

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

美國 1998年08月14日 09/134,445 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明係關於甘油酯油之精煉，尤其是自此類油中除去皂、磷脂、有害金屬和葉綠素。

發明背景

粗甘油酯油(尤其是植物油)一般通過多階段方法精煉。該方法的第一階段一般經水處理或化學藥品(如磷酸、檸檬酸或乙酸酐)處理脫膠。膠(或“磷脂”)包括卵磷脂和腦磷脂。粗甘油酯油中約90%的膠能夠與水結合，因此易於經水洗除去。剩餘的10%可用磷酸作脫膠劑轉化可水合形式。雖然膠可於此點自油中分離或轉入隨後的精煉狀態，但經過該脫膠步驟的油被本文稱為“經脫膠”。隨後使用了各種化學藥品和操作條件，以將水合膠分離。

脫膠後(或不脫膠)，該油通過化學方法精煉，包括中和、漂白和除臭步驟。或者使用物理方法，包括預處理和漂白步驟以及蒸氣精煉和除臭步驟。不考慮特殊精煉方法，減少磷脂、皂(如油酸鈉)和有害金屬的含量可能對成品油的色、臭和味產生不利影響。此類有害金屬包括鈣、鐵和銅，據認為這些金屬的離子形式與磷脂(以及可能的重金屬皂)有化學聯繫，而且對成品油的品質和穩定性有負面影響。同時應最好使葉綠素含量降低，如果葉綠素留於油中，可能給油帶來不受歡迎的高含量綠色素，亦可能使油受光時不穩定。

人們對從油中除去磷脂、有害金屬離子和葉綠素作了諸多努力。例如，美國專利第4,629,588號揭示使用非晶態氧

五、發明說明(2)

化矽，美國專利第4,734,226號揭示用經有機酸處理的非晶態氧化矽作磷脂和某金屬離子的吸附劑。根據226號專利，該專利將有機酸(如檸檬酸、乙酸、抗壞血酸(維他命C)或酒石酸(2,3-二羥基丁二酸))與非晶態氧化矽以一方法接觸，使至少一部分有機酸存留於氧化矽的孔隙中。據美國專利第4,781,864號揭示，經酸處理的非晶態氧化矽吸附劑能夠同時從甘油酯油中除去磷脂和葉綠素。按照該專利之方法，具有pka約3.5或更低的頗強酸與非晶態氧化矽接觸，所生成的經酸處理之非晶態氧化矽具有3.0或更低的pH。製備經酸處理的非晶態氧化矽傾向於在氧化矽孔隙內和氧化矽顆粒周圍，產生金屬氧化物沈澱(尤其是氧化物)。

以前，皂係經水(佔提純油的15體積%)洗步驟除去。該方法的缺陷是，如果於以後階段重新使用水，必須將洗滌廢水再生。因此，較佳應用一種吸附劑，使除皂需要的水洗步驟消除或最少。

較佳應用一種能夠於精煉油時減低磷脂、皂、有害金屬和葉綠素含量的吸附劑。另外，較佳應使所需吸附劑用量最小，因為吸附劑必須於油使用前自油中分離。當使用較少的吸附劑時，過濾吸附劑較易，能量少而充分，且濾餅中油耗最小。

發明概述

本發明之意圖在於提供一種自甘油酯油除去某些污染物之方法及組合物。本發明之方法包括，將甘油酯油與包含

五、發明說明 (3)

經金屬取代之矽石乾凝膠接觸，使至少一部分污染物吸附到吸附劑上，其中該經金屬取代之矽石乾凝膠具有至少7.5之pH。矽石乾凝膠經金屬取代。使氧化矽顆粒上和顆粒內幾乎所有的鈉離子或鉀離子經某金屬離子取代，如鎂離子。該吸附劑包含有機酸更佳，且該有機係係於油與該吸附劑接觸步驟之前，與經金屬取代之矽石乾凝膠混合。該有機酸為檸檬酸更佳。

本發明之組合物為一種吸附劑，該吸附劑包括pH至少為7.5的經金屬取代之矽石乾凝膠和與該乾凝膠摻合之有機酸。該有機酸較佳為檸檬酸，該取代金屬較佳為鎂。

本發明之組合物和方法用於在精煉油期間自甘油酯油除去某微量污染物。此等污染物包括磷脂、皂、金屬離子和葉綠素。

應瞭解，以上概述和以下詳述均作為示範，非本發明之限制。

圖式簡單說明

參閱有關繪圖，將更易於自以下詳述領會本發明。該圖為製造本發明經金屬取代矽石乾凝膠之方法之具體實施例圖解。

發明詳述

本發明提出了一種自甘油酯油除去微量污染物之方法及組合物，使製得之油產品具有相當低濃度的微量污染物。在本文中，“甘油酯油”意指所有的脂類組合物，包括植物油、動物脂肪和牛脂。該名稱“甘油酯油”主要用於描述食

五、發明說明(4)

用油，即自植物的果實或種子轉化且主要用於食品工業的油類，但應瞭解，最終用途為非食用的油類亦依據本發明之方法提純。本發明之方法和組合物亦可用於處理自此類油轉化的分級流。

在本文中，“自甘油酯油除去微量污染物”中的“除去”之含意為除去至少某一百分比的經選擇污染物，如磷脂、皂、葉綠素和金屬離子，但不一定要除去百分之百的此等污染物。但某些情況下，可將微量污染物除去到經已知定量分析方法不能檢出的程度。本發明之方法和組合物適用於粗油之精煉過程，即除去油中已發現的特殊微量污染物，以用於烹調或其它用途。

如上所述，依據本發明之方法和組合物除去的微量污染物包括對成品油有害的磷脂、皂、葉綠素及某些金屬離子。經本發明除去的有害金屬離子包括鐵、銅和磷以及較少程度的鈉和鋅。通過本發明除去的皂類包括水溶皂(如油酸鈉)和可能的重金屬皂。如以下實例所示，經本發明除去水溶皂(如油酸皂)有直接根據，除去重金屬皂有間接根據。其間接根據重金屬是某些似乎以重金屬形式存在的某些金屬減少。大多數以及(某些情形下)所有的磷存在均與磷脂有關；因此，磷的含量直接與油中磷脂的含量成正比。另外，有人認為至少一些其它有害金屬與磷脂有關。即使沒有關係，金屬的存在亦能對產品油的味、臭、色帶來不利影響。

經本發明除去的葉綠素指葉綠素的所有有關形式或降解

五、發明說明(5)

產物，如脫鎂葉綠素。有些甘油酯油含相當高含量的葉綠素，如自植物產生之葉綠素，而其它甘油酯油則含少量或不含葉綠素。無論哪一種類型的油均可用本發明之方法處理和提純。使葉綠素含在一定程度上減小。本發明經吸附亦可自油中除去其它污染物，但未進行證實其它污染物除去的試驗。

在大多數情形下，本發明之方法所用之吸附劑為具有至少7.5的pH的經金屬取代之矽石乾凝膠。討論本發明製造之經金屬取代之矽石乾凝膠應參考附圖。

該方法的第一步驟為部分中和矽酸鈉或矽酸鉀溶液，以形成氧化矽水溶膠。特別是，氧化矽水溶膠係經同時及瞬時混合酸和矽酸鈉或矽酸鉀之水溶液而成。例如，可用酸源10提供酸(如硫酸)，且將該酸與來自矽酸鹽溶液源12的矽酸鈉溶液混合。調節濃度和流速或比例，使水溶膠含8至12%之 SiO_2 且中和矽酸鹽溶液中存在的約60%至約90%的鹼金屬。從實際考慮，主要是出於膠凝作用速率的考慮，指定中和矽酸鹽溶液中存在鹼金屬的範圍。因此，部分鹼金屬作為未反應的 Na_2O 和 K_2O 與氧化矽水溶膠共存。矽酸鹽/酸混合物經已知方法充分混合，然後加壓通過噴嘴14。其混合方法如揭示於日本專利第73-013,834號，該專利公布於1973年5月1日，標題為“製造氧化矽水凝膠之方法”。

混合物自噴嘴形成水溶膠粒16，使該水溶膠粒為習知方式形成水凝膠。此類水溶膠迅速膠凝且使之膠凝成團，然

五、發明說明(6)

後粉碎形成顆粒，以便進一步加工。在一個具體實施例中，水溶膠含約10% SiO₂具有約高於8的pH，且依其它條件在數秒或更少時間內膠凝，一般介於約0.1秒和3秒之間。具體膠凝時間對本發明之意圖並不重要，但可以相信，單從膠凝時間不能顯著改良產物。可使該水溶膠噴入空氣，形成球粒。

同以前已知方法比較，氧化矽凝膠的比孔度特(表面積、孔體積和孔徑)對本發明之意圖並不緊要。改變氧化矽凝膠孔度特性的方法之一係通過將氧化矽凝膠於鹼性pH升溫，使凝膠結構重排，減小表面積以及增加終產物的平均孔徑。該方法係以“水熱處理”為技藝上所知。發生酸沈膠凝需將pH調至鹼性或中性。但鹼沈膠凝僅需於高溫保持一段時間。乾燥條件亦影響孔度性能，迅速乾燥趨向產生較高的孔體積。水溶膠的氧化矽含量亦影響孔度。所有此等結果均為熟此藝者熟知，且在許多出版物和專利中描述。

然後將水凝膠送至交換器18中的多價金屬溶液浴。製備本發明組合物所用之多價金屬係能以可逆方式與氧化矽表面上和氧化矽顆粒內未反應鈉離子或鉀離子反應的離子。換句話說，該金屬離子必須能夠響應pH和/或濃度的變化自氧化矽吸附或脫附(解吸)。該經選擇之金屬離子比被該取代金屬離子取代的鈉離子或鉀離子至少對某些微量污染物更具有較大的親和性。該取代物質的金屬離子較佳對吸附所有的待尋除去之污染物具有更強親和性。而且，該金

五、發明說明(7)

屬較佳不應為對油的色、味或臭有害的金屬，如鐵、銅或磷。所用金屬為鎂、鋁、鈣、鋇、錳及其混合物，較佳使用鎂和鋁，但以鎂為最佳。

該取代金屬可以金屬鹽的離子形式存在在於溶液中，且以鹵化物、磷酸根、硝酸根、硫酸根、乙酸根或含氧酸根作為溶液中金屬離子的相反離子。該金屬鹽較佳為硫酸鎂。溶液中金屬離子的濃度(和其它條件)應足以促進金屬與二氧化矽的反應(即取代金屬離子)，而不應使金屬離子產物沈澱或聚集。通常，完成此功能的金屬離子濃度係介於約0.3重量%至15重量%之間，較佳介於約3重量%至7重量%之間。金屬離子溶液的pH在加入水凝膠顆粒前一般為中性左右，但加入鹼性水凝膠顆粒時pH增加。在使用硫酸鎂的一個具體實施例中，溶液的初始pH係介於約6.9和約7.2之間，而出自交換器(接觸水凝膠後)溶液的pH約為8.5。眾所周知，其它因素(如溫度和濃度及pH)影響氧化鎂自硫酸溶液沈澱。此等因素經選擇，可避免本體溶液中的鎂沈澱。

在交換器18中，水凝膠顆粒與金屬鹽(如硫酸鎂)充分接觸一段時間，使取代金屬取代氧化矽顆粒內和表面上未反應的鈉和鉀。接觸時間依特定條件變化，一般於15分鐘至6小時變化。經除去的金屬和富鈉或富鉀廢液自交換器18於物流20抽出。金屬離子浴可隨需要經金屬離子浴供料罐22補充和緩衝。由於金屬離子溶液中的金屬(如鎂)此時已取代了氧化矽凝膠內的鈉離子或鉀離子，所以水凝膠粒現

五、發明說明(8)

在能夠具有“經金屬取代之氧化矽水凝膠顆粒”之特徵。

將此等顆粒經物流26送至洗滌提取器24。用供料罐的去離子水除去大部分或所有的水溶鹽和過量酸。進行多次洗滌，使廢液於線30處抽出，而洗滌的經金屬取代之氧化矽水凝膠經管線34送至粉碎/乾燥裝置32。在粉碎/乾燥裝置32中，將水凝膠乾燥到至少其結構不再因收縮發生變化。如上所述，乾燥條件影響孔度特性，迅速乾燥傾向於產生較高的孔體積。以前技藝的孔體積可以使用，如於約0.9立方厘米/克至約2.0立方厘米/克之間。凝膠水分含量於或低於不由收縮發生結構變化的點時，該凝膠稱為乾凝膠。通常，水分含量小於約25%的凝膠為乾凝膠。凝膠可乾燥成自約0.01%至25%之間的任何濕度，較佳介於約8%和約15%之間，於約12%最佳，進而形成本發明之經金屬取代之矽石乾凝膠。雖然特殊顆粒大小將取決於精煉過程的應用及其它條件，但應繼續磨細，直到平均顆粒大小介於約10至約40微米之間。通常，該顆粒為粉末狀，且不應磨得太小，不然會使過濾變得困難。

然後可以將本發明之經金屬取代之矽石乾凝膠經管線36送到包裝設備38，使該產物於此包裝。或者，可將有機酸粉末與經取代之矽石乾凝膠包裝前混合。在具體實施例中，使用有機酸源40將有機酸粉末送到管線36，使有機酸與經金屬取代之矽石乾凝膠互混。在本文中，“混合”意味著有機酸粉末與經金屬取代之矽石乾凝膠進行物理混合(不發生化學反應)。所得之混合物為兩種粉末的物理混合

五、發明說明 (9)

物，即彼此不發生化學作用。該有機酸為任何適用的有機酸，較佳為檸檬酸、乙酸、抗壞血酸(VC)、酒石酸或其混合物，最佳為檸檬酸。典型之檸檬酸為賓夕法尼亞匹茲堡費什化學公司(Fisher Chemicals of Pittsburgh, Pennsylvania)銷售的檸檬酸酐(USP級)。同乾凝膠顆粒一樣，該有機酸應為粉末狀，且不應太小，以免過濾困難。雖然圖中顯示，但該檸檬酸可與乾凝膠分開加入油中，即，加入至油之前不與乾凝膠混合。

在製備本發明產物方法的另一個具體實施例中，製備氧化矽凝膠的水溶膠具有中性或酸性之pH值。按照該具體實施例，應加入足量或過量的酸，將初始存在於矽鹽中的所有鈉中和。接著洗滌生成的凝膠，除去一些鹽和過量酸。隨後，向氧化矽凝膠淤漿加入鹼性溶液(如NaOH或KOH)，即pH約大於8，較佳於約8.3和約9之間，經充足的時間，使至少有一些鈉或鉀與氧化矽凝膠結合。將該鹼化或性凝膠與金屬鹽(如硫酸鎂)之溶液接觸，以足夠的時間交換鈉或鉀離子，使氧化矽凝膠與鎂離子結合。

如上所述，經金屬取代的矽石乾凝膠(無任何添加劑，如有機酸)之pH至少為7.5左右，最多約9.5，較佳於約8.0和約8.5之間。經金屬取代的矽石乾凝膠之pH為產生該乾凝膠組分的pH值官能。例如，用於製備水溶膠的矽酸鈉或矽酸鉀溶液之pH一般為約12或約13。必須控制金屬離子溶液(亦即上述的“鹼性溶液”)的pH，且於取代金屬與氧化矽反應期間調節。調節pH的使用劑為能夠取得及維

五、發明說明 (10)

持溶液所需 pH 的任何已知劑，調節時將溶液露過氧化矽。酸、鹼和各種緩衝劑可以已知方式用作調節劑。對大多數金屬而言，鹼性溶液的 pH 應保持於約 7 和約 10.5 之間，較佳介於約 8 至約 9.5。金屬離子取代期間的酸性 pH 值趨於在氧化矽顆粒內和周圍產生金屬氧化物沈澱。該沈澱趨向較大，阻塞氧化矽的孔隙，從而減小吸附效率。即使在與有機酸混合後，有機酸和兩種組分的相對量亦應經選擇，使吸附劑的 pH 約高於 7。

本發明之產物包括經金屬(通常為二價或多價)反應的氧化矽凝膠。該金屬自各顆粒或粒之中心至表面呈明顯均勻分布，且不在顆粒周圍或孔隙形成大的金屬氧化物沈澱。經反應的金屬量可以變化，但應大於 0.65 重量%。該產物可含約 0.01 至 25% 之水分，餘者為 SiO_2 ，如以下表 1 所示：

表 1

	重量%(含水)
金屬	0.65-15.0
SiO_2	99.34-94.0
H_2O	0.01-25.0

鎂為最佳之取代金屬離子，且鎂較佳以乾凝膠(濕重)的 1 至 5% 存在。

吸附步驟通過使本發明之吸附劑與油類進行簡單接觸完成，較佳應用習知方法之吸附方式。吸附步驟可為任何方便使用的間歇(分批)或連續方法。總之，攪拌或其它混合方式將增強處理氧化矽的吸附效率。

五、發明說明 (11)

吸附可於油為液態的任何便利溫度進行。油溫一般介於約80°C和約120°C之間，較佳介於約90°C至約110°C之間。如上所述，甘油酯油和經金屬取代之矽石乾凝膠經接觸充足的時間，使處理後油中的污染物減少到所需的百分率。具體接觸時間隨方法(如分批或連續)、待處理油的情況(如脫膠或不脫膠，油中污染物的濃度)及所用的特定吸附劑而變化。另處，與油接觸的吸附劑之相對量亦影響經除去污染物的量。乾凝膠的用量係以非晶氧化矽(以於1750°F灼燒後的乾重計)除以油的重量之重量百分數表示。該乾凝膠的用量係自約0.003%至約5.0%，較佳小於約1.0%，最佳於0.05%至約0.5%之間。

使用有機酸時，其濃度根據以上討論的相同因素可在一寬範圍變化。有機酸似乎特別適用於中和皂及螯合金屬。因此，當精煉未油含高濃度的此等兩種污染物時，應使用相對較高百分數的有機酸。已發現，在進行一些甘油酯油實驗時，可加入有機酸，使有機酸濃度達到乾凝膠濃度的約10%至約30%濃度(乾重)。該有機酸濃度較佳為乾凝膠濃度的約15%至約20%。

亦可將其它添加劑與矽石乾凝膠(或乾凝膠/有機酸摻合物)(如本文所述)一起或單獨加至油中，吸附污染物。例如，已知黏土吸附粗油中發現的某些葉綠素。事實上，黏土可能對某些葉綠素比本發明之吸附劑更具有較強的親合力。在本發明的一個較佳具體實施例中，先將油加熱到第一溫度(如，90°C，±10°C)，然後如本文所述加入矽石乾凝

五、發明說明(12)

膠(或乾凝膠/有機酸摻合物),接著將該淤漿加熱到高於第一溫度的第二溫度(如, 110°C , $\pm 10^{\circ}\text{C}$),隨後加入黏土,將該淤漿混合一段時間,使之吸附,最後將固體過濾。

不考慮是否使用黏土,吸附劑係以下述吸附方式與經除污染物的甘油酯油分離。例如,可使用過濾裝置使吸附劑與經除污染物的甘油酯油分離。然後使油經過其它完成工序,如物流精煉、漂白/或脫臭。本發明之方法可使磷含量減少到完全不需漂白步驟。而且,用本發明減少葉綠素含量亦可以不需漂白步驟。

實例

以下實例清楚地證明了本發明的總體特徵。此等實例均為本發明的示範,非對本發明的限制。

在以下所有實例中,用作C930金屬矽石乾凝膠(自賓夕法尼亞維利弗格PQ公司得到)(PQ Corporation of Valley Forge, Pennsylvania)之經金屬取代之矽石乾凝膠係按以下方法製造。

將硫酸和矽酸鈉之溶液瞬時混合,以製備含12% SiO_2 的氧化矽水溶膠。該酸溶液具有的 H_2SO_4 濃度為10.5%,溫度約 85°F 。該矽酸鹽具有3.2的 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 額定重量比,固體含量為30.5%,溫度約 85°F 。調節該酸和該矽酸鹽溶液的流速,將矽酸鹽中90%的鈉中和;pH約高於8。將水溶膠噴入空氣,使之形成球粒。膠凝時間小於1秒。

將膠凝的球粒送入硫酸鎂之水性溶液。該硫酸鹽溶液含約14% MgSO_4 ,且具有約 160°F 之溫度。經充足時間,使幾

五、發明說明 (13)

乎所有的未經中和鈉與鎂交換。將經鎂取代的氧化矽水凝膠用水洗滌，直到水溶鹽小於1重量%。該凝膠經乾燥(不煨燒)，使乾燥損失約12%，且使之磨到約14-15微米之中等顆粒大小。終產物含約1.2%鎂，其化學計量與初始形成凝膠球中的未中和鈉相當。

實例中涉及到的其它產品均可以商業上得到。但L900(商標)氧化矽水凝膠(自PQ公司得到)、克羅費(Crosfield)(商標名)XLC矽石乾凝膠以及米蘭尼(Millenium)(商標名)BG-6矽石乾凝膠均非文界定的“經金屬取代”。

以下各實例中處理的油均為豆油，在實例1-4中；豆油在下列特定六步或四步吸附處理之前，首先用佔油3重量%的水脫膠，使大部分膠沈降到油底，形成沈降物。該沈降物經滲析(傾析)與經脫膠的油分離。在實例5-8中，粗油未進行脫膠。

在所有以下實例中，油均以苛性鹼處理。特別是，油與16波美(Baume)度的氫氧化鈉溶液反應，除去某些脂肪酸。經苛性鹼處理，產生的皂為副產物。在實例1-4中，該苛性鹼處理步驟係於脫膠步驟後進行，而在實例5-8中，只對粗油進行了苛性鹼處理。“粗油”係指根未經處理的油以及僅經性鹼處理的油(但未脫膠)二者。

在以下各實例中(不只用Englehard(商標名)F105黏土)處理步驟如下：

1. 將油加熱至90°C；

五、發明說明 (14)

2. 加入矽石乾凝膠(各表給出了加入到160克的乾凝膠重量)；

3. 將油加熱至110°C；

4. 在28毫米汞柱真空度下加入0.6% Englehard F105黏土；

5. 混合20分鐘；

6. 在20磅/平方英寸(psi)空氣壓力下通過10微米濾紙過濾。

在以下實例中(該系列命名為“Englehard(商標名)F105黏土”)，處理步驟如下：

1. 將油加熱至90°C；

2. 在28毫米汞柱真空度下加入0.6% Englehard F105黏土；

3. 混合20分鐘；

4. 在20磅/平方英寸空氣壓力下通過10微米濾紙過濾。

經過濾步驟後，用習知定量分析技術測定皂、金屬和顏色。皂之測定作為油酸鈉，下表顯示了本發明與其它處理方法比較之實驗評定結果。

實例1

如上述述，首先將粗豆油脫膠，然後以苛性(鹼)處理。所得之脫膠豆油具有332 ppm的皂含量，而金屬含量如表3所示。該脫膠豆油的四個試樣用不同吸附劑以下表2所列濃度，經六步驟處理方法處理。表2顯示，本發明之金屬矽石乾凝膠(等同於“C930”)即使很少(以乾氧化矽為基

五、發明說明(15)

準)，其性能至少等同於氧化矽水凝膠。可以看到，金屬矽石乾凝膠和具檸檬酸之金屬矽石乾凝膠均極佳地除皂，但後者除皂低於可測程度。向具檸檬酸之金屬矽石乾凝膠加水實際上降低了本身的性能。

表2

以不同吸附劑處理經脫膠豆油之結果
皂和用量百分數及重量

吸附劑	用量			皂 ppm
	吸附劑佔油之 百分數	乾氧化矽重量 佔油之百分數	於160克油中 使用吸附劑重量	
未處理	AS-IS			332
L900 氧化矽水凝膠	0.45	0.17	0.72 克	12
C930 金屬氧化矽乾 凝膠	0.15	0.13	0.24 克	11
C930+檸檬酸	0.15+0.03	0.13	0.24 克+0.05 克	0
C930+檸檬酸+水	0.15+0.03+0.01	0.13	0.24 克+0.05 克+ 0.03 克	9

實例 2

用與實例1相同的方法，以四種不同吸附劑的各自同等濃度處理與實例1相同的豆油。表3顯示，本發明之金屬矽石乾凝膠在處理金屬方面即使用很少的量(以乾重為基準)，也與氧化矽水凝膠同樣有效。而且，在向乾凝膠加

五、發明說明(16)

水時，觀察到微量的鐵，意味著水略微降低了乾凝膠的活性。

吸附劑	乾氧化 矽重量 占油之 百分數	金屬(ppm)								
		P	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	K	Na	Zn
未處理油		15.63	<5.00	<0.13	2.46	<5.00	<0.08	<25.0	48.6	0.12
L900氧化矽水凝膠	0.17	<5.00	<5.00	<0.13	<0.50	<5.00	<0.08	<25.0	<25.0	<0.10
L930金屬氧化矽乾 凝膠	0.13	<5.00	<5.00	<0.13	<0.50	<5.00	<0.08	<25.0	<25.0	<0.10
C930+檸檬酸	0.13	<5.00	<5.00	<0.13	<0.50	<5.00	<0.08	<25.0	<25.0	<0.10
C930+檸檬酸+水	0.13	<5.00	<5.00	<0.13	0.67	<5.00	<0.08	<25.0	<25.0	<0.10

實例3

將兩批豆油脫膠，然後如上所述將兩批分別以苛性鹼處理。未經處理的皂含量與此兩批稍有不同，且A批具有429 ppm皂，B批具有547 ppm皂。因此，表4尚有一欄給出皂類減小之百分數，以利於兩批進行比較，該表顯示，不含金屬官能度之習用矽石乾凝膠(如Crosfield(商標名)XLC和Millenium(商標名)BG-6)在自食用油除皂方面有效性小於氧化矽水凝膠("L900")。而本發明之含金屬之矽石乾凝膠即使用量很少(以乾氧化矽為基準)。在除皂方面亦較氧化矽水凝膠有效。含金屬之矽石乾凝膠之性能經加入檸檬

五、發明說明 (17)

酸而增強，但對Crosfield(商標名)矽石乾凝膠不是事實。雖然Millenium(商標名)乾凝膠幾乎與含金屬之乾凝膠一樣好，但應強調指出，Millenium乾凝膠具更高含量的細顆粒，與實驗的所有其它產品相比，不易過濾。Millenium乾凝膠的除皂性能明顯出於皂自油的不透過濾。由於過濾較慢且濾程較短，所以對工廠規模具有明顯缺陷。

表4

以氧化矽水凝膠和不同矽石乾凝膠處理經脫膠豆油之結果
皂和用量百分數及重量

吸附劑	用量		皂	
	佔油之百分數 (AS-IS)	於160克油中使 用重量	(ppm)	經除去之 百分數
未處理油A批	◆....		429	-
L900氧化矽水凝膠	0.45	0.72克	148	65
Crosfield XLC氧化矽 乾凝膠	0.15	0.24克	219	49
Crosfield XLC氧化矽 乾凝膠+檸檬酸	0.15+0.03	0.24克+0.05克	282	34
未處理油B批	◆....		574	
C930 金屬矽石乾凝膠	0.15	0.24克	149	74
C930 金屬矽石乾凝膠 +檸檬酸	0.15+0.03	0.24克+0.05克	132	77
Millenium BG-6 氧化矽 乾凝膠	0.16	0.24克	160	72
Engelhard F105 黏土(未以 氧化矽凝膠處理)	0.60	0.96克	540	6

五、發明說明(18)

實例4

如以下表5所示，測定實例3的A批和B批油樣品的某些葉綠素和有色體。表5顯示，經金屬取代之矽石乾凝膠較習用矽石乾凝膠於減少色素方面更加有效，可與氧化矽水溶膠相比。應再次注意，Millenium乾凝膠有助於過濾色素和有色體，但細顆粒含量較高，對過濾速率和工廠運轉周期有不利影響。而且，向含金屬之矽石乾凝膠加入檸檬酸進一步改良了其除顏色性能。

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (19)

表5						
以氧化矽水凝膠和不同矽石乾凝膠處理經脫膠豆油之結果						
色素和有色體						
(與表3之處理水平相同)						
吸附劑	色素(ppm)			顏色(羅維邦 Lovibond)標度		
	葉綠素 a	葉綠素 b	β-胡蘿卜素	紅	黃	
未處理油	A批	0.236	0	10.76	1.8	70+
L900氧化矽水凝膠		0.036	0	2.34	0.6	9.3
Crosfield XLC氧化矽 乾凝膠		0.075	0	3.97	0.7	20
Crosfield XLC氧化矽 乾凝膠+檸檬酸		0.067	0	3.30	0.8	15
未處理油	B批					
C930金屬矽石乾凝膠		0.043	0	2.31	0.6	9.0
C930金屬矽石乾凝膠 +檸檬酸		0.020	0	2.22	0.6	8.6
Millenium BG-6 氧化矽 乾凝膠		0.053	0	2.59	0.6	11.0
Engelhard F105 黏土(唯 一，無氧化矽凝膠)		0.066	0	3.24	0.8	70+

實例 5

測定以苛性鹼處理的相同粗豆油之金屬含量，但粗豆油不經過脫膠。表6顯示了使用非脫膠油時九種不同金屬的結果。可以看到，C930金屬矽石乾凝膠對磷的吸附最佳，

五、發明說明 (20)

而BG-6矽石乾凝膠則如上所述，具有較細的顆粒，使過濾較塞且吸附耗時。除磷為精煉油的主要目標，如不除去，將使以後精煉過程中油類變黑。

表6
以不同吸附劑處理粗豆油之結果
(未脫膠)

吸附劑	乾氧化 矽重量 占油之 百分數	金屬(ppm)								
		P	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	K	Na	Zn
未處理油		120	<34.2	<0.13	7.56	19.1	0.15	<25.0	183	0.59
L900氧化矽水凝膠	0.17	56.9	32.5	<0.13	7.34	15.6	0.14	<25.0	51.4	0.51
Crosfield XLC氧化 矽乾凝膠	0.13	71.4	34.6	<0.13	2.17	17.1	0.12	<25.0	51.7	0.59
Crosfield XLC氧化 矽乾凝膠+檸檬酸	0.13	78.8	34.3	<0.13	1.55	17.1	0.12	<25.0	94.6	0.64
L930金屬氧化矽乾 凝膠	0.13	43.6	27.5	<0.13	12.0	13.7	0.15	<25.0	<25.0	0.57
C930+檸檬酸	0.13	42.0	28.2	<0.13	8.8	13.8	0.14	<25.0	32.2	0.58
Millenium BG-6氧 化矽乾凝膠	0.13	40.5	25.3	<0.13	4.6	12.0	0.10	<25.0	<25.0	0.45
Engethard F105黏土(無 氧化矽凝膠)		88.5	36.9	<0.13	5.2	16.5	0.15	<25.0	110	0.56

五、發明說明 (21)

實例 6

將相同的起始粗豆油(即，未脫膠)用苛性鹼(如，氫氧化鈉)處理，以除去游離的脂肪酸，用相同的方法將兩批單獨製成表7所示的未處理油。與實例3相似，未處理的皂含量與該兩批稍有不同，A1批具有441 ppm皂，B批具有457 ppm皂。因此，表7亦有一欄給出了皂的百分數，以利於兩批比較。表7顯示，C930金屬矽石乾凝膠除皂最佳。具有和不具有檸檬酸之C930金屬矽石乾凝膠均有最佳表現。

(請先閱讀背面之注意事項再
裝訂)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

表7					
以氧化矽水凝膠和不同矽石乾凝膠處理粗豆油之結果(未脫膠)					
皂和用量百分數及重量					
吸附劑	用量		皂	經除去之	
	佔油之百分數 (AS-IS)	於160克油中使 用重量		(ppm)	百分數
未處理油	A1批	--	--	441	--
C930金屬氧化矽乾凝膠		0.15	0.24克	107	76
Mellenium BG-6氧化矽乾凝膠		0.15	0.24克	134	70
未處理油	B1批	--	--	457	--
L900 氧化矽水凝膠		0.45	0.72 克	139	70
C930 金屬矽石乾凝膠		0.15	0.24 克	122	73
C930 金屬矽石乾凝膠 +檸檬酸		0.15+0.03	0.24 克+0.05 克	117	74
Crosfield XLC 氧化 矽乾凝膠		0.15	0.24 克	177	61
Crosfield XLC 氧化 矽乾凝膠+檸檬酸		0.15+0.03	0.24 克+0.05 克	146	72
Engelhard F105 黏土(無 氧化矽凝膠處理)		0.60	0.96 克	370	19

實例 7

用苛性鹼處理相同的起始粗豆油(即, 未脫膠), 然後測定皂。將該油用本發明經金屬取代之矽石乾凝膠以及物理

五、發明說明 (23)

上相似的氧化矽凝膠處理。除不進行鎂的交換步驟外，該比較性乾凝膠之製備方法與製備本發明之C930乾凝膠之方法相同。因此，表8之比較性乾凝膠有大部分特徵與本發明之C930乾凝膠類似，如水分含量、孔體積、孔表面積、孔徑和顆粒大小。表8顯示該金屬對良好地除皂必不可少。

吸附劑	用量		皂	
	佔油之百分數 (AS-IS)	於160克油中使 用重量	(ppm)	(經除去之 百分數)
未處理油A批	--	--	521	--
C930金屬氧化矽乾 凝膠	0.15	0.24克	198	62
0%鎂C930氧化矽 乾凝膠	0.15	0.24克	327	37

實例 8

將相同的起始粗豆油(即，未脫膠)用苛性鹼處理，然後仍用本發明之經金屬取代之矽石乾凝膠以及物理上相似的矽石乾凝膠處理，如實例7所述。經兩種吸附劑處理後，測定油的九種不同金屬。除去鋅外，經鎂取代之矽石乾凝

五、發明說明 (24)

膠之性優於0%鎂取代之矽石乾凝膠。概括而言，本發明之經鎂取代之矽石乾凝膠顯示了較佳的吸附金屬性能。特別是，本發明之矽石乾凝膠使磷減少22%。

表9
以氧化矽水凝膠和不同矽石乾凝膠處理粗豆油之結果
金屬

吸附劑	金屬(ppm)								
	P	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	K	Na	Zn
未處理油	未測，但兩個試樣處理的油相同								
C930金屬矽石乾凝膠	69.9	36.3	<0.13	0.63	18.2	0.11	<25.0	63.5	0.55
0%鎂C930矽石乾凝膠	88.0	44.7	<0.13	0.67	21.1	0.13	<25.0	98.2	0.48

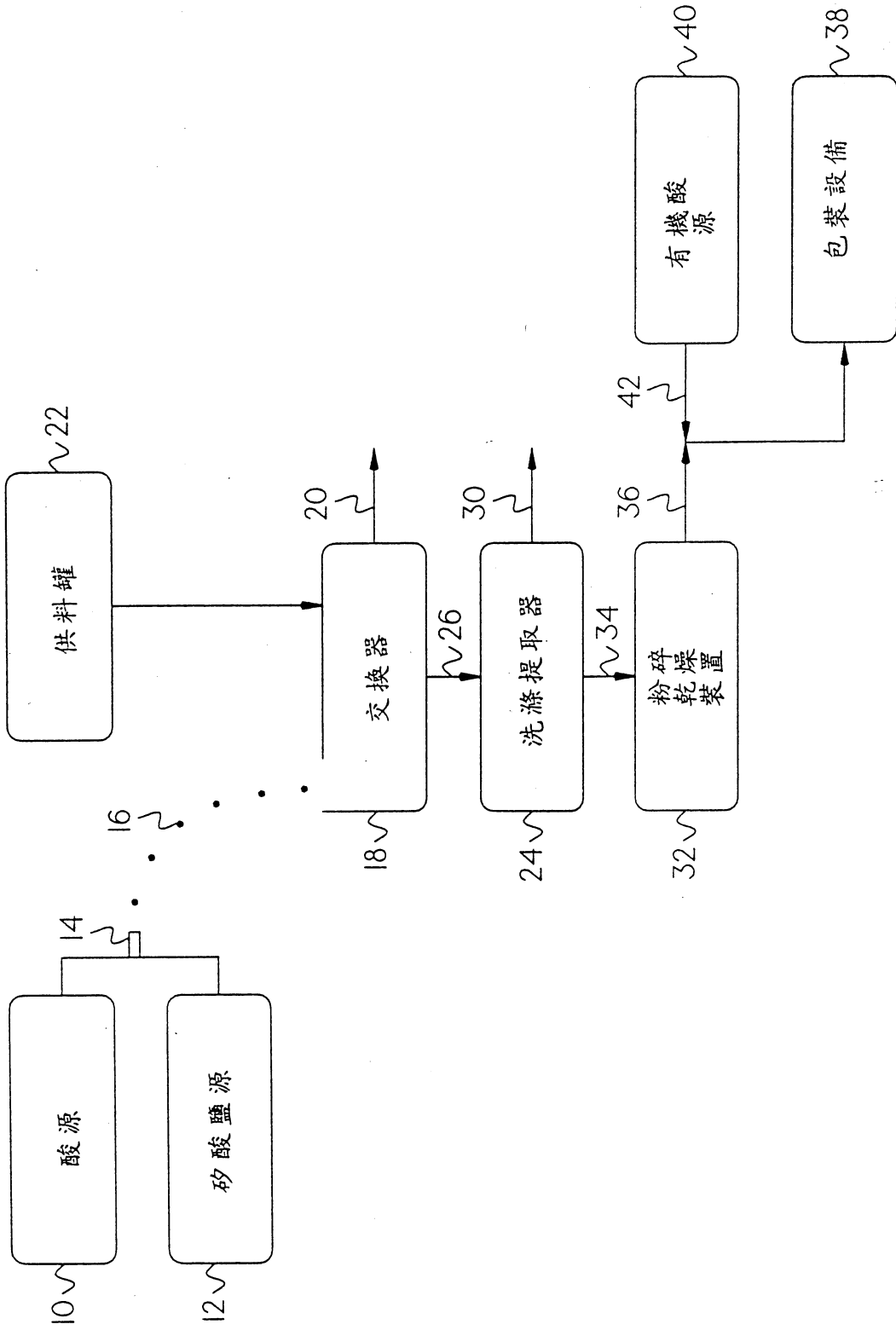
雖然本文說明和描述了某些特殊具體實施例和實例，但本發明不受所述細節的限制。相反，可在本申請專利之範圍和限度內對細節進行各種改良，但不應離開本發明之主旨。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



公告本

90年7月2

申請日期	88.8.13
案號	88113887
類別	B01D 15/00

A4
C4

中文說明書修正頁(90年7月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明名稱	中 文	自甘油酯油除去微量污染物之方法及組合物
	英 文	PROCESS AND COMPOSITION FOR REMOVING TRACE CONTAMINANTS FROM GLYCERIDE OILS
二、發明人 填寫委員會 本案件正行 發明人姓名 及住居內容	姓 名	1.卡蘿絲 E. 卡奈薩 2.亞當 J. 布拉堤
	國 籍	1-2.均美國
	住、居所	1.美國賓州東諾利頓市春屋巷10號 2.美國賓州西崔斯特市麥肯錫大道285號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商PQ荷定公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國達拉威州威明頓市銀邊路3411號103室
	代 表 人 姓 名	恩尼斯特 G. 波斯那

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

自甘油酯油除去微量污染物之方法及組合物

一種自甘油酯油除去微量污染物之方法及組合物，該組合物及方法利用具有pH至少7.5的經金屬取代之矽石乾凝膠，吸附至少一部分之污染物。本發明之方法包括，將甘油酯油與此等吸附劑接觸，然後將該吸附劑與經除污染物的甘油酯油分離，例如通過過濾方法分離。本發明之組合物包括經金屬取代之矽石乾凝膠(具有至少7.5之pH)，和與該乾凝膠摻合之有機酸。該有機酸較佳為檸檬酸。能夠於精煉期間經吸附劑從甘油酯油除去之污染物包括磷脂、皂、有害金屬及葉綠素。

英文發明摘要(發明之名稱:)

PROCESS AND COMPOSITION FOR
REMOVING TRACE CONTAMINANTS
FROM GLYCERIDE OILS

A process and composition for removing trace contaminants from glyceride oils utilizes a metal-substituted silica xerogel having a pH of at least 7.5 to adsorb at least a portion of the contaminants. The process of the invention includes contacting a glyceride oil with such an adsorbent and then separating the adsorbent from the contaminant-depleted glyceride oil, for example, by filtration. The composition of the present invention includes a metal-substituted silica xerogel having a pH of at least 7.5 and an organic acid blended with the xerogel. Preferably, the organic acid is citric acid. Contaminants which can be removed from glyceride oils during the refinement of such oils by the adsorbent include phospholipids, soaps, detrimental metals, and chlorophyll.

六、申請專利範圍

1. 一種自甘油酯油除去微量污染物之方法，其包括以下步驟：

將該甘油酯油與包含經金屬取代之矽石乾凝膠(具有至少7.5之pH與介於0.01%和25%之間之水分含量)之吸附劑接觸，使至少一部分該污染物吸附到該吸附劑上，由之得到之經除污染物的甘油酯油，其中該乾凝膠加至該油之量為使其以乾重為基準之濃度達0.003%至5%且係藉部分中和鹼金屬矽酸鹽水溶液留下未反應鹼金屬、及以取代金屬置換該未反應鹼金屬而形成者；以及

使該吸附劑與該經除污染物的甘油酯油分離。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該吸附劑進一步包括有機酸，且該有機酸係於該甘油酯油與該吸附劑接觸步驟之前，與該經金屬取代之矽石乾凝膠混合。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中該有機酸為檸檬酸。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該取代金屬為鎂，由此，該經金屬取代之矽石乾凝膠係經鎂取代之矽石乾凝膠。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該經金屬取代之矽石乾凝膠係如下製得，使氧化矽水凝膠與含該取代金屬之鹼性溶液接觸，以形成該經金屬取代之氧化矽水凝膠，接著將該經金屬取代之氧化矽水凝膠充分

六、申請專利範圍

- 乾燥，以形成該經金屬取代之矽石乾凝膠。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該取代金屬為鎂，且該鹼性溶液為硫酸鎂水溶液。
 7. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該鹼性溶液具有7至10.5之pH。
 8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該鹼性溶液具有自8至9.5之pH。
 9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該經金屬取代之矽石乾凝膠係以達到0.05%至0.5%濃度之用量加入到該油中。
 10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括將有機酸與該矽石乾凝膠分開加入至該油中。
 11. 一種用於自甘油酯油除去污染物之組合物，其包括具有至少7.5之pH與介於0.01%和25%之間之水分含量的經金屬取代之矽石乾凝膠，以及與該經金屬取代之矽石乾凝膠混合之有機酸，其中該乾凝膠加至該油之量為使其以乾重為基準之濃度達0.003%至5%且係藉部分中和鹼金屬矽酸鹽水溶液留下未反應鹼金屬、及以取代金屬置換該未反應鹼金屬而形成者。
 12. 根據申請專利範圍第11項之組合物，其中該有機酸為檸檬酸。
 13. 根據申請專利範圍第11項之組合物，其中該金屬為鎂，由此，該經金屬取代之矽石乾凝膠為經鎂取代之矽石乾凝膠。

六、申請專利範圍

14. 根據申請專利範圍第11項之組合物，其中該經金屬取代之矽石乾凝膠係如下製得，使矽石乾凝膠與含該金屬之鹼性溶液接觸，以形成經金屬取代之氧化矽水凝膠，然後將該金屬取代之水凝膠充分乾燥，以形成該經金屬取代之矽石乾凝膠。
15. 根據申請專利範圍第14項之組合物，其中該金屬為鎂，且該鹼性溶液為硫酸鎂水溶液。
16. 根據申請專利範圍第14項之組合物，其中該鹼性溶液具有7至10.5之pH。
17. 根據申請專利範圍第16項之組合物，其中該鹼性溶液具有8至9.5之pH。
18. 一種自甘油酯油除去磷脂、皂、金屬離子及葉綠素之方法，其包括以下步驟：

使甘油酯油與包含經金屬取代之矽石乾凝膠(具有至少7.5之pH與介於0.01%和25%之間之水分含量)之吸附劑接觸，以將至少一部分該磷脂、皂、金屬離子和葉綠素吸附到該吸附劑上，由之得到經除污染物之甘油酯油，其中該乾凝膠加至該油之量為使其以乾重為基準之濃度達0.003%至5%且係藉部分中和鹼金屬矽酸鹽水溶液留下未反應鹼金屬、及以取代金屬置換該未反應鹼金屬而形成者；以及

使該吸附劑與該經除污染物之甘油酯油分離。
19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中該吸附劑進一步包括有機酸，且該酸係於該甘油酯油與該吸附劑接

六、申請專利範圍

觸之前，與該經金屬取代之矽石乾凝膠混合。

20. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中該有機酸為檸檬酸。

21. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中該經金屬取代之矽石乾凝膠之該取代金屬為鎂，由此，該經金屬取代之矽石乾凝膠為經鎂取代之矽石乾凝膠。

22. 一種自甘油酯油除去磷脂、皂、金屬離子及葉綠素之方法，其包括以下步驟：

將甘油酯油加熱至第一溫度；

在該甘油酯油加入包括經金屬取代之矽石乾凝膠(具有至少7.5之pH與介於0.01%和25%之間之水分含量)之第一吸附劑，以形成第一淤漿，其中該乾凝膠加至該油之量為使其以乾重為基準之濃度達0.003%至5%；

將該第一淤漿加熱到高於該第一溫度之第二溫度；

向該第一淤漿加入包括黏土之第二吸附劑，以形成第二淤漿；

將該第二淤漿混合一段時間，使至少一部分該磷脂、皂、金屬離子和葉綠素吸附到第一吸附劑和該第二吸附劑上，由之得到經除污染物之甘油酯油；以及

將該第一吸附劑和該第二吸附劑與該經除污染物之甘油酯油分離。

23. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該第一溫度係介於80°C和100°C之間，該第二溫度係介於100°C至120

六、申請專利範圍

°C之間。

24. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該取代金屬係選自由鎂、鋁、鈣、鋇、錳及其混合物所組成之群中，而該鹼金屬係選自鈉及鉀所組成之群中。
25. 根據申請專利範圍第11項之組合物，其中該取代金屬係選自由鎂、鋁、鈣、鋇、錳及其混合物所組成之群中，而該鹼金屬係選自鈉及鉀所組成之群中。