

О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ ВИТАМИНА А ИЗ ЖИРОВ МОРСКИХ ЖИВОТНЫХ

Инженер-технолог С. И. МАКСИМОВ

Метод молекулярной дистилляции в настоящее время применяют для разделения смесей высокомолекулярных соединений, содержащих компоненты близкие по давлению насыщенных паров, но различные по молекулярному весу, а также смесей, неустойчивых при высокой температуре.

В пищевой промышленности путем молекулярной дистилляции получают концентраты витамина А из жиров морских животных и концентраты витамина Е из растительных масел.

Процесс молекулярной дистилляции отличается от обычной, равновесной дистилляции, поэтому применение некоторых известных аналитических методов для оценки и исследования этого процесса не всегда возможно. Так, обычная дистилляция происходит в большинстве случаев при атмосферном давлении и температуре кипения разделяемой смеси, в результате чего смесь интенсивно перемешивается и концентрация легколетучего компонента одинакова во всей массе жидкости. Скорость процесса испарения определяется количеством подведенного тепла. Паровая фаза находится в равновесии с жидкой и содержание легколетучего компонента в парах определяется содержанием его в разделяемой смеси.

При молекулярной дистилляции течение процесса принципиально меняется. Молекулярная дистилляция происходит в условиях вакуума, соответствующего остаточному давлению $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., при температурах ниже температуры кипения жидкости и без перемешивания жидкости. В этом случае молекулы пара беспрепятственно переходят с поверхности испарения на поверхность конденсации. Дистилляция происходит при отсутствии равновесия между жидкостью и паром.

Разность концентраций легколетучего компонента, создавшаяся в слое дистиллируемой жидкости, вызывает процесс диффузии его к поверхности испарения. Таким образом, содержание легколетучего компонента в парах определяется не только содержанием его в разделяемой смеси, но также и скоростью теплового движения молекул данного компонента, т. е. скоростью подачи их к поверхности испарения и скоростью перехода их с поверхности испарения на поверхность конденсации [9].

В свою очередь указанные скорости зависят от ряда технологических параметров (температуры, остаточного давления в аппарате, толщины слоя жидкости и др.). Исходя из этого, проведению процесса дистилляции всегда предшествует тщательный подбор оптимальных параметров, характерных для данных условий и дистиллируемого вещества.

Говорить об установленной зависимости содержания легколетучего компонента в парах от содержания его в разделяемой жидкости в условиях молекулярной дистилляции можно лишь при условии постоянства указанных параметров и в очень узком пределе. При дистилляции витамина А при отработанном и неизменном режиме — содержание витамина А в дистилляте зависит главным образом от его содержания в исходном жире. Поэтому при выборе и направлении сырья (жира с витамином А) на дистилляцию для получения концентрата витамина А с заданным содержанием надо это положение учитывать в первую очередь.

Зависимость содержания легколетучего компонента в парах от содержания его в смеси может быть выведена математическим путем из уравнения скорости дистилляции вещества при высоком вакууме [9]:

$$G = 3,513 \cdot 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек.}$$

где: P — парциальное давление паров данного компонента в мм рт. ст.;
 M — его молекулярный вес;
 T — абсолютная температура дистилляции.

Для вывода данной зависимости принимаем, что все количество испарившегося вещества переходит в дистиллят. Разделению подвергается идеальная бинарная смесь, в которой содержание легколетучего компонента x молей, содержание малолетучего $(1-x)$ молей. В образующихся парах содержание легколетучего компонента y молей, малолетучего — $(1-y)$ молей. При постоянных параметрах зависимость будет определяться следующими формулами.

1) Количество испарившихся компонентов:
 а) легколетучего

$$q_1 = \frac{kP_1}{\sqrt{M_1T}} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек.}; \quad (Ia)$$

б) малолетучего

$$q_2 = \frac{kP_2}{\sqrt{M_2T}} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек.}, \quad (Ib)$$

где: P_1, P_2 — парциальные давления паров легколетучего и малолетучего компонентов в мм рт. ст.;
 M_1, M_2 — их молекулярные веса;
 k — коэффициент.

2. Общее количество пара (дистиллята) составит:

$$Q = q_1 + q_2 = \frac{kP_1}{\sqrt{M_1T}} + \frac{kP_2}{\sqrt{M_2T}} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{сек.} \quad (II)$$

3. Молярная доля легколетучего компонента в парах составит:

$y = \frac{q_1}{q_1 + q_2}$ или, подставляя значения q_1 и q_2 из уравнений Ia и Ib, имеем

$$y = \frac{\frac{kP_1}{\sqrt{M_1T}}}{\frac{kP_1}{\sqrt{M_1T}} + \frac{kP_2}{\sqrt{M_2T}}}. \quad (III)$$

Применяя закон Рауля ($P = P^0x$), где P^0 — упругость пара чистого компонента при температуре дистилляции, получаем

$$y = \frac{\frac{kP_1^0x}{\sqrt{M_1T}}}{\frac{kP_1^0x}{\sqrt{M_1T}} + \frac{kP_2^0(1-x)}{\sqrt{M_2T}}};$$

делим числитель и знаменатель данного уравнения на $\frac{kP_2^0(1-x)}{\sqrt{M_2T}}$,

$$y = \frac{\frac{(kP_1^0x)(\sqrt{M_2T})}{(\sqrt{M_1T}) [kP_2^0(1-x)]}}{\frac{(kP_1^0x)(\sqrt{M_2T})}{(\sqrt{M_1T}) [kP_2^0(1-x)]} + 1}.$$

В данном уравнении соотношение $\frac{P_1^0}{P_2^0} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ характеризует разделяющую способность процесса молекулярной дистилляции и называется коэффициентом разделения (α_m). Введя обозначение α_m и сократив подобные члены уравнения, получаем

$$y = \frac{\frac{\alpha_m x}{1-x}}{\frac{\alpha_m x}{1-x} + 1} = \frac{\frac{\alpha_m x}{1-x}}{\frac{\alpha_m x + 1-x}{1-x}} = \frac{\alpha_m x}{1+x(\alpha_m-1)} \quad (IV)$$

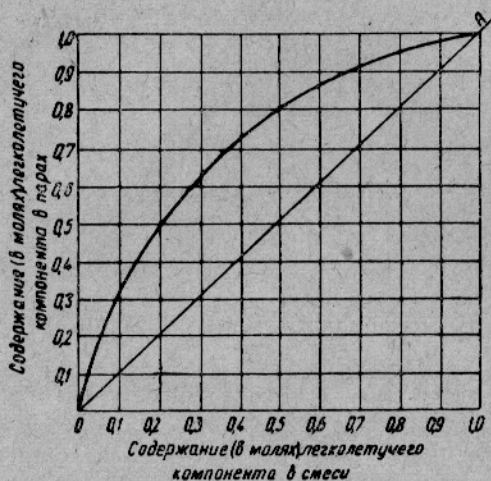


Рис. 1. Зависимость содержания легколетучего компонента в парах от содержания его в разделяемой смеси ($\alpha=4$).

Сопоставляя уравнение IV с аналогичным уравнением обычной дистилляции [3]

$$y = \frac{\alpha_1 x}{1+x(\alpha_1-1)} \quad (V)$$

отметим, что данные уравнения отличаются только значениями коэффициента α_1 , который

$$\text{для обычной дистилляции равен } \frac{P_1^0}{P_2^0}.$$

Придавая определенные значения x в уравнении IV и определяя сопряженные значения y , можно построить кривую зависимости $y=f(x)$ при условии постоянства остальных параметров (рис. 1). Из приведенного графика (рис. 1), а также из уравнения IV видно, что форма кривой зависит от значения α , которое в условиях молекулярной дистилляции на величину $\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$ выше, чем при обычной дистилляции.

При $\alpha_m = \text{const}$ кривая будет представлять собой равновесную гиперболу. При $\alpha_m = 1$ кривая совпадет с диагональю построенного прямоугольника и разделения компонентов в этих условиях не будет.

С увеличением значения α_m кривизна гиперболы растет, показывая возрастающую разность между составом жидкости и пара. Значение α_m не остается постоянным. С увеличением температуры дистилляции, а также с увеличением содержания легколетучего компонента в исходной смеси α_m уменьшается, и наоборот, с уменьшением температуры дистилляции (до оптимальной) и содержания легколетучего компонента в разделяемой смеси величина α_m будет расти. Из приведенного графика следует, что содержание легколетучего компонента в парах, кроме точек O и A , выше содержания его в исходной смеси.

Таким образом, методом однократной молекулярной дистилляции получается дистиллят, который отличается большим содержанием легколетучего компонента по сравнению с содержанием его в разделяемой смеси. Зависимость содержания легко-

летучего компонента в парах от содержания его в исходном сырье при молекулярной дистилляции исследовалась в лабораторных условиях рядом ученых [14, 15]. Для исследований брали смеси с различным содержанием легколетучих компонентов — ди-*n*-октилфталата и 2-этил-гексилфталата в 2-этил-гексилсебацinate, которые подвергали дистилляции по одному и тому же режиму. На основании полученных данных строили кривые. Содержание легколетучих компонентов измеряли в молях. Таким образом, был получен ряд кривых, характерных для данных температур дистилляции. По своему характеру эти кривые аналогичны кривой, изображенной на рис. 1.

В данной работе мы исследовали зависимость содержания витамина А в получаемом концентрате от содержания его в исходных жирах. Исследования проводили на лабораторной установке типа «падающей пленки» (рис. 2). При этом условно было принято, что содержание витамина А в парах равно его содержанию в дистилляте, а также, что эта смесь является двухкомпонентной (глицериды и витамин А).

В качестве исходных использовались китовые жиры с содержанием витамина А 7900, 14 500, 25 000, 36 000, 49 000 и. е. на 1 г и концентраты, с содержанием витамина А — 61 000; 77 000; 100 000; 211 000 и. е. на 1 г, полученные дистилляцией данных жиров.

Проведение опыта сводилось к следующему. Исходный жир в количестве 100 г после предварительной дегазации трехкратно разгоняли при температуре 220°С и скорости подачи его 30 г/ч. Остаточное давление в аппарате составляло $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Концентрат, полученный при разгонке, собирали в сборники и после дистилляции взвешивали. В нем определяли содержание витамина А и кислотное число. Затем установку промывали жиром в количестве 50—60 г, направляемым на следующую дистилляцию, и проводили дистилляцию этого жира по тому же технологическому режиму, как и в первом случае. Таким образом, было проведено 10 разгонок жиров с различным содержанием витамина А. Данные разгонок приведены в табл. 1.

На основании полученных экспериментальных данных построен график зависимости содержания витамина А в концентрате от содержания его в исходном жире (рис. 3). На оси абсцисс отложены значения содержания витамина А в исходном жире в и. е. на 1 г, а на оси ординат — содержание витамина А в концентрате в и. е. на 1 г.

Для наглядности графического изображения процесса редистилляции (повторной дистилляции) концентрата витамина А через точки одинаковых содержаний витамина А в исходном жире и концентрате после дистилляции построена прямая *ОС*, характеризующая отсутствие разделения компонентов смеси. По внешнему виду эта кривая напоминает незаконченную кривую, изображенную на рис. 1. Ввиду того что в нашем случае разгоняли жир с наибольшим содержанием витамина А—211 тыс. и. е. в 1 г, что соответствует $\sim 0,13$ моля, полученная экспериментальная кривая (рис. 3) составляет только часть теоретически рассчитанной кривой (рис. 1). На рис. 3 видно, что кривая пересечет линию *ОС* в точке с содержанием витамина А в исходном сырье примерно $270 \div 280$ тыс. и. е. в 1 г (т. е. около 0,16 моля).

Такое отклонение экспериментальной кривой от теоретически рассчитанной объясняется, по-видимому, качественным составом дистиллируемого жира, который представляет собой не идеальную¹ и многокомпонентную смесь с присущими ему физиче-

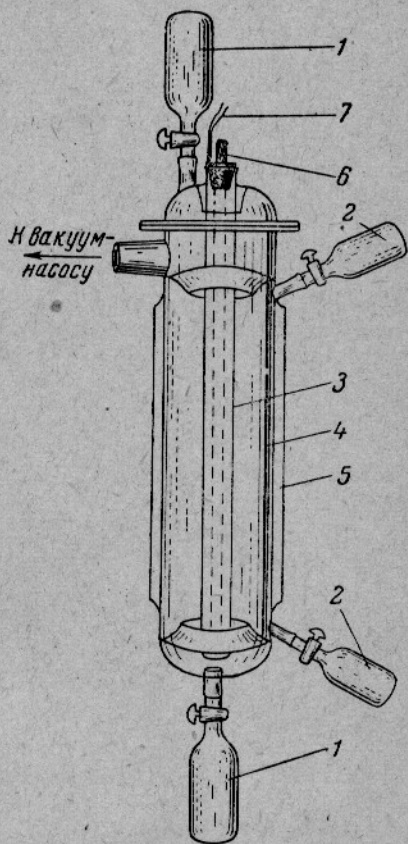


Рис. 2. Лабораторная молекулярно-дистилляционная установка типа «падающая пленка»:

1 — сборник исходного сырья и остатка после дистилляции, 2 — сборник концентрата, 3 — испаритель, 4 — конденсатор, 5 — водяная рубашка, 6 — электроподогреватель, 7 — термометр.

¹ Идеальные смеси такие, в которых компоненты близки по своей химической природе и процесс их смешения протекает без заметного изменения объема и температуры, а также без отклонения средней молекулярной теплоемкости смеси от ее аддитивной величины [3].

Исходный материал, направляемый на дистилляцию	Содержание витамина А в и. е. на 1 г		Кислотное число жира		Во сколько раз увеличилось содержание витамина А при дистилляции
	до дистилляции	после дистилляции	до дистилляции	после дистилляции	
Витамин А в жире	7 900	71 000	0,5	3,1	9,0
	14 500	103 000	0,5	3,0	7,15
	25 000	133 000	0,6	3,4	5,4
	36 000	165 000	0,6	3,5	4,68
	49 000	183 000	0,6	3,3	3,74
Концентрат витамина А	61 000	205 000	2,5	10,5	3,37
	77 000	231 000	3,0	11,6	3,0
	100 000	240 000	3,2	12,5	2,4
	154 000	230 000	3,2	12,8	1,5
	211 000	260 000	4,3	15,3	1,24

скими и химическими свойствами. Несмотря на эти отклонения, зависимость содержания витамина А в концентрате после дистилляции от содержания его в исходном жире в какой-то мере подтверждается практически. На основании данной зависимо-

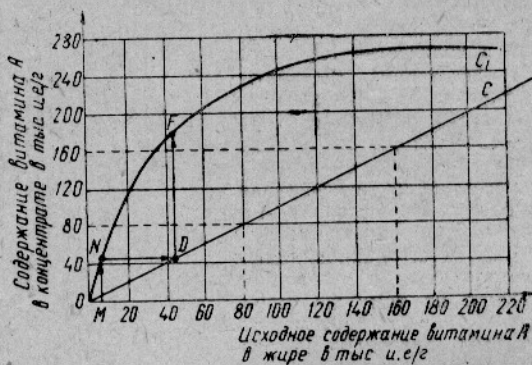


Рис. 3. Зависимость содержания витамина А в концентрате от содержания его в исходном жире.

сти может быть определено содержание витамина А в концентрате, полученном молекулярной дистилляцией из жира с известным содержанием витамина А.

Из данных табл. 1 следует, что наибольшее увеличение содержания витамина А в концентрате, получаемом дистилляцией, по сравнению с содержанием его в исходном жире наблюдается при дистилляции жиров с меньшим содержанием витамина А. Исходные жиры с большим содержанием витамина А дают меньшее увеличение содержания витамина А в концентрате. Так, при дистилляции концентратов активностью 211 тыс. и.е. витамина А на 1 г практически не происходит увеличения содержания витамина А в получаемом продукте. Такие кривые зависимости могут быть построены для различных по природе жиров (китового, из печени минтая, трески и т. п.) и степень кривизны кривой будет характеризовать различную разделяющую способность процесса.

Большой практический и теоретический интерес представляют исследования при помощи данного графика, процесса редистилляции концентрата с целью повышения в нем содержания витамина А. Процесс однократной молекулярной дистилляции на графике изображается прямой, параллельной оси ординат, проведенной из точки М — исходного содержания витамина А до пересечения с кривой OC_1 в точке N (рис. 3). Значение ординаты в точке N будет соответствовать содержанию витамина А в концентрате, полученном молекулярной дистилляцией жира с данным исходным содержанием витамина А.

Перенесем полученное значение содержания витамина А в концентрате на ось абсцисс (ось исходного содержания витамина А), для чего из точки N проведем прямую параллельную оси абсцисс до пересечения с прямой OC в точке D , абсцисса которой будет соответствовать содержанию витамина А в полученном концентрате.

Процесс вторичной молекулярной дистилляции полученного концентрата будет также изображаться прямой, проведенной из точки D параллельно оси ординат до

пересечения с кривой OC_1 в точке F . Ордината данной точки есть содержание концентрата витамина А, полученного редистилляцией первичного концентрата. Из данного графика видно, например, что получение концентрата витамина А с содержанием 170—180 тыс. и.е. на 1 г обеспечивается дистилляцией исходного жира с содержанием витамина А 5 тыс. и.е. на 1 г и последующей редистилляцией полученного при этом первичного концентрата. Дальнейшая редистилляция концентрата является нецелесообразной, так как увеличение содержания витамина А в концентрате после этого практически незначительно.

Кратность увеличения содержания витамина А в общей сложности составляет 34—36 раз, т. е. в 5—6 раз выше, чем при однократной молекулярной дистилляции.

На основании полученных и представленных в табл. 1 данных можно отметить, что для получения методом редистилляции концентрата витамина А с кислотным числом, не превышающим 8,0 и другими качественными показателями согласно стандарту необходимо проводить предварительное улучшение качества первичного концентрата.

В практической работе представляет большой интерес определение количества витамина А в концентрате при дистилляции в зависимости от содержания его в исходном жире в пределах температур молекулярной дистилляции. Эта зависимость неоднократно исследовалась как советскими, так и зарубежными учеными [4, 12, 13] и была нами проверена в интервале температур дистилляции 110—300°С на лабораторной установке типа «падающая пленка» (рис. 2).

Проведение опыта сводилось к следующему. Китовый жир в количестве 100 г с содержанием витамина А 9400 и.е. на 1 г, полученный методом мягкого щелочного гидролиза печени финвала, подвергался разгонке тоекратно при температуре дистилляции 110°С, остаточном давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и скорости подачи жира 30 г/ч. Концентрат витамина А, полученный после дистилляции, и жир-остаток взвешивали и в них определяли содержание витамина А и кислотное число. Затем такое же количество этого жира разгоняли при тех же технологических параметрах, но при температуре 130°С. В концентрате и остатке после дистилляции определяли те же показатели.

Таким образом, было проведено 10 разгонок жира при различных температурах молекулярной дистилляции.

Зависимость содержания витамина А в концентрате и жире-остатке от температуры молекулярной дистилляции показана в табл. 2.

Таблица 2

Температура дистилляции в °С	Концентрат			Выход витамина А в %	Жир-остаток		
	содержание витамина А в и.е. на 1 г	вес в г	кислотное число		содержание витамина А в и.е. на 1 г	вес в г	кислотное число
110	14 500	1,2	4,7	1,85	9300	98,6	0,56
130	27 000	1,7	5,0	4,88	8800	98,0	0,53
150	25 500	2,8	4,9	7,60	8500	97,0	0,48
170	37 000	3,8	3,3	14,95	8000	96,6	0,48
200	68 000	9,5	3,6	68,70	3000	90,0	0,30
220	82 000	10,0	3,4	87,30	1100	89,4	0,30
240	66 000	15,2	3,1	106,2	1000	84,5	0,30
250	34 000	30,0	2,3	108,5	1000	69,1	0,30
270	21 500	45,1	1,6	103,2	800	54,0	0,40

Примечание. При температуре 300°С происходит полная дистилляция исходного жира. Содержание витамина А в дистилляте составляет 7300 и.е. на 1 г; кислотное число 1,3. Выход витамина А в дистилляте равен 77,7%.

На основании полученных экспериментальных данных, построен график (рис. 4), где на оси ординат отложены значения содержания витамина А в концентрате и жире-остатке в и.е. на 1 г, а на оси абсцисс температура молекулярной дистилляции в °С.

Применим для данного случая следующий метод анализа [3].

Исходные данные:

W_1 ; W_2 — начальное и конечное количество разделяемой смеси-жира;

x_1 ; x_2 — начальное и конечное содержание легколетучего компонента (витамина А) в жире в и.е. на 1 г;

t_1 ; t_2 — начальная и конечная температура молекулярной дистилляции в °С;

y_2 — содержание легколетучего компонента в парах (дистилляте) в и.е. на 1 г.

Суммарное количество легколетучего компонента, содержащееся в жидкой и паровой фазах, постоянно.

Напишем уравнение материального баланса

$$W_1 x_1 = W_2 x_2 + (W_1 - W_2) y_2,$$

откуда

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{y_2 - x_2}{y_2 - x_1} \quad [a]; \quad \frac{W_1 - W_2}{W_2} = \frac{x_1 - x_2}{y_2 - x_1} \quad [б]; \quad \text{или} \quad \frac{W_1 - W_2}{W_1} = \frac{x_1 - x_2}{y_2 - x_2} \quad [в]. \quad (VI)$$

Обращаясь к рис. 4, заметим, что $x_1 - x_2$; $y_2 - x_2$; $y_2 - x_1$ выражаются соответственно отрезками ab ; ac ; bc . Из соотношения [б] следует, что количество испарившейся жидкости пропорционально отрезку ab , а количество оставшейся после испарения жидкости пропорционально отрезку bc . Из приведенных данных (рис. 4) видно,

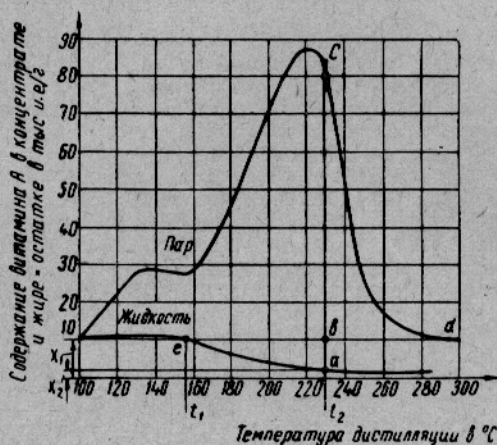


Рис. 4. Зависимость содержания витамина А в концентрате и остатке жира от температуры дистилляции.

что с повышением температуры молекулярной дистилляции выше 220°C отрезок ab возрастает, а отрезок bc уменьшается, т. е. количество пара увеличивается, а количество разделяемой жидкости уменьшается.

При этом происходит и уменьшение содержания легколетучего компонента в парах и жидкости. При повышении температуры молекулярной дистилляции до 300°C (на рис. 4 точка d) жидкость полностью испаряется и разделения исходной смеси в этом случае не будет.

Чтобы обеспечить максимальное увеличение содержания легколетучего компонента в парах, необходимо проводить молекулярную дистилляцию при более низкой температуре, хотя при этом и уменьшается количество дистиллята. Оптимальной температурой молекулярной дистилляции для витамина А, по нашим данным, является температура 220°C . Из полученных данных следует, что при повышении температуры дистилляции выход витамина А увеличивается. При температуре 250°C выход витамина А в концентрате составляет 108%. Причина этого явления пока не ясна. При температуре порядка 300°C наблюдается снижение выхода витамина А и повышение кислотного числа, что вызывается, по-видимому, распадом жира и витамина А при этой температуре.

ВЫВОДЫ

1. Несмотря на принципиальное отличие процесса молекулярной дистилляции от обычной дистилляции, они имеют общие закономерности: зависимость содержания легколетучего компонента в парах от содержания его в разделяемой смеси, изменение коэффициента разделения (α) в зависимости от температуры дистилляции и содержания легколетучего компонента — витамина А — в исходном сырье.

2. Применение аналитических методов исследования процесса молекулярной дистилляции расширяет возможности в изучении и практическом освоении этого процесса.

3. На основании теоретических, а также экспериментальных данных подтверждается возможность получения концентрата с высоким содержанием витамина А из жира, содержащего в 1 г 5 тыс. и. е. витамина, методом дистилляции с последующей редистилляцией полученного первичного концентрата.

4. Установленная зависимость содержания витамина А в концентрате от температуры дистилляции позволяет определить оптимальную температуру дистилляции жира при разработке технологических параметров производственного процесса.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бурнашева С. А., Геккер И. Е. и Мухина В. И. Термическое превращение китола в условиях молекулярной дистилляции. «Рыбное хозяйство», 1958, № 1.
2. Гельперин Н. И. Дистилляция и ректификация. Госхимиздат, 1947.
3. Давыдова Ю. С., Лагунов Л. Л. и Максимов С. И. Получение концентрата витамина А молекулярно-дистилляционным способом. Труды ВНИРО. Т. XXXV. Пищепромиздат, 1958.
4. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Госхимиздат. 1950.
5. Коган М. И. Промышленное производство концентратов витамина А методом молекулярной дистилляции. Технология и применение витамина А и каротина. Пищепромиздат, 1956.
6. Коган М. И. Получение концентратов витамина А путем молекулярной дистилляции рыбьих жиров. Труды ВНИВИ. Пищепромиздат, 1947.
7. Лагунов Л. Л. Получение жиров водных животных с высоким содержанием витаминов. Пищепромиздат, 1950.
8. Максимов С. И. Исследования основных параметров процесса молекулярной дистилляции витамина А из жиров морских животных на батарейной установке. Сб. научных работ молодых специалистов. Изд. журнала «Рыбное хозяйство», 1960.
9. Матрозов В. И. Аппаратура для молекулярной дистилляции. Машгиз, 1954.
10. Перри Д. Перегонка в глубоком вакууме. Перегонка. Изд. ИЛ. 1954.
11. Тейлор Д. Молекулярная колонна с падающей пленкой, Дистилляция и ректификация. Сб. 1. Изд.-во ИЛ, 1949.
12. Хикман К. Промышленная молекулярная дистилляция, Дистилляция и ректификация. Сб. 1. Изд.-во ИЛ, 1949.
13. Шипалов М. С. Получение концентратов витамина А из жиров внутренностей рыб методом молекулярной дистилляции. «Рыбное хозяйство», 1949, № 6.
14. Trevoу D. J. Projective and equilibrium vapor—liquid relationships for two binary systems over an extended range. Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 44, 1952, No 8.
15. Hickman K. C. D. and Trevoу D. J. Studies in high vacuum evaporation. The falling—stream tensimeter. Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 44, 1952, No 8.