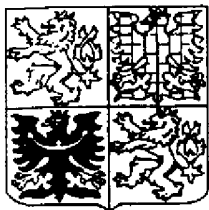


ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU (12)

(22) 26.04.93  
(32) 05.05.92  
(31) 92/878944  
(33) US  
(40) 16.03.94

(21) 734-93

(13) A3

S(51)

C 11 B 3/10  
B 01 D 15/00

- (71) W.R. Grace and Co.-Conn., New York, New York, US;
- (72) Toenboehn Gabriella Juliana, Columbia, Maryland, US;  
Welsh William Alan, Highland, Maryland, US;
- (54) **Způsob adsorpčního odstranění sloučenin síry z mastných materiálů**
- (57) Způsob odstranění sloučenin, obsahující síru z mastných materiálů, ve kterém se masný materiál uvede do kontaktu s hydrogelem oxidu křemičitého. Použití tohoto adsorpčního procesu před hydrogenací zlepšuje kvalitu oleje a zkracuje dobu hydrogenace.

Způsob adsorpčního odstranění sloučenin síry z mastných materiálů

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu adsorpčního odstranění sloučenin síry z mastných materiálů.

### Dosavadní stav techniky

Materiály na bázi mastných kyselin (mastné materiály) jako jsou glyceridové oleje, voskové estery, mléčný tuk a jiné sloučeniny mastných kyselin jsou již dlouhou dobu používány, protože mnohé z těchto materiálů se získávají z rostlin (např. rostlinné oleje) nebo živočichů (např. lůj, mléčný tuk, rybí olej atd.).

I když byly tyto materiály často používány přímo ve svém surovém stavu, jsou pro použití v moderních komerčních produktech tyto materiály typicky podrobovány čistícímu procesu. Čistící proces může být použit pro odstranění různých kontaminantů a nečistot, které jsou nežádoucí z hledisek zdravotních, účinnosti, estetických atd.

Mastný materiál může obsahovat nečistoty jako jsou barevná tělísky, chlorofyl, fosfolipidy (fosfatidy), stopové kovy, volné mastné kyseliny, gummy, mýdla a/nebo jiné nečistoty. Tato různost nežádoucích nečistot vedla k vývoji velkého počtu čistících procesů, zahrnujících kombinace jednotlivých stupňů chemického a/nebo fyzikálního zpracování. Podrobný přehled čistících způsobů pro odstranění takových nečistot lze nalézt v "Handbook for Soy Oil Processing and Utilization", David R. Erikson a spol., (vyd.), ASA/AOCS Monograph (1980).

Mastné materiály mohou také zahrnovat síru, buď ve formě sloučenin síry, vyskytujících se v přírodě nebo ve formě kontaminantů z různých stupňů přípravy nebo čištění. Například určité glyceridové oleje, zejména kanolový a řepkový olej jsou známy tím, že obsahují malá množství síry ve formě episulfidů, isothiokyanátů, thiokyanátů, oxazolidinthionů, sulfátů a mastných kyselin, obsahujících síru. Tyto sloučeniny síry rozpustné v oleji jsou produkty enzymatického rozkladu glukosinátů, obsahujících síru, v rostlinných semenech, které vznikají během zpracování semen. Rybí oleje jsou také známy tím, že obsahují sloučeniny, obsahující síru, přirozeného původu. Podstatná část síry se odstraní v operacích degumování a alkalického čištění, ale rafinované kanolové oleje mohou, například, ještě obsahovat až 9 nebo více ppm síry.

Sloučeniny síry, které jsou přítomny, působí jak estetické tak rafinační problémy. Jsou původci vzniku nežádoucích pachů během zahřívání olejů nebo jiných mastných materiálů. Navíc jsou tyto sloučeniny síry katalyzátorovými jeďy pro katalyzátory použité během hydrogenace, což vede buď ke zvýšení spotřeby katalyzátoru (s odpovídajícím zvýšením zatížení) nebo k delší hydrogenační době, vedoucí k nižší produkční rychlosti. Toto je z hlediska ekonomiky důležité zjištění, protože jsou hydrogenována enormně velká množství mastných materiálů; při této reakci se v některých z nich odstraňují dvojně vazby za účelem změny viskozity materiálu (např. převedení kanolového oleje na margarín). Nebylo zjištěno, že by síra byla odstraněna během běžných rafinačních metod nebo metod pro zpracování oleje v dostatečném množství tak, aby byly vyloučeny problémy při hydrogenaci. Ve skutečnosti může být celkový obsah síry zvýšen během zpracování s aktivovanou bělicí hlinkou (ABE).

Jedním z účinků otravy niklových hydrogenačních katalyzátorů sírou je posun v selektivitě směrem ke zvýšené isomeraci triglyceridových dvojných vazeb od přirozeně se vyskytujícího cis-olefinového isomeru k trans-olefinovým isomerům, které nemají přirozený charakter. Tato reakce podle předpokladu probíhá tak, že se triglyceridový mastný materiál adsorbuje na katalyzátor, ale není před desorpceí hydrogenován. Zvýšený obsah trans-isomeru typicky zvyšuje teplotu tání, ale také byl již uváděn jako škodlivý zdraví vzhledem k cis-isomeru, jehož původ je přirozenější.

Přítomnost cis a trans isomerů může být studována infračervenou spektroskopií, zatímco hladina nenasycení může být kvantifikována NMR technikami. Může tak být vypočten poměr cis-ku-trans a porovnán s konstantní hladinou dvojně hydrogenace dvojně vazby. Vyšší cis/trans poměry by mohly být pozorovány, jestliže byl katalyzátor méně otráven sírou. Jedním z možných výsledků adsorpčního odstranění síry před hydrogenací by mohlo být menší množství trans-isomeru a tím vyšší poměr cis/trans, což vede k produktu přirozenějšího charakteru.

F.Cho-Ah-Ying a spol., "Adsorptive Removal of Sulfur from Canola Oil," Fat.Sci.Technol., č. 4, str. 132-5 (1991), popisuje hodnocení fyzikální adsorpce síry, využívající oxid hlinitý, aluminosilikát, diatomickou křemelinu a TriSyl<sup>R</sup> silikagel (Davison Division, W.R.Grace and Co.-Conn.) ve spojení s bělicími hlinkami. Článek uvádí, že ve srovnání s neaktivovaným TriSyl<sup>R</sup> silikagelem, aktivovaný adsorbent (sušený při 240 °C tři hodiny), měl vyšší kapacitu pro adsorbování Raney-<sup>R</sup>-nikl/síry ve všech použitých koncentracích. Z tohoto důvodu doporučuje Cho-Ah-Ying použití aktivovaného silikagelového adsorbentu během pokusů. Článek uvádí, že přídavek 2 nebo 4 % oxidu hlinitého, aluminosilikátu, diatomické křemeliny a silikagelu (převážně v

neaktivované formě) nezlepšuje dále odstranění síry.

#### Podstata vynálezu

Vynález poskytuje fyzikální adsorpční způsob odstranění sloučenin síry z mastných materiálů. Bylo zjištěno, že amorfní hydrogely oxidu křemičitého mají vynikající kapacitu pro adsorpci enzymatických rozkladných produktů glukosinátů, obsahujících síru. Tento způsob odstranění síry z mastných materiálů zahrnuje:

- a) výběr mastného materiálu, obsahujícího sloučeniny, obsahující síru,
- b) výběr hydrogelu oxidu křemičitého,
- c) uvedení mastného materiálu ze stupně a) a hydrogelu oxidu křemičitého ze stupně b) do kontaktu a
- d) adsorpci síry na uvedený hydrogel oxidu křemičitého.

Tento postup může být následován stupněm sušení a oddělením hydrogelu oxidu křemičitého z materiálu, zbaveného síry.

Vynález také poskytuje způsob snížení hydrogenační doby pro hydrogenaci mastných materiálů za použití hydrogenačních katalyzátorů, ve kterém se mastný materiál zpracuje kontaktem s hydrogelem oxidu křemičitého před hydrogenací pro snížení hladiny sloučenin, obsahujících síru v mastném materiálu.

Dále vynález také poskytuje zlepšený hydrogenovaný mastný materiál, mající zvýšený poměr isomerů cis-ku-trans olefinů. Způsob adsorpce síry snižuje isomerizaci cis isomerů na trans isomery, které se typicky tvoří jako výsledek otravy hydrogenačního katalyzátoru.

Výhodné má hydrogel oxidu křemičitého, použitý v tomto postupu, obsah celkových těkavých látek nejvýše asi 25 % hmotn. V alternativních provedeních se hydrogel oxidu křemičitého zpracuje s kyselinou vybranou z organických kyselin, anorganických kyselin nebo solí kyselin.

V obecném rozsahu se vynález týká zpracování jakéhokoli mastného materiálu, obsahujícího sloučeniny, obsahující síru, kdy se mastný materiál uvede do kontaktu s hydrogelem oxidu křemičitého za účelem odstranění sloučenin síry z mastného materiálu. Špecifičtější, bylo zjištěno, že hydrogely oxidu křemičitého jsou účinné pro adsorpci enzymatických rozkladných nebo hydrolyzních produktů glukosinátů, obsahujících síru. Odstranění těchto sloučenin z mastných materiálů zlepšuje kvalitu těchto materiálů, neboť sloučeniny síry působí nežádoucí zápachy při zahřívání. Odstraněním těchto sloučenin síry je také možno dosáhnout podstatných ekonomických zlepšení; tyto otravují hydrogenační katalyzátory, zejména niklové hydrogenační katalyzátory. Výsledkem je zlepšená hydrogenační operace, buď ve zkrácení hydrogenačních časů nebo spotřeby katalyzátoru.

Jak bylo uvedeno dříve, mohou být mastnými materiály glyceridové oleje, voskové estery, mléčný tuk nebo jiné sloučeniny mastných kyselin. Tento vynález je zvláště důležitý pro zpracování kanolového nebo řepkového oleje a zpracování kukuřičného oleje z mokrého mletí a rybích olejů, které zahrnuje odstranění sloučenin, obsahujících síru. Nicméně může být způsob podle vynálezu použit pro jakýkoliv mastný materiál, obsahující sloučeniny, obsahující síru jako jsou episulfidy, isothiokyanáty, thiokyanáty, oxazolidinthiony a aminokyseliny, obsahující síru. Rozkladné produkty isothiokyanátů (hydrogensulfidy a jiné sulfidy) jsou zvláště aktivními katalyzátorovými jedy a jsou rovněž považovány za sloučeniny, spadající do označení "sloučeniny, obsahující síru", jak je použito v tomto popise.

Kukuřičný olej obsahuje také sloučeniny síry i když z rozdílných zdrojů. Přirozené sloučeniny síry mohou být adsorbovány a metabolizovány z půdy jako živiny. Navíc se během mokrého mletí přidává oxid siřičitý jako ochranná látka a výsledný obsah síry v kukuřičném oleji může být asi 20-30 ppm.  $\text{SO}_2$  bude reagovat s cysteinem a cystinem za vzniku stopových množství proteinů, obsahujících proteiny v oleji. Rybí oleje, například makrelový olej, obsahují v přírodě se vyskytující sloučeniny síry. Jiné materiály mohou obsahovat nebo být kontaminovány sloučeninami síry, které mohou být odstraněny způsobem podle tohoto vynálezu.

Mastný materiál může být zpracován podle vynálezu v jakémkoliv vhodném čase nebo stupni rafinace nebo zpracování. Nejvýhodněji bude mastný materiál zpracováván před hydrogenací za účelem maximalizovat zlepšení hydrogenačního procesu.

Adsorbentem použitým pro odstranění síry podle vynálezu může být hydrogel oxidu křemičitého. Bylo zjištěno, že amorfní hydrogely oxidu křemičitého mají afinitu pro typy sloučenin, obsahujících síru, popsané výše a mohou být použity jako zcela účinné ve způsobu adsorpčního odstranění těchto sloučenin z mastných materiálů. To bylo s překvapením objeveno, protože dříve citovaný článek Cho-An-Yinga uvádí, že aktivované (sušené) oxidy křemičité jsou pro tento účel výhodné.

Podle předloženého vynálezu se používají adsorbenty na bázi hydrogelu oxidu křemičitého, s hydrogelovou složkou oxidu křemičitého v adsorbentu, mající celkový obsah těžkých složek "TV") nejméně asi 25 % hmotn., výhodně asi nejméně 40 % hmotnostních, nejvýhodněji asi 65 % hmotnostních. Adsorbent může být použit s jinými kompozicemi, kte-

ré jsou buď inertní k mastnému materiálu a jeho kontaminantům nebo které jsou přítomny za účelem odstranění jednoho nebo více jiných kontaminantů z mastného materiálu (to jest kontaminantů jiných než jsou sloučeniny síry). Například hydrogel oxidu křemičitého může být použit ve spojení s bělící hlinkou pro odstranění stopových kovů a/nebo barevných tělísek.

Velikost částic hydrogelu oxidu křemičitého není považována ve vynálezu za podstatnou, ale měla by být volena podle požadavků provedení operace. Výhodné bude použití velikosti částic do asi 250 mikrometrů, není však vyžadováno.

Obecně nejsou žádoucí částice pod 3 mikrometry, neboť působí problémy při filtraci. Ultravelké (nad 250 mikrometrů) částice mohou působit adsorpční problémy vyvolané difuzní rezistencí. Výhodně se adsorbent používá při zatížení (hmotn.%, vztaženo na zpracováváný olej) od 0,05 do 5,0 %, výhodněji 0,1 až 4,0 % a nejvýhodněji 0,1 až 2,0 %.

Čistota amorfního oxidu křemičitého, použitého v tomto vynálezu není pokládána za podstatnou, pokud se jedná o adsorpci fosfolipidů. Nicméně, pokud jsou konečné produkty určeny jako oleje potravinářské je třeba dbát o to, aby použitý oxid křemičitý neobsahoval nečistoty, které se vyluhují a mohly by snižovat požadovanou čistotu produktu(ů). Je tedy proto výhodné použití v podstatě čistých amorfních oxidů křemičitých i když může být přítomno malé množství, tj. méně než asi 20 %, výhodně méně než 10 %, jiných anorganických složek. Například mohou vhodné oxidy křemičité obsahovat železo jako  $Fe_2O_3$ , hliník jako  $Al_2O_3$ , titan jako  $TiO_2$ , vápník jako  $CaO$ , sodík jako  $Na_2O$ , zirkon jako  $ZrO_2$  a/nebo stopové prvky.

Navíc vedle standardních amorfních hydrogelů oxidu křemičitého mohou být použity hydrogely zpracované s kyselinou jako adsorbenty podle předloženého vynálezu. Je-li to žádoucí může být použita směs standardního a kyselinou zpracovaného hydrogelu. Hydrogely předem zpracované s kyselinou mohou být připraveny zpracováním hydrogelu oxidu křemičitého s anorganickou nebo organickou kyselinou nebo solí kyseliny tak, že kyselina je zadržena v porech hydrogelu, například jak je uvedeno v US patentu č. 4877765 a 4939115. Mohou být použity organické kyseliny jako je kyselina citronová, kyselina vinná atd., nebo organické kyseliny jako je kyselina sírová, kyselina fosforečná, kyselina chlorovodíková atd.. Kyselinou zpracovaný hydrogel může být připraven rozmícháním hydrogelu oxidu křemičitého v roztoku kyseliny nebo jiným způsobem, který je běžný, jako jsou metody popsány ve výše citovaných US patentech.

Adsorpční způsob podle vynálezu může být proveden jakýmkoliv způsobem, který poskytuje odpovídající kontakt mezi hydrogelem a mastným materiálem pro podpoření adsorpce síry na adsorbentu. Zpracování bude závislé na rafinačním zařízení a jeho volba by měla být v rozsahu znalostí a schopností odborníků v tomto oboru. Kontakt může být proveden vsádkovým nebo kontinuálním zpracováním, pokud je udržen dostatečný kontakt mezi mastným materiálem a hydrogelem oxidu křemičitého pro uskutečnění účinné adsorpce.

Mastný materiál může být zpracován při jakékoliv obvyklé teplotě, při které je kapalný. Nicméně je výhodné zahřát mastný materiál na asi 40 až 160 °C, nejvýhodněji na 70 až 120 °C. Adsorpce podle tohoto vynálezu může být provedena za vakua nebo atmosférického tlaku. Teplota a tlak by měly být voleny tak, aby chránily mastný materiál před poškozením. Například při atmosférickém tlaku a za přístupu vzduchu bude výhodné pracovat pod asi 70 °C, zatímco při použití

vakua může mastný materiál tolerovat teploty až asi 300 °C.

Po tomto zpracování se hydrogel oxidu křemičitého odstraní z mastného materiálu. Odstranění adsorbentu, obsahujícího síru se výhodně provede před hydrogenací mastného materiálu. Avšak není nutné adsorbent odstranit ihned po kontaktu s mastným materiálem a mastný materiál může být podroben jiným stupňům zpracování před odstraněním adsorbentu. Například může být mastný materiál uveden do kontaktu s dalším adsorbentem pro odstranění chlorofylu nebo jiných kontaminantů a poté mohou být jak adsorbent síry tak adsorbent chlorofylu současně odstraněny v jediném stupni.

Může být použita jakákoliv obvyklá separace. Nejobvyklejší je odstranit adsorbent z mastného materiálu filtrací. Alternativní metody jako je odstředění nebo usazování, budou přijatelné z hlediska odstranění síry, avšak mohou být méně ekonomické v obecném kontextu rafinace.

Mastný materiál zbavený síry může pak být použit nebo zpracován podle požadavků. U glyceridových olejů se předpokládá, že by hydrogenace měla být nejčastějším následujícím zpracováním. Nyní je známo, že odstranění sloučenin, obsahujících síru adsorpční na amorfních hydrogелеch oxidu křemičitého bude snižovat čas hydrogenace a tím použití hydrogenačního katalyzátoru. Toto odstranění sloučenin síry také vede k hydrogenovanému produktu, majícímu neobvykle vysoký poměr cis-ku-trans isomerů olefinů, výhodně poměr větší než 5,0.

Dále uvedené příklady slouží pro ilustrativní účely a v žádném případě nikterak neomezují předložený výsledek. V popise se používají následující zkratky:

°C - stupně Celsia

FTIR - Fourierovo transformované infračervené spektrum  
g - gram(gramy)  
ICP - emisní spektroskopie indukovaná plasmou  
kg - kilogram(y)  
ppm - parts per million  
RI - index lomu  
ot/min- otáčky za minutu  
hmotn.% - procenta hmotnostní

### Příklady provedení vynálezu

#### Příklad 1

(Odstranění síry)

Kanolový olej zbavený pryskyřičného podílu, obsahující 5,8ppm celkové síry se použije v tomto příkladě. Analýza síry byla měřena atomovou emisní spektroskopií indukovanou plasmou (ICP). Hydrogelový oxid křemičitý jako adsorbent byl TriSyl<sup>R</sup> hydrogel oxidu křemičitého (Davison Division, W.R.Grace and Co.-Conn.). Kontrolním adsorbentem č.1 byl sušený hydrogel oxidu křemičitého (TriSyl<sup>R</sup> oxid křemičitý sušený v sušárně při 200 °C po 2 hodiny). Kontrolní adsorbent č.2 byla obchodně dostupná prvotřídní aktivovaná bělicí hlínka (ABE).

Adsorpční zpracování byla provedena zahřátím většího počtu 300,0 g vsádek kanolového oleje ve skleněné nádobě na 20 minut na vodní lázni na 70 °C. Potom byl přidán adsorbent v množství uvedeném v tabulce I a smíchán do oleje mísícím zařízením při 1400 ot/min. Nádoba byla přenesena na vodní lázeň o teplotě 100 °C a umístěna na 40 minut pod vakuum 5,32 kPa za nepřetržitého míchání. Olej pak byl z lázně odstraněn a ochlazen na teplotu pod 70 °C při udržování vakua. Vakuum pak bylo přerušeno a adsorbent byl z oleje odfiltrován.

Tabulka I představuje výsledky vyjádřené jako celkový obsah síry, zbývající v každém zpracovaném vzorku oleje. Pozorovaná účinnost sušeného silikagelu (kontrolní adsorbent č. 1) byla v souladu s literaturou, uvádějící že sušený oxid křemičitý snižuje obsah síry. ABE (kontrolní adsorbent č.2) byl neúčinný při snížení celkového obsahu síry. /Účinnost hydrogelu oxidu křemičitého jako adsorbentu byla překvapujícím způsobem lepší než by bylo možno očekávat podle literatury, zejména vzhledem k bázi oxidu křemičitého, jak je uvedeno v tabulce I (poslední sloupec). Na této bázi hydrogel oxidu křemičitého v účinnosti překonává kontrolní sušený oxid křemičitý.

Tabulka I

Použité koncentrace (% hmotn.)

Zpracování	Tv (hmotn.%)	As	Is	suché báze <sup>2</sup>	síra celkem <sup>3</sup>	adsorbovaná síra <sup>4</sup>
bez adsorbentu	--	--	--	--	5,8	--
kontrola č.1	5,9	1,0	0,95	0,95	3,6	231
kontrola č.1	5,9	3,0	2,85	2,85	2,0	133
kontrola č.2	17,9	3,5	--	--	6,0	--
hydrogel	64,6	1,5	0,52	0,52	2,6	615
hydrogel	64,6	3,0	1,04	1,04	2,5	317

1

1 - těkavé látky celkem vyjádřené jako ztráta hmotnosti při zahřevu na 955 °C

2

2 - suchá báze (nebo báze oxidu křemičitého) je vypočtena jako hmotnost adsorbentu po odstranění vlhkosti podle pozn.1.

3- síra celkem měřeno podle ICP (ppm)

4- adsorbovaná síra vztaheno na oxid křemičitý (mg S/Kg SiO<sub>2</sub> (sušená báze)).

Příklad 2  
(Hydrogenace)

Po zpracování adsorbentem podle příkladu 1 se zpracované vzorky oleje potom bělí pomocí ABE jak je požadováno pro získání oleje s nízkými koncentracemi fosforu a chlorofylu A, což je v souladu se specifikacemi předhydrogenovaného glyceridového oleje (typicky  $< 1,0$  ppm fosforu a  $< 0,05$  ppm ChlA). Oleje zpracované v příkladu 1 s kontrolním adsorbentem č.2 nebyly odděleně zpracovány s ABE.

Vzorky zpracovaného oleje pak byly hydrogenovány v reaktoru s mícháním, za neselektivních podmínek, za použití indexu lomu (RI) při  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  jako hodnoty pro měření stupně hydrogenace v procesu. Detailní hydrogenační podmínky jsou následující:

- .  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$
- . 210 kPa
- . 600 otáček za minutu
- . 500 g vzorky oleje ze spojených vsádek z příkladu 1
- . 0,01 % hmotn. Ni-AOCS referenčního katalyzátoru č.2<sup>x</sup>
- . konec: RI = 1,4616 při  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Konečný bod hydrogenace byl při RI rovném 1,4616, odpovídajícímu přibližnému jodovému číslu 80. Doba pro dosažení tohoto RI byla měřena pro porovnání účinnosti katalyzátoru (nepřímé měření úspěšného zpracování adsorbentem pro ochranu katalyzátoru před otravou sírou). Výsledky jsou uvedeny v tabulce II, kde je zřetelné, že zpracování adsorbentem, kterým je hydrogel oxidu křemičitého podle vynálezu vede k podstatnému snížení doby hydrogenace, což odpovídá redukcí síry zřejmé z příkladu 1.

x AOCs referenční č.2 niklový katalyzátor je dostupný od  
American Oil Chemist's Society, P.O. Box 3489, Champaign,  
Illinois 61826-3489.

Tabulka II

Zpracování	použitý (hmotn.%) (As Is) oxid.křemičitý	ABE	P	OP1A	S	doba hyd- rogenace (min)
BEZ ADSORBENTU	---	---	12	22	5,8	---
kontrola ž.1+ABE	1,0	2,50	<0,03	0,04	4,9	180
kontrola ž.1 + ABE	3,0	1,75	<0,03	0,05	3,6	75
kontrola ž.2 pouze	--	3,50	<0,03	0,04	6,0	360
hydrogel + ABE	1,5	2,65	<0,03	0,06	4,0	90
hydrogel + ABE	3,0	1,90	<0,03	0,05	4,2	107

1 - měřeno ICP emisní spektroskopii

Příklad 3

Oleje z příkladu 2 byly porovnávány po hydrogenaci na obsah svých cis a trans isomerů. Hodnoty Fourierova transformovaného infračerveného spektra (FTIR) byla pro každý vzorek stanovena dvakrát až třikrát za použití Nicolet 205 FTIR (32 scans, 4 cm<sup>-1</sup> rozlišení, kapilární film mezi solnými destičkami). Intenzity píků byly získány integrací nad definovanou, základní upravenou spektrální oblastí. Výsledky jsou shrnuty v tabulce III, ukazující poměr integrovaných pruhů pro trans (915-870 cm<sup>-1</sup>) a cis (750-700 cm<sup>-1</sup>) dvojně vazby. Přesnost výpočtu intenzity FTIR píků je hodnocena jako 10 % relativních.

Tabulka III

	Použitý (hmotn.% (As Is)) oxid křemičitý ABE		poměr cis/trans
POUZE KONTROLNÍ ADSORBENT č. 2	--	3,5	4,6
hydrogel + ABE	3,0	1,9	12,0

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob odstranění sloučenin, obsahujících síru z mastných materiálů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje
  - (a) výběr mastného materiálu, obsahujícího sloučeniny, obsahující síru,
  - (b) výběr hydrogelu oxidu křemičitého,
  - (c) uvedení mastného materiálu ze stupně (a) do kontaktu s hydrogелеm oxidu křemičitého ze stupně (b) a
  - (d) ponechání síry adsorbovat se na uvedený hydrogel oxidu křemičitého.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený mastný materiál je vybrán ze skupiny, zahrnující glyceridové oleje, voskové estery, mléčný tuk, jiné sloučeniny mastných kyselin a jejich směsi.
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedeným glyceridovým olejem je kanolový nebo řepkový olej.
4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedeným olejem je pryskyřic zbavený kanolový nebo řepkový olej.
5. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedeným olejem je alkalicky rafinovaný kanolový nebo řepkový olej.
6. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedeným glyceridovým olejem je rybí olej.
7. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e

10955

t í m, že uvedeným glyceridovým olejem je kukuřičný olej.

8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedenými sloučeninami, obsahujícími síru jsou produkty enzymatického rozkladu glukosinátů, obsahujících síru.

9. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedenými sloučeninami, obsahujícími síru jsou přirozeně se vyskytující složky mastného materiálu.

10. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedené sloučeniny, obsahující síru jsou vybrány z episulfidů, thiokyanátů, isothiokyanátů, sulfátů, oxazolidmethionů, aminokyselin, obsahujících síru a jejich směsí.

11. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje následující stupeň sušení.

12. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hydrogel oxidu křemičitého je následně oddělen od mastného materiálu zbaveného síry.

13. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený hydrogel oxidu křemičitého má obsah celkových těkavých látek nejméně asi 25 % hmotnostních.

14. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hydrogel oxidu křemičitého byl zpracován s kyselinou vybranou z organických kyselin, anorganických kyselin nebo solí kyselin.

15. Zlepšený způsob rafinace mastných materiálů za použití bělicí hlínky jako adsorbentu, zahrnující stupně odstranění fosfolipidů, bělení a deodorizace, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje odstranění síry uvedením mastného materiálu do kontaktu s hydrogelem oxidu křemičitého, uvedený mastný materiál se zpracovává kontaktem s bělicí hlínkou jako adsorbentem pro snížení obsahu fosfolipidů a chlorofylu, jsou-li přítomny, na komerčně přijatelné hladiny před kontaktem mastného materiálu s uvedeným hydrogelem oxidu křemičitého.

16. Zlepšený způsob podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený mastný materiál je vybrán ze skupiny, zahrnující glyceridové oleje, voskové estery, mléčný tuk, jiné sloučeniny mastných kyselin a jejich směsi.

17. Zlepšený způsob podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedeným glyceridovým olejem je kanolový olej, řepkový olej nebo rybí olej.

18. Zlepšený způsob podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený hydrogel oxidu křemičitého má celkový obsah těkavých složek nejméně 25 % hmotn.

19. Zlepšený způsob podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hydrogel oxidu křemičitého byl zpracován s organickou kyselinou, anorganickou kyselinou nebo solí kyseliny.

20. Způsob snížení doby hydrogenace pro hydrogenaci mastných materiálů za použití hydrogenačních niklových katalyzátorů, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený mastný materiál se zpracovává kontaktem s hydrogelem oxidu křemičitého před hydrogenací.

21. Způsob rafinace a hydrogenace mastných materiálů, obsahujících sloučeniny, obsahující síru, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje uvedení do kontaktu tohoto mastného materiálu s hydrogelem oxidu křemičitého před hydrogenací pro odstranění uvedených sloučenin síry z uvedeného mastného materiálu.

22. Mastný materiál, mající poměr isomerů olefinů cis-ku-trans větší než 5,0, který byl zpracován hydrogelem oxidu křemičitého před hydrogenací pro odstranění sloučenin, obsahujících síru.