1)
第一章 油脂分提	(5)
第一节 油脂分提理论	(5)
第二节 油脂分提工艺及设备	(14)
第三节 结晶分提的原料	(24)
第二章 油脂氢化	(32)
第一节 概述	(32)
第二节 氢化理论(化学)	(33)
第三节 影响氢化反应速率及选择性的因素	(38)
第四节 催化理论	(42)
第五节 氢气的生产	(49)
第六节 油脂氢化设备与工艺	(56)
第三章 酯交换	(70)
第一节 化学酯交换	(70)
第二节 酶促酯交换	(86)
第四章 人造奶油	(93)
第一节 人造奶油的定义、标准与分类	(93)
第二节 人造奶油的品质及影响因素	(96)
第三节 人造奶油的基料和辅料	(99)
第四节 人造奶油的加工工艺	(106)
第五节 人造奶油及其相关产品的加工设备	(110)
第五章 起酥油	(117)
第一节 起酥油的定义、标准与种类	(117)
第二节 起酥油的功能特性及影响因素	(119)
第三节 起酥油的原料和辅料	(123)
第四节 起酥油的生产工艺	(127)
第五节 起酥油生产设备	(132)
第六章 巧克力糖果用脂	(136)
第一节 天然可可脂	(136)
第二节 可可脂替代品	(141)
第三节 常见巧克力糖果的基本组成	(148)

第七章 调味油脂制品	(151)
第一节 蛋黄酱	(151)
第二节 色拉调味汁(Salad Dressing)	(157)
第三节 调味油	(161)
第四节 调和油	(169)
第五节 花生酱	(171)
第八章 油脂及其制品的包装与储存	(178)
第一节 油脂及其制品的包装	(178)
第二节 油脂制品在储存过程中的劣变	(190)
第三节 油脂制品的安全储存	(197)
附录	(206)
一、高级烹调油通用技术条件	(206)
二、色拉油通用技术指标	(206)
三、色拉油的卫生标准	(206)
四、食用氢化油卫生标准	(207)
五、起酥油行业标准	(207)
六、起酥油的日本农林标准	(208)
七、人造奶油专业标准	(208)
八、人造奶油的日本农林标准	(208)
九、人造奶油卫生标准	(209)
十、可可脂行业标准	(209)
十一、巧克力的行业标准	(210)
十二、巧克力的卫生标准	(211)
十三、食用煎炸油的卫生标准	(211)
十四、调和油的行业标准	(211)
十五、蛋黄酱的日本农林标准	(212)
十六、色拉调味汁的日本农林标准	(213)
十七、调和调味汁的日本农林标准	(214)
十八、半固体状调味汁的日本农林标准	(215)
十九、乳化液状调味汁及分离液状调味汁的日本农林标准	(216)
二十、花生酱的行业标准	(217)
参考文献	(219)

绪 论

油脂、蛋白质、碳水化合物是自然界存在的三大重要物质,是食品的三大主要成分。自然界一切生物过程都是在酶、维生素、荷尔蒙等物质催化和参与的上述三大物质的代、合成和转化过程。蛋白质是由一系列氨基酸组成,碳水化合物由一系列单糖组成,油脂则主要由一系列脂肪酸的甘油酯组成。

油脂是一大类天然有机化合物,它的定义为混脂肪酸甘油酯的混合物(the mixtures of mixed triglycerides)。就一般天然油脂而言,其组成中除 95% 为脂肪酸甘油酯外,还有含量极少而成分又非常复杂的非甘油三脂肪酸酯成分,包括磷脂、甾醇、三萜醇、脂肪醇、脂肪酸、脂肪烃、色素、脂溶性维生素等等,所以就油脂的涵义而言在不同场合和不同文献中有很大差异。

一、油脂与人类社会的生产和生活

油脂是食品中不可缺少的重要成分之一,其主要功能之一就是提供热量。油脂中含碳量达 73% ~ 76%,高于蛋白质和碳水化合物,单位重量油脂的含热量是蛋白质和碳水化合物的两倍(每克油脂产生热量 9.5kcal)。除提供热量外,油脂还提供人体无法合成而必须从植物油脂中获得的必需脂肪酸(亚油酸、亚麻酸等)以及供给各种脂溶性维生素(V_A 、 V_D 、 V_E 和 V_K),缺乏这类物质,人体会产生多种疾病甚至危机生命。油脂是重要的热媒介质,能增进食品风味和制作过程,如用于煎炸食品等。塑性脂肪可以提供可塑性造型的功能,如人造奶油在蛋糕或其他食品上的图案造型;起酥油可以使糕点产生酥性;专用油脂给制品提供很多其他功能。油脂还赋予食品良好的口感和风味,增加消费者食欲。

油脂还有很重要的工业用途,历来被用作润滑油、制作肥皂、照明用油等。但随着科学的进步。由脂肪酸生产的产品日益增多,经济意义越来越重要。例如,适合各种不同要求的、结构不同的表面活性剂(洗涤剂、乳化剂、破乳剂、润湿剂、印染剂、浮选剂、起泡剂等等)以及涂料、增塑剂和合成的多聚物,在矿冶、石油、机械、航空、汽车、电器、化工、纺织、建筑、医药、食品等工业和人民生活用品各个方面,都起了非常重要的作用,这一切都是由于天然脂肪酸结构的奥妙,既有非极性长短适当的碳链,又有能起许许多多化学反应的活性基团羟基和长短不等的不饱和链。在石油化学工业未发展前,油脂是长碳链的惟一来源。当今世界资源日趋紧张,动植物油脂是具有极大潜力的再生资源,作为不可缺少的食物和工业原料,其重要价值受到高度重视。

人类食用油脂、利用油脂已有数千年的历史,直到 20 世纪,油脂才逐渐成为一种重要商品,在社会、经济发展中占据着越来越重要的地位。

在古代,油脂仅仅作为一种很不重要的资源被利用,油脂与社会的繁荣很少有紧密的联系,重要原因之一是油脂资源十分匮乏,油脂仅被作为一种副产品自产自销,油脂在社会经济

生活中占据很小的比重。在人类认识到油脂与人类的生命的紧密联系之前,油脂资源的匮乏曾使油脂化学的发展受到很大阻碍。相反,在油脂产量增加使油脂在社会经济生活中的地位增强,而且也促进油脂科学的研究。在 20 世纪 50 年代以后,美国大豆产量急剧增加,大豆油产量也迅速增长,成为美国第一大油源。大豆和大豆油产量的增加,促使美国科学家大力研究大豆和大豆油的各个方面,从基因改良到油脂制备、加工、利用进行了系统的研究。油脂工业中大豆油抗氧化问题、回味问题、氢化问题以及大豆磷脂、大豆蛋白的研究推动了油脂科学的发展。50 年代以后,加拿大和其他一些国家大力开发低芥酸菜籽油。至 70 年代后期获得成功,芥酸降至 5% 以下,在此基础上又开发出双低品种(低芥酸、低硫代葡萄糖甙)称为 Canola,从此一种新油源出现并在加拿大被大量推广,产量迅速增加,上升为仅次于小麦的经济作物,在国民经济中占很大比重。这样的例子还包括马来西亚政府大力推广种植棕榈,使棕榈油成为当今世界的第二大油源,并使棕榈油的研究在各个方面展开。近 50 年来,油脂产量增加很快,产量的增加一方面说明随着科学的发展,人口的增多,有能力有必要生产更多油脂,以满足社会发展的需要;另一方面说明油脂在国际国内之间的贸易、社会经济发展中起的作用越来越大,产量的增加还意味着油脂科学的研究必须深入。

油脂工业和科技的发展与社会变革也有密切的关系。1870 年前后,法国国王拿破仑指挥百万军队要征服世界,所面临的问题之一就是无法保证军队奶油的供给,这对当时尚不发达的贸易流通是一个挑战,这种需要促使法国科学家研制出了人造奶油。第一次和第二次世界大战期间,由于非常时期油源的缺乏,德国科学家集中力量研究了合成油脂和微生物油脂,并进行工业生产,部分合成油脂还被用于军队食用,油脂科技也因而在此领域有了长足的进展。油脂资源的不断发展在总趋势上仍然适应不了世界人口急剧增加和工业迅速发展的需要。油脂科技工作者的任务之一就是充分利用现有的油脂资源,向社会提供优质油脂及其制品,以增进人类的营养和健康水准,并为社会及工业提供优质原料。

从世界范围内的油脂平均消费水平来看仍然比较低,而且国家和地区之间存在着明显的不平衡,尤其是第三世界一些国家消费水平远远达不到人体需要的水平。因此,要努力解决需求和不足的矛盾。然而,欧美等一些发达国家由于油脂食用量太高同样也带来很多社会问题。由肥胖症以及相伴而生的一些疾病给无数人造成痛苦和烦恼,由于饮食与嗜好,一下子解决这一问题并不容易,这是社会对油脂科技提出的新要求,研制既保持油脂营养和风味而能量又很低的油脂制品是解决问题的途径之一。

油脂科技与现代生命科学的关系越来越紧密,人类在征服自然界的过程中,不仅要了解自然,而且要了解自己。迄今为止,人类多种疾病均与油脂有关系,如动脉硬化、高血压、脑血栓、心脏病、糖尿病等等。这些与油脂有关系的疾病给人类带来不幸,也给社会带来较大的负担,甚至人类目前无法克服的癌症、精神病也与油脂有一定的关系,深入研究油脂将为人类克服上述疾病提供基础和手段。

二、国内外油脂工业状况及发展趋势

近年来,国内外油脂科技和工业都有长足的发展。世界发达国家油脂工业具备以下特点:
(1)油脂工业企业生产规模较大,一般日处理量达 1000 ~ 4000 吨,生产过程自动化程度高,半成品和成品的生产成本较低,加之油料副产品综合利用充分,因此在国际市场中的竞争能力较

强;(2)油脂精炼普遍采用大型连续式生产线,以品质高的色拉油、全精炼油及调和油投放市场,且有向生产营养保健型油脂制品发展的趋势;(3)专用油脂制品如人造奶油、起酥油、代可可脂等有相当的规模和市场,如美国近年人造奶油生产量达 53 万~54 万吨,日本年产量达 25 万吨左右,欧洲国家各种品牌人造奶油年产量接近 30 万吨;(4)发达国家和地区油脂消费水平较高,人均日消费量达 80g 左右,而一些发展中国家的人口日人均仅有 10~30g 油脂的消费量,有的甚至更低。

进入 20 世纪 90 年代后期,我国油脂工业发展迅速,特别是在国外跨国公司的带动下,国内油脂加工企业从装备到管理,都逐渐与国外油脂生产的先进水平缩小差距。进入新世纪,我国已建成并投产的日加工油料 1000 吨以上的油脂企业有 36 家之多。近几年来,我国国民的油脂消费量也在稳步增长,年人均消费量在 9kg 左右,其中城镇人口年人均消费量达 15kg 以上,与世界平均消费水平相当。然而,占我国人口大多数的农村居民,人均年油脂消费量只有 6kg 左右。全社会食用油脂消费量近年在 1100 万~1200 万吨。

我国用于食用油加工的油料基本维持在 3500 万吨左右,一般我国植物油脂缺口在 400 万吨左右。国家有关部门有计划地发放油脂进口配额,调节国内市场的供需矛盾。然而,国外跨国公司和国内大集团都看到我国潜在的巨大市场,在植物油进口配额的基础上,不断增加油料的进口量,使近几年国内油脂量过剩,价格持续走低,有的油脂价格已趋于加工的成本价,国内油脂企业在微利状况下激烈竞争。据有关资料统计,目前我国乡镇以上的植物油加工企业达 5846 家,加工油料总量在 7000 万吨以上,而这其中相当比例的生产企业规模较小,技术装备落后,产品单一,已处于停产和半停产状态,可以说基本上退出了目前的市场竞争。

我国已加入世界贸易组织,国内油脂市场逐渐与国际接轨,在今后几年逐步放宽特定商品的配额限制,在对外贸易政策上作出适当调整,其中主要油品的分配指标见表。

主要油脂品种配额指标

单位:万吨

时 间 品 种	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年
大豆油	251.8	281.8	311.8	358.7
菜籽油	87.9	101.9	112.7	124.3
棕榈油	240	260	270	316.3

最近一两年,国内油脂加工企业的扩张带来油料进口快速增加,使国内间接进口油脂数量明显增加。以 2000 年为例,我国全年进口大豆 1040 万吨,油菜籽 297 万吨,折合植物油为 296 万吨。由此可见,今后国内油脂供应量还要持续过剩,油脂价格继续下滑,油脂加工企业的竞争更加激励。

对于目前和今后的市场形式,我国油脂工业和科技应注重以下各方面的工作。

(1)按照产业政策引导粮油加工业形成合理的区域布局和经营规模,应有计划安排在港口城市利用现有企业进行重组改造,建立厂库联合的联合企业,进行油料、产品配送,注重油料和油脂的精深加工,以降低生产和流通成本;在利用现有大宗油料的基础上开发米糠、玉米胚芽油源,推广米糠保鲜和玉米提胚技术,组建油料综合利用专业公司。

(2)注重生物技术在油脂工业中的应用,如:利用生物技术提高油料产量及油料含油率;开发“设计型”油脂作物(designer oil crops)和新型油脂作物(novel oil crops);应用酶工程技术生产“结构”甘三酯;对微生物油脂进行研究和开发;可生物降解聚合物以及可再生燃料的开发。

(3)低能耗新型油脂加工技术的应用,减少环境污染。酶法制油技术如使用纤维素酶、果胶酶、蛋白酶等处理破碎原料,提高出油率;膜处理技术,如利用油脂与溶剂、磷脂、脂肪酸、色素形式和分子量大小的不同,通过膜技术进行分离;超临界流体萃取技术,如超临界 CO_2 流体浸出油脂及粕安全无毒,工艺过程中避免了易燃易爆溶剂的使用。

三、本课程的内容和任务

人类食用油脂、利用油脂已有数千年的历史,但是,长期以来一直未成为规模生产,直到20世纪初,由于油脂浸出及油脂精炼技术的进步,油料生产在世界范围内得到发展,油脂才逐步成为重要的商品。随着氢化、脱臭、酯交换及油脂制品深加工技术的发展,油脂副产品综合利用等新技术的发展,油脂产品已能适应各种特殊功能性及营养性的要求。

油脂深加工及制品涉及油脂的三大改性理论和工艺过程,以及油脂制品的营养和功能性的理论、配方和工艺过程。它的理论是建立在胶体化学、物理化学、油脂化学及化学工程学基础上的。油脂深加工是在油脂精制和提炼的基础上进行的,油脂深加工的改性是改变油脂的组成成分或结构,从而改变其物理性质或化学性质,提高质量,扩大用途,使油脂产品从单一的营养型向营养功能复合型发展。

早在1870年,法国、意大利等国家以固体脂或其他油脂(如牛脂、棉油)为原料,通过结晶、分离生产人造奶油、起酥油及代可可脂等专用油脂。现代氢化技术起源于1897~1905年间。而在20世纪初,人造奶油基料油脂供不应求,为缓解奶油基料短缺,德国科学家 Wilhelm 于1902年用镍作催化剂,使氢与油脂中的双键加成获得成功,先后在德国、英国获得专利。由此人们开始大规模地利用氢化技术生产各种专用油脂。酯交换被用来生产没有反式双气键的油脂,1961年联合利华(Unilever)公司获得生产专利。由于具有可改良油脂的熔点及结晶功能特性,使酯交换成为一个具有较大潜力的加工手段。

随着生物学家和油脂化学家对脂质化学研究的不断深入,油脂深加工技术和生产工艺更符合科学的反应机理。各种食用油脂制品正向着适应特殊功能性和营养性的要求,为保障生命机体,科学代谢的方向发展;随着科技的进步,加工工艺和设备逐步完善,自动化程度愈来愈高,新产品不断开发,这对油脂深加工及制品的研究也不断完善和深入。

油脂深加工及制品是一门新兴和发展中的学科,同时也是一门实验性很强的学科。油脂深加工与制品是油脂学科的主干课程。适应油脂专业本科学生的学习。同时也作为食品工程、粮食工程以及精细化工等专业的辅修课程。油脂深加工及制品对从事油脂、食品、化工以及轻工领域的科研人员也有较高的参考价值。本课程在油脂化学和油脂加工工艺学的基础上,系统地论述油脂深加工及制品的工艺理论、工艺过程、工艺效果及生产设备。通过本课程的学习,使学生掌握有关油脂深加工与制品的理论、工艺过程、生产设备和制品配方,重点突出当前国内外在油脂深加工及制品领域的发展动态和最新科研成果,重视培养学生分析问题、解决问题和初步开展科学研究的能力。

第一章 油脂分提

第一节 油脂分提理论

天然油脂是有多种甘三酯组成的混合物。由于组成甘三酯的脂肪酸碳链长度、不饱和程度、双键的构型和位置及各脂肪酸在甘三酯中的分布不同,使各种甘三酯组分在物理和化学性质上存在差别。油脂由各种熔点不同的甘三酯组成,不同组成的油脂的熔点范围有差异。在一定温度下利用构成油脂的各种甘三酯的熔点差异及溶解度的不同,把油脂分成固、液两部分,这就是油脂分提(Fractionation)。早在 1870 年,法国、意大利等国以固体脂或其他油脂(如牛脂、棉油)为原料,通过结晶、分离生产人造奶油、起酥油及代可可脂等专用油脂。1901 年 Holde and Starge 将橄榄油的乙醚溶液冷却至 -40°C ,分离及得到了少量的固体甘三酯,现在都知道主要是棕榈油酸组成的甘三酯,这是最早的利用溶剂低温结晶分提植物油中甘三酯组分。分提是油脂改性不可缺少的加工手段。

一、分提的意义和方法

很多天然油脂由于它们特有的化学组成,使它们的应用领域受到了限制,影响产品的使用价值。食用油脂制品起酥油、人造奶油中,如果二烯以上的脂肪酸含量低,那么,制品的稳定性就会提高,商品的货架期会延长;冷餐色拉油要求低温下保持透明,对油脂中固态甘三酯组分的含量就有所限制;用于制漆行业的油脂原料,要求较高的不饱和度,有利于改善产品的质量。

根据目前的分析和分离手段,不仅可以分离、测定几种类型的甘三酯的熔点,而且,可以测定其晶型,为油脂分提提供了理论基础。天然油脂的甘三酯大体上分为四大类,即三饱和型(GS_3)、二饱和和单不饱和型(GS_2U)、单饱和和二不饱和型(GSU_2)及三不饱和型(GU_3)。目前的工业生产过程尚未实现甘三酯中所有组分的分提,仅限于熔点差别较大的固态脂和液态油的分离。

结晶分提通常是有区别于冬化的,尽管两种工艺都基于同一原理,但它们有不同的目的。在冬化过程中,油脂在低温下保持一段时间,然后通过过滤除去能使液态油产生混浊的固体,这些物质或是高熔点的甘油酯或是高熔点的蜡,作为需要除去的固体物质是相当少的(小于 5%),冬化大多被认为是精炼工艺的一部分。另一方面,油脂结晶分提是一改性的过程,它涉及物质组分较大的改变,并且提高获得产品的物理特性。这里,冷却和分离不是一个简单的过程,而是需要严格的条件控制。

目前,工业中常使用的油脂分提方法有常规法(干式)、溶剂法、表面活性剂法等。另外,在

油脂工业和科技中,已对液—液萃取、分子蒸馏、超临界流体萃取以及吸附的方法应用于油脂分提进行了研究和实践。

二、分提机理

工业中对油脂分提的方法分为结晶和分离,即都要使油脂冷却析出晶体,然后进行晶、液分离,得到固态脂和液态油。

(一)甘三酯的同质多晶体

同一种物质在不同的结晶条件下所具有不同的晶体形态,称为同质多晶现象。不同形态的固体结晶称为同质多晶体。同质多晶体间的熔点、密度、膨胀及潜热等性质是不同的。

高级脂肪酸的甘三酯一般有 α 、 β' 、 β 三种结晶形态(特殊情况下,有的仅有两种结晶形态,而有的则超过三种),其稳定性为 $\alpha < \beta' < \beta$ 。另外,在快速冷却熔融的甘三酯时会产生一种非晶体,称为玻璃质。由于 α 、 β' 、 β 三种晶型所具有的自由能不同,其物理性质也不同。表 1-1 是甘三酯三种晶型的主要特征的定性比较。

表 1-1 甘三酯三种晶型的重要特征

类型	形 态	表面积	熔点	稳定性	密度
α	六方结晶	大	低	不	小
β'	正交结晶	中	中	介	中
β	三斜结晶	小	高	稳	大

由此可见,同一甘三酯的不同晶型具有不同的熔点。

(二)互溶性

不同甘三酯之间的互溶性取决于它们的化学组成和晶体结构,它们可以形成不同的固体溶液。结晶分提的效率不仅取决于分离的效率,也受固态溶液中不同甘三酯互溶性的限制。晶体的形成与油脂的相特性有关。

相平衡是结晶过程的理论基础。利用图形来表示相平衡物质的组成、温度和压力之间的关系以研究相平衡,这种图称为相图,又称为平衡状态图。我们可以利用固液平衡相图说明固态溶液的互溶性。

一般说来,油脂的固态溶液为部分互溶型,并具有低共熔点,如图 1-1。

图 1-1 中的六个相区。曲线 $T_A d T_B$ 以上是液相区,曲线 $T_A m P$ 左侧 α 为固体相区(固体 α 为 B 溶于 A 的固态溶液), $T_B n q$ 右侧是固体 β 相区(固体是 A 溶于 B 的固态溶液), $T_A d m$ 、 $T_B d n$ 及 $m n q p$ 为两相

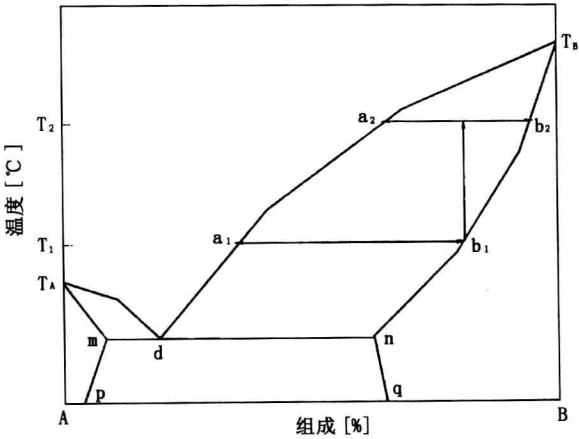


图 1-1 用来说明以分提法提纯某一组分假定二元混合物相图

区。点 d 是低共熔点,此时固体 A 与固体 B 同时析出。这种同时析出的 A 和 B 的混合物,称作低共熔混合物。低共熔点的物系像一纯化合物,熔化迅速。如果从组成为 C 的二元物系 A + B 中分离高纯度的物质 B,应首先熔化物系,然后控制冷却至温度 T_1 ,分离出现组成为 b_1 的晶体和组成为 α_1 的液体。若晶体进一步熔化,冷却至温度 T_2 ,将产生纯度较大的晶体(组成为 b_2)及组成为 α_2 的液体。由于低共熔点的存在,不能利用重复结晶法从物系中分离出纯净的组分 A。低熔点有机溶剂的存在不影响相的特点,并且,此原理也适应于多元物质(组分可分为两大类,每类中的各组分性质相近)。

(三) 结晶

1. 结晶过程

油脂结晶过程分为三个阶段,即熔融油脂的过冷却、过饱和;晶核的形成以及脂晶的成长。当熔融油脂的温度比热力学平衡温度低得多,即过冷却(或稀溶液变得过饱和)时,将出现晶核。过饱和形成的浓度差(过饱和度)是晶核形成和晶体成长的浓度推动力,其大小影响脂晶的粒度及粒度分布。溶液中晶核有三种成核现象,即在大量液相中均匀成核;外来物质的异类成核;以及当微小晶粒从母体晶核上剥离,并作为二次成核的晶核。

溶液过饱和度与结晶的关系如图 1-2 所示。图中 AB 线为普通的溶解度曲线,CD 线代表溶液过饱和而能自发地产生晶核的浓度曲线,即超溶解曲线,它与溶解度曲线大致平行。这两条曲线将浓度-温度图分割为三个区域。在 AB 线以下是稳定区域,在此区域中溶液尚未达到饱和,因此没有结晶的可能。AB 线以上为过饱和区,此区又分为两部分,即在 AB 与 CD 线之间称为介稳区,在该区域中,不会自发地产生晶核。如果溶液中已加入了晶种,那么,这些晶种就会成长;CD 线以上是不稳定区,在此区域中,溶液能自发地产生晶核。若原始浓度为 E 的溶液冷却到 F 点,溶液刚好达到饱和,此时由于缺乏作为结晶推动力的过饱和度,因此不能结晶。从 F 点继续冷却到 G 点后,溶液才能自发产生晶核,越深入不稳定区(如 H 点),自发产生的晶核越多。可见,晶核的形成速率取决于冷却过饱和的程度。

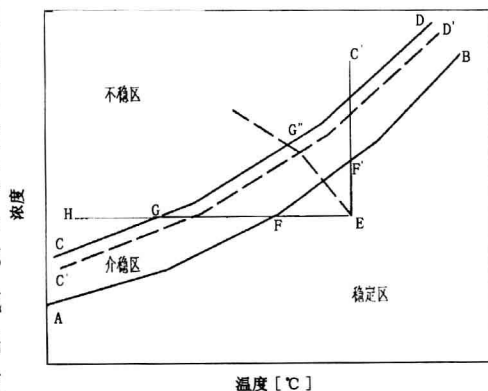


图 1-2 溶液过饱和度与结晶的关系图

在过饱和溶液中已有晶核形成或加入晶种后,以过饱和度为推动力,晶核或晶种将长大。晶体的生长过程是由三个步骤组成的:待结晶的溶质借扩散穿过靠近晶体表面的一个静止液层,从溶液中转移到晶体的表面,并以浓度差作为推动力;到达晶体表面的溶质长入晶面使晶体增大,同时放出结晶热;放出的结晶热借传导回到溶液中,结晶热量不大,对整个结晶过程的影响很小。成核速率与晶体生长速度应匹配。冷却速度过快,成核速率大,生成的晶体体积小,不稳定,过滤困难。

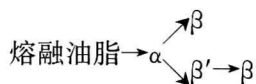
在晶体的成长过程中,晶粒之间的相互吸引作用,使它们靠弱键结合在一起形成附聚物,这种附聚作用会使分离效率降低,这是因为晶体内部夹带着较多的液体。

图 1-3 是加晶种的油脂缓慢冷却结晶的情况。由于溶液中有晶种存在,且降温速率得到控制,溶液始终保持在介稳状态,晶体的生长速度完全由冷却速度控制。因为溶液不致进入不稳区,不会发生初级成核现象,所以能够产生粒度均匀的晶体。

2. 晶型对分提的作用

将熔化的油脂冷却到熔点以下,抑制了高熔点甘三酯的自由活动能力,变成称为过饱和溶液的不稳定状态。在此状态下,首先形成晶核。通过在其晶核表面逐步供给甘三酯分子,使结晶生长到一定体积及形状,以便有效地分离。在晶体成长的固相内,还发生相转移,这是结晶的多晶现象。

油脂一般有 α 、 β' 、 β 三种晶形,以这个顺序,结晶的稳定性、熔点、熔解潜热、熔解膨胀逐步增大见表 1-2。稳定晶型的形成受冷却速率、时间、纯度及溶剂等因素的影响,在缓慢冷却的情况下晶型的过程一般呈如下规律:



同质多晶体的相转移是单向性的,即 $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$,而 $\beta \rightarrow \beta' \rightarrow \alpha$ 不能发生。油脂结晶速率以 $\alpha > \beta' > \beta$ 的顺序。

表 1-2

三硬脂酸甘油酯的三种晶型特性

特性	晶型		
	α	β'	β
熔点(℃)	55	64	72
熔化焓(J/g)	163	180	230
熔化膨胀(cm^3/kg)	119	131	167

有机溶剂能够降低油脂的粘度,使甘三酯分子的动作变得容易,能够在短时间内生成稳定的、易过滤的结晶。将油脂急冷固化,首先生成 α 结晶,不稳定晶型向稳定晶型转变的快慢主要取决于甘三酯的脂肪酸组成及分布。一般地,脂肪酸碳链长或脂肪酸种类复杂的油脂转变速度慢;同一碳链长度、甘三酯结构对称的转移速度快。油脂结晶时是容易取得 β 型还是容易产生 β' 型的稳定晶型,主要取决于油脂的结晶习性。固液分提工序,需要晶粒大,稳定性佳,过滤性好的 β' 或 β 型结晶。

三、影响分提的因素

分提过程力求获得稳定性高、过滤性能好的脂晶。由于结晶发生在固态脂和液化态油的共熔体系中,组分的复杂性及操作条件诸因素都直接影响着脂晶的大小和工艺特性。

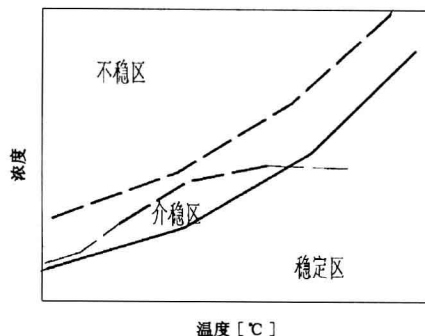


图 1-3 添加晶种时溶液过饱和与超溶解度曲线

(一)油品及其品质

不同品种的油脂,甘三酯组分不同,加上油脂在制取、精制过程中的工艺影响,使得脂晶在离析的难易程度上存在着差异。固体脂肪指数较高或脂肪酸组成较整齐的油品,如棕榈油、椰子油、棉籽油及米糠油等的分提较容易。某些油脂(如花生油)由于组成其脂肪酸的碳链长短不齐,冷冻获得的脂晶呈胶性晶束,从而无法进行分提。因此,工业脱脂的可行性首先取决于油脂的品种(即甘三酯的组成)。

天然油脂中的类脂组分对油脂的品质和结晶分提也有影响:

1. 胶质:油脂中的胶性杂质会增大各种甘三酯间的互溶度和油脂的粘度,而起结晶抑制剂的作用。另外,在低温下有可能形成胶性共聚体,从而降低了脂晶的过滤性,因此,油脂在脱脂前必须进行脱胶和吸附处理。

2. 游离脂肪酸:由于游离脂肪酸在液体油中的溶解度较大,且易与饱和的甘三酯形成共熔体,使得部分饱和甘三酯随其进入液体油中,从而阻碍了结晶化,降低了固态脂的得率。据研究,游离脂肪酸含量达7%时,即影响油脂的结晶和可塑性。但是,也有人认为适量的游离脂肪酸能起到晶种的作用,可降低结晶的温度,使分提范围变窄,有利于分提,不过这很可能是指固体脂肪酸而言。

3. 甘油二酸酯:天然油脂中的甘油二酸酯大部分是植物体内合成甘三酯过程中的中间产物。在分提过程中能减小油脂的固体脂肪指数,能与甘三酯形成共熔混合物,而且有拖延 α 脂晶形成,延缓 α 脂晶向 β' 或 β 型转化的作用,从而阻碍脂晶的成长。一般认为含量超过6.5%,阻晶作用即会加强。值得注意的是甘二酯在甘三酯中的溶解度大,脱除较困难。

4. 甘油一酸酯:甘油一酸酯具有乳化性,在固脂结晶过程中起阻碍作用,含量超过2%时即阻碍晶核形成。另外,在应用极性溶剂(如丙酮、异丙醇)进行分提时,甘一酯具有分散水的作用,使得溶剂的极性降低,从而影响分提效率。

甘一酯较活泼,应用碱炼法或物理精炼法即可降低其含量。

5. 过氧化物:过氧化物不仅会降低油脂的固体脂肪指数,而且会增大油脂的粘度,对结晶和分离均有不良影响。

分提一般在脱臭以前进行。油脂经过加工处理后,分提又进一步除去了液体油中的杂质。这样的液体油脱臭所需的时间较短,成品油的质量好。

(二)晶种与不均匀晶核

所谓晶种,是指在冷却结晶过程中首先形成的晶核,而诱导固脂在其周围析出成长的物质。在分提过程中,一般添加与固态脂中脂肪酸结构相近的固体脂肪酸;有时对油脂则不进行脱酸预处理,以含有的游离脂肪酸充作晶种,以利脂晶成长。

不均匀晶核是指油脂在精制、输送过程中,由于油温度低于固态脂凝固点而析出的晶体。这部分晶体由于是在非匀速降温过程中析出的,晶型各异,晶粒大小不一,当转入冷冻结晶阶段后,会不利于脂晶的均匀成长和成熟,使结晶体本身产生缺陷,影响油脂的分提。因此,分提过程中油脂在进入冷冻阶段前,必须将这部分不均匀晶核破坏。通常将油脂熔融升温至固脂熔点以上,保温20~30min,然后再转入正常冷冻分提阶段。

(三)结晶温度和冷却速率

分提过程中,由于甘三酯分子中的三个酰基碳链都较长,结晶时会有较严重的过冷、过饱和现象,其结晶的温度往往远低于固脂的凝固点。在整个结晶过程中,油脂中具有高熔点的三饱和酸酯最先结晶,然后依次是二饱和、单饱和及其他易熔组分,最后达到相平衡。这种平衡主要根据外界冷却条件和晶体的有关特性而定。如果过冷度太大,同时会形成很多晶核,使整个体系粘度增加,分子移动困难妨碍结晶成长。将油脂逐渐冷却,使过饱和溶液形成的晶核少时,就能在较短时间内形成包含液体少的稳定型结晶。由此可见,结晶温度是与分提效果紧密相联的。不同分提工艺,不同的结晶温度,具有相应的分提效果(见表 1-3、表 1-4)。

表 1-3 棕榈油常规分提工艺不同温度的分提效果*

结晶温度 ℃	得率(%)		液态油浊点 ℃	固态脂熔点 ℃
	液态油	固态油		
29	75	25	12	—
24	70~80	20~30	9	—
22P	65	35	7.5	50
18	55~60	40~45	6	45~50

* 真空转鼓过滤机过滤

表 1-4 棕榈油溶剂分提工艺不同温度下的分提效果*

结晶温度 ℃	得率(%)		液态油浊点 ℃	固态脂熔点 ℃
	液态油	固态油		
5	85	15	10	55
0	83	17	7	-52.5
-5	52.5	47.5	5	48.5
-10	45	55	3	46.5
-15	40	60	-1	43
-20	35	65	-4	41.6

* 工业己烷占油脂数量的 25%

分提过程中,脂晶的晶型影响分离效果,适宜过滤分离的脂晶必须具有良好的稳定性和过滤性。各种油脂最稳定的晶型与其固脂的甘三酯结构有关,分子结构整齐或对称性强的甘三酯(如三硬脂酸酯、猪脂、三软脂酸酯或结构相近的 SOP、SOS、POP 构型)的稳定晶性为 β -型;分子结构不太整齐(即组成甘三酯的脂肪酸碳原子数相差 2 个以上的或 OPP 型)的则为 β' 型。表 1-5 列出各种油脂最稳定的结晶型。

表 1-5 各种油脂最稳定的结晶型

晶型	β' -型	β -型
油品	棉籽油、棕榈油、菜籽油、步鱼油、鲱鱼油、鲸鱼油、牛脂、奶油、改质猪脂	大豆油、红花籽油、葵花籽油、芝麻油、玉米胚油、橄榄油、花生油、椰子油、棕榈仁油、猪脂、可可脂、卡诺拉油

某种油脂最稳定晶型的获得是由冷却速度和结晶温度决定的,温差过大的急骤冷却易形成无法分离的玻璃质体,缓慢冷却至一定的结晶温度,才能获得相应的晶型,表 1-6 列出了棕榈油的结晶温度与相应晶型。

表 1-6 棕榈油的结晶温度与相应的晶型

结晶温度(℃)	晶型
-5 以下	次 α -型
-5 ~ 7	α 和 β' -型
7 以上	β' -型

冷却速率取决于冷却介质与油脂的温差和传热面积,过大的温差会在换热器表面形成晶垢,影响换热和延缓分提历程。为了在较小的温差前提下保证冷却速率,结晶塔的换热面积裕度一般均设计得较大。

冷却速率还与工艺有关,溶剂分提的冷却速率可高于常规分提法,例如,溶剂分提棕榈油时,冷却速率可提高至 3 ~ 5℃/h 以上。各种油脂中高熔点组分的组成不同,晶体的特性各异,因此要求不同的结晶温度和冷却速率。某种油品适宜的结晶温度和降温速率,需要通过试验得到的冷却曲线和固体脂肪含量曲线所示的函数关系确定。例如棉籽油的结晶分提过程一般分为三个阶段,各个阶段的工艺参数如表 1-7 所示。

表 1-7 棉籽油分提工艺参数

冬化阶段	冷却温度(℃)		冷却速度 (℃/h)	油与冷却剂温差 (℃)
	初温	终温		
I	21 ~ 26	13	1 ~ 2	10 ~ 14
II	7 ~ 13	7	0.3 ~ 0.5	5
III	7	7	恒温养晶 12 小时	—

(四)结晶时间

由于甘三酯分子中脂肪酸碳链较长,结晶时有过冷现象,低温下的粘度又大,所以自由度小,形成一定晶格的速度较慢。加之不稳定的 α 晶型要向稳定的 β' 和 β 晶型转变;甘三酯的同质多晶体分别与液体油之间的转化是可逆的,因此达到稳定晶型需要足够的时间。天然油脂组分复杂,又因为一定温度下每个特定体系有其相应的溶解度,因此,某种油脂结晶达到平衡所需要的时间是较难预测的。

固态脂的结晶时间不仅与体系粘度、多晶性,某种饱和或不饱和甘三酯结成稳定晶型的性质,冷却速率以及达到平衡的不同速度等因素有关,而且还受结晶塔结构设计的直接影响。某种油品在某种结构的结晶塔达到结晶相平衡的时间需要通过试验来确定。

(五)搅拌速度

晶核一旦形成将进一步长大。生长速率不仅取决于外部环境(过冷、抑晶剂的存在等),而且,也取决于体系的内部因素(如同质多晶体的形成、晶体的形态、晶体缺陷等)。生长速率与过冷度成正比,与油脂的粘度成反比,粘度越大,母液相和晶体表面之间的传质就越困难,因而