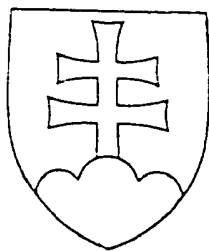


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(22) 29.04.93

(32) 05.05.92

(31) 07/878,944

(33) US

(40) 12.01.94

(21) 416-93

(13) A3

5(51) C 11 B 3/10

(71) W.R. GRACE & CO.-CON., New York, N.Y., US;

(72) TOENEBOEHN Gabriella Juliana, Skyrock Ct., Columbia, MD, US; WELSH William Alan, Styer Court, Highland, MD, US;

(54) Spôsob adsorpčného odstránenia zlúčenín síry z mastných materiálov

(57) Spôsob odstránenia zlúčenín obsahujúcich síru z mastných materiálov, v ktorom sa mastný materiál uvedie do kontaktu s hydrogélom oxidu kremičitého. Použitie tohoto adsorpčného procesu pred hydrogenáciou zlepšuje kvalitu oleja a skracuje čas hydrogenácie.

Spôsob adsorpčného odstránenia zlúčenín síry z mastných materiálov

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu adsorpčného odstránenia zlúčenín síry z mastných materiálov.

Doterajší stav techniky

Materiály na báze mastných kyselín (mastné materiály) ako sú glyceridové oleje, voskové estery, mliečny tuk a iné zlúčeniny mastných kyselín, sú už dlhú dobu používané, pretože mnohé z týchto materiálov sa získavajú z rastlín (napr. rastlinné oleje) alebo živočíchov (napr. loj, mliečny tuk, rybí olej atď).

I keď boli tieto materiály často používané priamo vo svojom surovom stave, sú pre použitie v moderných komerčných produktoch typicky podrobované čistiacemu procesu. Čistiaci proces môže byť použitý pre odstránenie rôznych kontaminantov a nečistôt, ktoré sú nežiadúce z hľadísk zdravotných, účinnosti, estetických atď.

Mastný materiál môže obsahovať nečistoty ako sú farebné teleska, chlorofyl, fosfolipidy (fosfatidy), stopové prvky, voľné mastné kyseliny, gummy, mydlá alebo iné nečistoty. Táto rôznorodosť nežiadúcich nečistôt viedla k vývoju veľkého počtu čistiacich procesov, zahrňujúcich kombinácie jednotlivých stupňov chemického alebo fyzikálneho spracovania. Podrobný prehľad čistiacich spôsobov pre odstránenie takýchto nečistôt je možné nájsť v "Handbook for Soy Oil Processing and Utilization", David R. Erikson a spol., (vyd.), AS A/AOCS Monograph (1980).

Mastné materiály môžu tiež zahrňovať síru buď vo forme zlúčenín síry, vyskytujúcich sa v prírode, alebo vo forme kontaminátov z rôznych stupňov prípravy alebo čistenia. Napríklad určité glyceridové oleje, hlavne kanolový a repkový olej sú známe tým, že obsahujú malé množstvo síry vo forme episulfidov, izotiokyanátov, tiokyanátov, oxazolidíntiolov, sulfátov a mastných kyselín, obsahujúcich síru. Tieto zlúčeniny síry rozpustné v oleji sú produkty enzymatického rozkladu glukozinátov, obsahujúcich síru v rastlinných semenách, ktoré vznikajú počas spracovania semien. Rybie oleje sú tiež známe tým, že obsahujú zlúčeniny obsahujúce síru prirodzeného pôvodu. Podstatná časť síry sa odstráni v operáciách degumovania a alkalického čistenia, ale rafinované kanolové oleje môžu napríklad ešte obsahovať až 9 alebo viac ppm síry.

Zlúčeniny síry, ktoré sú prítomné, pôsobia jednak estetické, tak rafinačné problémy. Sú pôvodcami vzniku nežiadúcich pachov počas zahrievania olejov alebo iných mastných materiálov. Navyše sú tieto zlúčeniny síry katalyzátorovými jedmi pre katalyzátory použité počas hydrogenácie, čo vedie buď k zvýšeniu spotreby katalyzátoru (s odpovedajúcim zvýšením zaťaženia) alebo k ďalšej hydrogenačnej dobe, vedúcej k nižšej produkčnej rýchlosti. Toto je z hľadiska ekonomiky dôležité zistenie, pretože sú hydrogenované enormne veľké množstvá mastných materiálov; pri tejto reakcii sa v niektorých z nich odstraňujú dvojné väzby za účelom zmeny viskozity materiálu (napr. prevedenie kanolového oleja na margarín). Nebolo zistené, že by bola síra odstránená počas bežných rafinačných metód alebo metód pre spracovanie oleja v dostatočnom množstve tak, aby boli vylučené problémy pri hydrogenácii. V skutočnosti môže byť celkový obsah síry zvýšený počas spracovania s aktívanou bieliacou hlinkou (ABE).

Jedným z účinkov otravy niklových hydrogenačných katalyzátorov sírou je posun v selektivite smerom k zvýšenej izomerácii triglyceridových dvojných väzieb od prirodzene sa vyskytujúceho cis-olefinového izoméru k trans-olefinovým izomérom, ktoré nemajú prirodzený charakter. Táto reakcia podľa predpokladu prebieha tak, že sa triglyceridový mastný materiál adsorbuje na katalyzátor, ale nie je pred desorbciou hydrogenovaný. Zvýšený obsah trans-izoméru typicky zvyšuje teplotu topenia, ale tiež už bol uvedený ako zdraviu škodlivý vzhľadom k cis-izoméru, ktorého pôvod je prirodzenejší.

Prítomnosť cis a trans izomérov sa môže zisťovať infračervenou spektroskopiou, zatiaľ čo hladina nenasýtenia môže byť kvantifikovaná NMR technikami. Takto sa môže vypočítavať pomer cis- ku trans- a porovnaný s konštantnou hladinou dvojnej hydrogenácie dvojnej väzby. Vyššie cis/trans pomery by sa mohli zistiť, ak bol katalyzátor menej otrávený sírou. Jedným z možných výsledkov adsorbčného odstránenia síry pred hydrogenáciou by mohlo byť menšie množstvo trans-izoméru a tým vyšší pomer cis/trans, čo vedie k produktu prirodzenejšieho charakteru.

F.Cho-Ah-Ying a spol., "Adsorptive Removal of Sulfur from Canola Oil.", Fat Sci. Technol., č.4, str.132-5 (1991), popisuje hodnotenie fyzikálnej adsorbcie síry, využívajúci oxid hlinitý, aluminosilikát, diatomickú kremelinu a TriSyl[®]silikagélom, aktivovaný adsorbent (sušený pri 240°C tri hodiny), mal vyššiu kapacitu pre adsorbovanie Raney-R-nikel/síry vo všetkých použitých koncentráciách. Z tohoto dôvodu doporučuje Cho-Ah-Ying použitie aktivovaného silikagelového adsorbentu počas pokusov. Článok uvádza, že prídavok 2 alebo 4% oxidu hlinitého, aluminosilikátu, diatomické kremeliny a silikagélu (hlavne v neaktivovanej forme) nezlepšuje ďalej odstránenie síry.

Podstata vynálezu

Vynález poskytuje fyzikálny adsorpčný spôsob odstránenia zlúčenín síry z mastných materiálov. Bolo zistené, že amorfné hydrogély oxidu kremičitého majú vynikajúcu kapacitu pre adsorbciu enzymatických rozkladných produktov glukozinátov, obsahujúcich síru. Tento spôsob odstránenia sírnatých zlúčenín z mastných materiálov zahŕňa:

- a) výber mastného materiálu, obsahujúceho zlúčeniny obsahujúce síru,
- b) výber hydrogelu oxidu kremičitého,
- c) uvedenie mastného materiálu zo stupňa a) a hydrogelu oxidu kremičitého zo stupňa b) do kontaktu a
- d) adsorbciu síry na uvedený hydrogél oxidu kremičitého.

Tento postup môže byť nasledovaný stupňom sušenia a oddelením hydrogelu oxidu kremičitého z materiálu, zbaveného síry.

Vynález tiež poskytuje spôsob zníženia hydrogenačného času pre hydrogenáciu mastných materiálov za použitia hydrogenačných katalyzátorov, v ktorých sa mastný materiál spracuje kontaktom s hydrogelom oxidu kremičitého pred hydrogenáciou pre zníženie hladiny zlúčenín, obsahujúcich síru v mastnom materiáli.

Ďalej vynález tiež poskytuje zlepšený hydrogenovaný mastný materiál, ktorý má zvýšený pomer izomérov cis- ku trans-olefínom. Spôsob adsorbcie síry znižuje izomeráciu cis-izomérov na trans-izoméry, ktoré sa typicky tvoria ako výsledok otravy hydrogenačného katalyzátoru.

Výhodou je, že hydrogél oxidu kremičitého použitý v tomto postupe má obsah prchavých látok najviac 25 % hmot. V alternatívnych prevedeniach sa hydrogél oxidu kremičitého spracuje s kyselinou vybratou z organických kyselín, anorganických kyselín alebo solí kyselín.

Vo všeobecnom rozsahu sa vynález týka spracovania akéhokoľvek mastného materiálu, obsahujúceho zlúčeniny obsahujúcich síru, keď sa mastný materiál uvedie do kontaktu s hydrogélom oxidu kremičitého za účelom odstránenia zlúčenín síry z mastného materiálu. Špecifickejšie sa zistilo, že hydrogély oxidu kremičitého sú účinné pre adsorbciu enzymatických rozkladných alebo hydrolyzných produktov glukozinátov obsahujúcich síru. Odstránenie týchto zlúčenín z mastných materiálov zlepšuje kvalitu týchto materiálov, lebo zlúčeniny síry spôsobujú nežiadúce zápachy pri zahrievaní. Odstránením týchto zlúčenín síry je tiež možno dosiahnuť podstatných ekonomických úspor, pretože zlúčeniny síry otravujú hydrogenačné katalyzátory, hlavne niklové hydrogenačné katalyzátory. Výsledkom je zlepšenie hydrogenačnej operácie, spočívajúce buď v skrátení hydrogenačných časov alebo vo spotrebe katalyzátorov.

Ako už bolo uvedené, mastnými materiálmi môžu byť glyceridové oleje, voskové estery, mliečny tuk alebo iné zlúčeniny mastných kyselín. Tento vynález je zvlášť dôležitý pre spracovanie kanolového alebo repkového oleja a spracovanie kukuričného oleja z mokrého mletia a rybích olejov, ktoré zahŕňa odstránenie zlúčenín, obsahujúcich síru. Avšak môže byť spôsob podľa vynálezu použitý pre akýkoľvek mastný materiál, obsahujúci zlúčeniny obsahujúce síru, ako sú episulfidy, izotiokyanáty, tiokyanáty, oxazolidintiony, izotiokyanáty, tiokyanáty, oxazolidintiony a aminokyseliny, obsahujúce síru. Rozkladné produkty izotiokyanátov (hydrogénsulfidy a iné sulfidy) sú zvlášť aktívnymi katalyzátorovými jedmi a sa tiež považujú za zlúčeniny spadajúce do označenia "zlúčeniny obsahujúce síru", ako je použité v tomto popise.

Kukuričný olej tiež obsahuje zlúčeniny síry, i keď z rozdielnych zdrojov. Prirodzené zlúčeniny síry môžu byť adsorbované a metalizované z pôdy ako živiny. Navyše sa počas mokrého mletia pridáva oxid siričitý ako ochranná látka a výsledný obsah síry môže byť asi 20-30 ppm. SO_2 bude reagovať s cysteínom

a s cystínom za vzniku stopových množstiev proteínov, obsahujúcich proteíny v oleji. Rybí oleje, napríklad makrelový olej, obsahujú v prírode sa vyskytujúce zlúčeniny síry. Iné materiály môžu obsahovať alebo byť kontaminované zlúčeninami síry, ktoré môžu byť odstránené spôsobom podľa tohoto vynálezu.

Masťný materiál môže byť spracovaný podľa tohoto vynálezu v akomkoľvek vhodnom čase alebo stupni rafinácie alebo spracovania. Najvýhodnejšie bude masťný materiál spracovať pred hydrogenáciou za účelom maximalizovať zlepšenie hydrogenačného procesu.

Adsorbentom použitým pre odstránenie síry podľa vynálezu môže byť hydrogel oxidu kremičitého. Zistilo sa, že amorfné hydrogély oxidu kremičitého majú afinitu pre typy zlúčenín, obsahujúcich síru, popísané vyššie a môžu sa použiť ako úplne účinné v spôsobe adsorbčného odstránenia týchto zlúčenín z masťných materiálov. S prekvapením sa toto zistilo, pretože skôr citovaný článok Cho-Ah-Yinga uvádza, že aktivované (sušené) oxidy kremičité sú pre tento účel výhodné.

Podľa predloženého vynálezu sa používajú adsorbenty na báze hydrogelu oxidu kremičitého, s hydrogelovou zložkou oxidu kremičitého v adsorbentu, majúci celkový obsah prchavých zložiek ("TV"), najmenej asi 25 % hmot., s výhodou asi najmenej 40 % hmotnostných, najvýhodnejšie asi 65 % hmotn. Adsorbent môže byť použitý s inými kompozíciami, ktoré sú buď inertné k masťným materiálom a jeho kontaminantom, alebo ktoré sú prítomné za účelom odstránenia jedného alebo viac iných kontaminantov z masťného materiálu (to znamená kontaminanty iných než sú zlúčeniny síry). Napríklad hydrogel oxidu kremičitého môže byť použitý v spojení s bieliacou hlinkou pre odstránenie stopových kovov alebo farebných teliesok.

Veľkosť častíc hydrogelu oxidu kremičitého sa vo vynáleze nepovažuje za podstatnú, ale mala by sa voliť podľa požiadaviek

uskutočnenia operácie. S výhodou sa bude používať veľkosť častíc asi do 250 mikrometrov, nie je to však nutné.

Všeobecne nie sú žiadúce častice pod 3 mikrometre, lebo spôsobujú problémy pri filtrácii. Ultraveľké častice (nad 250 mikrometrov) môžu spôsobiť adsorbčné problémy vyvolané difúznou rezistenciou. S výhodou sa adsorbent používa pri zaťažení (hmot. %, vzťahnuté na spracovaný olej) od 0,05 do 5,0 %, výhodnejšie 0,1 až 4,0 a najvýhodnejšie 0,1 až 2,0 %.

Čistota amorfného oxidu kremičitého, použitého v tomto vynálezu sa nepovažuje za podstatnú, pokiaľ sa jedná o adsorbciu fosfolipidov. Avšak pokiaľ sú konečné produkty určené ako oleje potravinárske, je nutné dbať na to, aby použitý oxid kremičitý neobsahoval nečistoty, ktoré sa vylúhujú a mohli by znižovať požadovanú čistotu produktu. Preto je výhodné použitie v podstate čistých amorfných oxidov kremičitých, i keď môže byť prítomné malé množstvo t.j. menej než 20 %, s výhodou menej než 10 % iných anorganických zložiek. Napríklad, vhodné oxidy kremičité môžu obsahovať železo ako Fe_2O_3 , hliník ako Al_2O_3 , titan ako TiO_2 , vápnik ako CaO , sodík ako Na_2O , zirkón ako ZrO_2 alebo stopové prvky.

Naviac popri štandardných amorfných hydrogélach oxidu kremičitého môžu byť použité hydrogély spracované s kyselinou ako adsorbenty podľa predloženého vynálezu. Ak je to potrebné, môže byť použitá zmes štandardného a kyselinou spracovaného hydrogél. Hydrogély vopred spracované s kyselinou môžu byť pripravené spracovaním hydrogél oxidu kremičitého s organickou alebo anorganickou kyselinou alebo ich solí tak, že kyselina je zadržaná v póroch hydrogél, napríklad ako je uvedené v US patente č. 4877765 a 4939115. Môžu byť použité organické kyseliny ako je kyselina citrónová, kyselina vinná atď., alebo anorganické kyseliny ako je kyselina sírová, kyselina fosforečná, kyselina chlorovodíková atď.. Kyselinou spracovaný hydrogél môže byť pripravený rozmiešaním hydrogél oxidu kremičitého

v roztoku kyseliny alebo iným spôsobom, ktorý je bežný, ako sú metódy popísané vo vyššie citovaných US patentoch.

Adsorbčný spôsob podľa vynálezu môže sa uskutočniť akýmkoľvek spôsobom, ktorý poskytuje odpovedajúci kontakt medzi hydrogélom a mastným materiálom pre podporu adsorpcie síry na adsorbente. Spracovanie bude závisieť od rafinačného zariadenia a jeho voľba by mala byť v rozsahu vedomostí a schopností odborníkov v tomto odbore. Kontakt sa môže uskutočniť vsádzkovým alebo kontinuálnym spracovaním, pokiaľ sa udržiava dostatočný kontakt medzi mastným materiálom a hydrogélom oxidu kremičitého pre uskutočnenie účinnej operácie.

Mastný materiál sa môže spracovávať pri akejkoľvek bežnej teplote, pri ktorej je kvapalný. Avšak je výhodné zahriať mastný materiál na asi 40 až 160 °C, najvýhodnejšie je 70 až 120 °C. Adsorpcia podľa tohoto vynálezu sa môže uskutočniť za vákua alebo pri atmosférickom tlaku. Teplota a tlak by mali byť volené tak, aby chránili mastný materiál pred poškodením. Napríklad pri atmosférickom tlaku a za prístupu vzduchu je výhodné pracovať pod asi 70°C, zatiaľ čo pri použití vákua môže mastný materiál tolerovať teploty až asi 260°C.

Po tomto spracovaní sa hydrogél oxidu kremičitého odstráni z mastného materiálu. Odstránenie adsorbentu, obsahujúceho síru sa s výhodou prevedie pred hydrogenáciou mastného materiálu. Avšak nie je nutné adsorbent odstrániť ihneď po kontakte s mastným materiálom a mastný materiál sa môže podrobiť inému stupňu spracovania pred odstránením adsorbentu. Napríklad mastný materiál sa môže uviesť do kontaktu s ďalším adsorbentom pre odstránenie chlorofylu alebo iných kontaminantov, a potom môžu byť jednak adsorbent síry jednak adsorbent chlorofilu súčasne odstránené v jedinom stupni.

Môže sa použiť akákoľvek bežná separácia. Najbežnejšie sa odstraňuje adsorbent z mastného materiálu filtráciou. Alternatív-

ne metódy, ako je odstredenie alebo usadzovanie, sú prijateľné z hľadiska odstránenia síry, avšak môžu byť menej ekonomické vo všeobecnom kontexte rafinácie.

Mastný materiál zbavený síry sa môže potom použiť, alebo spracovať podľa požiadaviek. U glyceridových olejov sa predpokladá, že hydrogenácia by mala byť najčastejším nasledujúcim spracovaním. Teraz je známe, že odstránenie zlúčenín obsahujúcich síru adsorpciou na amorfnom hydrogéle oxidu kremičitého bude znižovať čas hydrogenácie, a tým použitie hydrogenačného katalyzátoru. Toto odstránenie zlúčenín síry tiež vedie k hydrogenovanému produktu, majúceho neobyčajne vysoký pomer cis-ku trans-izomérom olefínov, s výhodou pomer väčší než 5,0.

Ďalej uvedené príklady slúžia pre ilustratívne účely a v žiadnom prípade nijak neobmedzujú predložený vynález. V popise sa používajú nasledujúce skratky:

°C	- stupne Celzia
FTIR	- Fourierove transformované infračervené spektrum
g	- gram (gramy)
ICP	- imisná spektroskopia indukovaná plazmou
kg	- kilogram(y)
ppm	- parts per million
RI	- index lomu
ot/min	- otáčky za minútu
hmot. %	- hmotnostné percentá

Príklady uskutočnenia vynálezu

Příklad 1

(Odstránenie síry)

V tomto príklade sa použije superdegumovaný kanolový olej, obsahujúci 5,8 ppm celkovej síry. Analýza síry sa uskutočnila atómovou emisnou spektroskopiou indukovanou plazmou (ICP). Hydrogél oxíd kremičitý ako adsorbent bol Trisyl[®] hydrogél oxidu kremičitého (Davison Division, W.R.Grace and Co.-Conn.).

Kontrólnym adsorbentom č.1 bol sušený hydrogel oxidu kremičitého (TriSyl^R oxid kremičitý sušený v sušiarňi pri 200 °C 2 hodiny). Kontrolný adsorbent č. 2 bola obchodne dostupná prvotriedna aktivovaná bieliaca hlinka (ABE).

Adsorbčné spracovania sa uskutočnilo zahriatím väčšieho počtu 300,0 g vsádzok kanolového oleja v sklenenej nádobe na 20 minút na vodnom kúpeli o teplote 70 °C. Potom bol pridaný adsorbent v množstve uvedenom v tabuľke I a vmiešaný do oleja miešacím zariadením pri 1400 ot/min. Nádoba bola prenesená na vodný kúpeľ o teplote 100 °C a umiestnená na 40 minút pod vákuom 5,32 kPa za nepretržitého miešania. Olej sa potom z kúpeľa odstránil a ochladil na teplotu pod 70 °C pri udržiavaní vákua. Vákuum bolo potom prerušené a adsorbent sa z oleja odfiltraval.

Tabuľka I predstavuje výsledky vyjadrené ako celkový obsah síry, zostávajúcej v každom spracovaní vzorku oleja. Pozorovaná účinnosť sušeného silikagélu (kontrolní adsorbent č.1) bola v súlade s literatúrou, uvádzajúcou, že sušený oxid kremičitý znižuje obsah síry. ABE (kontrolní adsorbent č.2) bol neúčinný pri znížení celkového obsahu síry. Účinnosť hydrogelu oxidu kremičitého ako adsorbentu bola prekvapujúco lepšia, než by sa mohlo očakávať podľa literatúry, hlavne vzhľadom k báze oxidu kremičitého, ako je uvedené v tabuľke I (posledný stĺpec). Na tejto báze hydrogél oxidu kremičitého v účinnosti prekonáva kontrolný sušený oxid kremičitý.

TABUĽKA I

Použité koncentrácie (% hmot.)

<u>Spracovanie</u>	<u>TV(hm.%)</u>	<u>As</u>	<u>Is</u>	<u>suchá báza²</u>	<u>síra celk.³</u>	<u>adsorb.síra⁴</u>
bez adsorbentu	-	-	-	-	5,8	-
kontrola č.1	5,9	1,0	0,95		3,6	231
kontrola č.1	5,9	3,0	2,85		2,0	133
kontrola č.2	17,9	3,5	-		6,0	-
hydrogel	64,6	1,5	0,52		2,6	615
hydrogel	64,6	3,0	1,04		2,5	317

1 - prchavé látky celkom, vyjadrené ako strata hmotnosti pri zahrievaní na 955°C.

2 - suchá báza (alebo báza oxidu kremičitého) je vypočítaná ako hmotnosť adsorbentu po odstránení vlhkosti podľa pozn.1.

3 - síra celkom, merané podľa ICP (ppm).

4 - adsorbovaná síra, vzťahnutá na oxid kremičitý (mg S/kg SiO₂(sušená báza)).

Príklad 2

(Hydrogenácia)

Po spracovaní adsorbentom podľa príkladu 1 sa potom spracované vzorky oleja bielia pomocou ABE, ako je požadované pre získanie oleja s nízkou koncentráciou fosforu a chlorofylu A, čo je v zhode so špecifikáciami predhydrogenovaného glyceridového oleja (typicky < 1,0 ppm fosforu a < 0,05 ppm ChlA). Oleje spracované v príklade 1 s kontrolným adsorbentom č.2 neboli oddelene spracované s ABE.

Vzorky spracovaného oleja potom boli hydrogenované v reaktore s miešadlom, za neselektívnych podmienok, za použitia indexu lomu (RI) pri 40 °C ako hodnoty pre meranie stupňa hydrogenácie v procese. Detailné hydrogenačné podmienky sú nasledovné:

- 180 °C
- 210 kPa
- 600 otáčok za minútu
- 500 g vzorky oleja zo spojených vsádzok z príkladu 1
- 0,01 % hmot. Ni-AOCS referenčného katalyzátora č.2*
- koniec: RI=1,4616 pri 40 °C

Konečný bod hydrogenácie bol pri $RI = 1,4616$, zodpovedajúci približne jódomu číslu 80. Čas pre dosiahnutie tohoto RI sa meral pre porovnanie účinnosti katalyzátora (nepriame meranie úspešného spracovania adsorbentom pre ochranu katalyzátora pred otravou sírou). Výsledky sú uvedené v tabuľke II, kde je zrejmé, že spracovaný adsorbent, ktorým je hydrogél oxidu kremičitého podľa vynálezu, vedie k podstatnému zníženiu času hydrogenácie, čo zodpovedá redukcii síry zrejmej z príkladu 1. *AOCS referenčný č.2 niklový katalyzátor je dostupný od American Oil Chemist's Society, P.O. Box 3489, Champaign, Illinois 61826-3489.

TABUĽKA II

Spracovanie použité(hmot.%) (As Is) analýza sprac.oleja		oxid kremičitý		(ppm) ¹		hydroge-
		ABE	P	ChlA	S	nacie(min)

Bez adsorbentu	- -	- -	12	22	5,8	- -
kontrola č.1+ABE	1,0	2,50	<0,03	0,04	4,9	180
kontrola č.1+ABE	3,0	1,75	<0,03	0,05	3,6	75
kontrola č.2 iba	- -	3,50	<0,03	0,04	6,0	360
hydrogél + ABE	1,5	2,65	<0,03	0,06	4,0	90
hydrogél + ABE	3,0	1,90	<0,03	0,05	4,2	107

1 - merané ICP emisnou spektroskopiou

Príklad 3

Oleje z príkladu 2 boli po hydrogenácii porovnané na obsah svojich cis- a trans- izomérov. Hodnoty Fourierovho transformovaného infračerveného spektra (FTIR) boli pre každú vzorku stanovené dvakrát až trikrát za použitia Nicolet 205 FTIR (32 scans, 4 cm⁻¹ rozlíšenia, kapilárny film medzi soľnými doštičkami). Intenzity pikov boli získané integráciou nad defi-

novanú, základnú upravenú spektrálnu oblasť. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke III, ukazujúce pomer integrovaných pruhov pre trasn- ($915-870\text{ cm}^{-1}$) a cis- ($750-700\text{ cm}^{-1}$) dvojnú väzbu. Presnosť výpočtu intenzity FTIR pikov je hodnotená ako 10 % relatívnych.

Tabuľka III

	použitý (hmotn.% (As Is))		pomer cis/trans
	oxid kremičitý	ABE	
LEN KONTROLNÝ			
ADSORBENT č.2	- -	3,5	4,6
hydrogél + ABE	3,0	1,9	12,0

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob odstránenia zlúčenín , obsahujúcich síru z mastných materiálov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , ž e zahŕňa
 - a) výber mastného materiálu, obsahujúceho zlúčeniny, obsahujúce síru,
 - b) výber hydrogél oxidu kremičitého,
 - c) uvedenie mastného materiálu zo stupňa a) do kontaktu s hydrogélom oxidu kremičitého zo stupňa b) a
 - d) ponechanie síry adsorbovať sa na uvedený hydrogél oxidu kremičitého.
2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , ž e uvedený mastný materiál je vybraný zo skupiny zahŕňajúcej glyceridové oleje, voskové estery, mliečny tuk, iné zlúčeniny mastných kyselín a ich zmesí.
3. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , ž e uvedeným glyceridovým olejom je kanolový alebo repkový olej.
4. Spôsob podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , ž e uvedeným olejom je degumovaný kanolový alebo repkový olej.
5. Spôsob podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , ž e uvedeným olejom je alkalicky rafinovaný kanolový alebo repkový olej.
6. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , ž e uvedeným glyceridovým olejom je rybí olej.
7. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m , ž e uvedeným glyceridovým olejom je kukuričný olej.

8. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedenými zlúčeninami obsahujúcimi síru sú produkty enzymatického rozkladu glukozinátov, obsahujúcich síru.

9. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedenými zlúčeninami obsahujúcimi síru sú prirodzene sa vyskytujúce zložky mastného materiálu.

10. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedené zlúčeniny obsahujúce síru sú vybrané z episulfidov, tiokyanátov, izotioskyanátov, sulfátov, oxazolidmetiónov, aminokyselín obsahujúcich síru a ich zmesí.

11. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrňuje nasledujúci stupeň sušenia.

12. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že hydrogél oxidu kremičitého je následne oddelený od mastného materiálu, zbaveného síry.

13. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedený hydrogél oxidu kremičitého má obsah celkových prchavých látok najmenej asi 25 % hmot.

14. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že hydrogél oxidu kremičitého bol spracovaný s kyselinou vybranou z organických kyselín, anorganických kyselín alebo solí kyselín.

15. Zlepšený spôsob rafinácie mastných materiálov za použitia bieliacej hlinky ako adsorbentu, zahŕňa stupne odstránenia fosfolipidov, bielenia a deodorizácie, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa odstránenie síry uvedením mastného materiálu do kontaktu s hydrogélom oxidu kremičitého, uvedený mastný materiál sa spracováva kontaktom s bieliacou hlinkou ako adsorbentom pre zníženie obsahu fosfolipidov a chlorofylu,

ak sú prítomné, na komerčne prijateľné hladiny pred kontaktom masného materiálu s uvedeným hydrogélom oxidu kremičitého.

16. Zlepšený spôsob podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedený masný materiál je vybraný zo skupiny, zahŕňajúcej glyceridové oleje, voskové estery, mliečny tuk, iné zlúčeniny masných kyselín a ich zmesi.

17. Zlepšený spôsob podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedeným glyceridovým olejom je kanolový olej, repkový olej alebo rybí olej.

18. Zlepšený spôsob podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedený hydrogél oxidu kremičitého má celkový obsah prchavých zložiek najmenej 25 % hmot.

19. Zlepšený spôsob podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že hydrogél oxidu kremičitého bol spracovaný s organickou kyselinou, anorganickou kyselinou alebo so soľou kyseliny.

20. Spôsob zníženia času hydrogenácie pre hydrogenáciu masných kyselín za použitia niklových katalyzátorov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedený masný materiál sa spracuje s kontaktom s hydrogélom oxidu kremičitého pred hydrogenáciou.

21. Spôsob rafinácie a hydrogenácie masných materiálov, obsahujúcich zlúčeniny obsahujúcich síru, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa uvedenie do kontaktu tohoto masného materiálu s hydrogélom oxidu kremičitého pred hydrogenáciou na odstránenie uvedených zlúčenín síry z uvedeného masného materiálu.

22. Mastný materiál s pomerom izomérov olefínov cis- ku trans- väčším ako 5,0, ktorý bol spracovaný hydrogélom oxidu kremičitého na odstránenie zlúčenín obsahujúcich síru.