

# 真空冷却法从乌柏皮脂 制取类可可脂新工艺

戎雪梅 刘树楷

(化工系)

## 一、前言

巧克力是一种较受欢迎的营养食品,天然可可脂为巧克力的主要原料,对巧克力制品的组织结构及独特风味起主要影响。目前国际市场上的天然可可脂远不能满足需要,寻找组织结构及物化性质与天然可可脂相似的代用品已成为世界关注的问题。

可可脂代用品可概括分为代可可脂(Cocoa Butter Substitutes,简称CBS)和类可可脂(Cocoa Butter Equivalents,简称CBE)<sup>[1]</sup>。类可可脂主要含有对称性甘油三酯分子结构,类似于天然可可脂<sup>[2]</sup>。世界上普遍采用棕榈油、牛油坚果脂、双罗果脂、婆罗脂、芒果核脂等热带植物为原料制取类可可脂<sup>[3]</sup>。国外已见报道的类可可脂产品有:Coberine, Choclin, Calverine, Veberine, Illexao,以及Borhea Illipe等<sup>[4]</sup>。

近年来,国内油脂行业利用我国乌柏树(*Sapium Sebiferum* L. Roxb)的种籽中提取出乌柏皮脂(Chinese Tallow)为原料,制取类可可脂。据本院汤进、裘爱咏、祝峥嵘的分析比较<sup>[5]</sup>,乌柏皮脂与可可脂两者的主要成分都是具有对称结构的 $\beta$ -SMS型甘油三酯,只是柏脂的含量更高些。另外,柏脂中的SSS型甘油酯含量(8—15% mol)较可可脂中的(4.66% mol)高,而SMS型以外其他类型的饱和甘油三酯的含量则较可可脂低。为了降低柏脂的熔点和一定温度下的固体脂肪含量,使其与可可脂相似,就必须除去柏脂中的高熔点部分。

常用的油脂分提方法有干法分提<sup>[6]</sup>,界面活性剂分提<sup>[7]</sup>与溶剂分提<sup>[8][9]</sup>,后者是利用有机溶剂将油脂溶解后,经过适当冷却使高熔点的固体脂部分结晶析出。由于溶剂起了稀释的作用,使粘度降低,结晶易于生长,同时滤液粘度降低,容易过滤,大大缩短了操作周期。上述操作中,结晶分提<sup>[10]</sup>是工艺的关键部分,直接影响类可可脂产品的组成。国内一般采用冷却法分提,即将柏脂加热熔解在工业已烷溶剂中,用冷却介质逐步冷却,使溶液达过饱和,结晶出高熔点组分。该方法由于间壁传热,传热效果不够理想,冷却时间长,必要时需采用多个结晶器;冷却壁面易粘附结晶,须采用旋转刮刀刮下,致使晶粒破碎,造成过滤困难,产品质量不稳定。此外,冷却介质的制取也要消耗一定的能量。

## 二、实验原理及装置

真空冷却法是溶剂在真空上闪急蒸发而使溶液绝热冷却,实质是以冷却及去除一部分溶

本文1987年12月19日收到。

剂的浓缩两种效应来产生过饱和度。实验设计了如图1所示装置,进行真空冷却法分提柏脂的试验。

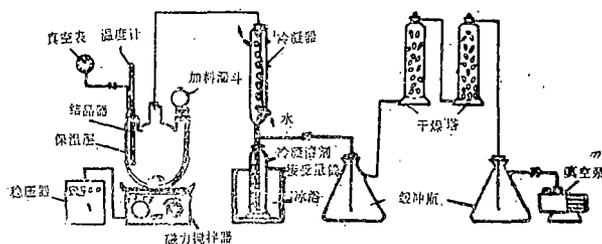


图1 柏脂真空结晶分提实验装置示意图

### 三、实验结果及讨论

#### 1. 溶剂种类的选择

通过对食用油脂工业几种常用溶剂进行试验,得到以下结论:①工业已烷不能用于该方法。对于组分复杂,沸程较宽的石油馏分,生产上回收溶剂反复使用,使浓剂中组分含量发生变化,分提过程工艺参数难以控制;②以乙醇为溶剂,不能使溶液达到过饱和而产生结晶;③用丙酮为溶剂,溶液的饱和温度较高,所需的真空度较低。因此,本实验选用丙酮作为真空冷却法的分提溶剂。

#### 2. 溶剂比的选择

溶剂比的选择直接关系到分提效果、结晶溶液的过滤性能以及工艺过程的经济性。通过过滤阻力试验及能量计算,选用溶剂比为5:1(W溶剂/W柏脂)。

#### 3. 分提工艺中的主要影响因素

根据所确定的溶剂比进行多因素的正交试验得出:当溶液的降温速率在 $0.5\sim 7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,搅拌转速 $40\sim 150\text{r}/\text{min}$ 范围内变动时,类可可脂产品质量的主要影响因素为溶剂水分含量,结晶度及结晶时间。

1) 溶剂水分含量。丙酮溶剂中的水分含量对甘油三酯的溶解性有明显影响<sup>[11]</sup>。水分含量过高时,增加温度会使柏脂溶液分为液—液两相系统。考虑到溶剂回收的经济性,油脂分提中一般考虑采用浓度 $\geq 96\%$ 的丙酮<sup>[12]</sup>。试验结果表明,溶剂水分含量越小,则得到的类可可脂产品质量越好。当水分含量增加大 $2.0\%$ 时,仍能得到较好的产品(如表1所示)。

表1 溶剂水分含量对类可可脂产品质量的影响

试验号	溶剂水分含量(%)	SFI						m. p. (°C)	$n_D^{40}$	IV
		0°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37°C			
E <sub>1</sub>	0.6	72.9	70.3	65.2	45.2	1.01	0	33.1	1.4570	30.7
E <sub>2</sub>	2.0	73.3	71.4	67.7	47.2	1.91	0	33.0	1.4571	30.1

2) 结晶温度及结晶时间。最佳条件分别为 $22\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 及20分钟。结晶时溶液有一定的过冷度,得到的产品更能符合指标,但过冷条件较难掌握。过冷度越大对晶体生长越不利,

二次成核现象越严重,晶粒细碎给过滤操作增加负担。实际生产中,溶液在结晶器及过滤机内的总平均停留时间才能作为溶液实际的结晶时间。当溶液的结晶时间(在一定范围)延长时,类可可脂产品的碘值有所升高,但熔点下降,SFI值也下降(见表2)。时间延长,结晶的晶粒也略微增大。

表2 结晶时间对类可可脂产品质量的影响

试验号	结晶时间 (分)	SFI						m.p. (°C)	$n_D^{40}$	IV
		0°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37°C			
A <sub>0</sub>	10	73.7	72.0	67.9	48.3	0.46	0	33.4	1.4570	29.8
A <sub>1</sub>	20	73.0	71.4	67.7	47.2	1.91	0	33.0	1.4571	30.1
A <sub>2</sub>	40	70.7	69.5	65.1	44.1	1.83	0.21	32.5	1.4571	30.7
A <sub>3</sub>	60	69.5	68.2	64.3	43.6	5.83	3.00	32.3	1.4571	31.0

#### 4. 晶体的洗涤

选用洗涤溶剂量为1:1(W溶剂/W原料柏脂)。由表3可知,溶剂洗涤对产品得率及质量影响不大。

表3 溶剂洗涤对类可可脂产品得率及质量的影响

洗涤用溶剂 温度 (°C)	产品得率 (%)	SFI						m.p. (°C)	$n_D^{40}$	IV
		0°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37°C			
19~21	81.0	72.1	69.8	65.7	45.8	3.92	0	33.6	1.4571	29.8
13~15	80.5	70.4	67.8	64.2	43.1	0.32	0	33.4	1.4572	30.2
未洗涤	80.0	73.1	72.0	67.4	46.3	1.03	0	33.2	1.4571	30.5

#### 5. 产品的物性测定及比较

实验所得类可可脂产品与市售可可脂(CB)、类可可脂(CBE)及代可可脂(CBS)的各项物性数据比较见表4。

表4 CBE产品与市售CB、CBE、CBS的物性比较

样 品	SFI						m.p. (°C)	$n_D^{40}$	IV
	0°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37°C			
CBE产品	73.0	71.4	67.7	47.2	1.91	0	33.0	1.4571	30.1
市售CB	77.6	77.2	72.1	48.9	0	0	31.4	1.4569	35.4
市售CBE	71.1	69.2	65.7	47.1	16.2	5.01	34.9	1.4573	32.1
市售CBS	58.9	38.2	28.2	13.6	0	0	29.4	1.4575	38.8

熔点及SFI值是衡量类可可脂产品质量的两个重要指标。实验产品的熔点(33.0°C)较天然可可脂(31.4°C)高,可适当提高巧克力的耐热能力。SFI值接近于天然可可脂,表明其具

有较好的浇模造型性、热敏性及口熔性。

各种油脂的特殊组成决定了其冷却曲线的形状<sup>[14]</sup>。产品的冷却曲线与可可脂较接近(见图2)。热回升峰高于可可脂,表明冷却过程析出的结晶量多,开始脱模时的收缩也大。但产品的冷却曲线较可可脂宽,表明,总的固化速度较可可脂慢<sup>[13]</sup>。原料柏脂经结晶分提除去某些高熔点组份后,冷却曲线下移,与可可脂接近(见图3)。

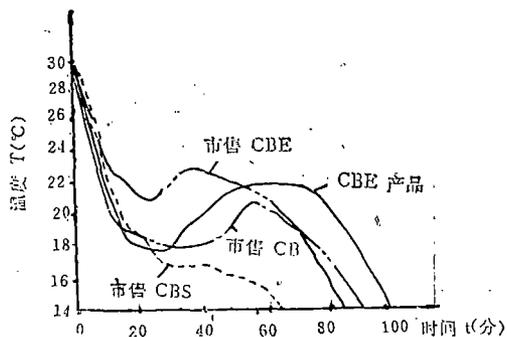


图2 产品CBE与市售CB、CBE、CBS的冷却曲线(采用0°C冰浴)

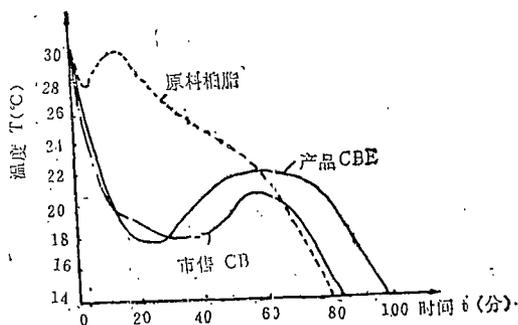
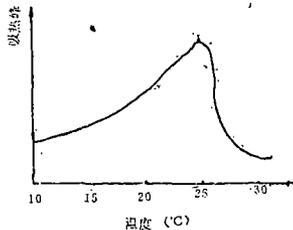
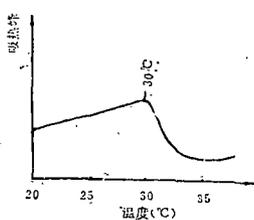
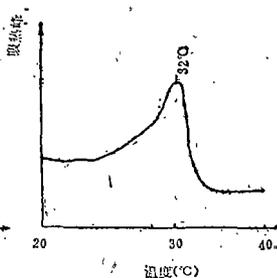
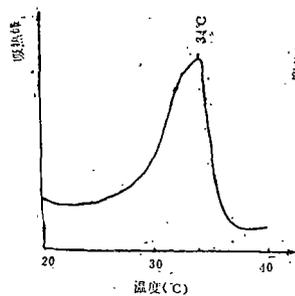


图3 原料柏脂产品CBE及市售CB的冷却曲线(采用0°C冰浴)

差热分析(DTA)表明<sup>[14]</sup>,以上样品在升温速率5°C/min时,10~50°C范围内各有一个吸热峰。与市售CB相比,产品CBE的DTA曲线最为近似(见图4)。

(a) 100%市售CB

(b) 100%产品CBE



(c) 100%市售CBE

(d) 100%市售CBS

图4 DTA升温曲线

测定条件:样品在室温9°C下自然冷却24小时

#### 6. 类可可脂产品与可可脂的相容性

由图5可知,当产品CBE与市售CB的混合物中CBE含量约为30%时,混合物熔点下降

值为最大。因此该 CBE 产品在可可脂中的正常取代量必须大于 30% (对总脂) 或小于 30% (对总脂)<sup>[6]</sup>。基于此结果进行了巧克力产品试验, 得到的巧克力产品表面平滑、光亮、硬度、脆性及口熔性均能达到工厂生产要求, 在脱模、硬度、口熔性方面呈现明显优势。

#### 四、结 论

采用本分提方法得到的类可可脂产品的主要物性, 如固体脂肪指数、熔点、冷却曲线及 DTA 曲线都较为满意, 并优于市售类可可脂及代可可脂, 满足巧克力生产的要求。产品得率为 80%。

实验表明, 真空冷却法用于分提柏脂, 制取类可可脂完全是可行的。采用该工艺还可大大缩短操作周期, 适于大规模工业生产。此外, 真空冷却法分提工艺的能耗也较冷却法低, 在此未加叙述。拟另写专文进行讨论。

#### 致 谢

本文在写作过程中得到袁爱咏和韩继先二位老师的热忱指导与帮助, 特此深表感谢!

#### 参 考 文 献

- [1] 胡家源, 《油脂科技》, №6 p.1 (1983)
- [2] European Patent, 0132506; 0,132,487
- [3] C. N. Patent, 85,100,006
- [4] 刘树楷编, 《专业工艺课讲义》第六讲“代可可脂与类可可脂” pp.157~169  
无锡轻工业学院 1986
- [5] 汤逢、袁爱咏、祝嵘嵘, “乌柏皮脂甘油三酯成分的分类及类可可脂的制作”,  
《无锡轻工业学院学报》, 第 6 卷, 第 1 期 1987 pp.1~9
- [6] 华聘聘, “加晶种的油脂干法分提”, 《无锡轻工业学院学报》, 第 6 卷, 第 2 期  
1987, pp.1~7
- [7] D. A David and E. A Grulke, 《The Effect of Surfactant Concentration and Crystal Size on the Olein yield from the Detergent Fractionation of Tallow》 JAOCS Vol 63, №.8 (Aug, 1986) pp.1066~1071
- [8] Jame Cording et al., 《Low Temperature Solvent Fractionation of Animal Fats》 JAOCS. March 1953 pp. 111~113
- [9] U.S. Patent, 3,755,390
- [10] Bailey's Industrial Oil and Fat Products “Fractionation of Fats and Fatty acid” pp. 1005~1013, (1964)

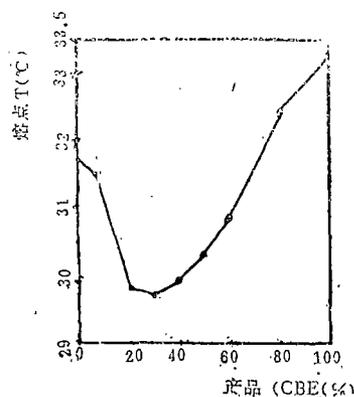


图 5 产品 CBE 与市售 CB 混合物的熔点图

- [11] Litchfield C, 《The Analysis of Triglycerides》, (1972)
- [12] Spadaro J.J. et al. JAOCS, 38, 143~147 (1961)
- [13] B.P. Ballga et al. JAOCS, 58, 110~114 (1981)
- [14] 商业部粮食科技情报所, “食用油脂及其加工”, 《油脂译文集》, 1983.12.(第一册) 1984.5.(第二册)