

**УКРАЇНА****(19) UA****(11) 115004****(13) C2****(51) МПК****B01J 20/12** (2006.01)**B01J 20/22** (2006.01)**B01J 20/30** (2006.01)**C11B 3/10** (2006.01)

**МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ**

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2016 09924	(72) Винахідник(и):	Гайслер Беате (DE), Руф Фрідріх (DE), Чебі Хасан (TR), Бестінг Хубертус (DE)
(22) Дата подання заявки:	23.02.2015	(73) Власник(и):	КЛАРІАНТ ІНТЕРНЕТШНЛ ЛТД, Rothausstrasse 61, CH-4132 MuttENZ, Switzerland (CH)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	28.08.2017	(74) Представник:	Слободянюк Оксана Олександрівна, реєстр. №216
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	14000725.3	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 9633621 A1, 31.10.1996 WO 9902256 A1, 21.01.1999 UA 15254 A, 30.06.1997 UA 76550 C2, 15.08.2006
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	28.02.2014		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.01.2017, Бюл.№ 2		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	28.08.2017, Бюл.№ 16		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2015/053683, 23.02.2015		

(54) МОДИФІКОВАНА СУШІННЯМ АКТИВОВАНА КИСЛОТОЮ ВИБІЛЮЮЧА ЗЕМЛЯ, СПОСІБ ЇЇ ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ**(57) Реферат:**

Винахід стосується способу отримання вибілюючої землі, який включає етапи: сушіння сирової глини, що містить велику кількість води, до пониженого вмісту води, змішування сирової глини, що має понижений вміст води, з твердою органічною та/або концентрованою неорганічною кислотою і подрібнення суміші сирової глини, що має понижений вміст води, і твердої органічної та/або концентрованої неорганічної кислоти, в цьому випадку вибілююча земля має вміст води від 20 % до 40 мас. %. Крім того, винахід також стосується вибілюючої землі, отриманої цим способом, та її застосування для вибілювання сирих рослинних або тваринних олій.

UA 115004 C2

Область техніки, до якої відноситься винахід

Винахід стосується способу отримання вибілюючої землі, особливо модифікованою сушкою вибілюючої землі, також вибілюючої землі, отриманої цим способом, та її застосування для вибілювання сирих рослинних або тваринних олій.

5 Рівень техніки

У промисловому виробництві олій і жирів, використовуються вибілюючі землі для усунення каламутності і знебарвлення, або ще для видалення прискорювачів окислення. Адсорбційне очищення може значно поліпшити запах, колір і стабільність при зберіганні олій і жирів. Очищення здійснюється з використанням різних класів вибілюючих земель.

10 Перша група є класом вибілюючих земель з високою активністю, які зазвичай засновані на монтморилоніті (ВЗВА=вибілююча земля з високою активністю). Ця група конкретно включає активовані кислотою монтморилоніти, для яких активація кислот проводиться складним способом, шляхом деалюмінування сирової глини за допомогою концентрованої кислоти при високій температурі. У цьому способі виходить продукт - вибілююча земля з дуже високою
15 питоюю площею поверхні і великим об'ємом пор. Навіть використання невеликих кількостей зазначеної вибілюючої землі з високою активністю призводить до значного очищення сирих олій. Бажано використовувати невелику кількість ВЗВА в процесі вибілювання, оскільки відпрацьована вибілююча земля спочатку зв'язує залишкову кількість масла, що знижує вихід, і по-друге, відпрацьовану вибілюючу землю необхідно видаляти відповідно до правил
20 використання.

Недоліком цих вибілюючих земель з високою активністю є той факт, що деалюмінування кислотою призводить до значної кількості кислотних, збагачених солями стічних вод, що утворюються в ході виробництва, які можуть бути перероблені або видалені тільки за допомогою дорогих і незручних процесів. Високі витрати на видалення зазначених відходів і
25 складний процес виробництва є причинами порівняно високої вартості вибілюючих земель з високою активністю.

Додатковою групою є клас природних активних глин. Такі вибілюючі землі природного походження вже використовувалися протягом сторіч для очищення жирів і олій. Зазначені природні активні системи (також звані фулеровою землею) можуть бути отримані з дуже
30 малими витратами. Проте вони володіють тільки слабкою вибілюючою здатністю, і тому вони зазвичай не підходять для очищення олій і жирів, які важко вибілюються. Більш того, при зіставленні з вибілюючими землями з високою активністю, необхідно використовувати значно більшу кількість адсорбенту з метою досягнення бажаного результату вибілювання. Проте в результаті необхідного допускати підвищені втрати масла або жиру, оскільки вибілюючу землю
35 не можна виділити в чистому вигляді, і певна кількість масла або жиру залишаються у вибілюючій землі.

Третій клас вибілюючих земель, названий поверхнево-активними системами (ПМВЗ = поверхнево модифікована вибілююча земля; поверхнево активована вибілююча земля), є компромісом між низькими витратами виробництва і прийнятною активністю. Тут природна
40 активна сира глина контактує з невеликою кількістю кислоти і тому реалізується "активація на місці". Було встановлено, що для цього способу особливо ефективні сирі глини, що містять аттапульгіт, та хорміт. Вони володіють досить високою питоюю площею поверхні для природної сирової глини, приблизно від 100 до 180 мл²/г і об'ємом пор приблизно від 0,2 до 0,35 мл²/г. Проте, оскільки солі, що утворилися при кислотній активації, або частина кислоти, що не прореагувала, не вимиваються, вони залишаються в продукті і, принаймні, частково також осідають в порах. В результаті зазначені активовані кислотою вибілюючі землі зазвичай не
45 володіють такою ж ефективністю, яку демонструють вибілюючі землі з високою активністю (ВЗВА), які виходять шляхом деалюмінування за допомогою кислоти. Проте простота технологічного процесу забезпечує порівняно недороге виробництво, оскільки не утворюються кислотні стічні води.
50

У документі WO 96/33621 розкрито виробництво вибілюючих земель з глинистого матеріалу, що має вміст води не більший, ніж 8 мас.%, шляхом подрібнення глини з твердими органічними полікарбонowymi кислотами.

У документі WO 99/02256 описано виробництво вибілюючих земель з глинистого матеріалу, в якому спочатку глину переважно сушать до вмісту води від 8 до 10 мас.%, потім активують концентрованим розчином неорганічної або органічної кислоти і після цього сушать до
55 максимального вмісту води 13 мас.%.

Загальним чинником для зазначених вище типів вибілюючих земель є те, що після активації або до застосування, землі висушують до мінімального вмісту води (звичайні від 8 до 12 мас.%,
60 типово 10 мас.% або менше).

Основною сферою застосування вибілюючих земель є очищення олій і жирів, в цьому випадку, звичайно, і вибілювання. Після вибілювання, вважають, що оброблена олія відповідає конкретним вимогам відносно кольору, запаху і терміну зберігання. Наприклад, масло не повинно бути дуже темним, відповідно до типу масла, воно може мати відтінок від жовтого до

5

зеленого. Крім того, олія повинна мати тривалий термін зберігання, без будь-якого погіршення запаху, тобто, не повинне мати згіркого смаку.

При обробці, яка в даний час є традиційною, олію після віджимання, спочатку дегазують і сушать для того, щоб видалити, наприклад, розчинений кисень. У подальшому видаляють смоли, особливо фосфоліпіди. З цією метою, висушене і дегазоване олію змішують з фосфорною кислотою і перемішують приблизно при 95 °C і стандартному тиску приблизно протягом 15 - 20 хвилин. З метою забезпечення легшого видалення смол, до кінця операції рафінування додатково додають воду, наприклад, в кількості 0,2 мас.%. Після короткого перемішування, видаляють лецитинову фазу, наприклад, шляхом центрифугування. Подальше вибілювання рафінованого масла включає дві стадії, етап вологого вибілювання і етап вакуумного вибілювання. Для вологого вибілювання рафінована олія змішується з водою, від 0,1 до 0,5 мас.%, і потім олію нагрівають до 95 °C і додають від 0,3 до 2 мас.% вибілюючої землі. Потім суміш перемішують при стандартному тиску приблизно протягом 20 хвилин. У подальшому суміш вакуумують (наприклад, при 100 мілібар), і олію перемішують при 95 °C, ще протягом 30 хвилин. Після вибілювання видаляють відпрацьовану вибілюючу землю, наприклад, шляхом фільтрації суміші за допомогою вакуум-фільтра, покритого паперовим фільтром.

10

15

20

Після вибілювання олію дезодорують. З цією метою, через олію пропускають перегріту пару, що має температуру на виході, наприклад, від 200 до 240 °C для того, щоб видалити вільні жирні кислоти і неприємний запах, і пахучі речовини. Дезодорація проводиться при зниженому тиску, під тиском в діапазоні менше, ніж 5 мілібар, переважно від 1 до 3 мілібар, і в деяких випадках ще нижче.

25

Після рафінування олія повинна відповідати конкретним вимогам відносно кольору, смаку і терміну зберігання. Наприклад, масло не повинне мати коричневий колір, а має відтінок від жовтого до зеленого, відповідно до типу масла. Для цієї мети існує показник - кольорове число Ловібонда (CV red), який повинен бути мінімальним. З метою збільшення терміну зберігання, олія повинна мати дуже малий вміст заліза або фосфору. Більш того, олія повинна мати мінімальну здатність до окислення для того, щоб запобігти розвитку неприємного запаху і смаку.

30

Проте рафінування, також як висока якість масла, також необхідно здійснювати доцільним і економним способом. Зазначений вище спосіб став загальноприйнятим при промисловій обробці масла. Проте все ж таки існує потреба в оптимізації рафінування масла для того, щоб проводити процес швидше і з меншими витратами, не допускаючи втрати якості масла.

35

Сирі глини, відомі з документів EP 1893329 B1 або EP 2099561 B1, є хорошим початковим матеріалом для вибілюючої землі високої якості. В даний час, вони застосовуються для того, щоб отримати ПМВЗ високої якості після взаємодії з 3%-ою сірчаною кислотою і сушки до вмісту води 10 мас.%. Недоліком виробництва зазначених ПМВЗ полягає в тому, що сира глина має вміст води приблизно 60 мас.% і транспортується з таким високим вмістом води. Потім у виробництві вміст води знижується до 10 мас.% шляхом нагрівання і витіснення води. Такий спосіб є дорогим і екологічно неприйнятним.

40

Короткий виклад винаходу

Метою винаходу є розробка ефективної вибілюючої землі, яка позбавлена зазначених недоліків.

45

Конкретною метою даного винаходу є розробка способу отримання адсорбенту, особливо вибілюючої землі, який позбавлений недоліків рівня техніки і призводить до продукту, що має високу адсорбційну ємність, особливо відносно вибілюючого ефекту для олій і жирів.

50

Зазначена мета досягається за допомогою способу, що має ознаки, зазначені в пункті 1 формули винаходу. Вигідні варіанти способу є предметом залежних пунктів.

Докладний опис винаходу

По-перше, винахід надає спосіб отримання вибілюючої землі, модифікованої сушкою, в якому сиру глину, що містить велику кількість води (збагачена водою сира глина) спочатку сушать, щоб понизити вміст води, причому сиру глину, що має понижений вміст води, змішують і подрібнюють з 1-5 мас.% (з розрахунку на масу сирової глини) твердою органічною та/або концентрованою неорганічною кислотою. Ознакою способу згідно винаходу є те, що отримана таким чином вибілююча земля має вміст води від 20 до 40 мас.%. Отже, у виробництві вибілюючої землі згідно винаходу можна виключити етап сушки після подрібнення сирової глини з твердою органічною та/або концентрованою неорганічною кислотою, що в цілому робить

60

виробництво дешевим і скорочує його трудомісткість в порівнянні з традиційними способами. Проте, вибілююча земля, отримана за способом винаходу, демонструє відмінні характеристики при вибілюванні жирів або олій, як показано в експериментальних прикладах.

Оскільки спосіб згідно винаходу включає тільки помірну сушку сирій глини, то з'являється вигідна можливість залучати м'які способи сушки, які не викликають яких-небудь технічних труднощів або споживання енергії. Конкретніше було встановлено, що сирію глину можна сушити на сонці з метою зниження вмісту води від початкових 50-70 мас.% аж до 20-40 мас.%. Залишковий вміст води, який може бути досягнутий, частково визначається тривалістю сушки на сонці, яка типово складає від 1 до 14 днів, переважно менше, ніж 1 тиждень, і ідеально від 2 до 4 днів (залежно від тривалості і інтенсивності сонячного світла). Зазначена сушка на сонці збільшує ефективну частку твердих речовин в сирій глині, таким чином, у результаті транспортується менше води при тій же масі, і тому знижуються транспортні витрати (з розрахунку на тверду речовину сирій глини).

Сира глина, що містить велику кількість води, переважно має вміст води від 50 до 70 мас.%. Проте спосіб згідно винаходу також може бути вигідно використаний для сирій глини, що має інший вміст води, наприклад, для вмісту води не більшого, ніж 40 мас.%.

Після сушки і активації твердою органічною та/або концентрованою неорганічною кислотою, в ідеалі, вибілююча земля має вміст води від 30% до 40 мас.%. Проте, ймовірно, що можливий вміст води згідно винаходу складає приблизно до 20 мас.%. Проте перевага м'якої сушки сирій глини, що реалізовується згідно винаходу, і виключення етапу сушки після подрібнення сирій глини з твердою органічною та/або концентрованою неорганічною кислот найкращим чином можна реалізувати, коли сира глина сушиться до переважного вмісту води в діапазоні від 30 до 40 мас.%.

Спосіб згідно винаходу вигідно проводити з твердою органічною кислотою, яку вибирають з групи, що складається з лимонної кислоти, яблучної кислоти і винної кислоти, та/або концентрованою неорганічною кислотою, такою як зокрема, концентрованою сірчаною кислотою та/або концентрованою фосфорною кислотою. Кислоти можуть бути присутніми індивідуально або в будь-яких бажаних сумішах один з одним. Несподівано було встановлено, що винна кислота є особливо ефективною при вибілюванні рослинного масла, особливо ріпакової олії.

Типова частка твердої органічної та/або концентрованої неорганічної кислоти знаходиться в діапазоні 1%-5 мас.% (з розрахунку на масу сирій глини), причому знайдено, що частка 1%-3 мас.% є переважною.

Що містить велику кількість води сира глина, яка є особливо відповідною для способу згідно винаходу, містить змішану фазу смектит-сілікагель. Особлива перевага віддається сирій глині, яка детально описана в документах EP 1893329 B1 і EP 2099561 B1. Певне посилання зроблене тут на сирію глину, описану в цих двох документах, і на визначення її параметрів і властивостей, і також на експериментальні подробиці визначення хімічних і фізичних властивостей.

Крім того, винахід надає вибілюючу землю, особливо модифіковану сушкою вибілюючу землю (скорочено МСВЗ), яка виходить в способі, детально описаному вище. На відміну від вибілюючих земель згідно рівню техніки, вибілююча земля винаходу має порівняно високий вміст води. Тоді як в рівні техніки вибілююча земля сушиться дорогим і важким способом до вмісту води приблизно 10 мас.%, вибілююча земля винаходу має вміст води 20 мас.% або більше, типово аж до 40 мас.%. Несподівано, що вибілююча земля, яка має такий високий вміст води, може подрібнюватися без яких-небудь проблем до звичайних розмірів частинок вибілюючої землі (сухий залишок на ситі 63 мкм: від 20% до 40 мас.%; сухий залишок на ситі 25 мкм: від 40% до 65 мас.%), без налипання на дробарці. Зазначений позитивний аспект виявляється особливо для сирій глини, детально описаної вище, яка містить змішану фазу смектит-сілікагель.

Крім того, винахід забезпечує застосування вибілюючої землі (особливо модифікованої сушкою) винаходу для рафінування жирів та/або олій, особливо рослинних жирів та/або олій. Переважне рафінування включає вибілювання і необов'язково подальшу дезодорацію, з подальшим видаленням вибілюючої землі, особливо шляхом фільтрації.

Нарешті, винахід також надає спосіб рафінування жирів та/або олій. Спосіб включає надання сирого масла, отриманого з рослинних або тваринних матеріалів. Сире масло піддається вибілюванню шляхом обробки вибілюючою землею (особливо модифікованою сушкою) винаходу. Потім вибілене масло відокремлюють від вибілюючої землі, наприклад, шляхом фільтрації.

Відповідний початковий матеріал для способу винаходу для виробництва модифікованої сушкою вибілюючої землі, наприклад, особливо у формі обводненої сирій глини, є, головним чином, змішаною фазою смектит-сілікагель, яка характеризується дуже високою питомою

площею поверхні, не більшою, ніж $120 \text{ м}^2/\text{г}$, переважно не більшою, ніж $150 \text{ м}^2/\text{г}$. Змішана фаза смектит-силікагель може мати питому площу поверхні аж до $300 \text{ м}^2/\text{г}$, переважно до $280 \text{ м}^2/\text{г}$. Крім того, змішана фаза смектит-силікагель характеризується дуже високим загальним об'ємом пор, не більшим, ніж $0,35 \text{ мл}^2/\text{г}$. Змішана фаза смектит-силікагель має незвично високу частку фази силікагеля, і тому має високий вміст кремнію, з розрахунку на SiO_2 , принаймні, 60 мас.%, переважно не більше, ніж 63 мас.%, особливо переважно не більше, ніж 70 мас.%.

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу, вміст кремнію в змішаній фазі смектит-силікагель складає менше, ніж 85 мас.%. У додатковому варіанті здійснення вміст кремнію в змішаній фазі смектит-силікагель, з розрахунку на SiO_2 , складає менше, ніж 75 мас.%. Зазначена сира глина, що містить велику кількість води, яка застосовується відповідно до винаходу, відома з робіт Sohling і ін., Clay Minerals (2009) 44, 525-537 і Emmerich і ін., Clay Minerals (2010) 45, 477-488.

Особливо відповідним для способу винаходу згідно винаходу у виробництві модифікованих сухою вибілюючих земель, зокрема, є сирі глини, які детально описані в документах EP 1893329 B1 і EP 2099561 B1. У винаході зроблено пряме посилання на сирі глини, описані у зазначених двох документах, і на отримання характеристик їх властивостей, а також на експериментальні деталі визначення їх хімічних і фізичних властивостей.

Несподівано виявилось, що можливо використовувати висушену на сонці сирі глину, щоб отримати вибілюючу землю, для якої не потрібний додатковий етап сушки, тобто, яка здатна ефективно вибілювати жири і масла при вмісті води 20-40%. Цього не можна було чекати на основі існуючого стану рівня техніки.

Приклади

Нижче даний винахід детально роз'яснюється за допомогою прикладів.

Були використані наступні методи аналізу і методи загального виробництва і випробувань.

Аналіз олій:

Кольорові числа олій (кольорові числа Ловібонда) визначали відповідно до AOCS Cc 13b-45. Визначення хлорофілу А проводили відповідно до AOCS Cc 13d-55.

Активация сирі глини сірчаною кислотою (рівень техніки, з метою зіставлення):

Сирі глину змішують з водою і потім активують 3 мас.% H_2SO_4 . З цієї метою висушують 100 г порошку сирі глини приблизно до 10% H_2O і ретельно змішують з 208 г води і 2,83 г H_2SO_4 (96%) в стакані. Отриману суміш сушать при 110°C до вмісту води приблизно 10% і подрібнюють до типової величини зерна вибілюючої землі (сухий залишок на ситі 63 мкм: від 20% до 40 мас.%; сухий залишок на ситі 25 мкм: від 40% до 65 мас.%).

Активация сирі глини згідно винаходу за допомогою твердої органічної або концентрованої неорганічної кислот:

Спочатку сирі глину – якщо в прикладах не зазначене інше – сушать до вмісту води приблизно 35 мас.%, потім ретельно змішують з 3 мас.% твердої органічної або концентрованої неорганічної кислот і потім активують. Потім суміш подрібнюють до типової величини зерна вибілюючої землі (сухий залишок на ситі 63 мкм: від 20% до 40 мас.%; сухий залишок на ситі 25 мкм: від 40% до 65 мас.%).

Вибілювання рослинного масла

Необов'язково рафіноване рослинну олію із зниженою кислотністю – відповідно до застосування масла – вибілюють за допомогою 0,30%-1,60 мас.% вибілюючої землі при $100-120^\circ\text{C}$ під тиском 30-100 мілібар протягом 20-30 хвилин. У подальшому вибілюючу землю фільтрують, і визначають кольорове число масла (CV red) за допомогою методу Ловібонда в кюветі 133,3 мм (якщо не обумовлене інше). Частину цієї олії додатково дезодорують шляхом обробки парою (30 хвилин, при $220-270^\circ\text{C}$ < 1 мілібар). Отриману таким чином олію також аналізують з використанням методу Ловібонда. Величини після дезодорації мають особливе значення у винаході, оскільки майже всі масла на практиці дезодорують після вибілювання.

Приклад 1. Вибілююча земля, отримана з висушеної на сонці сирі глини, для вибілювання ріпакової олії.

Сирі глину, яка була висушена на сонці до вмісту води 21,5% або 26,2% або 27,6% (відповідно до EP 1893392 B1), гомогенізують в кожному випадку з 3 мас.% лимонної кислоти, сушать приблизно до 10 мас.% води і подрібнюють для того, щоб отримати 3 екземпляри вибілюючої землі.

Ріпакову олію вибілюють трьома екземплярами описаної вище вибілюючої землі і, для порівняння, за допомогою високоякісного ПМБ3 (Tonsil® Supreme 112 FF, фірми Clariant Produkte (Німеччина) GmbH). З цієї метою, рафіновану ріпакову олію з пониженою кислотністю вибілюють за допомогою 0,60 мас.% вибілюючої землі під тиском 30 мілібар, при 110°C протягом 30 хвилин. потім вибілюючу землю фільтрують і визначають кольорове число масла

(CV red) за допомогою методу Ловібонда в кюветі 133,3 мм. Частину цієї олії додатково дезодорують шляхом обробки паром (30 хвилин, при 230 °C < 1 мілібар). Отриману таким чином олію також аналізують з використанням методу Ловібонда.

У таблиці 1 наведені результати операцій вибілювання.

5

Таблиця 1

Вибілювання ріпакової олії

Зразок	Вибілювання		Дезодорація	
	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)
Tonsil® Supreme 112 FF	1,4	0,03	0,6	0,04
Екземпляр 1.1 (26,2% за масою води, висушений до 10% за масою)	6,0	0,02	0,3	0,018
Екземпляр 1.2 (21,5% по масі води, висушений до 10% за масою)	5,8	0,01	0,3	0,016
Екземпляр 1.3 (27,6% по масі води, висушений до 10% за масою)	4,6	0,01	0,3	0,018

10 При вибілюванні ріпакової олії вибілюючими землями, активованими твердою лимонною кислотою, досягаються помірні кольорові числа (CV red 6,0-4,6 за шкалою Ловібонда AF 995), але відмінні кольорові числа після дезодорації (CV red 0.3) і дуже хорошого видалення хлорофілу (< 0,02 м.ч.). Цей приклад показує, що сушка на сонці не руйнує сирі глини, і з неї можуть бути отримані хороші вибілюючі землі (екземпляри 1.1 - 1.3 як порівняльні екземпляри).

Приклад 2. Фільтраційні характеристики висушеної на сонці сирі глини і вибілювання пальмової олії цією глиною

15 Розділяють 3 екземпляри сирі глини, висушеної на сонці до вмісту води приблизно 35 мас.% (відповідно до ЕР 1893392 В1), і половину кожного екземпляра сушать при 110 °C до вмісту води приблизно 9 мас.%. Екземпляри, що містять воду, і висушені аналізують окремо, визначаючи для них час фільтрації. З цією метою 10 г кожного екземпляра сирі глини додають до 100 г неочищеної льняної олії і перемішують при 96,5 °C протягом 10 хв.. Потім суміш сирі глини і льняної олії фільтрують через вакуум-фільтр і реєструють час, необхідний для того, щоб
20 вся видима поверхня залишку на фільтрі (фактично сира глина) стала візуально сухою. У таблиці 2 наведені результати.

Таблиця 2

Фільтраційні характеристики

Зразок	Вміст води (мас.%)	Час фільтрації (с)
Екземпляр 2.1 (винахідницький)	32,3	51
Екземпляр 2.1 (порівняльний екземпляр)	9,0	73
Екземпляр 2.2 (винахідницький)	34,8	50
Екземпляр 2.2 (порівняльний екземпляр)	8,9	65
Екземпляр 2.3 (винахідницький)	36,8	50
Екземпляр 2.3 (порівняльний екземпляр)	9,0	64

25 Виявлено, що матеріали, які були тільки висушені на сонці, володіють покращеним часом фільтрації (тобто, коротшим), ніж для матеріалів, висушених традиційно до меншого вмісту води, і отже, поліпшується відділення вибілюючої землі від масла у разі висушених на сонці матеріалів.

У таблиці 3 наведені результати для кольорового числа (CV red) після вибілювання і дезодорації пальмової олії за допомогою екземпляра 2.2 вибілюючої землі (зволожена до 34,8% води, висушена до 8,9% води), в порівнянні з ПМБЗ (Tonsil® Supreme 112 FF, Clariant Produkte (Німеччина) GMBH).

5

Таблиця 3

Вибілювання пальмової олії (вибілювання з 1,6 мас.% вибілюючої землі, 0,02% H_3PO_4 при 120 °C і тиску 100 мілібар протягом 20 хв.; дезодорація при 240-270 °C і < 1 мілібар протягом 120 хв.)

Зразок	Вибілювання	Дезодорація
	CV red (кювета 6,3 мм)	CV red (кювета 133,3 мм)
Tonsil® Supreme 112 FF (порівняльний матеріал)	7,4	2,5
Екземпляр 2.2 (34,8% вод) (винахідницький)	17,9	2,1
Екземпляр 2.2 (8,9% вод) (порівняльний екземпляр)	15,6	2,1

При вибілюванні пальмової олії, сирі глини, які були висушені на сонці (залишковий вміст води 34,8%) і висушено до вмісту води приблизно 9 мас.%, демонструють однакові результати, – хоча висушені на сонці матеріали є менш активними матеріалами при однаковому дозуванні (тобто, є по суті "більш розведеними"). Навіть в порівнянні з ПМБЗ Tonsil® Supreme 112 FF (як представницької високоякісної стандартної вибілюючої землі), висушена на сонці глина показала відмінні результати після дезодорації.

10

Приклад 3. Вибілююча дія для різних рослинних олій

Сирі глини з прикладу 2 додатково обробляють шляхом додавання 3% лимонної кислоти (H_3Cit) і перемішування до тих пір, поки не вийде однорідна з утворенням МСВЗ, і визначають вибілюючу дію для різних рослинних олій (оливкова олія, соєва олія, ріпакова олія, соняшникова олія). І в даному прикладі, зіставляється висушений на сонці матеріал (вміст води 34,8%) з "зазвичай" висушеним матеріалом (вміст води 8,9%) і ПМБЗ (Tonsil® Supreme 112 FF, Clariant Produkte (Німеччина) GMBH). Подробиці і результати експерименту представлені в таблицях 4 -7.

15

20

Таблиця 4

Вибілювання оливкової олії (вибілювання за допомогою 1,50 мас.% вибілюючої землі при 100 °C і 30 мілібар протягом 30 хв.; дезодорація при 240 °C і тиску < 1*10⁻³ мілібар протягом 60 хв.)

Зразок	Вибілювання		Дезодорація	
	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)
Tonsil® Supreme 112 FF (порівняльний матеріал)	2,6	0,05	2,3	0,00
Екземпляр 2.2 (8,9% вод)+3 мас.% H_3Cit (порівняльний екземпляр)	2,1	0,1	1,6	0,01
Екземпляр 2.2 (34,8% вод)+3 мас.% H_3Cit (винахідницький)	3,1	0,19	2,2	0,14

Таблиця 5

Вибілювання соєвої олії (вибілювання з 0,30 мас.% вибілюючої землі при 100 °С і тиску 30 мілібар протягом 30 хв.; дезодорація при 220 °С і < 1 мілібар протягом 30 хв.)

Зразок	Вибілювання		Дезодорація	
	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)
Tonsil® Supreme 112 FF (порівняльний матеріал)	5,4	0,11	0,8	0,10
Екземпляр 2.2 (8,9% вод) + 3 мас.% H ₃ Cit (порівняльний екземпляр)	16,6	0,07	0,6	0,07
Екземпляр 2.2 (34,8% вод) + 3 мас.% H ₃ Cit (винахідницький)	16,3	0,12	1,0	0,11

5

Таблиця 6

Вибілювання ріпакової олії (вибілювання з 0,60 мас.% вибілюючої землі при 110 °С і тиску 30 мілібар протягом 30 хв.; дезодорація при 230 °С і < 1 мілібар протягом 30 хв.)

Зразок	Вибілювання		Дезодорація	
	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)
Tonsil® Supreme 112 FF (порівняльний матеріал)	1,4	0,03	0,6	0,04
Екземпляр 2.2 (8,9% вод)+3 мас.% H ₃ Cit (порівняльний екземпляр)	8,2	0,03	0,4	0,03
Екземпляр 2.2 (34,8% вод)+3 мас.% H ₃ Cit (винахідницький)	3,1	0,04	0,4	0,04

Таблиця 7

Вибілювання соняшникової олії (вибілювання з 1,00 мас.% вибілюючої землі при 100 °С і тиску 100 мілібар протягом 30 хв.; дезодорація при 240 °С і тиску < 1*10⁻³ мілібар протягом 60 хв.)

Зразок	Вибілювання		Дезодорація	
	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)
Tonsil® Supreme 112 FF (порівняльний матеріал)	1,4	0,01	1,3	0,002
Екземпляр 2.2 (8,9% вод)+3 мас.% H ₃ Cit (порівняльний екземпляр)	1,6	0,01	1,2	0,004
Екземпляр 2.2 (34,8% вод)+3 мас.% H ₃ Cit (винахідницький)	1,8	0,06	1,3	0,03

10 Продукт винаходу (тобто, модифікована сушкою вибілююча земля МСВЗ, що має високий вміст залишкової води, - 34,8%), несподівано демонструє хороші - дуже добрі результати після дезодорації.

Приклад 4. Вибілююча дія при різному вмісті залишкової води

15 Тут визначаються властивості продукту, що має відносний високий вміст води, відносно ріпакової олії, яка має значення для центральної Європи. Вміст води змінюється між 8,9% і 34,8%, причому несподівано було виявлено, що вибілююча дія поліпшується із збільшенням вмісту води (зменшуються кольорові числа). Після дезодорації всі кольорові числа – незалежно від вмісту води – знаходяться на відмінному рівні.

- Сирі глини з прикладу 2 додатково обробляють шляхом додавання 3% лимонної кислоти (H_3Cit), як описано в прикладі 3, щоб отримати МСВЗ, і визначають вибілюючу дію для ріпакової олії. І в даному прикладі, зіставляється висушений на сонці матеріал (вміст води від 21% до 34,8%) з "зазвичай" висушеним матеріалом (вміст води 8,9%) і ПМБЗ (Tonsil® Supreme 112 FF, Clariant Produkte (Німеччина) GMBH). Подробиці і результати експерименту представлені в таблиці 8.

Таблиця 8

Вибілювання ріпакової олії (вибілювання з 0,60 мас.% вибілюючої землі при 110 °C і 30 мілібар протягом 30 хв.; дезодорація при 230 °C і тиску < 1 мілібар протягом 30 хв.)

Зразок	Вибілювання		Дезодорація	
	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)
Tonsil® Supreme 112 FF (порівняльний матеріал)	1,4	0,03	0,6	0,04
Екземпляр 2.2 (8,9% вод)+3 мас.% H_3Cit (порівняльний екземпляр)	8,2	0,03	0,4	0,03
Екземпляр 2.2 (21,0% вод)+3 мас.% H_3Cit (винахідницький)	4,0	0,02	0,4	0,03
Екземпляр 2.2 (25,3% вод)+3 мас.% H_3Cit (винахідницький)	3,6	0,02	0,4	0,02
Екземпляр 2.2 (30,5% вод)+3 мас.% H_3Cit (винахідницький)	3,3	0,02	0,4	0,03
Екземпляр 2.2 (34,8% вод)+3 мас.% H_3Cit (винахідницький)	3,1	0,04	0,4	0,04

- Приклад 5. Вибілююча дія при різній кислотній активації
- Аналогічно прикладу 3, сирі глини активують різними твердими органічними кислотами. Сирі глини обробляють, додаючи 3% твердої органічної кислоти (лимонної кислоти, яблучної кислоти, винної кислоти), щоб отримати МСВЗ, і визначають вибілюючу дію для ріпакової олії. І в даному прикладі, зіставляється висушений на сонці матеріал (вміст води 34,8%) з "зазвичай" висушеним матеріалом (вміст води 8,9%) і ПМБЗ (Tonsil® Supreme 112 FF, Clariant Produkte (Німеччина) GMBH). Подробиці і результати експерименту представлені в таблиці 9.

Таблиця 9

Вибілювання ріпакової олії (вибілювання з 0,60 мас.% вибілюючої землі при 110 °C і 30 мілібар протягом 30 хв.; дезодорація при 230 °C і тиску < 1 мілібар протягом 30 хв.)

Зразок	Вибілювання		Дезодорація	
	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)	CV red	Хлорофіл А (м.ч.)
1	2	3	4	5
Tonsil® Supreme 112 FF (порівняльний матеріал)	1,4	0,03	0,6	0,04
Екземпляр 2.2 (8,9% вод)+3 мас.% лимонною кислот (порівняльний екземпляр)	8,2	0,03	0,4	0,03
Екземпляр 2.2 (34,8% вод)+3 мас.% лимонної кислоти (винахідницький)	3,1	0,04	0,4	0,04
Екземпляр 2.2 (8,9% вод)+3 мас.% яблучної кислоти (порівняльний екземпляр)	3,8	0,01	0,4	0,03

Продовження таблиці 9

Екземпляр 2.2 (34,8% вод)+3 мас.% яблучної кислоти (винахідницький)	2,7	0,03	0,6	0,04
Екземпляр 2.2 (8,9% вод)+3 мас.% винної кислоти (порівняльний екземпляр)	4,7	0,01	0,4	0,02
Екземпляр 2.2 (34,8% вод)+3 мас.% винної кислоти (винахідницький)	1,7	0,02	0,5	0,03

5 Несподівано було виявлено, що можливе помітне поліпшення вибілюючої дії шляхом заміни лимонної кислоти яблучною кислотою і особливо винною кислотою. Це поліпшення є помітнішим у разі висушеного на сонці матеріалу (34,8% вод), чим у разі продукту із звичайним вмістом води (8,9% вод). Несподівано, що підвищений вміст води стимулює вибілююча дія МСВЗ.

10 ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

1. Спосіб отримання вибілюючої землі, що включає етапи:
сушіння сирової глини, що містить велику кількість води, для отримання глини з пониженим вмістом води,
змішування сирової глини, що має понижений вміст води, з 1-5 мас. % твердої органічної та/або
- 15 концентрованої неорганічної кислоти, з розрахунку на масу сирової глини, подрібнення суміші сирової глини, що має понижений вміст води, і твердої органічної та/або концентрованої неорганічної кислоти, де вибілююча земля має вміст води від 20 до 40 мас. %.
2. Спосіб за п. 1, в якому сира глина, що містить велику кількість води, має вміст води від 50 до
- 20 70 мас. %.
3. Спосіб за п. 1 або 2, в якому вибілююча земля має вміст води від 30 до 40 мас. %.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому тверду органічну кислоту вибирають з групи, що складається з лимонної кислоти, яблучної кислоти і винної кислоти.
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому концентровану неорганічну кислоту вибирають з групи,
- 25 що складається з сірчаної кислоти і фосфорної кислоти.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, в якому частка твердої органічної кислоти або концентрованої неорганічної кислоти складає 1-3 мас. %, з розрахунку на масу сирової глини.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, в якому сира глина, що містить велику кількість води, містить змішану фазу смектит-силікагель.
- 30 8. Вибілююча земля, отримана способом за будь-яким з пп. 1-7.
9. Застосування вибілюючої землі за п. 8, для рафінування жирів та/або олій.
10. Спосіб рафінування жирів та/або олій, в якому:
отримують сирю олію, вироблену з рослинних або тваринних матеріалів,
сирю олію піддають вибілюванню шляхом її обробки вибілюючою землею за п. 8, та
- 35 вибілену олію відокремлюють від вибілюючої землі.

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601