

Ewa Szukalska, Zdzisława Hazuka, Roman Pawłowicz

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii i Chemii Tłuszczów

Uwodornienie oleju sojowego i rzepakowego na katalizatorach miedziowych promotorowanych nikiem i tlenkiem glinu*

Hydrogenation of soybean and rapeseed oil with copper catalysts activated with nickel and aluminium oxide

Słowa kluczowe: uwodornienie, katalizatory Cu i Cu-Al-Ni, olej sojowy, olej rzepakowy

Keywords: hydrogenation, copper catalyst, copper-aluminium-nickel catalyst, soybean oil, Canola oil

Celem pracy było zbadanie nowego typu katalizatorów miedziowych promotorowanych nikiem, produkcji Instytutu Nawozów Sztucznych w Puławach, przeznaczonych do selektywnego uwodornienia kwasu linolenowego w olejach roślinnych. Uwodornienie przemysłowo bielonych olejów: sojowego i rzepakowego prowadzono w laboratoryjnym układzie typu „dead end”, umożliwiającym automatyczną rejestrację pochłoniętego wodoru w czasie reakcji. Temperatura procesu wynosiła 200°C. Katalizatory różniły się stosunkiem Cu do Ni, który zmieniał się w granicach od 1 : 0,0036 do 1 : 0,018 w/w. Jako promotor strukturalny stosowano w nich Al₂O₃. Katalizator miedziowy użyto w stężeniu 1% Cu w stosunku do oleju, a kontakty mieszane — w stężeniach 0,5% i 1% Cu. Na podstawie krzywych kinetycznych uwodornienia wyznaczono stałe szybkości reakcji, a w próbach częściowo uwodornionych olejów oznaczono skład kwasów tłuszczowych i zawartość izomerów *trans*. Wyliczono selektywność linolenową i współczynnik izomeryzacji *cis-trans*. Wyznaczono stałe filtracji, charakteryzujące szybkość odfiltrowywania katalizatora z oleju.

The aim of this research was to study the new copper catalysts activated with nickel. The catalysts (product of Puławy Institute of Chemical Fertilizers) are especially made for hydrogenation of linolenic acids in vegetable oil. Industrially bleached soybean and rapeseed oils were hydrogenated in a ‘dead end’ type laboratory-scale reactor, which allowed for automatic registration of absorbed hydrogen. The process temperature was 200°C. The ratio of copper to nickel of the catalysts used ranged from 1 : 0,0036 – 1 : 0,018 (w/w). The catalysts also contained Al₂O₃ as the structural activator. The copper concentration of the Cu catalyst was 1% Cu in relation to the hydrogenated oil, whereas the concentration of mixed catalysts were 0,5 and 1% Cu. Based on the hydrogenation kinetic curves, the reaction rate constants were determined. For partially hydrogenated oil samples, the composition of fatty acids and *trans* isomer contents were determined by gas liquid chromatographic and ultra-violet spectrophotometric methods, respectively. The following parameters were also determined: linolenic selectivity (*s_{3/2}*), specific *cis-trans* isomerization and filtration

* Przedstawiona praca była finansowana przez KBN w ramach grantu nr 3 TO 9B 105 19 pt. Modyfikowane katalizatory selektywnego uwodornienia triacylogliceroli

Na podstawie badań stwierdzono, że promotorowanie katalizatorów miedziowych niklem znacząco wpływa zarówno na kinetykę jak i na chemizm reakcji. Wraz ze zwiększającą się ilością Ni w katalizatorze rośnie stała szybkości reakcji, czyli obserwuje się podwyższenie aktywności katalizatora. Powoduje to, że możliwe jest obniżenie stężenia katalizatora w oleju. Odbywa się to jednak kosztem spadku selektywności $s_{3/2}$. Spadek ten jest stosunkowo niewielki, zwłaszcza w przypadku oleju sojowego i zależy od stężenia Ni w katalizatorze. Im większe jest to stężenie, tym większy spadek selektywności linolenowej, niższy poziom CLA, a wyższa zawartość izomerów *trans* i związany z tym współczynnik izomeryzacji. Również od zawartości Ni w katalizatorach mieszanych zależy szybkość filtracji. Wraz ze wzrostem stężenia Ni szybkość filtracji rośnie.

The latter characterized the rate of filtering the catalyst from oil. From the results of these investigations, it was affirmed that nickel activated copper catalysts have significant influence on the kinetic and chemistry of reaction. The reaction rate constant increased with the increase in nickel concentration in the catalyst, so, an increase in the catalyst activity was observed. As a result, this allowed to reduce the catalyst concentration in the oil. However, this occurred at the cost of a decrease in selectivity $s_{3/2}$. The decrease was relatively small especially for soybean oil and was depended on nickel concentration in the catalyst. At higher nickel concentration, the decrease in the linolenic selectivity was higher, the level of CLA was lower and specific *cis-trans* isomerization was higher. The rate of filtration increased with the increase in nickel concentration.

Wstęp

Uwodornienie jest jedną z najstarszych metod modyfikacji olejów roślinnych. Prowadzi się je głównie na katalizatorach niklowych, a uzyskane produkty są szeroko wykorzystywane do produkcji margaryn, tłuszczów piekarskich i cukierniczych, tłuszczów do głębokiego smażenia i in. Do otrzymywania tłuszczów o specjalnym przeznaczeniu stosuje się inne katalizatory, m.in. kontakty miedziowe (Koritála 1970; Drozdowski, Szukalska 1985; Szukalska, Drozdowski 1982; Nowak-Połomska, Drozdowski 1994). Oleje sojowe i rzepakowe uwodornione na Cu są doskonałymi olejami sałatkowymi. Są to produkty ciekłe o podwyższonej stabilności oksydacyjnej (Szukalska 1995; Nowak-Połomska, Drozdowski 1995). Wadą katalizatorów miedziowych jest ich bardzo niska aktywność. Wymaga to stosowania bardzo wysokich stężeń katalizatora (0,5 do 1,5% Cu) oraz wysokich temperatur reakcji (190÷210°C). Dla podwyższenia aktywności stosuje się dodatki metali, takich jak Cr, Mn, Ba (Johansson, Lundin 1979) i również Ni. W przypadku tego ostatniego metalu dotychczas badano wpływ dodatku katalizatora niklowego do kontaktu miedziowego na kinetykę i chemizm uwodornienia olejów (Moulton, Beal and Griffin 1973; Drozdowski, Szukalska 1983). Zawartość niklu w stosunku do miedzi wynosiła od 0,5 do 20 ppt. Wraz ze wzrostem stężenia Ni rosła szybkość uwodornienia, lecz jednocześnie spadała selektywność linolenowa ($s_{3/2}$). Przy zawartości 10÷20 ppt Ni (części Ni na 1000 części Cu) spadek ten był już znaczący, przez co niweczyło się specyficzną charakterystykę katalizatora miedziowego.

Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach opracował technologię otrzymywania katalizatorów miedziowych promotorowanych niewielkimi dodatkami niklu. Można oczekiwać, że te nowe katalizatory będzie cechowała wysoka aktywność i jednocześnie wysoka selektywność linolenowa.

Celem pracy było określenie kinetyki i chemizmu uwodornienia olejów: sojowego i rzepakowego na katalizatorach miedziowych promotorowanych niklem.

Materiały i metody badań

Uwodorniano odbarwione oleje: sojowy i rzepakowy. Stosowano trzy katalizatory miedziowo-niklowe i porównawczo jeden katalizator miedziowy i jeden niklowy. Metodyka otrzymywania kontaktów mieszanych polegała na współstrącaniu soli Cu i Ni z dodatkiem promotora strukturalnego wprowadzanego wraz z roztworem alkalicznym. Rolę promotora strukturalnego pełnił nośnik — tlenek glinu (Polański 2001). Podstawową charakterystykę katalizatorów podaje tabela 1. Wszystkie katalizatory miedziowe były zredukowane wodorem i pasywowane. Zazwyczaj katalizatory miedziowe (bez dodatku niklu) są dostarczane w postaci tlenkowej, a ich redukcja zachodzi łącznie z procesem uwodornienia tłuszczu.

Tabela 1

Charakterystyka katalizatorów (dane pochodzą od producentów)
Characteristics of catalysts (date were supplied by the producers)

Producent — <i>Producer</i>	Symbol — <i>Symbol</i>	Skład — <i>Content</i>
Instytut Nawozów Sztucznych (Puławy, Polska)	INS 1011 _{red.}	78,7% Cu
	Cu-Al-Ni – 1	78,35% Cu + 1,42% Ni
	Cu-Al-Ni – 2	79,05% Cu + 0,568% Ni
	Cu-Al-Ni – 3	78,87% Cu + 0,284% Ni
Synetix (d. Unichema) (Emmerich, Niemcy)	Pricat 9910	22% Ni

Reakcje uwodornienia prowadzono w laboratoryjnym aparacie typu „dead end” z automatyczną rejestracją ilości pochłoniętego wodoru (Niewiadomski, Drozdowski 1976). Parametry procesu były następujące: ilość oleju — 50 g, obroty mieszadła — 2700 obr/min, temperatura reakcji — $200 \pm 2^\circ\text{C}$, ciśnienie wodoru — atmosferyczne, stężenie katalizatorów — zmienne. Otrzymano zależności absorpcji wodoru od czasu trwania reakcji, tj. krzywe kinetyczne uwodornienia. Szybkość reakcji, a tym samym i aktywność katalizatora charakteryzują stałe szybkości

reakcji k . W przypadku reakcji I rzędu stałą szybkości można wyznaczyć z równania:

$$k = 1/t \times \ln LJ_0/LJ_t$$

gdzie:

t — czas trwania reakcji (pomija się okres indukcji, tj. czas, w którym nie obserwuje się pochłaniania wodoru),

LJ_0 i LJ_t — liczby jodowe oleju przed i po uwodornieniu.

Takie uproszczenie można przyjąć tylko dla krótkich etapów uwodornienia, gdyż analizując przebieg całego procesu stwierdza się, że zależność $\ln LJ$ od czasu nie jest prostoliniowa. Natomiast przebieg prostoliniowy uzyskuje się w początkowym okresie, np. od 10 do 30 minuty uwodornienia (licząc czas od zakończenia okresu indukcji). W tym czasie uwodornienie przebiega najszybciej.

Skład kwasów tłuszczowych (KT) określano metodą chromatografii gazowej. Interpretacja jakościowa KT oparta została na wyznaczonych na podstawie wzorców wartościach równoważnika długości łańcucha (ECL). Zawartość izomerów trans określano metodą spektrofotometrii w podczerwieni, stosując tzw. metodę odniesienia (Drozdowski, Hazuka 1975).

Dla katalizatorów miedziowo-niklowych oraz, porównawczo, dla katalizatora miedziowego przeprowadzono testy filtracji. Filtrowano olej sojowy uwodorniony do absorpcji wodoru $20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g}$ oleju oraz olej rzepakowy uwodorniony do absorpcji wodoru $15 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g}$ oleju. Zastosowano metodę zaproponowaną przez Beckmana z własnymi modyfikacjami (Beckman 1978; Pawłowicz, Muszyński 2001). Testy przeprowadzono na specjalnym filtrze. Parametry filtracji były następujące: temperatura 80°C ; powierzchnia filtru $7,35 \text{ cm}^2$; różnica ciśnień po obu stronach przegrody filtracyjnej $0,2 \text{ MPa}$; przegroda filtracyjna — bibuła Seitz 500. Filtracja prowadzona była pod ciśnieniem azotu. Mierzono masę oleju po określonym czasie filtracji wykorzystując w tym celu wagę podłączoną do komputera. Masa filtratu była następnie przeliczana na objętość.

Jako uproszczoną zależność pomiędzy czasem filtracji (t) a objętością filtratu (V) przyjęto równanie (Beckman 1978):

$$t = C \times \frac{(V/A)^2}{\Delta P}$$

gdzie:

t — czas filtracji [s],

V — objętość filtratu [m^3],

A — powierzchnia filtracji [m^2],

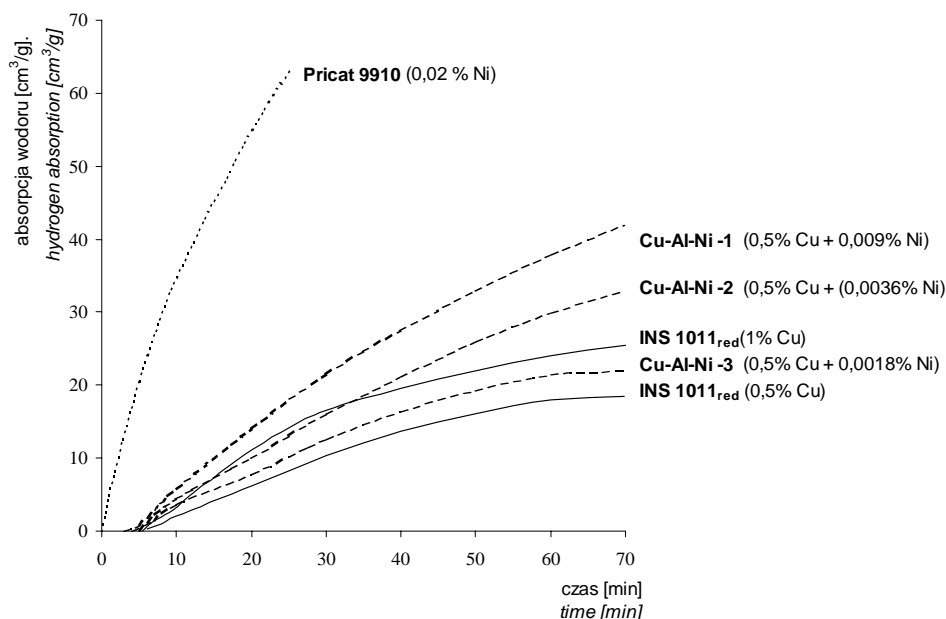
ΔP — różnica ciśnień po obu stronach przegrody [MPa],

C — stała filtracji [$(\text{s} \times \text{MPa})/\text{m}^2$].

Na podstawie danych doświadczalnych wykreślano liniowe zależności czasu filtracji od kwadratu objętości filtratu. Otrzymano prostą, której współczynnik kierunkowy stanowił stałą filtracji C . Im większa była stała C , tym katalizator wolniej odfiltrowywał się od oleju.

Wyniki

Przeprowadzono szereg uwodornień oleju sojowego i rzepakowego. Wybrane krzywe kinetyczne, przykładowo, dla oleju sojowego przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Krzywe kinetyczne uwodornienia oleju sojowego. Temperatura reakcji 200°C — *Kinetic curves for the hydrogenation of soybean oil. Temperature 200°C*

Dla wszystkich uwodornień wyznaczono stałe szybkości reakcji (tab. 2). Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że promotorowanie katalizatorów miedziowych niklem wpływa na kinetykę reakcji. Wpływ ten jest tym większy, im wyższy jest poziom niklu w katalizatorze. Udział niklu w mieszaninie metali zmienił się od 3,6 ppt w katalizatorze Cu-Al-Ni – 3, poprzez 7,2 ppt w Cu-Al-Ni – 2 do 18 ppt w Cu-Al-Ni – 1. W przypadku katalizatora o najniższym poziomie Ni wpływ ten jest nieznaczny, natomiast przy 18 ppt Ni stała szybkości w porównaniu z katalizatorem nie zawierającym Ni (INS 1011_{red}) rośnie prawie dwukrotnie, gdy stosuje się 0,5% Cu w procesie uwodornienia, a 1,5-krotnie przy 1% Cu w układzie

reakcyjnym. Uwodornienie na najaktywniejszym katalizatorze mieszanym, stosowanym w stężeniu 0,5% Cu, zachodzi szybciej niż przy dwukrotnie wyższym stężeniu katalizatora miedziowego INS 1011_{red} (tab. 2). Powyższe spostrzeżenia dotyczą oleju sojowego. Uwodornienie oleju rzepakowego na kontaktach mieszanych zachodziło również tym szybciej, im więcej Ni zawierał katalizator. Jednakże olej ten uwodorniał się na wszystkich katalizatorach zdecydowanie wolniej niż sojowy.

Tabela 2

Stałe szybkości reakcji uwodornienia oleju sojowego i rzepakowego na różnych katalizatorach. Temperatura reakcji 200°C — *Reaction rate constants of soybean and rapeseed oil hydrogenation with different catalysts. Reaction temperature was 200°C*

Katalizator <i>Catalyst</i>	Stężenie katalizatora <i>Concentration of catalyst</i>	$k \times 10^3$ [min. ⁻¹]	
		olej sojowy <i>soybean oil</i>	olej rzepakowy <i>rapeseed oil</i>
INS 1011 _{red} .	0,5% Cu	3,4	1,1
	1% Cu	5,5	2,6
Cu-Al-Ni – 1	0,5% Cu + 0,009% Ni	6,5	1,9
	1,0% Cu + 0,018% Ni	8,6	3,9
Cu-Al-Ni – 2	0,5% Cu + 0,0036% Ni	4,8	1,6
	1,0% Cu + 0,0072% Ni	6,8	3,3
Cu-Al-Ni – 3	0,5% Cu + 0,0018% Ni	3,5	1,4
	1,0% Cu + 0,0036% Ni	5,8	3,0
Pricat 9910	0,02% Ni	26,1	22,7

Stosowanie katalizatorów mieszanych Cu-Ni w procesie uwodornienia pozwala na obniżenie stężenia Cu, co jest bardzo istotne ze względu na koszty oraz z powodu konieczności niezwykle dokładnego odmetalizowania oleju po uwodornieniu.

Częściowo uwodornione oleje poddano analizie (olej sojowy uwodorniano do momentu pochłonięcia przez 1 g tłuszczu 20 cm³ wodoru, co odpowiadało spadkowi liczby jodowej — $\Delta L J$ o ok. 20 jednostek, natomiast olej rzepakowy — do absorpcji 15 cm³/g, czyli $\Delta L J = 15$ jednostek). Określano w nich skład KT oraz zawartość izomerów *trans*. Tabele 3 i 4 przedstawiają skład 18 węglowych KT olejów, odpowiednio sojowego i rzepakowego przed i po uwodornieniu. Nie podawano składu pozostałych KT, ponieważ były to głównie kwasy nasycone i niewielkie ilości kwasów monoenowych. Ilość powstających izomerów kwasów oktadecenowych, oktadekadienowych i oktadekatrienowych jest bardzo duża. Chromatografia gazowa z zastosowaniem 30-metrowej kolumny kapilarnej z wypełnieniem polarnym pozwala na rozdzielenie najważniejszych z tych kwasów.

Tabela 3 pozioma

Tabela 4 pozioma

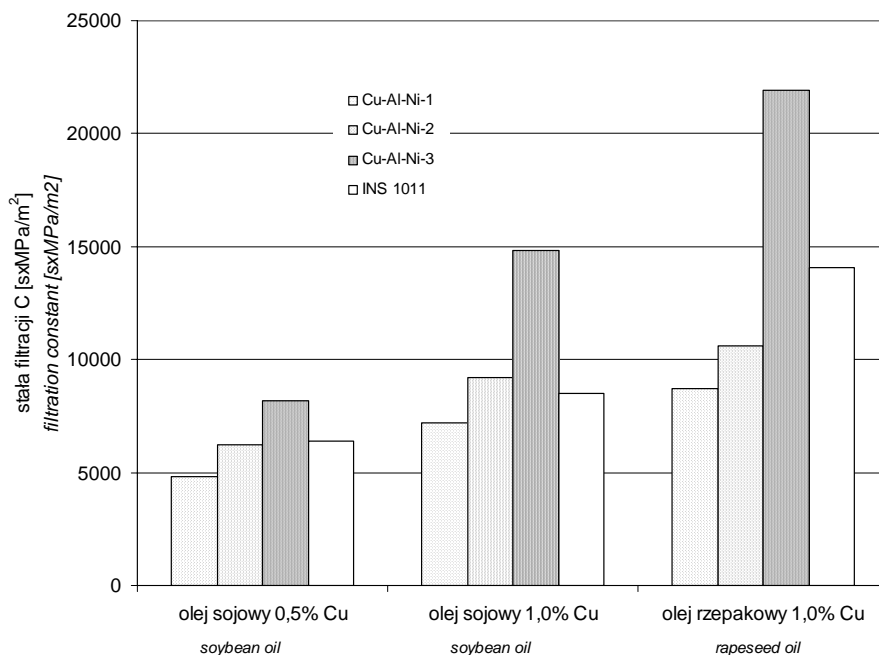
Interpretacja jakościowa chromatogramów oparta została na wyznaczonych na podstawie wzorców równoważnikach długości łańcucha (ECL). Tabele zawierają uproszczone składy KT olejów częściowo uwodornionych, przy czym wyróżnione są tu najważniejsze z nich, będące związkami biologicznie czynnymi, tj. kwas oleinowy, linolowy, linolenowy i sprzężone izomery kwasu linolowego (CLA). W związku ze zbliżonymi czasami retencji kwasów 20 węglowych i sprzężonych izomerów kwasu linolowego, procentową zawartość CLA wyznaczano z równania:

$$\% \text{ CLA} = \sum \text{KT o ECL od } 19,73 \text{ do } 20,41 - \sum \text{KT } 20:0 + 20:1 \text{ oleju przed uwodornieniem}$$

Oleje uwodornione na katalizatorach mieszanych Cu-Al-Ni charakteryzują się nadal wysoką selektywnością linolenową ($s_{3/2}$), mimo, że obniża się ona z wprowadzaniem coraz większych ilości niklu. Wraz ze wzrastającą ilością niklu od 3,6 ppt w katalizatorze Cu-Al-Ni – 3 do 18 ppt w katalizatorze Cu-Al-Ni – 1 obok spadku $s_{3/2}$ obserwuje się spadek zawartości CLA i wzrost zawartości izomerów *trans*. Świadczy to o stopniowej zmianie mechanizmu reakcji. Nadal jednak olej sojowy uwodorniony do absorpcji wodoru (A_{H_2}) równej 20 cm³/g i rzepakowy 15 cm³/g, zawierają, odpowiednio, poniżej 1% kwasu C_{18:3} i nieco powyżej 1% C_{18:3} (tab. 3 i 4). W przypadku uwodornienia tych olejów na katalizatorze niklowym selektywność linolenowa wynosiła ok. 2 jednostki, zawartość kwasu C_{18:3} ok. 3%, poziom CLA był niski, a zawartość izomerów *trans* wysoka. Jest to charakterystyczne dla katalizatora niklowego. Głębsze uwodornienie oleju sojowego (do $A_{H_2} = 30$ cm³/g) i rzepakowego (do $A_{H_2} = 20$ cm³/g) na katalizatorze niklowym jeszcze nie powodowało spadku kwasu C_{18:3} do poziomu ok. 1% (tab. 3 i 4).

Po procesie uwodornienia odfiltrowywany jest katalizator. Bardzo dokładne jego usunięcie z oleju jest szczególnie ważne w przypadku kontaktu miedziowego, gdyż Cu działa prooksydatywnie już przy bardzo niskich stężeniach, rzędu 0,05 ppm. Dodatkowa trudność związana jest z faktem konieczności usunięcia bardzo dużej masy katalizatora. Jest to ilość wielokrotnie wyższa niż w przypadku niklu.

Wyniki testów filtracji zamieszczone na rys. 2 pokazują, że wszystkie badane katalizatory szybciej odfiltrowywały się od oleju sojowego niż od rzepakowego. Różnice dla obu olejów były większe dla katalizatorów filtrujących się wolniej. Wzrost stężenia katalizatora w oleju powodował zmniejszenie szybkości filtracji (wzrost stałej C). W przypadku katalizatorów miedziowo-niklowych można zaobserwować pozytywny wpływ zawartości niklu na szybkość filtracji. Większa ilość niklu w katalizatorze powodowała, że kontakt szybciej się odfiltrowywał. Jednak porównując te kontakty z katalizatorem miedziowym INS 1011_{red} można zauważyć, że tylko katalizator Cu-Al-Ni – 1 o największej zawartości niklu odfiltrowywał się wyraźnie szybciej niż katalizator miedziowy. Katalizator Cu-Al-Ni – 2 charakteryzował się zbliżoną flitrowalnością jak INS 1011_{red}, natomiast Cu-Al-Ni – 3 filtrował się najwolniej. Zatem na szybkość odfiltrowania wpływała nie tylko obecność niklu w katalizatorze.



Rys. 2. Stałe filtracji dla katalizatorów miedziowo-glinowo-niklowych i katalizatora miedziowego zastosowanych do uwodornienia — *Filtration constants of the copper-aluminium-nickel catalysts and copper catalyst*

Wnioski

- Promotorowanie niklem katalizatorów miedziowych znacząco podnosi szybkość uwodornienia, co pozwala w istotny sposób obniżyć stężenie Cu w procesie uwodornienia.
- Dodatek niklu do miedzi w stężeniu od 3,6 do 18 ppt obniża selektywność linolenową i zawartość CLA, a podnosi stężenie izomerów *trans*. Zmiany te są tym większe, im dodatek Ni jest wyższy. Jednak nawet przy 18 ppt Ni w katalizatorze selektywność linolenowa jest stosunkowo wysoka.
- Filtracja oleju sojowego przebiegała szybciej niż rzepakowego (na wszystkich katalizatorach). W obrębie danego oleju szybkość filtracji rosła wraz z zawartością Ni w katalizatorze. Katalizator miedziowy INS 1011_{red.} filtrował się z szybkością zbliżoną do katalizatora mieszanego, zawierającego 7,2 ppt niklu.

Conclusions

- Copper catalysts activated with nickel significantly increased the rate of hydrogenation, which is an essential way to reduce Cu concentration in the hydrogenation process.
- Addition of nickel (at concentration from 3,6–18 ppt) to copper catalysts reduced linolenic selectivity and CLA content, and increased the contents of *trans* isomers in partially hydrogenated oil. These changes were larger at higher nickel concentration, but even at 18 ppt the linolenic selectivity was relatively high.
- For all the catalysts used, filtration of soybean oil occurred at a faster rate than that of rapeseed oil. In all cases, the rate of filtration increased with the increase of Ni concentration in the catalysts. Copper catalyst INS 1011_{red.} was filtered from the oil at a rate approximately equal to that of mixed catalyst containing 7,2 ppt of nickel.

Literatura

- Beckman H. 1978. Harshaw fat hydrogenation catalysts. Part I. Harshaw Chemical Company, Cleveland, Ohio.
- Drozdowski B., Hazuka Z. 1975. Oznaczanie zawartości izomerów *trans* nienasyconych kwasów tłuszczowych, szczególnie w małych próbkach analizowanej substancji. *Tłuszcze Jadalne*. 19: 174-180.
- Drozdowski B., Szukalska E. 1983. Selective hydrogenation of rapeseed oils with copper chromite catalyst. Influence of nickel and inhibitors. Proc. 16th ISF Congress, Budapest, 731-743.
- Drozdowski B., Szukalska E. 1985. Physical properties of rapeseed oil hydrogenated with Ni or Cu catalyst. *Acta Alimentaria Polonica* 9 (35): 247-255.
- Johansson L., Lundin S. 1979. Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils. I. The activity of the copper chromite catalyst. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56: 974-980.
- Koritala S. 1970. Hydrogenation of unsaturated fatty esters with copper-chromite catalyst: kinetics, mechanism and isomerization. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47: 463-466.
- Moulton K., Beal R., Griffin E. 1973. Hydrogenation of soybean oil with copper catalysts containing small amounts of nickel catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 50: 450-454.
- Niewiadomski H., Drozdowski B. 1976. Patent Polski nr 88608.
- Nowak-Połomska G., Drozdowski B. 1994. Selective hydrogenation of 00-rapeseed oil with Cu/Cr catalyst. 1. The reaction kinetics and fatty acid composition. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 44: 89-100.
- Nowak-Połomska G., Drozdowski B. 1995. Selective hydrogenation of 00-rapeseed oil with Cu/Cr catalyst. 4. Physico-chemical characteristics and oxidative stability of hydrogenated oil. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 45: 13-19.

- Pawłowicz R., Muszyński G. 2001. Opracowanie metody badania filtrowalności katalizatorów miedziowych. IX International Scientific Conference „Progress in Technology of vegetable Fats”. Kowno, Litwa, Materiały, 62-65.
- Polański A. 2001. Niepublikowane wyniki badań w ramach grantu KBN nr 3 TO 9B 105 19 pt. Modyfikowane katalizatory selektywnego uwodornienia triacylogliceroli.
- Szukalska E. 1995. Otrzymywanie oleju sałatkowego na drodze frakcjonowanej krystalizacji oleju rzepakowego częściowo uwodornionego na katalizatorze Cu-Cr. XXVI sesja Naukowa Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN, Łódź, Streszczenia referatów i doniesień, s. 58.
- Szukalska E., Drozdowski B. 1982. Selective hydrogenation of rapeseed oils with copper-chromite catalyst: influence of erucic acid. J. Am. Oil Chem. Soc. 59: 134-139.

Tabela 3

Charakterystyka częściowo uwodornionego oleju sojowego na różnych katalizatorach
Characteristics of soybean oil partially hydrogenated with different catalysts

Badana wielkość <i>Analyses</i>	Olej uwodorniony — <i>Hydrogenated oil</i>						Olej przed uwodornieniem <i>Oil before hydrogenation</i>
	$A_{H_2} = 20 \text{ cm}^3/\text{g}$				$A_{H_2} = 30 \text{ cm}^3/\text{g}$		
	INS 1011 _{red} 1% Cu	Cu-Al-Ni – 1 1% Cu + 0,018% Ni	Cu-Al-Ni – 2 1% Cu + 0,0072% Ni	Cu-Al-Ni – 3 1% Cu + 0,0036% Ni	Pricat 9910 0,02% Ni	Pricat 9910 0,02% Ni	
Skład 18 węglowych kwasów tłuszczowych [%]: <i>Composition of fatty acid with 18 C atoms</i>	4,3	4,4	4,4	4,3	4,7	5,0	4,2
Σ 18:1	37,1	36,9	36,6	37,5	43,5	51,6	22,7
w tym: 18:1 (9t)	4,7	4,9	5,1	5,6	8,9	13,2	–
18:1 (9c)	28,5	27,5	27,1	27,5	28,8	30,6	21,3
Σ 18:2	45,5	44,5	44,9	44,8	37,2	28,5	52,8
w tym: 18:2 (9c,12c)	39,0	38,9	39,3	37,9	32,7	23,1	52,8
CLA	3,2	2,3	2,7	3,0	0,9	0,6	–
Σ 18:3	0,4	0,7	0,6	0,5	3,0	1,7	7,9
w tym: 18;3 (9c,12c,15c)	0,3	0,5	0,5	0,3	2,7	1,3	7,8
$S_{3/2}$	10,3	8,1	8,9	9,1	2,1	2,0	–
Izomery <i>trans</i> [% elaidynianu metylu]	12,1	13,5	13,0	12,7	15,5	24,0	0,2
Współczynnik izomeryzacji ($\Delta L J_{trans} / \Delta L J$) <i>Specific isomerization</i>	0,52	0,58	0,56	0,54	0,66	0,68	–

Tabela 4

Charakterystyka częściowo uwodornionego oleju rzepakowego na różnych katalizatorach
Characteristics of rapeseed oil partially hydrogenated with different catalysts

Badana wielkość <i>Analyses</i>	Olej uwodorniony — <i>Hydrogenated oil</i>						Olej przed uwodornieniem <i>Oil before hydrogenation</i>
	$A_{H_2} = 15 \text{ cm}^3/\text{g}$					$A_{H_2} = 20 \text{ cm}^3/\text{g}$	
	INS 1011 _{red} 1% Cu	Cu-Al-Ni – 1 1% Cu + 0,018% Ni	Cu-Al-Ni – 2 1% Cu + 0,0072% Ni	Cu-Al-Ni – 3 1% Cu + 0,0036% Ni	Pricat 9910 0,02% Ni	Pricat 9910 0,02% Ni	
Skład 18 węglowych kwasów tłuszczowych [%]: <i>Composition of fatty acid with 18 C atoms</i>	2,0	2,3	2,2	2,1	2,5	3,1	2,0
Σ 18:1	66,2	67,6	66,2	66,4	68,2	73,2	58,8
w tym: 18:1 (9t)	2,2	3,7	3,2	2,3	8,4	14,1	–
18:1 (9c)	63,9	58,8	58,1	58,1	57,6	52,6	55,7
Σ 18:2	19,9	18,7	18,0	19,0	14,1	12,0	19,7
w tym: 18:2 (9c,12c)	15,2	13,9	14,4	16,5	9,6	6,6	19,6
CLA	1,8	0,8	1,2	1,4	0,4	0,4	–
Σ 18:3	0,8	1,4	1,3	1,1	2,6	1,5	9,3
w tym: 18:3 (9c,12c,15c)	0,6	0,9	0,8	0,8	1,8	0,7	9,2
$S_{3/2}$	6,5	4,3	4,3	5,1	1,8	1,9	–
Izomery trans [% elaidynianu metylu]	7,0	10,4	9,9	8,3	19,2	25,6	–
Współczynnik izomeryzacji ($\Delta L J_{\text{trans}} / \Delta L J$) <i>Specific isomerization</i>	0,40	0,59	0,56	0,47	1,1	1,1	–