



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103614239 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201310658505. 2

(22) 申请日 2013. 12. 05

(73) 专利权人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号天津大学

(72) 发明人 郝红勋 王静康 黄欣 谢闯
侯宝红 鲍颖 龚俊波 王召
陈巍 张美景

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201

代理人 王丽

(51) Int. Cl.

C11B 7/00(2006. 01)

审查员 齐婷婷

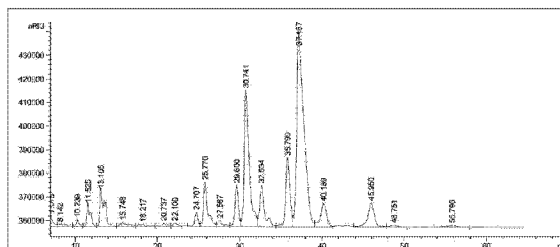
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

抗低温高碘值棕榈油的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种抗低温高碘值棕榈油的制备方法, (1) 温度 60 ~ 80 °C 下, 将碘值为 60 以上的棕榈油在搅拌作用下加热, 全部溶解, 然后降温至 -10 ~ 0 °C, 恒温; 再升温 3 ~ 6 °C, 恒温; 降温 4 ~ 8 °C, 恒温。 (2) 将 (1) 中得到的棕榈油转入分离设备, 在 -15 ~ -5 °C 下, 离心分离至油脂分为固液两相。 取液相, 得到棕榈油产品。 利用本发明提供的一种抗低温高碘值棕榈油的制备方法, 可以得到碘值高于 75 的抗低温的棕榈油产品。 本发明方法未引入结晶抑制剂、结晶溶剂等新物质, 提高了分离效率以及分离效果, 大幅缩短了工艺操作时间; 过程无废水产生、安全性好, 过程能量消耗较低, 最终产品质量好, 应用前景广阔。



1. 一种制备抗低温高碘值棕榈油方法,其特征如下:

(1) 温度 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下,将碘值为 60 以上的棕榈油在搅拌作用下加热,全部溶解,然后降温至 $-10 \sim 0^{\circ}\text{C}$,恒温;再升温 $3 \sim 6^{\circ}\text{C}$,恒温;降温 $4 \sim 8^{\circ}\text{C}$,恒温;

(2) 将 (1) 中得到的棕榈油转入分离设备,在 $-15 \sim -5^{\circ}\text{C}$ 下,离心分离至油脂分为固液两相,取液相,得到棕榈油产品。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征是降温过程采用锯齿形变温曲线,每个锯齿形变温操作包括:物料升温 $3 \sim 6^{\circ}\text{C}$,恒温;降温 $4 \sim 8^{\circ}\text{C}$,恒温;降温幅度比升温幅度大 $1 \sim 2^{\circ}\text{C}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征是升温速率为 $0.1 \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征是降温速率为 $0.1 \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征是恒温时间为 $10 \sim 60\text{min}$ 。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征是降温过程中进行 2 个或 2 个以上的锯齿形变温操作。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征是锯齿形变温操作不超过 4 个锯齿形变温操作。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其特征是,使用上一次分提产品为原料,重复步骤 (1) (2) 的分提结晶操作。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征是所述重复步骤 (1) (2) 的分提结晶操作不超过 4 次。

抗低温高碘值棕榈油的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学工程工业结晶技术领域,具体涉及一种抗低温高碘值棕榈油的制备方法。

背景技术

[0002] 棕榈油是从油棕树上的棕果肉中榨取出来的,主要为甘油三酯(质量分数约为98%),和少量的甘油二酯和甘油一酯,甘油三酯由甘油和长链脂肪酸形成,其长链脂肪酸主要包括:棕榈酸质量分数约为45%,油酸与亚油酸的质量分数约为40%,不同的长链脂肪酸可以形成不同的甘油三酯。棕榈油的饱和程度约为50%,由于其不含胆固醇,富含维生素E及胡萝卜素,且价格低廉,在国内外被广泛用于烹饪和食品制造业。目前棕榈油是世界油脂市场的一个重要组成部分,它在世界油脂总产量中的比例超过30%。

[0003] 棕榈油等油脂的精制加工方法主要包括精炼和改性,其中精炼的目的是去除原料棕榈油中影响油脂色泽、滋味、品质的非甘油三酯组分,而改性是为了去除部分较高熔点的甘油三酯,提高油脂的不饱和度,拓宽油脂的应用范围。由于棕榈油富含甘油三酯,其凝固点为30℃左右,在冬季等寒冷气候条件下运输、储存时,易结晶析出部分熔点较高的甘油三酯,产生混浊絮凝现象,不便于使用。尽管对油品质量没有影响,但消费者容易将混浊油品认为是质量差或变质的油品,因此对棕榈油进行改性就很重要。由于改性可以在一定程度上去除较高熔点的甘油三酯,改善油脂的理化性能,降低油脂的凝固点,扩展油脂的地域应用范围,延长产品产业链,提高产品档次,因此在油脂的精制加工方面具有更加重要的地位。棕榈油的改性方法主要有加入抑晶剂、酯交换、分提结晶。其中,分提结晶是根据棕榈油油脂中不同甘油三酯的熔点差异及溶解度的不同,通过冷结晶却使高熔点组分产生结晶,经过滤或离心分离等手段部分去除高熔点甘油三酯,得到较低熔点的组分,从而实现产品的纯化和分级。分提结晶可以将棕榈油分提成性能不同、用途不同的多种产品,如:低于24度熔点的棕榈油,不饱和度较高,是有一定营养价值的食用油;24度熔点左右的棕榈油一般用于饼干、泡面及其他副食品的煎炸;30多度熔点的棕榈油适用于人造奶油、代可可脂;40、50度高熔点的棕榈油适用于肥皂、化妆品等工业。通过这样分级,从而延长产品的产业链和提升产品档次。

[0004] 在棕榈油期货交易中一般用“度”来表示棕榈油类别,“度”是根据所含油脂的熔点命名的;也可以采用碘值来标识棕榈油的类别,碘值的测定在国际上通用的方法是美国油脂协会Cd1-25韦氏测定法,即每100g油脂吸收碘的质量(g/g)。油脂的碘值越高,熔点越低。由于一般棕榈液油碘值超过60之后,熔点低于16度,室温条件下检测熔点指标越来越困难,转而采用碘值来标识产品。

[0005] 目前,棕榈油的分提结晶方法主要有三种:表面活性剂分提结晶、溶剂分提结晶、干法分提结晶。其基本原理是利用不同酯类在物理、化学和营养性质上的差异,把棕榈油等液态油脂加工转换成不同产品。其中,干法分提结晶技术不需引入其他结晶溶剂,直接将原料油通过冷却结晶的方式制备得到产品,过程不需用溶剂,无废水产生、过程操作较短、安

全性好等优点。同时过程能量消耗较低,最终产品质量也好,应用前景最广阔。

[0006] 中国专利 CN1412286A 研究了在棕榈油中加入质量分数为 0.005 ~ 2.0% 的脂肪酸蔗糖酯、脂肪酸聚甘油酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等结晶抑制剂,来延迟棕榈油中浑浊的方法,提高油脂的抗冻能力,其浊点范围为 2 ~ 7°C。但是由于抑晶剂的加入,同时也破坏了棕榈油自身耐高温、抗氧化的优点,增加了棕榈油的生产成本。中国专利 CN102719311A 研究了棕榈油的干法分提,与原工艺相比,通过加入晶种,降低了油脂分提时间 17h(占原工艺的 25%),降低了分提成本约 44%,但是由于只是采用了单程降温,产生的细晶较多,过滤分离困难,只能制备出碘值为 70 左右的产品,未达到抗低温的目的,产品质量有待进一步提高。

发明内容

[0007] 为了克服现有技术不足,本发明提供一种抗低温高碘值棕榈油的制备方法,是一种干法分提结晶技术,不引入其他溶剂,进一步降低了制备的成本和操作难度,提高了棕榈油品质,其碘值达到 75 以上。

[0008] 本发明采用碘值为 60 以上的特级棕榈油为原料,这种棕榈油经过上游多次分提后,高熔点的甘油三酯 60% 以上已经被分离出去,余下的甘油三酯组分组成范围变窄,给进一步分提带来困难。

[0009] 本发明提供的制备抗低温高碘值棕榈油方法,其特征如下:

[0010] (1) 温度 60 ~ 80°C 下,将碘值为 60 以上的棕榈油在搅拌作用下加热,全部溶解,然后降温至 -10 ~ 0°C,恒温;再升温 3 ~ 6°C,恒温;降温 4 ~ 8°C,恒温。

[0011] (2) 将(1)中得到的棕榈油转入分离设备,在 -15 ~ -5°C 下,离心分离至油脂分为固液两相。取液相,得到棕榈油产品。

[0012] 所述的方法中,升温速率为 0.1 ~ 1°C /min。

[0013] 所述的方法中,降温速率为 0.1 ~ 1°C /min。

[0014] 所述的方法中,恒温时间为 10 ~ 60min。

[0015] 本发明方法的降温过程特征是,物料降温至 -10 ~ 0°C,恒温,然后采用锯齿形变温曲线,每个锯齿形变温操作包括:物料升温 3 ~ 6°C,恒温;降温 4 ~ 8°C,恒温。降温幅度比升温幅度大 1 ~ 2°C。

[0016] 为了进一步提高棕榈油产品质量,提高棕榈油碘值,降温过程中还可以进行 2 个或 2 个以上的锯齿形变温操作,即在步骤(1)的后面再进行升温-降温操作:物料升温 3 ~ 6°C,恒温;再降温 4 ~ 8°C,恒温。降温幅度比升温幅度大 1 ~ 2°C。多个锯齿形变温操作时重复此步骤,再进行物料分离。可以根据棕榈油产品质量需求选择锯齿形变温个数,优选不超过 4 个锯齿形变温操作。过多的锯齿形变温操作会延长总体操作时间,降低分提效率。

[0017] 根据上述方法进行 1 个锯齿形变温操作,棕榈油的碘值可以提高 0.5 ~ 3;每多进行 1 个锯齿形变温操作,棕榈油的碘值可以进一步提高 0.2 ~ 1。单程分提结晶质量收率 80% 以上。

[0018] 普通单程降温干法分提操作,其缺点是,当油脂降温冷却时,由于黏度的增加,低熔点软脂会附在高熔点的硬脂上,得到的晶体颗粒大小不规则,从而影响所有组分的质量和收率。即使采用缓慢的冷却降温速率,也会产生大量的细小颗粒,给后续的离心分离操作

带来很大的困难。本发明方法提出的锯齿形变温操作,冷却结晶后产生的细小晶体在后续升温操作中大部分溶解,升温起到细晶消除的作用,进而有利于油脂晶体的生长,使油脂晶体的粒度大幅度提高,从而提高后续分离效果,提高了产品品质。

[0019] 根据棕榈油产品质量的需求,来选择分提结晶次数,即使用上一次分提产品为原料,重复步骤(1)(2)的操作,其中步骤(1)中的锯齿形变温个数也可以选择,进一步提高分提效果,提高产品品质。优选不超过4次分提结晶操作,过多的分提次数会延长总体操作时间,降低分提效率。

[0020] 采用本发明方法进行四次分提结晶,每次分提结晶采用4个锯齿形变温操作,得到的棕榈油产品碘值达到75以上,过程总质量收率40%以上。

[0021] 本发明方法中分离操作采用离心分离,可以提高分离效果,大幅度缩短分离时间。若采用过滤分离,由于油脂黏度大,过滤分离速度较慢,分离效果差,且滤膜拆卸清洗等导致分离时间大幅度延长。

[0022] 利用本发明提供的一种抗低温高碘值棕榈油的制备方法,可以得到碘值高于75的抗低温的棕榈油产品。本发明方法未引入结晶抑制剂、结晶溶剂等新物质,提高了分离效率以及分离效果,大幅缩短了工艺操作时间;过程无废水产生、安全性好,过程能量消耗较低,最终产品质量好,应用前景广阔。

附图说明

- [0023] 图1:原料棕榈油 DSC 谱图;
- [0024] 图2:原料棕榈油 HPLC 谱图;
- [0025] 图3:实施例1 超级棕榈油 DSC 谱图;
- [0026] 图4:实施例2 超级棕榈油 DSC 谱图;
- [0027] 图5:实施例3 超级棕榈油 DSC 谱图;
- [0028] 图6:实施例4 超级棕榈油 DSC 谱图;
- [0029] 图7:实施例5 超级棕榈油 DSC 谱图;
- [0030] 图8:实施例5 超级棕榈油 HPLC 谱图;

具体实施方式

[0031] 下述实施例对本发明进行详细描述:

[0032] 实施例1:(一次一齿)

[0033] 温度80℃下,将碘值为64的棕榈油在搅拌作用下加热,全部溶解,然后以1℃/min的降温速率降温至-3℃,恒温养晶60min;再以0.2℃/min的速率升温至0℃,恒温60min;以0.2℃/min的速率降温至-4℃,恒温60min。将所得到的油脂转入分离器,在-5℃离心分离20min,油脂分为固液两相,分液去除固体油脂,得到碘值为67.05棕榈液油。收率为80.6%,产品DSC图片如图3所示。从DSC图中可以看出,与图1的原料油脂DSC图相比,结晶峰温度由-2.96℃降低到-3.31℃,熔点降低了0.35℃。

[0034] 实施例2:(一次二齿)

[0035] 温度60℃下,将碘值为64的棕榈油在搅拌作用下加热,全部溶解,然后以0.8℃/min的降温速率降温至-10℃,养晶20min;再以0.5℃/min的升温速率升温至-4℃,保温

20min,以 0.5℃/min 的降温速率降温至 -12℃,保温 20min;再以 0.3℃/min 的升温速率升温至 -6℃,保温 20min,以 0.3℃/min 的降温速率降温至 -14℃,保温 20min。将所得到的油脂转入分离器,在 -15℃离心 10min,油脂分为固液两相,分液去除固体油脂,得到碘值为 67.7 棕榈液油。收率为 83.2%。产品 DSC 图片如图 4 所示,结晶峰温度 -3.91℃。

[0036] 实施例 3:(一次二齿+二次二齿)

[0037] 温度 80℃下,将碘值为 63 的棕榈油在搅拌作用下加热,全部溶解,然后以 0.7℃/min 的降温速率降温至 0℃,养晶 30min;再以 0.5℃/min 的升温速率升温至 4℃,保温 30min;以 0.5℃/min 的降温速率降温至 -2℃,保温 30min。再以 0.3℃/min 的升温速率升温至 2℃,保温 30min;以 0.3℃/min 的降温速率降温至 -4℃,保温 30min。将得到的油脂转入分离器,在 -5℃离心 15min,油脂分为固液两相,分液去除固体油脂,得到碘值 67.1 棕榈液油。收率为 82.4%。

[0038] 取一次分提得到的棕榈油,在温度 80℃下加热,全部溶解,然后以 1℃/min 的降温速率降温至 -2℃,养晶 30min;再以 0.3℃/min 的升温速率升温至 3℃,保温 30min;以 0.3℃/min 的降温速率降温至 -4℃,保温 30min。再以 0.2℃/min 的升温速率升温至 1℃,保温 30min;以 0.1℃/min 的降温速率降温至 -6℃,保温 30min。将得到的油脂转入分离器,在 -6℃离心 15min,油脂分为固液两相,分液去除固体油脂,得到碘值 71.08 棕榈液油。收率为 82.1%,产品 DSC 图片如图 5 所示,结晶峰温度 -6.12℃。

[0039] 实施例 4:(一次三齿+二次三齿+三次三齿)

[0040] 温度 70℃下,将碘值为 63 的棕榈油在搅拌作用下加热,全部溶解,然后以 1℃/min 的降温速率降温至 -10℃,养晶 40min;再以 0.7℃/min 的升温速率升温至 -4℃,保温 40min;以 0.6℃/min 的降温速率降温至 -12℃,保温 40min。再以 0.5℃/min 的升温速率升温至 -7℃,保温 40min;以 0.4℃/min 的降温速率降温至 -14℃,保温 40min;再以 0.3℃/min 的升温速率升温至 -11℃,保温 40min;0.3℃/min 的降温速率降温至 -15℃,保温 40min。将得到的油脂转入分离器,在 -15℃离心 15min,油脂分为固液两相,分液去除固体油脂,得到碘值 68.5 棕榈液油。收率为 80.3%

[0041] 取一次分提得到的棕榈油,在温度 73℃下加热,全部溶解,然后以 0.8℃/min 的降温速率降温至 -2℃,养晶 40min;再以 0.6℃/min 的升温速率升温至 4℃,保温 40min;以 0.6℃/min 的降温速率降温至 -4℃,保温 40min。再以 0.5℃/min 的升温速率升温至 1℃,保温 40min;以 0.4℃/min 的降温速率降温至 -6℃,保温 40min;再以 0.2℃/min 的升温速率升温至 -3℃,保温 40min;以 0.1℃/min 的降温速率降温至 -7℃,保温 40min。将得到的油脂转入分离器,在 -7℃离心 15min,油脂分为固液两相,分液去除固体油脂,得到碘值 71.78 棕榈液油。收率为 81.6%

[0042] 取二次分提得到的棕榈油,在温度 78℃下加热,全部溶解,然后以 0.9℃/min 的降温速率降温至 0℃,养晶 40min;再以 0.8℃/min 的升温速率升温至 6℃,保温 40min;以 0.7℃/min 的降温速率降温至 -2℃,保温 40min。再以 0.6℃/min 的升温速率升温至 3℃,保温 40min;以 0.5℃/min 的降温速率降温至 -4℃,保温 40min;再以 0.3℃/min 的升温速率升温至 -1℃,保温 40min;以 0.2℃/min 的降温速率降温至 -5℃,保温 40min。将得到的油脂转入分离器,在 -5℃离心 15min,油脂分为固液两相,分液去除固体油脂,得到碘值为 73.56 的棕榈液油。收率为 82.8%,产品 DSC 图片如图 6 所示,结晶峰温度 -8.51℃。

[0043] 实施例 5:(一次四齿 + 二次四齿 + 三次四齿 + 四次四齿)

[0044] 温度 62℃下,将碘值为 60 的棕榈油在搅拌作用下加热,全部溶解,然后以 1℃/min 的降温速率降温至 0℃,养晶 30min;再以 0.5℃/min 的升温速率升温至 6℃,保温 30min;以 0.5℃/min 的降温速率降温至 -2℃,保温 30min。再以 0.4℃/min 的升温速率升温至 3℃,保温 30min;以 0.4℃/min 的降温速率降温至 -3℃,保温 30min;再以 0.3℃/min 的升温速率升温至 1℃,保温 30min;以 0.3℃/min 的降温速率降温至 -5℃,保温 30min;再以 0.2℃/min 的升温速率升温至 -2℃,保温 30min;以 0.1℃/min 的降温速率降温至 -6℃,保温 30min。将得到的油脂转入分离器,在 -6℃离心 10min,油脂分为固液两相,分液去除固体油脂,得到碘值 66.35 棕榈液油。收率为 82.7%

[0045] 取一次分提得到的棕榈油,在温度 70℃下加热,全部溶解,然后以 1℃/min 的降温速率降温至 -2℃,养晶 30min;再以 0.8℃/min 的升温速率升温至 4℃,保温 30min;以 0.7℃/min 的降温速率降温至 -4℃,保温 30min。再以 0.7℃/min 的升温速率升温至 1℃,保温 30min;以 0.6℃/min 的降温速率降温至 -6℃,保温 30min;再以 0.6℃/min 的升温速率升温至 -2℃,保温 30min;以 0.5℃/min 的降温速率降温至 -8℃,保温 30min;再以 0.3℃/min 的升温速率升温至 -5℃,保温 30min;以 0.1℃/min 的降温速率降温至 -9℃,保温 30min。将得到的油脂转入分离器,在 -9℃离心 10min,油脂分为固液两相,分液去除固体油脂,得到碘值 70.11 棕榈液油。收率为 81.6%

[0046] 取二次分提得到的棕榈油,在温度 75℃下加热,全部溶解,然后以 0.8℃/min 的降温速率降温至 -6℃,养晶 30min;再以 0.6℃/min 的升温速率升温至 0℃,保温 30min;以 0.5℃/min 的降温速率降温至 -8℃,保温 30min;再以 0.5℃/min 的升温速率升温至 -3℃,保温 30min;以 0.4℃/min 的降温速率降温至 -10℃,保温 30min;再以 0.4℃/min 的升温速率升温至 -6℃,保温 30min;以 0.3℃/min 的降温速率降温至 -11℃,保温 30min;再以 0.3℃/min 的升温速率升温至 -8℃,保温 30min;以 0.1℃/min 的降温速率降温至 -12℃,保温 30min。将得到的油脂转入分离器,在 -12℃离心 10min,油脂分为固液两相,分液去除固体油脂,得到碘值 73.22 棕榈液油。收率为 82.9%

[0047] 取三次分提得到的棕榈油,在温度 80℃下加热,全部溶解,然后以 1℃/min 的降温速率降温至 -8℃,养晶 30min;再以 0.7℃/min 的升温速率升温至 -3℃,保温 30min;以 0.7℃/min 的降温速率降温至 -10℃,保温 30min。再以 0.6℃/min 的升温速率升温至 -4℃,保温 30min;以 0.5℃/min 的降温速率降温至 -12℃,保温 30min。再以 0.4℃/min 的升温速率升温至 -8℃,保温 30min;以 0.3℃/min 的降温速率降温至 -13℃,保温 30min;再以 0.2℃/min 的升温速率升温至 -10℃,保温 30min;以 0.1℃/min 的降温速率降温至 -14℃,保温 30min。将得到的油脂转入分离器,在 -14℃离心 10min,油脂分为固液两相,分液去除固体油脂,得到碘值 75.28 棕榈液油。收率为 83.8%,产品 DSC 图片如图 7 所示,结晶峰温度 -10.37℃产品, HPLC 如图 8 所示,饱和脂肪酸含量明显降低,不饱和脂肪酸含量明显升高。

[0048] 本发明提出的一种抗低温高碘值棕榈油的制备方法,已通过较佳实施例子进行了描述,相关技术人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的结构和制备方法进行改动或适当变更与组合,来实现本发明技术。特别需要指出的是,所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,他们都被视为包括在本发明精神、范围和

内容中。

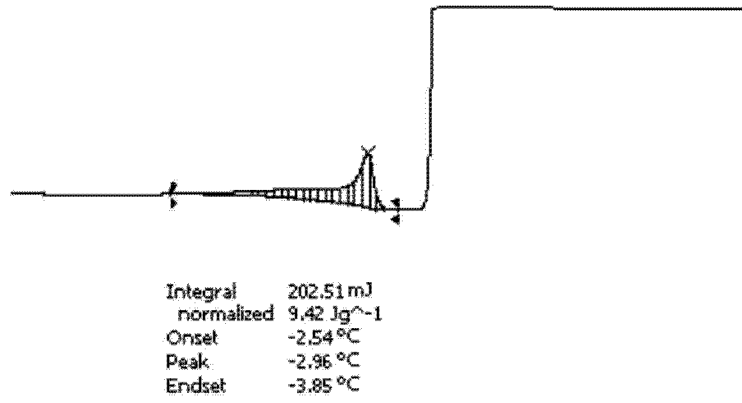


图 1

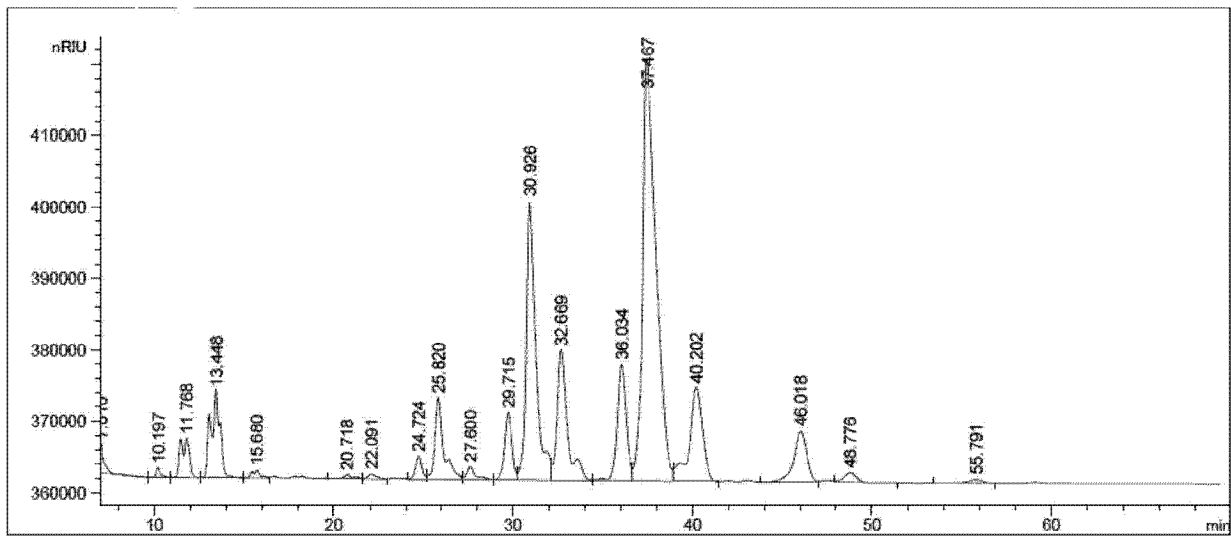


图 2

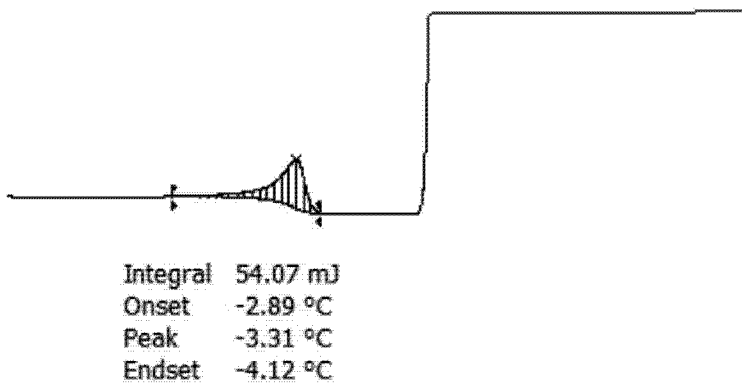


图 3

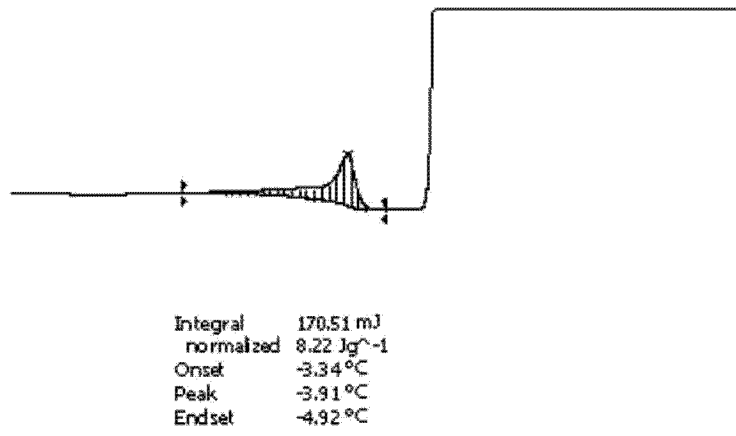


图 4

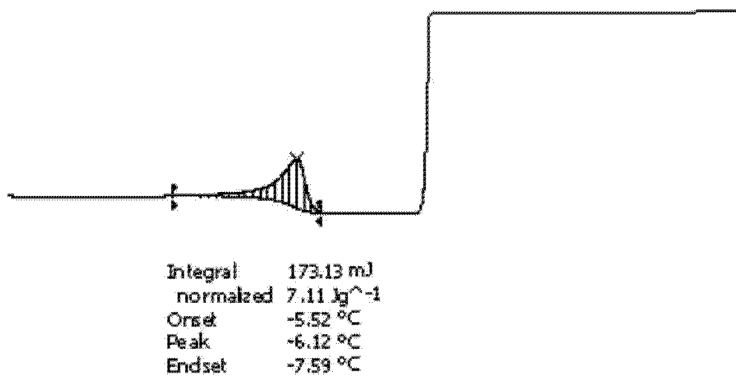


图 5

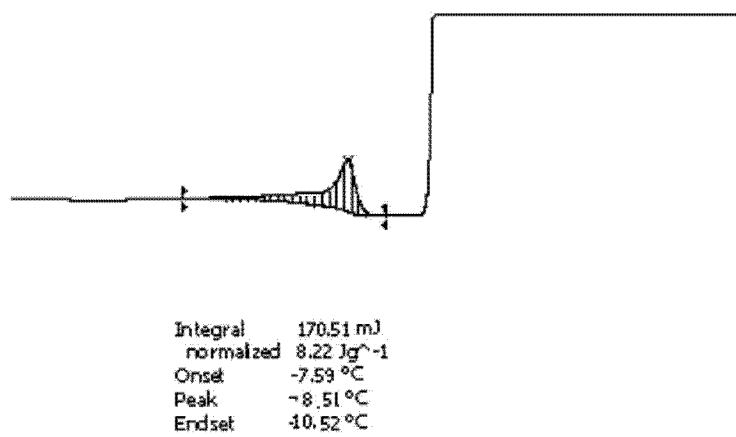


图 6

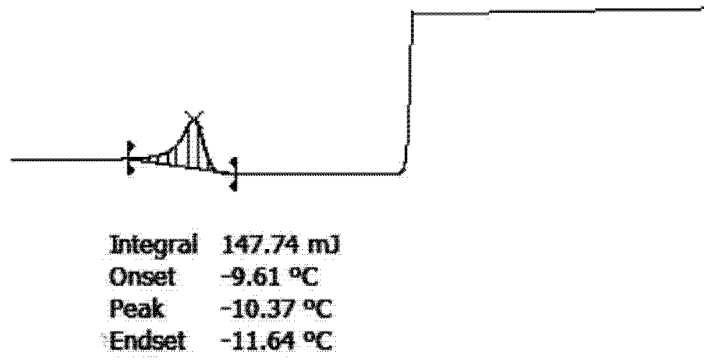


图 7

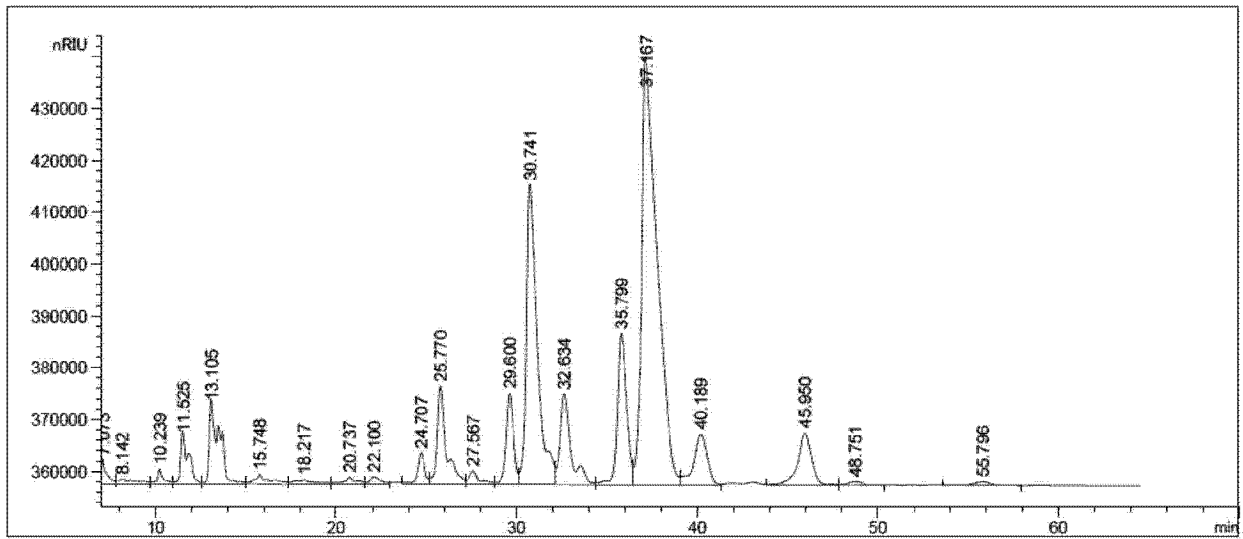


图 8