

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240645

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 311/72

(22) Přihlášeno 25 06 84
(21) PV 4862-84

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)
Autor vynálezu

MAREŠ EMIL ing. CSc.; SCHWARZ WALTER ing.;
LIST JAROSLAV ing. CSc.; SVOBODA ZDENĚK ing.;
VONDRAČEK BOHUMÍR ing.; PINE JIŘÍ PhDr.; VOVES JAN ing.;
POLESNÝ JOSEF ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob výroby tokoferolového koncentráту

Tokoferolový koncentrát se vyrábí z vedlejších produktů vznikajících při výrobě a zpracování rostlinných olejů, např. z dezodoračních kondenzátů. Příprava zahrnuje pouze fyzikální operace, a to vakuovou destilaci a krystalizaci. Nejprve se dvoustupňovou vakuovou destilací připravuje destilát, který se rozpouští v acetonu, ochlazením roztoku vykrystalují doprovodné látky, které se oddělí. Z matečného louhu se oddestiluje aceton a destilační zbytek se podrobí dvoustupňové vakuové destilaci. Finální produkt obsahuje 45 až 60 % hmot. tokoferolů.

Vynález se týká způsobu výroby tokoferolového koncentráту z vedlejších produktů z výroby a zpracování rostlinných olejů, a to relativně jednoduchým postupem, který zahrnuje pouze fyzikální operace, tj. destilaci a krystalizaci.

Tokoferoly jsou metylderiváty tokolu, vyznačující se účinkem vitaminu E, což je výrazné zejména u alfa-tokoferolu (5,7,8-trimetyltololu). Další metylderiváty tokolu označované jako beta-, gama- a delta-tokoferol mají antioxidační účinek. Tokoferoly lze připravit synteticky, výhodná je však jejich příprava z různých rostlinných materiálů. Vhodnou výchozí surovinou k přípravě tokoferolových koncentrátů jsou rostlinné oleje, resp. některé vedlejší produkty vznikající při výrobě a dalším zpracování těchto olejů, např. z dezodoračního kondenzátu.

Ten vzniká propíráním brýdových par rostlinným olejem při dezodoraci rostlinných olejů a tuků. Dezodorační kondenzáty obsahují obvykle 1 až 12 % hmot. tokoferolů, a to vedle triacylglycerolů, volných mastných kyselin, steroidních sloučenin a dalších doprovodných látek.

Podle známých způsobů výroby se tokoferolové koncentráty získávají z uvedených vedlejších produktů extrakcí, destilací nebo adsorpcí, případně kombinací těchto postupů. Podle britského patentu č. 1 030 514 se ve výchozí surovině nejprve esterifikují volné mastné kyseliny alkoholem obsahujícím 1 až 6 atomů uhlíku, a to za přítomnosti silné kyseliny. Pak následuje selektivní extrakce směsí polárního a nepolárního rozpouštědla.

Podobný postup uvádí i britský patent č. 1 030 792, avšak místo úvodní esterifikace se provádí zmydlení volných mastných kyselin alkálií. Podle britského patentu č. 774 855 se nejprve zmydlení volné mastné kyseliny alkálií v prostředí alkoholu, následuje okyselení reakční směsí silnou kyselinou, oddělení uvolněného glycerolu, esterifikace, separace těkavých podílů molekulární destilací s následnou přípravou finálního produktu molekulární destilací při vyšší teplotě. Postup podle DOS 31 26 110 zahrnuje esterifikaci volných mastných kyselin vícesytným alkoholem, hydrogenaci nenasycených podílů a oddělení netokoferolového podílu krystalizací, případně dělení směsí hned po esterifikaci molekulární destilací.

Podle japonských zveřejněných přihlášek vynálezu č. 55-137 185 a 53-106 710 se tokoferolové koncentráty připravují z dezodoračního kondenzátu pouze molekulární destilací, což vede k tokoferolovým koncentrátům s obsahem 24 až 28 % hmot. tokoferolů a s velkým množstvím dalších doprovodných látek. Podle japonské přihlášky vynálezu č. 57-144 200 se nejprve v dezodoračním kondenzátu esterifikují volné mastné kyseliny, reakční směs se rozpustí v nepolárním rozpouštědle a tokoferoly se selektivně adsorbují na speciálním typu silikagelu.

Uvedené postupy mají řadu nedostatků. Při katalytické esterifikaci za přítomnosti silné kyseliny se tvoří nežádoucí vedlejší produkty, působení alkálií snižuje výtěžek, zejména výtěžek alfa-tokoferolu. Destilační postupy vedou ke koncentrátům s vysokým obsahem doprovodných látek. Některé ze známých postupů jsou příliš komplikované a nepříliš vhodné k praktickému použití.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob výroby tokoferolového koncentrátu podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se z výchozí suroviny, kterou je s výhodou dezodorační kondenzát, nejprve odstraní těkavé podíly vakuovou destilací při teplotě 180 až 220 °C a tlaku 10 až 100 Pa. V následujícím stupni se molekulární destilací při teplotě 200 až 250 °C a tlaku 0,5 až 10 Pa získá destilát. Ten se rozpustí v organickém rozpouštědle, např. v alifatickém alkoholu s 1 až 5 atomy uhlíku, v dialkylketonu, v chlorovaném uhlovodíku s 1 až 2 atomy uhlíku, v alkylesteru kyseliny octové, v parafinickém uhlovodíku obsahujícím nejméně 6 atomů uhlíku, v benzenu nebo ve směsi obsahující některá z uvedených rozpouštědel nebo v jejich směsi s vodou, výhodně však

v čistém acetonu. Vzniklý roztok se během 2 až 24 hodin postupně ochlazuje na teplotu -1 až -30 °C, přičemž z roztoku vypadne krystalický podíl, který se oddělí filtrací nebo odstředováním.

Z matečného louhu se oddestiluje rozpouštědlo a destilační zbytek se podrobí druhé fázi vakuové destilace, při které se z něj v prvním stupni při teplotě 170 až 230 °C a tlaku 10 až 100 Pa odstraní těkavé podíly. Ve druhém stupni se při teplotě 210 až 250 °C a tlaku 1 až 100 Pa získává finální produkt, a to jako destilát obsahující 45 až 60 % hmot. tokoferolů. Oddělený vykryštalovaný podíl se promývá organickým rozpouštědlem, výhodně acetonem o teplotě -1 až -30 °C. Ze vzniklého promývacího roztoku se oddestiluje organické rozpouštědlo a destilační zbytek se přidává do výchozí suroviny nebo se promývací roztok použije při rozpouštění destilátu, a to jako částečná nebo úplná náhrada čistého rozpouštědla.

Výhoda postupu podle vynálezu tkví v jeho relativní jednoduchosti a v tom, že během postupu nedochází k chemickým změnám tokoferolů ani k tvorbě nežádoucích vedlejších produktů. Postupem podle vynálezu lze na běžně dostupném zařízení a s použitím dostupných pomocných látek připravit tokoferolové koncentráty s dostatečně vysokým obsahem přírodních tokoferolů.

Způsob výroby je osvětlen na následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Do dvoustupňové molekulární odparky se při nástřiku 100 kg za hodinu přiváděl dezodorační kondenzát na bázi bezerukového řepkového oleje, který obsahoval $5,5$ % hmot. tokoferolů. V prvním stupni se odstranily těkavé podíly při teplotě 180 až 190 °C a tlaku 20 až 30 Pa. Ve druhém stupni byl připraven destilát při teplotě 220 až 230 °C a tlaku $0,5$ až 1 Pa. Destilát se v šaržích 100 až 200 kg rozpouštěl v trojnásobném hmotnostním množství acetonu ve smaltovaném duplikátoru. Obsah duplikátoru se během 14 hodin postupně ochladil na -18 °C a vzniklý krystalický podíl se po částech oddělil na vakupvém filtru. Každý díl odsátého krystalického podílu, tj. 5 až 10 kg se 3 až 4 krát promyl vždy asi 15 kg acetonu o teplotě -18 až -20 °C. Aceton se z matečného louhu oddestiloval běžným způsobem, zbytky acetonu se oddestilovaly za vakua ve filmové odparce. Aceton z promývacího roztoku byl oddestilován stejným způsobem ale odděleně a destilační zbytek byl vrácen zpět do první fáze vakuové destilace.

Destilační zbytek po zpracování matečného louhu se podrobil dvoustupňové molekulární destilaci. V prvním stupni se oddestiloval **těkavý podíl** při teplotě 180 až 190 °C a tlaku 80 až 90 Pa. Ve druhém stupni byl získán při teplotě 215 až 225 °C a tlaku 1 až 10 Pa destilát, který obsahoval $55,3$ % hmot. tokoferolů, $13,4$ % hmot. sterolů, $5,8$ % hmot. volných mastných kyselin, přičemž nezmýdelnitelný podíl činil $79,5$ % hmot. Výtěžek finálního produktu, vztaženo na **výchozí surovinu**, činil $6,4$ % hmot., a to při výtěžnosti tokoferolů $64,4$ % hmot.

P ř í k l a d 2

Dezodorační kondenzát na bázi bezerukového řepkového oleje s obsahem $7,3$ % hmot. tokoferolů se zpracoval v prvním stupni ve filmové rotorové odparce při teplotě 205 až 210 °C a tlaku 40 až 50 Pa a ve druhém stupni v molekulární odparce při teplotě 230 až 235 °C a tlaku 2 až 4 Pa. Výkon zařízení v každém destilačním stupni byl 500 až 600 g/hodinu. $4,5$ kg destilátu se pak rozpustilo ve 13 kg acetonu a roztok se během 24 hodin ochladil na -25 °C, přičemž vykryštalovaly doprovodné látky, které se odfiltrovaly běžným způsobem. Následovalo jejich promytí acetonem o teplotě -21 °C.

Z matečného louhu se pak oddestiloval aceton. Destilační zbytek zpracoval v prvním stupni vakuové destilace ve filmové rotorové odparce při teplotě 220 až 225 °C a tlaku

60 až 65 Pa. Ve druhém stupni byl připraven destilát - finální produkt, a sice destilací v molekulární odparce při teplotě 210 až 215 °C a tlaku 10 až 15 Pa. Výkon jednotlivých destilačních stupňů byl 500 až 600 g/hodinu. Finální produkt obsahoval 51,9 % hmot. tokoferolů. Výtěžek finálního produktu, vztaženo na výchozí surovinu, činil 7,2 % hmot. a to při výtěžnosti tokoferolů 51,2 % hmot.

P ř í k l a d 3

Dezodorační kondenzát na bázi sójového oleje obsahující 10,7 % hmot. tokoferolů byl zpracován postupem uvedeným v příkladu 1. Získaný finální produkt obsahoval 55,9 % hmot. tokoferolů. Výtěžek finálního produktu, vztaženo na výchozí surovinu, činil 10,7 % hmot., a to při výtěžnosti tokoferolů 55,6 % hmot.

P ř í k l a d 4

Dezodorační kondenzát na bázi slunečnicového oleje obsahující 3,9 % hmot. tokoferolů byl zpracován postupem uvedeným v příkladu 1 s tím rozdílem, že k rozpuštění 30 kg destilátu bylo použito 200 kg promývacího roztoku z předcházejících šarží, který obsahoval 160 kg acetonu a 40 kg rozpuštěných látek. Získaný koncentrát obsahoval 48 % hmot. tokoferolů, a to při výtěžku finálního produktu 4,6 % hmot. a výtěžnosti tokoferolů 64 % hmot.

P ř í k l a d 5

Směs 20 % hmot. dezodoračního kondenzátu z bezerukového řepkového oleje a 80 % hmot. dezodoračního kondenzátu ze sójového oleje, která obsahovala 5,5 % hmot. tokoferolů byla zpracována postupem uvedeným v příkladu 1 s tím rozdílem, že destilační zbytek po oddestilování acetonu z matečného louhu se destiloval v prvním stupni v roto-rové odparce při teplotě 210 až 215 °C a tlaku 50 až 60 Pa a ve druhém stupni ve stejné odparce při teplotě 240 °C a tlaku 20 až 25 Pa. Koncentrát obsahoval 56 % hmot. tokoferolů, výtěžek finálního produktu, vztaženo na výchozí surovinu, činil 6,3 % hmot., a to při výtěžnosti tokoferolů 64 % hmot.

Způsob výroby tokoferolového koncentráту podle vynálezu se uplatní zejména v tuku-ém průmyslu při zpracování vedlejších produktů vznikajících při výrobě nebo dalším zpracování rostlinných olejů. Vlastní koncentrát je vhodný jako přísada potravin a krmiv, k přípravě dietetických výrobků, jako antioxidační přísada olejů a tuků a jako výchozí produkt k přípravě jednotlivých tokoferolů a jejich derivátů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby tokoferolového koncentráту destilací a krystalizací z vedlejších produktů z výroby a zpracování rostlinných olejů, vyznačený tím, že se výchozí surovina podrobuje dvoustupňové destilaci, tak, že se v prvním stupni odstraňují těkavé podíly při teplotě 180 až 220 °C a tlaku 10 až 100 Pa a ve druhém stupni se molekulární destilací při teplotě 200 až 250 °C a tlaku 0,5 až 10 Pa připravuje destilát, který se pak rozpouští v acetonu, přičemž na 1 hmot. díl destilátu připadá 1 až 5 hmot. dílů acetonu, vzniklý roztok se během 2 až 24 hodin postupně ochlazuje na teplotu -1 až -30 °C, přičemž krystalují doprovodné látky, které se pak oddělují a promývají acetonem o teplotě -1 až -30 °C, přičemž na 1 hmot. díl promývané látky připadá 1 až 20 hmot. dílů acetonu, z matečného louhu se oddestiluje a destilační zbytek se podrobuje dvoustupňové destilaci tak, že se v první stupni odstraňuje těkavý podíl při teplotě 170 až 230 °C a tlaku 10 až 100 Pa, načež se ve druhém stupni při teplotě 210 až 250 °C a tlaku 1 až 100 Pa, výhodně molekulární destilací, připravuje destilát obsahující 45 až 60 % hmot. tokoferolů.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se z roztoku vzniklého promýváním vykrystalovaných, oddělených doprovodných látek oddestiluje aceton a destilační zbytek se přidává do výchozí suroviny.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se při rozpouštění destilátu aceton alespoň z části nahrazuje roztokem vzniklým promýváním vykrystalovaných, oddělených doprovodných látek, přičemž takto připravený roztok obsahuje na 1 hmot. díl rozpouštěných látek 1 až 5 hmot. dílů acetonu.