



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241 285

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 10 84
(21) PV 7949-84

(51) Int. Cl.⁴

A 23 D 5/00,
C 11 B 15/00,
C 11 C 1/06

(40) Zveřejněno 16 07 85
(45) Vydáno 01 09 87

(75) LIST JAROSLAV ing.CSc., ÚSTÍ NAD LABEM; SOUČEK JIŘÍ ing.CSc., PRAHA;
Autor vynálezu PŘIKRYL ANTONÍN ing.; DĚDEK JAROMÍR ing., ÚSTÍ NAD LABEM;
SVOBODA VLADIMÍR, LOVOSICE; FOGLAR RUDOLF ing., PRAHA;
KAŠPAR JAN ing., ČESKÉ BUDĚJOVICE; KASTNER VÁCLAV ing., ČASLAV;
UHLÍŘ FRANTIŠEK, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Čerpatelný tuk se zvýšenou oxidační stabilitou na bázi řepkového oleje

Řešením je čerpatelný tuk se zvýšenou oxidační stabilitou na bázi řepkového oleje tím, že jej definuje jako produkt selektivní hydrogenace a izomerace řepkového oleje, obsahující v molekule triacylglycerolu specifické množství mastných kyselin při určitém celkovém obsahu jejich transizomérů, příp. dále upravený řízenou krystalizací a temperací.

Předmětem vynálezu je tuk se zvýšenou stabilitou proti oxidaci, na bázi řepkového oleje, určený pro potravinářský průmysl.

Pro průmyslové smažení potravinářských výrobků a tepelnou úpravu jídel a pokrmů a dále pro úpravu masných a rybích výrobků, jsou používány rostlinné oleje, které neobsahují trinenasycené mastné kyseliny. Mezi ně patří olej palmový, s výhodou jeho tekutá frakce, podzemnicový, bavlníkový a zvláště pro úpravu rybích výrobků olej olivový.

Celosvětová spotřeba rostlinných olejů vzrůstá a nárůst spotřeby je vyrovnáván zvyšováním produkce řepkového semene, a to převážně pěstováním odrůd s nízkým obsahem kyseliny erukové, a to 0,1 hmot. % až 5,0 hmot. % v molekule triacylglycerolu, respektive se středním obsahem kyseliny erukové v molekule triacylglycerolu, a to 6 hmot. % až 15 hmot. %.

Mírou oxidační stability oleje nebo tuku je doba v hodinách, za které tyto zahřívány na teplotu 180°C, zaznamenají zvýšení čísla kyselosti z původní hodnoty 0,10 až 0,16 mg KOH/g na hodnotu 2,5 mg KOH/g, nebo když dojde k tvorbě oxidovaných mastných kyselin až do obsahu 0,7 hmot. %, nebo když poklesne jejich bod zakouření pod 170°C.

Průvodním jevem rozkladu triacylglycerolů při tepelném namáhání je tvorba těkavých sloučenin, jako jsou aldehydy, ketony, nízkomolekulární mastné kyseliny, dále tvorba netěkavých sloučenin, jako jsou hydroxy-, epoxy-, ketokyseliny a polymérní sloučeniny, které jsou nerozpustné v petroleteru a jsou pomocí tohoto rozpustidla stanovovány jako oxikyseliny. V důsledku rozkladu triacylglycerolů dochází k snížení hodnoty jodového čísla, k zvyšování obsahu volných mastných kyselin a k poklesu bodu zakouření tuku nebo oleje. Bod zakouření tuku je teplota, kdy se na jeho povrchu objeví souvislý pramínek kouře.

Analytickou metodikou se stanovují parametry teoretické oxidační stability, kterou nutno odlišit od praktické oxidační stability, která je závislá na teplotě smažení, způsobu ohřevu oleje, na kvalitě materiálu smažicí aparatury a významně na materiálu, který je smažen nebo jinak tepelně upravován. Praktická oxidační stabilita vykazuje vesměs nižší hodnotu než teoretická, ale je této vždy proporcionální. Obdobná proporcionalita praktické oxidační stability se projevuje i ve vztahu ke koeficientu relativní oxidační dispozice, což je hodnota vypočtená ze složení mastných kyselin triacylglycerolů, stanovených plynovou chromatografií v hmot. % a známých koeficientů relativní oxidační dispozice, platných pro jednotlivé skupiny mastných kyselin, případně samotné mastné kyseliny, jejichž hodnota je následující:

Druh nebo skupina mastných kyselin	Koeficient relativní oxidační dispozice
---------------------------------------	--

Nasycené	1,0
Trans-kyseliny	1,0
Kyselina olejová C 18:1	1,8
Kyselina linolová C 18:2	3,0
Kyselina linolénová C 18:3	4,6
Kyselina eruková C 22:1	2,0

Oleje používané pro smažení a tepelnou úpravu pokrmů mají následující teoretickou oxidační stabilitu a koeficient relativní oxidační dispozice:

Druh oleje	Teoretická oxid. stabilita v hod.	Koeficient relativní oxid. dispozice
------------	--------------------------------------	---

Palmový	75 až 80	1,5 až 1,6
Olivový	60 až 65	1,8 až 1,85
Podzemnicový	50 až 55	1,8 až 2,0
Bavlníkový	45 až 50	2,0 až 2,2

Naproti tomu řepkový olej s nízkým, respektive sníženým obsahem kyseliny erukové v molekule triacylglycerolu se vyznačuje sníženou oxidační stabilitou v porovnání s uvedenými oleji, a to v důsledku obsahu 6,0 hmot. % až 14,0 hmot. % trinenasycených mastných kyselin v molekule triacylglycerolu C 18:3, kyseliny linolénové.

Oxidační stabilita řepkového oleje s nízkým a středním obsahem kyseliny erukové v molekule triacylglycerolu o slo-

žení mastných kyselin v rozpětí:

	hmot. %
C 16 : 0	2,5 až 6,0
C 18 : 0	0,9 až 2,1
C 18 : 1	45,0 až 66,0
C 18 : 2	12,5 až 30,0
C 18 : 3	6,0 až 14,0
C 22 : 1	0,1 až 15,0

byla stanovena zahříváním na teplotu 180°C a vykazala hodnotu 30 až 35 hodin a koeficient relativní oxidační dispozice 2,26 - 2,40.

Zvýšení oxidační stability olejů polyénového typu je dosahováno přidavkem syntetických organických látek, antioxidantů, BHA - butylhydroxianisol, BHT - butylhydroxitoluen, alkylgalláty, askorbilpalmitát, α -tokoferol, případně jejich kombinací s přírodními fosfolipidy. Tyto látky samotné, případně v kombinaci, se dávkují do olejů v množství 100 až 200 mg/l kg. Zvýšení oxidační stability olejů za použití organických antioxidantů, je účinné při běžné teplotě oleje, ale jejich účinek je značně snížen při tepelném namáhání oleje v rozmezí teplot 170°C až 200°C, a proto nejsou tyto antioxidanty pro daný účel vyhovující. Mimo to jejich přítomnost zhoršuje organoleptické vlastnosti oleje a rovněž z důvodů zdravotních je jejich přidavek do olejů limitován.

Pokud je v literatuře uváděno zvýšení stability olejů polyénového typu pomocí parciální hydrogenace, děje se tak výlučně za použití měďnatých katalyzátorů, směšených katalyzátorů kysličníku mědi, chromu, manganu,

případně za použití vzácných kovů stříbra, platiny a paladia. Při použití katalyzátorů na bázi mědi dochází ke zvýšení pracnosti a materiálových nákladů, poněvadž stopy mědi přechází do oleje a jejich odstranění vyžaduje další operaci, za použití speciálních adsorbentů. Směsné katalyzátory s obsahem vzácných kovů, nejsou pro tento účel průmyslově vyráběny a při jejich eventuální aplikaci by se značně zvýšily výrobní náklady.

Pokusy o přípravu tuku na bázi řepkového oleje se zvýšenou oxidační stabilitou nevedly doposud k žádoucím výsledkům, vzhledem k vysokému bodu tání tuku 34° až 36°C , což není pro daný účel vyhovující, ježto tuk nesplňuje požadované funkční vlastnosti, po vychlazenutí tvoří na povrchu výrobku nežádoucí pevný inkrust, který zhoršuje jeho organoleptické vlastnosti. Mimo to tuk o uvedeném bodu tání nesplňuje požadavek čerpatelnosti, fluidity a dávkovatelnosti v rozmezí teplot 15° až 28°C .

Nyní bylo zjištěno, že uvedené nedostatky odstraňuje čerpatelný tuk se zvýšenou oxidační stabilitou pro použití v potravinářském průmyslu, na bázi řepkového oleje s nízkým a nebo středním obsahem kyseliny erukové, podle vynálezu, který je tvořen produktem selektivní hydrogenace a izomerace řepkového oleje, obsahujícího 0,1 hmot. % až 15,0 hmot. % kyseliny erukové a 6,0 hmot. % až 14,0 hmot. % kyseliny linolénové, za přítomnosti niklového katalyzátoru, obsahujícím v molekule triacylglycerolu hlavně

4,0 až 11,5 hm. %	mastné kyseliny	C 16:0
1,5 až 8,0 hm. %	---	C 18:0
55 až 79,5 hm. %	---	C 18:1

6 až 19,0 hmot. %	mastné kyseliny	C 18:2
0,1 až 3,0 hmot. %	---	C 18:3
0,1 až 15,0 hmot. %	---	C 22:1

při celkovém obsahu jejich transizomérů v rozpětí 8 až 64 hmot. %. Vedle těchto hlavních mastných kyselin obsahuje tuk v molekule triacylglycerolu doplňující množství 3,0 až 5,5 hmot. % směsi zbývajících mastných kyselin v opakujícím se téměř standardním složení, které nemají podstatný vliv na požadované kvalitativní parametry produktu.

Další zvýšení čerpatelnosti tuku v rozmezí 15⁰ až 28⁰C bez ohřevu s potřebnou fluiditou lze dosáhnout při použití produktu podle vynálezu dále upraveného řízenou krystalizací a temperací. Čerpatelný tuk podle vynálezu je v zásadě upraven buď laminární temperací s následnou krystalizací, nebo rychlým ochlazením s dynamickou krystalizací a následnou laminární temperací.

Tuk se zvýšenou oxidační stabilitou o bodu tání max. 25⁰C podle vynálezu, obsahuje 0,3 hmot. % až 10,0 hmot. % pevných podílů při 20⁰C, přičemž tento podíl se vytvoří buď při parciální selektivní hydrogenaci, a nebo přidavkem 1,0 až 5,0 hmot. % vysokoztuženého tuku o jodovém čísle 2,0 až 6,0.

Hlavním technickoeekonomickým účinkem při výrobě a aplikaci tuku podle vynálezu, je dosažení stejné a vyšší oxidační stability v porovnání s doposud používanými oleji pro daný účel, při zachování jeho fluidity a čerpatelnosti v rozmezí 15⁰ až 28⁰C, za použití ekonomicky výhodného řepkového oleje z odrůd s nízkým nebo středním obsahem kyseliny erukové v molekule triacylglycerolu.

Dosažení neočekávaného efektu, značného zvýšení oxidační stability, fluidity a čerpatelnosti tuku podle vynálezu, je možno demonstrovat na následujících příkladech.

Příklad 1

Řepkový olej o hmotnosti 5 t se selektivně hydrogenoval za přítomnosti 20,0 kg katalyzátoru, který obsahoval 15 hmot. % Ni, po dobu 1,5 hod., při teplotě 180°C a tlaku vodíku 0,04 MPa. Po dosažení obsahu kyseliny linolénové 2,5 hmot. %, což bylo zjištěno refraktometricky, z korelace mezi jodovým číslem a koncentrací kyseliny linolénové, se tuk filtroval a rafinoval obvyklým způsobem a před desodorací bylo k tuku přidáno 1 hmot. % vysokoztuženého loje o jodovém čísle 5, načež směs tuků byla podrobena dynamické řízené krystalizaci, která spočívala v rychlém ochlazení na teplotu 12°C a laminární kontinuální temperaci, což bylo řízené temperování rafinády na teplotu 22°C.

Byl získán čerpatelný tuk při 15°C s obsahem kyseliny linolénové 2,5 hmot. %, kyseliny erukové 3,5 hmot. % o jodovém čísle 100, s vysokou oxidační stabilitou 60 hodin a obsahem transizomérů 18 hmot. %.

Příklad 2

Řepkový olej o hmotnosti 5 t se selektivně hydrogenoval a izomeroval za přítomnosti 120,0 kg katalyzátoru, který obsahoval 15 hmot. % Ni, po dobu 1 hodiny, při teplotě 180°C a tlaku vodíku 0,04 MPa. Po dosažení obsahu kyseliny linolénové 0,5 hmot. %, což bylo zjištěno obdobně jako v příkladu 1, se tuk filtroval, rafinoval a desodoroval, načež byl tuk podroben laminární kontinuální temperaci

s následnou krystalizací, což bylo řízené temperování rafinády na 23°C s následnou krystalizací při téže teplotě.

Byl získán čerpatelný tuk při 24°C s obsahem kyseliny linolénové 0,5 hmot. %, kyseliny erukové 0,5 hmot. % o jodovém čísle 87,4 s vysokou oxidační stabilitou 80 hodin a obsahem transizomérů 40,0 hmot. %.

Příklad 3

Řepkový olej o hmotnosti 5 t se selektivně hydrogenoval za přítomnosti 27,0 kg katalyzátoru, který obsahoval 15,0 hmot. % Ni, po dobu 1,5 hod., při teplotě 195°C a tlaku vodíku 0,30 MPa. Po dosažení obsahu kyseliny linolénové 2,4 hmot. %, což bylo zjištěno obdobně jako v příkladu 1, se tuk filtroval a rafinoval obvyklým způsobem a před desodorací byly k tuku přidány 4,0 hmot. % vysokoztuženého loje o jodovém čísle 2,0, načež směs tuků byla podrobena dynamické řízené krystalizaci, která spočívala v rychlém ochlazení na teplotu 10°C a laminární kontinuální temperaci, což bylo řízené temperování rafinády na teplotu 24°C .

Byl získán čerpatelný tuk při 16°C s obsahem kyseliny linolénové 2,4 hmot. %, kyseliny erukové 3,4 hmot. % o jodovém čísle 94, s vysokou oxidační stabilitou 65 hodin a obsahem transizomérů 17,0 hmot. %.

Příklad 4

Řepkový olej o hmotnosti 5 t se selektivně hydrogenoval a izomeroval za přítomnosti 100,0 kg katalyzátoru, který obsahoval 12 hmot. % Ni, po dobu 1 hodiny při teplotě 190°C a tlaku vodíku 0,1 MPa. Po dosažení obsahu kyseliny linolénové 1,5 hmot. %, což bylo zjištěno obdobně jako v příkladu 1, se tuk filtroval a rafinoval

obvyklým způsobem a před desodorací byly k tuku přidány 2 hmot. % vysokoztuženého palmstearinu o jodovém čísle 4, načež směs tuků byla podrobena dynamické řízené krystalizaci, která spočívala v rychlém ochlazení na teplotu 15°C a laminární kontinuální temperaci, což bylo řízené temperování rafinády na teplotu 26°C.

Byl získán čerpatelný tuk při 19°C, s obsahem kyseliny linolénové 1,5 hmot. %, kyseliny erukové 6,9 hmot. % o jodovém čísle 92,9, s vysokou oxidační stabilitou 70 hodin a obsahem transizomérů 30,0 hmot. %.

Příklad 5

Řepkový olej o hmotnosti 5 t se selektivně hydrogenoval a izomeroval za přítomnosti 130,0 kg katalyzátoru, který obsahoval 12 hmot. % Ni, po dobu 1,0 hodiny, při teplotě 200°C a tlaku vodíku 0,15 MPa. Po dosažení obsahu kyseliny linolénové 1,0 hmot. %, což bylo zjištěno obdobně jako v příkladu 1, se tuk filtroval, rafinoval a desodoroval, načež byl podroben laminární temperaci s následnou krystalizací, což bylo řízené temperování rafinády na 20°C, s následnou krystalizací při téže teplotě.

Byl získán čerpatelný tuk při teplotě 21°C s obsahem kyseliny linolénové 1,0 hmot. %, kyseliny erukové 11,9 hmot. % o jodovém čísle 88,4 s vysokou oxidační stabilitou 75 hodin a obsahem transizomérů 35,0 hmot. %.

Příklad 6

Řepkový olej o hmotnosti 5 t se selektivně hydrogenoval a izomeroval za přítomnosti 60,0 kg katalyzátoru, který obsahoval 15 hmot. % Ni, po dobu 3 hodin, při teplotě 210°C a tlaku vodíku 0,1 MPa. Po dosažení obsahu kyseliny linolénové 0,2 hmot. %, což bylo zjištěno obdobně jako v příkladu 1, se tuk filtroval, rafinoval, desodoroval a následně čerpal do cisterny k expedici.

Byl získán čerpatelný tuk při teplotě 27°C s obsahem kyseliny linolénové 0,2 hmot. % kyseliny erukové 13,8 hm.% o jodovém čísle 80,5, vysokou oxidační stabilitou 85 hodin a obsahem transizomérů 60 hmot. %.

Příklad 7

Řepkový olej o hmotnosti 5 t se selektivně hydrogeno-
val za přítomnosti 17 kg katalyzátoru, který obsahoval
15 hmot. % Ni, po dobu 2 hodin, při teplotě 205°C a tlaku
vodíku 0,15 MPa. Po dosažení obsahu kyseliny linolénové
2,8 hmot. %, což bylo zjištěno obdobně jako v příkladu 1,
se tuk filtroval, rafinoval a desodoroval, načež byl
podroben řízené krystalizaci, která spočívala v rychlém
zchlazení na 8°C a řízené temperaci, což bylo diskonti-
nuální temperování rafinády na teplotu 21°C.

Byl získán čerpatelný tuk při 15°C s obsahem kyse-
liny linolénové 2,8 hmot. %, kyseliny erukové 1,5 hmot.%
o jodovém čísle 105,0, s vysokou oxidační stabilitou
58 hodin a obsahem transizomérů 11 hmot. %.

Obsah kyseliny erukové a linolénové ve výchozím řepkovém oleji podle příkladů provedení

Mast.kyseliny triacyl- glycerolů	Příklad						
	1	2	3	4	5	6	7
C 22 : 1	3,5	0,5	3,5	7,0	12,0	14,0	1,5
C 18 : 3	9,5	11,2	9,5	8,6	9,0	7,5	13,5

Složení hlavních mastných kyselin čerpatelného tuku se zvýšenou oxidační stabilitou podle příkladů provedení

C 16 : 0	4,5	5,0	6,0	4,8	4,8	10,0	4,0
C 18 : 0	2,5	4,5	6,2	5,1	4,1	7,5	1,5
C 18 : 1	66,4	75,8	62,8	63,3	63,8	58,0	67,8
C 18 : 2	16,0	9,0	15,0	13,5	10,5	6,0	18,0
C 18 : 3	2,5	0,5	2,4	1,5	1,0	0,2	2,8
C 22 : 1	3,5	0,5	3,4	6,9	11,9	13,8	1,5
Transizoméry m.k.	18,0	40,0	17,0	30,0	35,0	60,0	11,0
Jod. číslo	100,0	87,4	94,1	92,9	88,4	80,5	105,0
Bod tání °C	12,0	22,0	14,5	17,0	19,5	24,5	10,0

Zhodnocení čerpatelného tuku se zvýšenou oxidační stabilitou podle výsledku

Dosud používané oleje	Palmový	Olivový	Podzemnicový	Bavlníkový
Oxid. stabilita při 180°C v hod.	75,80	60,65	50,55	45,50
Koeficient reakt. oxid. dispozice	1,51,6	1,81,85	1,852,0	2,02,20
Tuk čerpatelný při teplotě °C	23,39	10	15	15

Tuk podle výsledku 1 2 3 4 5 6 7

Oxid. stabilita při 180°C v hod.	60	80	65	70	75	85	58
Koeficient reakt. oxid. dispozice	1,81	1,50	1,80	1,68	1,60	1,40	1,95
Tuk čerpatelný při teplotě °C	15,0	24,0	16,0	19,0	21,0	27,0	15,0

1. Čerpatelný tuk se zvýšenou oxidační stabilitou na bázi řepkového oleje, vyznačený tím, že je tvořen produktem selektivní hydrogenace a izomerace řepkového oleje obsahujícího 0,1 až 15 hmot. % kyseliny erukové a 6,0 až 14,0 hmot. % kyseliny linolenové, za přítomnosti niklového katalyzátoru, obsahujícím v molekule triacylglycerolu hlavně

4,0 až 11,5 hm. % mastné kyseliny C 16:0

1,5 až 8,0 hm. % - " - C 18:0

55 až 79,5 hm. % - " - C 18:1

6,0 až 19,0 hm. % - " - C 18:2

0,1 až 3,0 hm. % - " - C 18:3

0,1 až 15,0 hm. % - " - C 22:1

při celkovém obsahu jejich transizomerů v rozpětí 8 až 64 hmot. %.

2. Čerpatelný tuk podle bodu 1, vyznačený tím, že je tvořen produktem dále upraveným řízenou krystalizací a temperací.
3. Čerpatelný tuk podle bodu 2, vyznačený tím, že je tvořen produktem dále upraveným laminární temperací s následnou krystalizací.
4. Čerpatelný tuk podle bodu 2, vyznačený tím, že je tvořen produktem dále upraveným rychlým ochlazením s dynamickou krystalizací a následnou laminární temperací.
5. Čerpatelný tuk podle bodů 2 nebo 3 nebo 4, vyznačený tím, že je tvořen produktem upraveným před řízenou temperací s krystalizací přídavkem 0,0 až 5,0 hmot. % vysokoztuženého tuku o jodovém čísle 2 až 6.

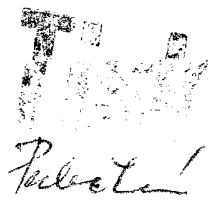
23. 10. 1988

Opravy ve vytištěných popisech vynálezů

Ve vytištěném popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 241 285 (PV 7949- 84) byla dodatečně upravena definice v předmětu vynálezu na str. 13, řádek 6 a 7 shora a to v řádku 6 se vypouští výraz "molekule" a v téže řádce a následující se upravuje na "v triacylglycerolech".

Stejně úpravy se týkají titul. strany 5 řádek, strana 1, 9 řádek, strana 3, 3 řádek zdola, strana 5 4 a 5 řádek zdola a na straně 6 6 řádek shora.

-4 X. 1988


Přelst