

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **214014**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **391781**

(51) Int.Cl.
C11B 3/10 (2006.01)
A23D 9/04 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **08.07.2010**

(54)

Sposób regeneracji tłuszczów posmażalniczych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.01.2012 BUP 02/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.06.2013 WUP 06/13

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET EKONOMICZNY
W KRAKOWIE, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

BRONISŁAW BUCZEK, Kraków, PL
WOJCIECH CHWIAŁKOWSKI, Elbląg, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Michał E. Bartula

PL 214014 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji tłuszczów posmażalniczych powstających w procesach głębokiego smażenia żywności. Przeznaczony jest on do stosowania zarówno w warunkach domowych, zakładach gastronomicznych, jak i przemysłowych do przedłużania czasu użytkowania tłuszczów smaźalniczych, czy też w procesach przygotowania ich do wytwarzania estrów wyższych kwasów tłuszczowych, tak zwanego biodiesla. Rozwiązanie według wynalazku ma na celu usunięcie z tłuszczów posmażalniczych produktów degradacji tłuszczów, to jest wolnych kwasów tłuszczowych, produktów pierwotnego i wtórnego utleniania oraz związków polarnych.

Tłuszcze smaźalnicze stosowane są głównie do smażenia żywności, takiej jak: drób, ryby, ziemniaki, frytki ziemniaczane, warzywa oraz wyroby cukiernicze w rodzaju pączki i chrust. Smażenie takie ma miejsce w domu lub restauracji, gdzie żywność jest przygotowywana do bieżącej konsumpcji lub w zakładach przemysłowych, gdzie jest ona pakowana, transportowana, składowana z przeznaczeniem do spożycia w późniejszym terminie. Podczas operacji obróbki termicznej w restauracji, duże ilości tłuszczów są podgrzewane do temperatur rzędu 160-200°C lub wyższych. W rozgrzanych tłuszczach zanurza się żywność (zwykle mrożoną) i smaży. Podczas wielokrotnego użycia tłuszczów smaźalniczych wysoka temperatura, w połączeniu z obecnością wody pochodzącej ze smażonej żywności powoduje formowanie się wolnych kwasów tłuszczowych (WKT). Wzrost ilości wolnych kwasów tłuszczowych obniża temperaturę, przy której zaczyna się dymienie tłuszczu (punkt dymienia). Wzrost ilości wolnych kwasów tłuszczowych powoduje również nadmierne pienienie się gorącego tłuszczu, co przyczynia się do pogarszania się smaku oraz ciemnienia tłuszczu. Zjawiska te wpływają na obniżanie jakości smażonej żywności. Wynika z tego, że powstawanie wolnych kwasów tłuszczowych oraz produktów degradacji tłuszczów może być przyczyną wzrostu zagrożenia zdrowia konsumenta spożywającego żywność przygotowaną w nieodpowiedniej jakości tłuszczu smaźalniczym.

Operacje smażenia na skalę przemysłową dotyczą znacznych ilości żywności z przeznaczeniem do spożycia w późniejszym terminie. Często są to operacje ciągłe, gdzie żywność za pomocą przenośnika taśmowego zanurzana jest w rozgrzanym tłuszczu. Smażenie mięsa, drobiu, warzyw czy innych produktów, w dużych sieciach restauracji oraz zakładach przemysłowych, powinno być wykonywane według zaleceń organizacji dbających o jakość używanego tłuszczu. Dotyczy to zwłaszcza czasu wykorzystania tłuszczów smaźalniczych. Możliwość wydłużonego używania tłuszczu powinna być określana w oparciu o stopień pienienia, zmianę barwy i zapachu, czy wreszcie na podstawie smaku smażonej w nim żywności. Tłuszcze smaźalnicze powinny być eliminowane z procesu obróbki żywności gdy pienienie jest zbyt intensywne lub gdy ich barwa staje się ciemno-brunatna (określa się ją poprzez obserwację w przezroczystym naczyniu). W celu wydłużenia czasu eksploatacji tłuszczu smaźalniczego przeprowadza się jego filtrację, względnie dodatek świeżego medium smaźalniczego.

Zwykle wskaźnikami, które pozwalają ocenić czy medium smaźalnicze jest już niezdatne do dalszego użytku i wymaga regeneracji lub wymiany, są ilości cząstek żywności w nim zawieszonych, osad oraz zawartość wolnych kwasów tłuszczowych. Dodatkowo, podczas hydrolizy, kiedy powstają wolne kwasy tłuszczowe, zachodzi destrukcja utleniająca, w wyniku której podczas kontaktu tłuszczu z powietrzem powstają utlenione kwasy tłuszczowe. Ogrzewanie przekształca utlenione kwasy tłuszczowe w drugorzędowe i trzeciorzędowe produkty utleniania, które powodują pogarszanie się smaku i zapachu tłuszczu oraz smażonej w nim żywności. Podczas stosowania tłuszczu przez dłuższy okres czasu zachodzi również reakcja karmelizacji, która objawia się ciemnieniem tłuszczu, co w połączeniu z innymi produktami ubocznymi wpływa niekorzystnie na wygląd smażonej żywności.

Z opisu patentowego US nr 4 112 129 znane jest zastosowanie mieszaniny ziemi okrzemkowej (diatomitu), syntetycznego uwodnionego krzemianu wapnia oraz syntetycznego krzemianu magnezu do regeneracji tłuszczów posmaźalniczych. Ponadto, w opisie stwierdzono, że do tego celu nie nadaje się jedynie syntetyczny uwodniony krzemian magnezu.

Opis patentowy US nr 4 681 768 ujawnia sposób obróbki tłuszczów kuchennych, polegający na tym, że używany tłuszcz kontaktuje się z aktywowanym, syntetycznym, amorficznym krzemianem magnezu o dużej powierzchni właściwej, w ilości wystarczającej do regeneracji umożliwiającej ponowne użytkowanie tłuszczu smaźalniczego.

Sposób polega na tym, że zużyty tłuszcz zadaje się aktywowanym, uwodnionym, syntetycznym krzemianem magnezu o powierzchni właściwej powyżej 300 m²/g. W opisie podana jest informacja, że krzemian magnezu adsorbuje polarne produkty destrukcji tłuszczu, takie jak wolne kwasy tłuszczowe,

utlenione kwasy tłuszczowe (UKT), substancje barwne oraz drugo- i trzeciorzędowe produkty uboczne, które następnie można usunąć przez filtrację zużytego tłuszczu.

Krzemian magnezu może sam być materiałem filtracyjnym lub być stosowany wraz z innym środkiem sorbującym podczas procesu filtrowania tłuszczu.

Krzemian magnezu usuwa zanieczyszczenia rozpuszczalne, spowalniając w ten sposób degradację tłuszczu. Oprócz usuwania cząstek żywności krzemian magnezu odbarwia i pozbawia zapachu tłuszcze, które stają się bardziej przezroczyste, czystsze oraz bardziej świeże.

Uwodniony krzemian magnezu ma powierzchnię właściwą powyżej 300 m²/g, korzystnie rzędu 400-600 m²/g/ najlepiej stosować go w postaci grubych ziaren, w tym przynajmniej 75%, a najlepiej co najmniej 85% wagowych ziaren o rozmiarze powyżej 400, a także nie więcej niż 15% wagowych większych od 400 mesh. Praktycznie jednak można stosować krzemian magnezu o innych wielkościach ziaren, gdy 50% lub więcej ziaren przechodzi przez sito 325 mesh.

Zakresy wielkości oraz typowe wartości parametrów krzemianu magnezu stosowanego w opisanym wynalazku przedstawia poniższe zestawienie:

Parametr	Zakres wielkości	Typowa wartość
Strata masy po suszeniu w 105°C	maks. 15%	12%
Strata masy po spaleniu w 600°C	8 do 12%	10%
Stosunek molowy MgCO:SiO ₂	1:2,25 do 1:2,75	1:2,60
pH 5% zawiesiny w wodzie	9,1 ± 0,5	9,2
Sole rozpuszczalne jako % wag. SO ₄	maks. 1,5	1,0%
Analiza sitowa		
Pozostaje na sicie 40 mesh	maks. 5%	1%
Przechodzi przez sito 400 mesh	maks. 15%	10%
Gęstość nasypowa (ubita)	25-32 funt/stopa ³	27
	(240-561 kg/m ³)	(433)
Powierzchnia właściwa (BET)	min. 300 m ² /g	400
Współczynnik refrakcji		ok. 1,5

Przedstawiony wynalazek można stosować w dowolnym procesie filtracji tłuszczów posmażalniczych, w tym również w układach ciągłej filtracji.

Znane jest także wykorzystanie syntetycznego krzemianu wapnia jako właściwego środka filtrującego z uwagi na jego bardzo dużą efektywność obniżania w tłuszczu zawartości wolnych kwasów tłuszczowych poprzez połączenie procesów adsorpcji i neutralizacji. Niemniej jednak, produktem neutralizacji kwasów metalem alkalicznym są mydła wyższych kwasów tłuszczowych. Ilość tworzącego się mydła jest zależna od ilości metalu alkalicznego oraz od początkowej zawartości wolnych kwasów tłuszczowych. Gdy poziom zawartości mydła w tłuszczu jest wysoki wywołuje ono jego pienienie.

Ujemną stroną obróbki tłuszczów posmażalniczych adsorbentami krzemianowymi jest wymywanie różnych form materiałów pylistych jak również wypłukiwanie metali do oleju, przy czym ze względu na barwę tych adsorbentów, zjawisko wypłukiwania jest trudno zauważalne gołym okiem. Traktowanie adsorbentami krzemianowymi powoduje również problem z zagospodarowaniem zużytych środków pochłaniających po procesie regeneracji.

Zaolejone adsorbenty stają się uciążliwym odpadem, który bardzo trudno jest zagospodarować. Najczęściej próbuje się je dodawać do zapraw, czy betonów jako materiał wypełniający lub po prostu zakopuje się je w ziemi. Z ekologicznego punktu widzenia jest to niedopuszczalny sposób utylizacji szkodliwych odpadów.

Istota rozwiązania według wynalazku polega na tym, że adsorbentem, którym jednokrotnie lub dwukrotnie traktuje się tłuszcz posmażalniczy jest aktywny węgiel drzewny modyfikowany nadtlaniem wodoru lub węgiel drzewny modyfikowany przez wygrzewanie w temperaturze od 900 do 1100°C w atmosferze obojętnej.

W przypadku stosowania adsorbentów w postaci węgla drzewnych w różny sposób modyfikowanych w dwóch operacjach, kolejność ich dodawania jest dowolna.

Każdy z adsorbentów wykazuje powierzchnię właściwą co najmniej 900 m²/g i dozuje się je w ilości łącznej od 0,4 do 6,0 części wagowych na 100 części wagowe tłuszczu posmażalniczego w temperaturze od 60 do 130°C.

Korzystnie, powierzchnia mezoporów adsorbentu wynosi od 140 do 260 m²/g.

Korzystna objętość porów adsorbentu wynosi co najmniej 0,5 cm³/g.

Korzystna objętość mikroporów adsorbentu zmienia się w zakresie od 0,2 do 0,6 cm³/g.

Korzystnie, charakterystyczna energia adsorpcji dla adsorbentu węglowego wynosi od 16 do 24 KJ/mol, a pH wyciągu wodnego tego adsorbentu wynosi od 3 do 8.

Korzystnie, adsorbent węglowy zawiera od 0 do 8% wagowych ugrupowań powierzchniowych o charakterze kwasowym oraz od 0 do 8% wagowych ugrupowań powierzchniowych o charakterze zasadowym.

Korzystnie, ugrupowania o charakterze kwasowym i ugrupowania o charakterze zasadowym występują samodzielnie lub w mieszaninie, przy czym sumaryczna ich zawartość w adsorbencie węglowym wynosi maksymalnie 14% wagowych.

Przedstawione rozwiązanie ma wiele istotnych zalet w porównaniu z rozwiązaniami znanymi ze stanu techniki.

Zastosowanie modyfikowanego węgla aktywnego jako adsorbentu przynosi konkretne korzyści, bowiem modyfikacje zarówno chemiczna, jak i termiczna, powodują wiele istotnych zmian:

- parametrów struktury porowatej, a to: zmniejszenie powierzchni i objętości mikroporów, zmniejszenie powierzchni mezoporów, przy równoczesnym zwiększeniu charakterystycznej energii adsorpcji;

- charakteru polarnego powierzchni węgla poprzez zmianę ilości tlenowych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni węgla aktywnego. Utlenianie powoduje wzrost polarnego charakteru powierzchni węgla aktywnego, a obróbka w temperaturze około 1000°C powoduje obniżanie ilości grup funkcyjnych, czyli zmniejszenie polarnego charakteru powierzchni;

- charakteru chemicznego powierzchni węgla aktywnego poprzez zmianę udziału i rodzajów tlenowych grup obecnych na jego powierzchni. W wyniku wygrzewania węgla aktywnego w temperaturze około 1000°C z powierzchni węgla usuwane są prawie wszystkie grupy tlenowe o charakterze kwasowym (grupy karboksylowe, hydroksylowe-fenolowe, karbonylowe-chinonowe, laktonowe normalne, laktonowe typu fluoresceiny oraz bezwodnikowe (pochodzące z sąsiadujących grup karboksylowych) oraz zmniejsza się udział zasadowych tlenowych grup funkcyjnych typu chromenowego oraz pironopodobne. Utlenianie węgla aktywnego roztworem nadtlenu wodoru powoduje znaczny wzrost ilości grup o charakterze kwasowym oraz stosunkowo duży wzrost ilości grup o charakterze zasadowych.

Adsorbenty węglowe wytwarzane z węgla drzewnego, w przeciwieństwie do adsorbentów mineralnych, należą do surowców odnawialnych oraz w łatwiejszy sposób można poddać je utylizacji na przykład za pomocą recyklingu energetycznego.

Adsorbenty te wymagają dodatkowej obróbki fizykochemicznej powodującej przystosowanie ich do adsorbowania związków powstałych w wyniku degradacji tłuszczów smaźalniczych, ale są korzystną alternatywą dla syntetycznych adsorbentów mineralnych.

Adsorbenty węglowe mogą być stosowane odrębnie albo w mieszaninie w szeregu procesach uzdatniania tłuszczów posmaźalniczych, zarówno do wstępnego jak i zasadniczego oczyszczania z produktów ich degradacji w procesach ciągłych i okresowych. Oczyszczony tłuszcz smaźalniczy może być wykorzystywany do dalszego smażenia żywności lub stanowić surowiec do produkcji estrów wyższych kwasów tłuszczowych (biodiesla).

Adsorbenty węglowe stosowane zgodnie z wynalazkiem pozwalają na zachowanie przez długi okres czasu poziomu zanieczyszczeń poniżej wartości powodującej dyskwalifikację tłuszczu, bez pogorszenia jego właściwości. Oczyszczony tłuszcz posmaźalniczy można używać przez czas około dwukrotnie dłuższy niż tłuszcz nieregenerowany.

Rozwiązanie według wynalazku zilustrowane jest przedstawionymi poniżej przykładami wykonania.

P r z y k ł a d 1

Wyłącza się frytownicę i schładza tłuszcz posmaźalniczy do temperatury około 90°C. W pojemniku do filtracji na filtrze papierowym umieszcza się adsorbent w postaci modyfikowanego nadtlakiem wodoru węgla aktywnego w ilości 2,5 części wagowych na 100,0 części wagowych tłuszczu.

Adsorbent węglowy wykazuje następujące właściwości:

Powierzchnia właściwa	915 m ² /g
Powierzchnia mezoporów	180 m ² /g
Objętość porów	0,62 m ³ /g
Objętość mikroporów	0,37 m ³ /g
Charakterystyczna energia adsorpcji	21,1 kJ/mol
Ugrupowania powierzchniowe o charakterze kwasowym	6,42% wag.
pH wyciągu wodnego	4

Tłuszcz posmażalniczy przepompowuje się do pojemnika filtracyjnego, gdzie miesza się go z adsorbentem w temperaturze około 70°C przez okres 40 minut. Następnie, odfiltrowuje się zawieszinę i przepompowuje oczyszczony tłuszcz z powrotem do frytownicy.

Po przedstawionej powyżej realizacji wynalazku zaobserwowano następujące zmiany parametrów jakościowych tłuszczu: poprawa barwy o 45%, redukcja ilości wolnych kwasów tłuszczowych o 12%, redukcja ilości pierwotnych produktów utleniania o 16%, wzrost ilości substancji nienasyconych o 15%, redukcja ilości produktów wtórnego utleniania o 14%, redukcja całkowitej ilości związków polarnych o 4%.

Przykład 2

Wyłącza się frytownicę i schładza tłuszcz posmażalniczy do temperatury około 100°C. W pojemniku do filtracji umieszcza się na filtrze tkaninowym adsorbent w postaci mieszaniny równomasyowej węgla aktywnego modyfikowanego nadtlakiem wodoru i węgla modyfikowanego przez wygrzewanie w temperaturze około 1000°C w atmosferze obojętnej.

Adsorbent węglowy wykazuje następujące właściwości:

Powierzchnia właściwa	930 m ² /g
Powierzchnia mezoporów	170 m ² /g
Objętość porów	0,6 cm ³ /g
Objętość mikroporów	0,38 cm ³ /g
Charakterystyczna energia adsorpcji	22 kJ/mol
Ugrupowanie powierzchniowe o charakterze kwasowym	6% wag.
Ugrupowanie powierzchniowe o charakterze zasadowym	8% wag.
pH wyciągu wodnego	4

Tłuszcz posmażalniczy przepompowuje się do pojemnika filtracyjnego, gdzie miesza się go z adsorbentem węglowym w temperaturze około 110°C przez okres 25 minut, w ilości 0,4 części wagowych na 100,0 części wagowych tłuszczu, po czym odfiltrowuje się zawieszinę i przepompowuje oczyszczony tłuszcz z powrotem do frytownicy.

Stosując powyższą procedurę zaobserwowano następujące zmiany parametrów jakościowych tłuszczu: poprawa barwy o 44%, redukcja ilości pierwotnych produktów utleniania o 13,5%, wzrost ilości substancji nienasyconych o 3,6%, redukcja ilości wtórnych produktów utleniania o 53,6%, redukcja całkowitej ilości związków polarnych o 3,5%.

Przykład 3

Po wyłączeniu frytownicy odczeka się aż tłuszcz posmażalniczy wystudzi się do temperatury około 120°C. W pojemniku do filtracji umieszcza się na filtrze papierowym adsorbent węglowy wygrzewany w temperaturze 1040°C w atmosferze obojętnej, w ilości 2 części wagowych na 40 części wagowych tłuszczu posmażalniczego.

Adsorbent węglowy wykazuje następujące właściwości:

Powierzchnia właściwa	945 m ² /g
Powierzchnia mezoporów	165 m ² /g
Objętość porów	0,62 m ³ /g
Objętość mikroporów	0,39 m ³ /g
Charakterystyczna energia adsorpcji	21,5 kJ/mol
Ugrupowanie o charakterze zasadowym	1,99% wag.
pH wyciągu wodnego	6

Tłuszcz posmażalniczy zlewa się do pojemnika filtracyjnego, w którym miesza się go z adsorbentem węglowym modyfikowanym nadtlaniem wodoru w temperaturze około 105°C przez okres 25 minut, po czym odfiltruje się zawiesinę do pojemnika do filtracji, w którym na filtrze materiałowym jest umieszczony adsorbent węglowy modyfikowany przez obróbkę w temperaturze 950°C w atmosferze obojętnej.

Adsorbent węglowy ma następujące właściwości:

Powierzchnia właściwa	915 m ² /g
Powierzchnia mezoporów	180 m ² /g
Objętość porów	0,62 m ³ /g
Objętość mikroporów	0,37 m ³ /g
Charakterystyczna energia adsorpcji	21,1 kJ/mol
Ugrupowanie o charakterze kwasowym	6,42% wag.
pH wyciągu wodnego	4

W pojemniku do filtracji miesza się częściowo zregenerowany tłuszcz posmażalniczy z adsorbentem węglowym w temperaturze 120°C przez okres 40 minut, po czym odfiltruje się zawiesinę i przepompowuje zregenerowany tłuszcz na powrót do frytownicy.

W wyniku realizacji przedstawionego przykładu stosowanie sposobu według wynalazku niezależnie od kolejności podawanego adsorbentu zaobserwowano następujące zmiany parametrów jakościowych tłuszczu: poprawa barwy o 48-52%, redukcja lepkości o 20-25%, redukcja ilości pierwotnych produktów utleniania o 34-82%, redukcja ilości wolnych kwasów tłuszczowych o 11-12,5%, wzrost ilości substancji nienasyconych o 5-17,5%, redukcja ilości wtórnych produktów utleniania o 13-19%, redukcja całkowitej ilości związków polarnych o 11-18%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji tłuszczów posmażalniczych, polegający na działaniu adsorbentu w postaci modyfikowanego węgla aktywnego wprowadzonego do tłuszczu w procesie jego filtrowania w ilości od 0,4 do 6,0 części wagowych na 100 części wagowych tłuszczu w temperaturze od 60 do 130°C, **znamienny tym**, że jako adsorbent stosuje się węgiel aktywny wytworzony z węgla drzewnego, modyfikowany nadtlaniem wodoru lub modyfikowany przez wygrzewanie w temperaturze od 900 do 1000°C w atmosferze obojętnej, który to adsorbent podaje się jednokrotnie lub dwukrotnie, a w przypadku węgla różnie modyfikowanych w dowolnej kolejności i w dowolnej proporcji, przy czym powierzchnia właściwa modyfikowanych węgli wynosi co najmniej 900 m²/g.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powierzchnia mezoporów adsorbentu węglowego wynosi od 140 do 260 m²/g.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że objętość porów adsorbentu węglowego wynosi co najmniej 0,5 cm³/g.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że objętość mikroporów adsorbentu węglowego wynosi od 0,2 do 0,6 cm³/g.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że charakterystyczna energia adsorpcji adsorbentu węglowego wynosi od 16 do 24 kJ/mol.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że adsorbent węglowy zawiera od 0 do 8% wagowych ugrupowań powierzchniowych o charakterze kwasowym oraz od 0 do 8% wagowych ugrupowań powierzchniowych o charakterze zasadowym.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że ugrupowania o charakterze kwasowym i ugrupowania o charakterze zasadowym występują samodzielnie lub w mieszaninie, przy czym sumarycznie ich zawartość w adsorbencie węglowym wynosi maksymalnie 14% wagowych.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pH wyciągu wodnego adsorbentu węglowego wynosi od 3 do 8.

