



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C11c 3/12

Zgłoszono: 9.08.1968 (P. 128 577)

Pierwszeństwo: 9.08.1967 Wielka Brytania

Int. Cl.² C11C 3/12

Zgłoszenie ogłoszono: 30.08.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1976

Twórcy wynalazku: Brian Leonard Cawerty, Gerard Joseph Hendrik Meertene,
John Barry Rossell

Uprawniony z patentu: Unilever N. V. Rotterdam (Holandia)

Sposób wytwarzania utwardzonych tłuszczów jadalnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania utwardzonych tłuszczów jadalnych.

Masło kakaowe, jego namiastki i inne twarde tłuszcze stearynowe, stosowane w przemyśle cukierniczym powinny mieć specjalne dobrane właściwości odnośnie ich topnienia. Powinny być one stosunkowo twarde w temperaturze otoczenia do 30°C i topić się w temperaturze ciała ludzkiego to jest około 38°C. Zatem w temperaturach pomiędzy 30°C i 38°C powinno następować ich gwałtowne topnienie.

Dostawy naturalnych tłuszczów odpowiadających tym warunkom są niewystarczające dla zaspokojenia potrzeb i w związku z tym okazało się konieczne modyfikowanie innych tłuszczów metodami chemicznymi takimi, jak utwardzanie i estryfikacja oraz fizycznymi, jak na przykład przez destylację frakcyjną, w celu otrzymania pożądanego surowca. Szeroko stosowane są tłuszcze naturalne zawierające w glicerydach, stanowiących ich składniki, duże ilości kwasu tłuszczowego C₁₂ to jest kwasu laurynowego, jak na przykład olej palmowy. Można również, w celu otrzymania twardych tłuszczów stearynowych o żądanych właściwościach, modyfikować tłuszcze zawierające w składowych glicerydach duże ilości nienasyconych kwasów C₁₈, na przykład oleje: sojowy, rzepakowy, bawełniany, arachidowy, słonecznikowy i oliwa.

Obecnie stwierdzono, że istnieją warunki pozwalające na modyfikowanie tłuszczów zawierających,

2

w postaci trójglicerydów, dużą ilość kwasów tłuszczowych o jeszcze większej długości łańcucha, na przykład jednoetylenowego kwasu C₂₂ — kwasu erukowego, które to warunki umożliwiają otrzymywanie z dużą wydajnością z tych tłuszczów twardych tłuszczów stearynowych o wymaganej charakterystyce topnienia. Dotychczas uważano, że dla zapewnienia produkcji dobrych namiastek masła kakaowego ważne jest aby, tak jak to ma miejsce w naturalnym maśle kakaowym, kwasy tłuszczowe obecne w tłuszczu zawierały co najmniej 20% nasyconego kwasu C₁₆ — kwasu palmitynowego, lub odpowiednie ilości innych nasyconych kwasów tłuszczowych. Zostało stwierdzone, że przy użyciu olejów o liczbie jodowej mniejszej, niż 120 zawierających dużą ilość kwasu erukowego, nie można otrzymać dobrych namiastek masła kakaowego przy zachowaniu wystarczającej wydajności, jeśli warunki modyfikacji są takie, że prowadzą do otrzymania tłuszczów zawierających dużą ilość nasyconych kwasów tłuszczowych w glicerydach wchodzących w skład tych tłuszczów.

W związku z tym, warunki konieczne do otrzymania z tych olei dobrej namiastki masła kakaowego z wysoką wydajnością są odmienne od warunków potrzebnych przy olejach, w których przeważają kwasy tłuszczowe C₁₈. Szczególnie powinien być wyeliminowany znaczny wzrost zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych podczas modyfikacji oleju.

Kwas erukowy jest najpoważniejszym składnikiem glicerydów zawartych w wielu olejach, otrzymywanych z roślin z rodziny krzyżowych, a ustalenie odpowiednich warunków modyfikacji pozwala na praktyczne stosowanie takich olejów, zwłaszcza oleju rzepakowego, jako surowca do otrzymywania twardych tłuszczów stearynowych. Typowy olej rzepakowy może zawierać, jako trójglicerydy, do 50% kwasu erukowego i 55% wszystkich nienasyconych kwasów tłuszczowych C_{20} i C_{22} w stosunku ciężarowym do całkowitej ilości kwasów tłuszczowych, zawartych w oleju. Oleje takie stanowią specjalnie korzystny materiał wyjściowy ze względu na niską zawartość w nich nasyconych kwasów tłuszczowych.

Szczególnie korzystnym jest stosowanie olejów zawierających dużo kwasu erukowego zamiast olejów, w których główny składnik kwasowy stanowią, nienasycone kwasy C_{16} i C_{18} , ponieważ podczas utwardzania kwasów polietylenowych, występujący kwas erukowy zostaje przekształcony na kwas trans-jednoetylenowy na przykład brasydynowy podczas gdy nienasycone kwasy C_{18} — oleinowy, linolowy i linolenowy tworzą trans-jednoetylenowe kwasy C_{18} , jak na przykład kwas elaidynowy, a glicerydy kwasu brasydynowego nadają lepsze właściwości fizyczne otrzymanemu produktowi, niż glicerydy kwasu elaidynowego, jeśli kwasy te występują w tych samych ilościach.

Obecność kwasu brasydynowego w porównaniu z kwasem elaidynowym pozwala na uzyskanie wymaganych właściwości w zakresie topnienia przy niższej zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych, dając w efekcie twardszy tłuszcz jako produkt końcowy, a to dlatego, że wpływ pozostałości kwasu na powstawanie glicerydów o wyższej temperaturze topnienia jest większy, niż pozostałości kwasu elaidynowego.

Tak więc dzięki temu można łatwiej otrzymać produkt o wymaganej temperaturze topnienia bez zwiększania zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych, co pozwala na ściślejszą kontrolę etapu utwardzania, co jest konieczne dla usunięcia kwasów polietylenowych, występujących w oleju. Zostało również stwierdzone, że zastosowanie olejów o dużej zawartości nienasyconych kwasów C_{20} i C_{22} jest korzystniejsze, niż olejów o dużej zawartości nienasyconych kwasów C_{16} i C_{18} , ponieważ olej utwardzany w odpowiednio dobranych warunkach daje mniejszą ilość produktu o wysokiej temperaturze topnienia przeznaczonego do usunięcia w czasie destylacji frakcyjnej i dużą wydajność żądanej frakcji. Otrzymany produkt zawiera zwykle większą ilość pozostałości nienasyconych kwasów tłuszczowych, niż tłuszcze stearynowe, wytwarzane na bazie tłuszczów o dużej zawartości nienasyconych kwasów C_{16} i C_{18} .

Według wynalazku, sposób wytwarzania utwardzonych tłuszczów jadalnych, w których olej zawierający w swych składowych trójglicerydach kwasów tłuszczowych jednoetylenowe i polietylenowe kwasy tłuszczowe, wśród których nienasycone kwasy C_{20} i C_{22} stanowią 25—85% wagowo całkowitej zawartości kwasów tłuszczowych w oleju, zwłaszcza w oleju rzepakowym poddaje się uwo-

dornianiu w warunkach dobranych dla utwardzania przez przemianę kwasów polietylenowych na jednoetylenowe i frakcjonowanie rozpuszczalnikowe utwardzonych produktów w celu wyodrębnienia utwardzonego oleju stearynowego, polega na tym, że utwardzanie prowadzi się do momentu gdy liczba jodowa oleju osiągnie wartość pomiędzy 70 i 85, przy spadku tej wartości co najmniej o 15, ilość składników z indeksem trans- podnosi się przez izomeryzację, do wartości pomiędzy 50 a 80, a twardy tłuszcz stearynowy o rozszerzalności D_{20} wynoszącej co najmniej 140% oraz D_{35} poniżej 300, oddziela się do utwardzonego poddanego izomeracji oleju przez frakcjonowanie rozpuszczalnikowe.

Selektywne uwodornienie olejów jadalnych zawierających glicerydy o dużej liczbie rodników kwasu tłuszczowego polinienasyconego było tematem wielu publikacji a między innymi polskiego opisu patentowego nr 56 731, który dotyczy uwodornienia różnych olejów w tym oleju rzepakowego, jak również oleju z ryb peruwiańskich do liczby jodowej w zakresie 70—85, ale nie ujawnia żadnych informacji na temat dalszego frakcjonowania uwodornionych olejów. W przypadku, gdy potrzebne były utwardzone oleje do frakcjonowania dające namiastkę masła kakaowego, w dotychczasowej praktyce wybierano te, które miały stosunkowo niską wartość jodową zawierającą się pomiędzy 40 a 60, odpowiadającą wysokiej zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych i które przy frakcjonowaniu dawały tłuszcze których glicerydy zawierały dużą ilość rodników nasyconych kwasów tłuszczowych takich, jakie występują w naturalnym masle kakaowym.

Tak na przykład, Pokornyj, Maresz i Machaniczek, Masło-bojno-żirowaja promyszlennost, 1958, 24, (11), 17 omawia selektywne uwodornianie oleju z orzechów ziemnych, oleju słonecznikowego i oleju rzepakowego i następnie frakcjonowanie rozpuszczalnika w celu otrzymania namiastki masła kakaowego. Uwodornianie prowadzi się do momentu gdy wytworzy się większa ilość rodników nasyconych kwasów tłuszczowych dając produkt uwodornienia o odpowiednio niskiej liczbie jodowej.

Tak więc selektywne uwodornianie oleju takiego, jak olej rzepakowy do liczby jodowej między 70 a 85, daje utwardzony olej, którego glicerydy nie zawierają dostatecznej ilości rodników nasyconych kwasów tłuszczowych i następnie frakcjonowanie rozpuszczalnikowe utwardzonego oleju jest odejściem od dotychczasowej praktyki wytwarzania namiastek masła kakaowego i utwardzonych olejów.

Pod nazwą olej trójglicerydowy należy rozumieć olej składający się głównie z trójglicerydów, chociaż dopuszczalne są również niewielkie ilości innych glicerydów i estrów kwasów tłuszczowych, mogących występować w olejach naturalnych. Jednakże przy wzrastającej zawartości innych glicerydów i estrów wydajność otrzymywanego produktu zmniejsza się. Olej trójglicerydowy stosowany, jako materiał wyjściowy powinien, korzystnie, zawierać 35 do 65% nienasyconych kwasów tłuszczowych C_{20} i C_{22} , a zwłaszcza kwas erukowy w ilości 25 do 60%.

Pożądane jest, aby zawartość nasyconych kwa-

sów tłuszczowych w materiale wyjściowym wynosi poniżej 8 do 10%, a najkorzystniej poniżej 6%. Znaczniejszych ilości kwasów C_{12} i niższych kwasów tłuszczowych w materiale wyjściowym należy unikać, ponieważ mogą one spowodować zwiększenie ilości mieszaniny eutektycznej w produkcie końcowym. Zawartość kwasów tłuszczowych C_{14} i C_{16} powinna być, korzystnie, mniejsza niż 15%, a nawet mniejsza, niż 10% w stosunku do ogólnej ilości kwasów tłuszczowych, jeśli pragnie się uzyskać dużą wydajność produktu. Praktycznie olej stanowiący materiał wyjściowy powinien mieć liczbę jodową nie mniejszą, niż 90, a korzystnie pomiędzy 90 i 120.

Jako olej trójglicerydowy powinien być korzystnie stosowany olej z roślin krzyżowych, a zwłaszcza olej rzepakowy zawierający dostateczną ilość kwasów tłuszczowych C_{20} i C_{22} . Można również stosować inne oleje z roślin krzyżowych takie, jak olej gorczyczny, olej z nasion białej rzepy i olej z nasion rośliny *Crambe Abyssinica* oraz oleje z roślin rzeżuchowatych na przykład olej z nasion nasturcji. Zastosowany olej może być olejem naturalnym lub mieszaniną olei naturalnych, które w praktyce poddaje się odbarwianiu i rafinacji, bądź też olej modyfikowany przez estryfikację albo mieszaną olei naturalnych i estryfikowanych. Zadowalające wyniki można uzyskać, chociaż przy stosunkowo niskiej wydajności, stosując oleje rybne, w miarę potrzeby zmieszane z innymi olejami, pomimo to, że oleje te są bardzo złożone i zawierają duże ilości zarówno kwasów nasyconych, jak i polietylenowych. Olejami takimi mogą być oleje otrzymane z takich ryb, jak na przykład śledzie, sardele, makrele i sardynki.

Warunki uwodorniania w celu utwardzenia kwasów polietylenowych, obejmujących kwasy dwuetylenowe, na kwasy jednoetylenowe, które to warunki dotyczą rodzaju i ilości katalizatora, temperatury oraz ciśnienia, są dobrze znane. Konwencjonalne katalizatory stosowane przy takim uwodornianiu sprzyjają izomeryzacji cis-etylenowych kwasów na kwasy trans-etylenowe, i przy ich użyciu nie jest konieczne wprowadzanie oddzielnego etapu izomeryzacji.

Jednakże, jeśli istnieje potrzeba doprowadzenia przez izomeryzację indeksu trans- do żądanej wartości, na przykład 50 do 80, olej podgrzewa się w obecności katalizatora stosowanego w izomeryzacji. Do jednoczesnego utwardzania i izomeryzacji lub też do izomeryzacji prowadzonej po utwardzeniu, korzystne jest stosowanie katalizatora siarkowo-niklowego zawierającego na przykład 4 do 10% wagowo siarki w stosunku do ilości niklu. Można również stosować katalizator palladowy o odpowiedniej selektywności.

Zwykle przy katalizatorze siarkowo-niklowym, odpowiednie wartości temperatury i ciśnienia uwodorniania wynoszą 175 do 200°C i 1 do 6 atmosfer. Uwodornianie prowadzi się, korzystnie, aż do całkowitego wyeliminowania kwasów polietylenowych, na co wskazuje uzyskana liczba jodowa w porównaniu do wyjściowej zawartości kwasu w oleju. Zwiększenie zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych w czasie uwodorniania powinno

być praktycznie mniejsze, niż 10%, a korzystnie mniejsze, niż 5 do 6%, wagowo w stosunku do całkowitej zawartości kwasów w oleju. Wzrost ten określa stopień selektywności uwodorniania. Liczba jodowa utwardzonego oleju poddawanego destylacji frakcyjnej jest zawarta korzystnie w granicach od 72 do 77.

Przed destylacją frakcyjną, utwardzony olej może być poddany, jeśli zajdzie potrzeba, estryfikacji, co jest praktycznie równoważne z użyciem estryfikowanego oleju do uwodorniania.

Frakcjonowanie tłuszczów jest również dobrze znanym procesem. Przy frakcjonowaniu na mokrą, zwaną frakcjonowaniem w rozpuszczalniku, tłuszcze wykrystalizują osobno z odpowiedniego rozpuszczalnika, na przykład acetonu, przy czym miękkie frakcje, złożone z glicerydów o niższej temperaturze topnienia pozostają w rozpuszczalniku, podczas gdy kryształy twardszych tłuszczów lub osady w postaci ciekłej są oddzielane.

Zostało stwierdzone, że w praktyce konieczne jest stosowanie dużych ilości rozpuszczalnika, na przykład co najmniej 8 części objętościowych acetonu na jedną część wagową tłuszczu w celu uniknięcia wstępnego oddzielenia tłuszczu w fazie ciekłej podczas chłodzenia. Wyrażanie względnych ilości rozpuszczalnika w częściach objętościowych, a tłuszczu w częściach wagowych jest wygodne. Rozumie się, że stosując takie oznaczenie stosunku ilościowego ma się na myśli stosunek litrów do kilogramów lub cm^3 do gramów. Stopień krystalizacji, a zatem i ilość oddzielonej frakcji są regulowane częściowo przez dobranie stężenia wyjściowego tłuszczu w roztworze, ale głównie przez dobór temperatury, do której roztwór jest ochładzany.

Chociaż frakcjonowanie dwustopniowe w celu oddzielenia frakcji środkowej jest zwykle konieczne, to w pewnych przypadkach możliwe jest jednak pominięcie drugiego stopnia i uzyskanie produktu o zadowalających właściwościach stosując tylko jednostopniowe frakcjonowanie, gdzie tylko frakcja denna, lub oleinowa, jest usuwana. Przy stosowaniu frakcjonowania dwustopniowego, usuwana górna frakcja twardego tłuszczu stanowi mniej, niż 15 do 20% utwardzonego oleju przed frakcjonowaniem.

Po usunięciu górnej frakcji może być ona poddana estryfikacji wraz z odpowiednią ilością frakcji dennej, a otrzymany trójgliceryd zmieszany, korzystnie z niewielką ilością, oleju stanowiącego materiał wyjściowy, a otrzymana mieszanina jest stosowana w sposobie według wynalazku.

Proces frakcjonowania prowadzi się korzystnie tak, aby otrzymać tłuszcz o rozszerzalności D_{30} , co najmniej równej 800, a najlepiej 1000, D_{20} — co najmniej 1600, a korzystnie co najmniej 1700 i D_{35} — mniejszej, niż 250.

Otrzymany sposobem według wynalazku frakcjonowany produkt w postaci twardego tłuszczu cukierniczego może być zestawiony z innymi odpowiednimi materiałami w celu otrzymania wyrobów cukierniczych znanymi sposobami obejmującymi, jeśli potrzeba, formowanie i utwardzanie. Tak więc z dodatkiem produktu otrzymanego spo-

sobem według wynalazku do odpowiednich składników smakowych, jak kakao, cukier, mleko sproszkowane i lecytyna można wytworzyć na przykład czekoladę.

Przykładowe zestawy składników w wyrobach cukierniczych, z zastosowaniem frakcjonowanego produktu, otrzymanego sposobem według wynalazku podano poniżej:

Zestaw A — czekolada mleczna części wagowe

Produkt frakcjonowany	35,5
Sproszkowane ziarno kakaowe, zawierające 10—12% masła kakaowego	5
Cukier-puder	43
Sproszkowane mleko odtłuszczone	16,5
Lecytyna	0,45

Zestaw B — czekolada mleczna

Produkt frakcjonowany	30
Sproszkowane ziarno kakaowe zawierające 10 do 12% masła kakaowego	5
Cukier-puder	43
Pełnotłuste mleko sproszkowane	22
Lecytyna	0,45

Zestaw C — czekolada mleczna

Produkt frakcjonowany	25
Masa kakaowa	10
Cukier-puder	43
Pełnotłuste mleko sproszkowane	22
Lecytyna	0,45

Zestaw D — czekolada gorzka

Produkt frakcjonowany	34
Sproszkowane ziarno kakaowe zawierające 10 do 12% masła kakaowego	21
Cukier-puder	45
Lecytyna	0,45

Zestaw E — czekolada gorzka

Produkt frakcjonowany	30,5
Masa kakaowa	7,5
Sproszkowane ziarno kakaowe zawierające 10 do 12% masła kakaowego	17
Cukier-puder	45
Lecytyna	0,45

Zestaw F — cukierki „Toffi”

Produkt frakcjonowany	6
Cukier-kryształ	12
Głukoza	12
Pełnotłuste, słodzone mleko skondensowane	12
Woda	1

Przez rozszerzalność rozumie się rozszerzalność izotermiczną przy topieniu, wyrażoną w milimetrach sześciennych w odniesieniu do 25 gramów materiału, mierzoną metodą opisaną w brytyjskim patencie nr 827 172. Przez wartość indeksu trans-

rozumie się procentową zawartość izomeru trans-, mierzoną metodą wskazaną w J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1959, 36, 627—31.

Sposób według wynalazku jest zilustrowany na niżej podanych przykładach, w których wszystkie temperatury podano w °C. Jednoetylenowy kwas C₂₂ w materiałach wyjściowych stanowi całkowicie kwas erukowy.

Przykład I. Odbarwiony i rafinowany duński olej rzepakowy z letnich zbiorów mający liczbę jodową 103,7, liczbę kwasową 0,1 i liczbę zmydlania 174 oraz skład kwasowy podany w poniższej tabeli poddano selektywnemu uwodornieniu stosując osadzony katalizator niklowy. Katalizator przygotowano przez redukcję zasadowego węglanu niklu na ziemi okrzemkowej w atmosferze wodoru przy podwyższonej temperaturze, a następnie nasiarczenie siarką otrzymanego niklu na sproszkowanej ziemi okrzemkowej z jednoczesnym regulowanym utlenianiem w celu otrzymania niepalnego katalizatora niklowego, osadzonego na ziemi okrzemkowej, zawierającego 43% niklu i 6,8% siarki w stosunku do wagi niklu.

Olej w ilości 100 części wagowych i katalizator w ilości 0,5 części zmieszano razem w autoklawie do uwodorniania w atmosferze azotu i podgrzano do 185°C. Następnie wprowadzono wodór do naczynia od dna przy jednoczesnym mieszaniu z szybkością 500 obr./min. i wymianie azotu przez odprowadzanie na zewnątrz, a następnie autoklaw prowadzono systemem na ślepo. Wodór wprowadzono natychmiast po osiągnięciu ciśnienia 2,4 kG/cm² i dopływ wodoru do naczynia regulowano tak, aby utrzymać to ciśnienie.

Od czasu do czasu pobierano przez opuszczanie niewielkie próbki oleju i określano na nich liczbę jodową oraz temperaturę mięknięcia.

Proces uwodorniania przerwano po 6 godzinach, gdy liczba jodowa przefiltrowanego i ochłodzonego oleju wynosiła 75, a temperatura mięknięcia 33°. Rozszerzalność utwardzonego oleju zmierzono w temperaturach 20°, 30°, 35° i 40° i wykonano analizę zawartości kwasów tłuszczowych.

Utwardzony olej w ilości 100 części wagowych, mierzonych w gramach zmieszano z 900 częściami objętościowymi, mierzonymi w cm³ bezwodnego acetonu i podgrzano do temperatury 40°, a następnie ochłodzono do temperatury 10° przez 20 minut i odstawiono mieszaninę na 30 minut. Wykryształizowany tłuszcz odfiltrowano i przemity trzykrotnie acetonem, w ilości 150 części każdorazowo, przy temperaturze 10°.

Przemity kryształy podgrzano w celu usunięcia większości pozostałego acetonu, a niewielką pozostałą resztę acetonu usunięto przez podgrzanie w próżniowym aparacie destylacyjnym, otrzymując 60 części wagowych frakcjonowanego produktu o liczbie jodowej 71, na którym dokonano pomiaru rozszerzalności w temperaturach 20°, 25°, 30° i 35° oraz przeprowadzono analizę zawartości kwasów tłuszczowych.

Zawartość kwasów tłuszczowych w % wagowych ogólnej ilości kwasów tłuszczowych oraz inne określone wielkości były następujące:

	Materiał wyjściowy	Olej utwardzany	Olej frakcjo- nowany		
1	2	3	4		
Liczba jodowa	103,7	75,0	71,0		
Ilość kwasów nasyconych C ₁₆	3,5	3,4	3,1		
C ₁₈	1,1	1,9	2,0		
C ₂₀	0	0	0,7		
C ₂₂	0,4	1,3	2,3		
nienasyconych C ₁₈ monoenowych	16,3	40,2	32,8		
C ₁₈ dienowych	14,3	0	0		
C ₁₈ trienowych	9,7	0	0		
C ₂₀ monoenowych	8,1	8,1	6,1		
C ₂₂ monoenowych	46,4	45,1	53,0		
Razem polienowych	25,0	0	0		
Razem nienasyconych C ₂₀ i C ₂₂	53,5	53,2	59,1		
Razem nasyconych	5,0	6,6	8,1		
Indeks trans-	0	67	75		
Zmierzona rozszerzalność była następująca:					
	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
Olej utwardzony	1375	—	455	30	20
Olej frakcjo- nowany	1770	1650	1170	290	—

Próbki frakcjonowanego tłuszczu użyto do produkcji wyrobów cukierniczych według podanych wyżej zestawów A do F. Wyrób według zestawu A wykazywał bardzo dobrą wytrzymałość na zgniatanie, odporność na pozostawianie śladów palców, kruchą strukturę, wydającą przy łamaniu wyraźny trzask oraz topił się w ustach w zadowalający sposób. Formowane wyroby wykazywały właściwość dobrego oddzielania się od formy i doskonale zachowywały połysk po wyjęciu. Zestaw może być stosowany zarówno w stanie utwardzonym, jak i nieutwardzonym. W tym ostatnim przypadku na przykład do dekoracji tortów. Zestawy B do E wykazują również zadowalające właściwości. Według zestawu F otrzymuje się kruche cukierki „Toffi” dobrze rozpuszczające się na języku.

Przykład II. Zobojętniony, odbarwiony olej rzepakowy o liczbie jodowej 105,2 i składzie kwasowym, wymienionym w poniższej tabeli, w ilości 500 g poddano selektywnemu uwodornianiu w zlewce Normana stosując zasiarczony kataliza-

tor nikłowy w ilości 7,5 g i podgrzewając mieszaninę do temperatury 180° w atmosferze dwutlenku węgla przy ciągłym mieszaniu z szybkością 1000 obr./min. Wodór był absorbowany z szybkością 150 litrów na godzinę, a reakcja została przerwana po 30 minutach, gdy liczba jodowa przefiltrowanego i ochłodzonego oleju wynosiła 74,5, a temperatura mięknięcia 34°. Olej poddano analizie.

Utwardzony olej w ilości 100 części wagowych, wyrażonych w gramach, rozpuszczono w bezwodnym acetonie w ilości 550 części objętościowych wyrażonych w centymetrach sześciennych przy temperaturze 40°. Mieszaninę ochłodzono z prędkością 1° na minutę do temperatury 6° i przetrzymano w tej temperaturze przez godzinę. Kryształy tłuszczu oddzielono następnie na drodze dekantacji i przemyto trzykrotnie acetonem w ilości każdorazowo 200 części objętościowych przy temperaturze 6°. Przemyte kryształy uwolniono od śladów acetonu. Otrzymany produkt o temperaturze mięknięcia 35° poddano analizie.

	Materiał wyjściowy	Olej utwardzony	Olej frakcjonowany		
1	2	3	4		
Liczba jodowa	105,2	74,5	72,4		
Ilość kwasów nasyconych C ₁₆	3,7	3,7	3,8		
C ₁₈	1,0	2,2	3,0		
C ₂₀	ślady	0,7	ślady		
C ₂₂	ślady	2,2	2,8		
nienasyconych C ₁₈ monoenowych		30,4	29,9		
C ₁₈ dienowych	38,8	6,5	5,4		
C ₁₈ trienowych		0	0		
C ₂₀ monoenowych	8,5	8,5	8,1		
C ₂₂ monoenowych	47,8	45,6	47,0		
Razem nienasyconych C ₂₀ i C ₂₂	56,3	57,0	57,9		
Razem nasyconych	4,7	8,8	9,6		
Indeks trans-	0	63,	74,0		
Zmierzona rozszerzalność wynosiła:					
	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
Olej utwardzony	1320	840	280	0	—
Olej frakcjonowany	1680	1370	850	100	0

Przykład III. Obojętny, nieodbarwiony zachodnioniemiecki olej rzepakowy o liczbie jodowej 103,1, liczbie kwasowej 0,04 i liczbie zmydlenia 173,1, mający skład kwasowy taki, jak pokazano w tablicy poniżej, poddano selektywnemu uwodornianiu tak, jak podano w przykładzie I z wyjątkiem tego, że katalizatora użyto w ilości 1 części wagowej. Uwodornianie przerwano po 2 godzinach, gdy liczba jodowa uwodornianego oleju osiągnęła wartość 73,6, a temperatura mięknięcia 35,3°. Olej poddano analizie, a jego 100 części wagowych w gramach zmieszano z 900 częściami objętościowymi w cm³ acetonu bezwodnego. Mieszaninę tę podgrzano do temperatury 40° i następnie ochłodzono do 10° z prędkością 2° na minutę, przetrzymano w tej temperaturze przez 30 minut, a następnie wykrystalizowany tłuszcz odfiltrowano

30 i przemyto trzykrotnie acetonem, każdorazowo w ilości 100 części objętościowych przy temperaturze 10°. Przemyte kryształy w ilości 60 części wagowych rozpuszczono powtórnie w acetonie, wziętym w ilości 540 części objętościowych, podgrzano mieszaninę do 40° i ochłodzono z prędkością 1° na minutę do 22,5°. Po 30 minutach odsączono wykrystalizowany tłuszcz w tej temperaturze i przemyto acetonem trzykrotnie używając każdorazowo do tego celu 60 części objętościowych acetonu i utrzymując temperaturę 22,5°. Aceton usunięto z filtratu otrzymując 49 części wagowych frakcjonowanego produktu o temperaturze mięknięcia 35,5°, który poddano analizie.

45 Zawartość kwasów tłuszczowych w % wagowych od całkowitej ich ilości oraz inne określane podczas procesu wartości były następujące:

	Materiał wyjściowy	Olej utwardzony	Olej frakcjonowany		
1	2	3	4		
Liczba jodowa	103,1	73,6	71,4		
Ilość kwasów nasyconych					
C ₁₆	3,6	3,1	3,3		
C ₁₈	1,0	2,3	2,5		
C ₂₀	ślady	1,1	0,8		
C ₂₂	ślady	1,9	1,8		
nienasyconych					
C ₁₈ monoenowych	13,0	32,7	31,2		
C ₁₈ dienowych	14,9	2,1	4,0		
C ₁₈ trienowych	9,9	0	0		
C ₂₀ monoenowych	10,0	9,3	7,2		
C ₂₂ monoenowych	47,5	47,3	48,5		
Razem polienowych	25,8	2,1	4,0		
Razem nienasyconych					
C ₂₀ i C ₂₂	57,5	56,6	55,7		
Razem nasyconych	4,6	8,4	8,4		
Indeks trans-	0	58,7	66,1		
Zmierzona rozszerzalność była następująca:					
	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
Olej utwardzony	1420	1140	700	145	15
Olej frakcjonowany	1780	1715	1290	260	0

Przykład: IV. Materiał wyjściowy w postaci oleju rzepakowego z przykładu III został poddany estryfikacji przez ogrzanie do temperatury 105° z metanolanem sodowym w ilości 0,5% wagowo w atmosferze obojętnej przez 5 minut. Następnie olej ten ochłodzono i przemyto wodą, aż do uwolnienia od alkaliów. Analiza wykazała, że otrzymany olej ma taki sam skład, jak materiał wyjściowy.

Estryfikowany olej poddano selektywnemu uwodornieniu, tak, jak opisano w przykładzie III, przez 4 godziny po czym przefiltrowany i ochłodzony olej posiadał liczbę jodową 74,9 i temperaturę mięknięcia 35,1°. Po wykonaniu analizy, 100 części wagowych w gramach tego oleju zmieszano z bezwodnym acetonem w ilości 900 części objętościowych w cm³, ogrzano mieszaninę do temperatury 40°, a następnie ochłodzono do 10° z prędkością 2° na minutę i przetrzymano w tej temperaturze przez 30

minut. Wykryształizowany tłuszcz odfiltrowano i przemyto trzykrotnie acetonem przy temperaturze 10°, używając do każdorazowego przemycia 100 części acetonu. Przemyte kryształy w ilości 49 części rozpuszczono powtórnie w 450 częściach objętościowych acetonu przy temperaturze 40°, a roztwór ochłodzono do temperatury 23° z prędkością 1° na minutę. Po przetrzymaniu przez 30 minut w tej temperaturze odfiltrowano wykryształizowany tłuszcz, przemyto trzykrotnie acetonem w ilości 25 części przy temperaturze 23°, a filtrat odparowano otrzymując frakcjonowany produkt w ilości 32 części o temperaturze mięknięcia 34,1°. Otrzymany produkt poddano analizie.

Zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych w % wagowych całkowitej ilości wszystkich kwasów tłuszczowych oraz inne wartości określone podczas procesu podane w poniższej tabeli.

	Materiał wyjściowy	Olej utwardzony	Olej frakcjonowany		
1	2	3	4		
Liczba jodowa	103,1	74,9	72,1		
Ilość kwasów nasyconych C ₁₆	3,6	3,2	3,9		
C ₁₈	1,0	2,1	2,0		
C ₂₀	ślady	0,6	1,1		
C ₂₂	ślady	1,2	1,0		
nienasyconych C ₁₈ monoenowych	13,0	29,6	25,2		
C ₁₈ dienowych	14,9	6,1	1,8		
C ₁₈ trienowych	9,9	0	0		
C ₂₀ monoenowych	10,0	8,2	9,5		
C ₂₂ monoenowych	47,5	49,0	55,5		
Razem polienowych	25,8	6,1	1,8		
Razem nienasyconych C ₂₀ i C ₂₂	4,6	57,2	65,0		
Razem nasyconych	4,6	7,1	8,0		
Indeks trans-	0	66,7	65,8		
Zmierzone rozszerzalności były następujące:					
	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
Olej utwardzony	1310	—	545	115	15
Olej frakcjonowany	1775	1690	1285	65	20

Przykład V. Obojętny olej z nasion rośliny *Crambe Abyssinica* o liczbie kwasowej 0,50, liczbie zmydlania 169,4 i liczbie jodowej 95,3, zawierający kwasy tłuszczowe w proporcjach pokazanych na tablicy poniżej, został poddany selektywnemu uwodornianiu w warunkach opisanych w przykładzie I z tą różnicą, że temperatura wynosiła 180°. Uwodornianie zakończono po 7 godzinach, i przefiltrowany i ochłodzony olej miał liczbę jodową 74,6 oraz temperaturę mięknięcia 33,0°. Olej ten poddano analizie.

100 części wagowych, liczonych w gramach, tego oleju rozpuszczono w bezwodnym acetonie w ilości 900 części objętościowych, liczonych w cm³, przy temperaturze 35°. Otrzymano przejrzysty roztwór, który ochłodzono do 10° z prędkością 3° na minutę, przetrzymano w tej temperaturze przez 30 minut i przemyto trzykrotnie acetonem przy tem-

peraturze 10°, używając każdorazowo do przemycia 50 części objętościowych acetonu. Przemyte kryształy w ilości 63 części rozpuszczono ponownie w 560 częściach acetonu przy temperaturze 35°, a roztwór tak otrzymany ochłodzono do temperatury 22,5° z prędkością 1° na minutę; po przetrzymaniu przez 30 minut w tej temperaturze, wykryształizowany tłuszcz odfiltrowano, przemyto trzykrotnie acetonem, każdorazowo używając 30 części, przy temperaturze 22,5°, a połączone filtry odparowano otrzymując 57 części frakcjonowanego produktu o temperaturze mięknięcia 34,5°, który to produkt poddano analizie.

Zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych podana w % wagowych w stosunku do sumarycznej ilości wszystkich kwasów tłuszczowych oraz inne wartości określone w procesie były następujące:

	Materiał wyjściowy	Olej utwardzony	Olej frakcjonowany		
1	2	3	4		
Liczba jodowa	95,3	74,6	72,4		
Ilość kwasów nasyconych C ₁₆	2,8	2,8	1,6		
C ₁₈	0,8	1,3	1,6		
C ₂₀	0,3	0,3	0,6		
C ₂₂	0,5	2,4	2,9		
nienasyconych C ₁₈ monoenowych	15,9	32,6	31,8		
C ₁₈ dienowych	10,2	1,6	1,6		
C ₁₈ trienowych	4,8	3,3	2,3		
C ₂₀ monoenowych	7,8	0	0		
Razem polienowych	18,0	1,6	1,6		
Razem nienasyconych C ₂₀ i C ₂₂	61,6	58,8	60,0		
Razem nasyconych	4,4	6,8	6,7		
Indeks trans-	0	63	62		
Zmierzona rozszerzalność była następująca:					
	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
Olej utwardzony	1345	—	460	70	5
Olej frakcjonowany	1780	1665	1115	140	15

Przykład VI. Obojętny olej gorczyczny o liczbie kwasowej 0,16, liczbie zmydlania 177,8 i liczbie jodowej 115,5 poddano selektywnemu uwodornianiu przez 6 godzin i dwustopniowemu frakcjonowaniu tak samo, jak opisano w przykładzie 3 z tym, że temperatura uwodorniania wynosiła 180°, a otrzymane w pierwszym stopniu 50 części wagowych kryształów rozpuszczono do drugiego stop-

nia w 450 częściach objętościowych acetonu. Temperatura krystalizacji drugiego stopnia wynosiła 21,5°. Otrzymano 40 części wagowych produktu końcowego.

Zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych oraz pozostałe wartości określone podczas procesu podano podobnie jak poprzednio w poniższej tabeli.

	Materiał wyjściowy	Olej utwardzony	Olej frakcjonowany		
1	2	3	4		
Liczba jodowa	115,5	76,8	71,5		
Temperatura mięknięcia	—	34,1°	34,6°		
Ilość kwasów nasyconych C ₁₆	4,1	3,9	3,4		
C ₁₈	1,4	3,1	3,4		
C ₂₀	ślady	1,0	1,7		
C ₂₂	ślady	1,4	1,8		
nienasyconych C ₁₈ monoenowych	21,8	48,9	45,7		
C ₁₈ dienowych	20,0	2,4	3,6		
C ₁₈ trienowych	12,6	0	0		
C ₂₀ monoenowych	11,6	11,3	11,6		
C ₂₂ monoenowych	27,9	27,9	28,7		
Razem polienowych	32,6	2,4	3,6		
Razem nienasyconych C ₂₀ i C ₂₂	39,5	39,2	40,3		
Razem nasyconych	5,5	9,4	10,3		
Indeks trans-	0	59,8	65,5		
Zmierzona rozszerzalność wynosiła:					
	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
Olej utwardzony	1270	—	400	50	0
Olej frakcjonowany	1830	1720	1140	75	10

Przykład VII. Materiał wyjściowy w postaci oleju gorczycznego z przykładu VI poddano estryfikacji przez podgrzewanie do 105° z metanolanem sodowym w atmosferze obojętnej przez 5 minut. Następnie olej ochłodzono i przemyto wodą w celu uwolnienia go od alkaliów.

Estryfikowany olej poddano selektywnemu uwodornianiu i dwustopniowemu frakcjonowaniu przez 5 godzin tak, jak opisano w przykładzie III. W pier-

10

	Materiał wyjściowy	Olej utwardzony	Olej frakcjonowany		
1	2	3	4		
Liczba jodowa	115,5	72,6	70,1		
Temperatura mięknięcia	—	35,3°	33,7°		
Ilość kwasów nasyconych C ₁₆	4,1	3,5	5,1		
C ₁₈	1,4	4,0	4,7		
C ₂₀	ślady	1,6	1,8		
C ₂₂ nienasyconych C ₁₈ monoenowych	ślady 21,8	1,6 48,4	1,0 42,2		
C ₁₈ dienowych	20,0	3,8	2,4		
C ₁₈ trienowych	12,6	0	0		
C ₂₀ monoenowych	11,6	11,2	12,1		
C ₂₂ monoenowych	27,9	26,6	30,7		
Razem polienowych	32,6	3,0	2,4		
Razem nienasyconych C ₂₀ i C ₂₂	39,5	37,8	42,8		
Razem nasyconych	5,5	10,7	12,6		
Indeks trans-	0	59,6	61,9		
Zmierzona rozszerzalność była następująca:					
	D ₂₀	D ₂₅	D ₃₀	D ₃₅	D ₄₀
Olej utwardzony	1260	—	570	135	10
Olej frakcjonowany	1785	1730	1285	245	15

Przykład VIII. Obojętny olej sardelowy o liczbie kwasowej 0,1, liczbie zmydlania 191,0 i liczbie jodowej 206,0 zawierający 30,5% nasyconych kwasów tłuszczowych w stosunku wagowym do wszystkich zawartych w nim kwasów tłuszczowych, w tym około 34% kwasów jednoetylenowych i około 35% kwasów polietylenowych oraz około 38% nienasyconych kwasów C₂₀ i C₂₂, poddano selektywnemu uwodornianiu i dwustopniowemu frakcjonowaniu podobnie, jak opisano w przykładzie III. Temperatura uwodorniania wynosiła 180°, ilość użytego katalizatora 2,0%, a czas prowadzenia procesu 11 godzin, po którym to czasie liczba jodowa obniżyła wartość do 84,5, a temperatura mięknięcia wynosiła 32,3°. Całkowita zawartość

45

50

55

wszym stopniu frakcjonowania otrzymano 45 części wagowych kryształów, które rozpuszczono w 400 częściach objętościowych acetonu do drugiego etapu frakcjonowania, w którym temperatura krystalizacji wynosiła 22°. Otrzymano 30 części wagowych produktu końcowego.

Zawartość kwasów tłuszczowych i inne wielkości określone w czasie procesu podano tak, jak poprzednio w poniższej tabeli.

nasyconych kwasów tłuszczowych w uwodornionym oleju wynosiła 31%, a kwasy polietylenowe pozostały tylko w niewielkiej ilości. Ilość kwasów z indeksem trans- wynosiła 67,2%. Dla pierwszego i drugiego etapu frakcjonowania zastosowano odpowiednio temperaturę 0° i 22°. Wydajność z pierwszego etapu wynosiła 43%, a w drugim etapie 33% w stosunku do ilości wyjściowego oleju.

Temperatura mięknięcia ostatecznego produktu wynosiła 34,0° a indeks trans- 58,4. Rozszerzalność w poszczególnych temperaturach była następująca:

D ₂₀	D ₂₅	D ₅₀	D ₃₅	D ₄₀
1640	1495	945	190	0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania utwardzonych tłuszczów jadalnych w których olej zawierający w swych składowych trójglicerydach kwasów tłuszczowych jednoetylenowe i polietylenowe kwasy tłuszczowe, wśród których nienasycone kwasy C_{20} i C_{22} stanowią 25 do 85% wagowo całkowitej zawartości kwasów tłuszczowych w oleju, zwłaszcza w oleju rzepakowym, poddaje się uwodornianiu w warunkach dobranych dla utwardzenia przez przemianę kwasów polietylenowych na jednoetylenowe, po czym uwodorniony produkt poddaje się frakcjonowaniu rozpuszczalnikowemu w celu wyodrębnienia utwardzonego tłuszczu stearynowego, **znamienny tym**, że uwodornianie prowadzi się do momentu, gdy liczba jodowa oleju osiągnie wartość pomiędzy 70 i 85, przy spadku tej wartości, podczas uwodorniania co najmniej o 15, ilość składników z indeksem trans- podnosi się przez izomeryzację do zawartości pomiędzy 50 a 80%, a twardy tłuszcz stearynowy o rozszerzalności D_{20} , wynoszą-

cej co najmniej 1400 oraz D_{35} poniżej 300 udziela się od utwardzonego, poddanego izomeryzacji oleju przez frakcjonowanie rozpuszczalnikowe.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że uwodornienie prowadzi się do momentu uzyskania liczby jodowej utwardzonego oleju w granicach od 72 do 77.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się aceton w ilości co najmniej 8 części objętościowych na 1 część wagową utwardzonego oleju.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że frakcjonowanie prowadzi się dwustopniowo w celu wydzielenia frakcji środkowej, przy czym usuwa się górną frakcję stanowiącą mniej niż 20% utwardzonego oleju.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że frakcjonowanie prowadzi się jednostopniowo, przy czym usuwa się wtedy tylko frakcję z dna.