ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

250 645

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 12 85
(21) PV 9996-85

(51) Int. Cl.[4]
C 07 J 9/00

(40) Zveřejněno 18 09 86
(45) Vydáno 01 11 88

(75)
Autor vynálezu

SEIFERT REINER ing. CSc.,
MOSTECKÝ JIŘÍ akademik,
RŮŽIČKA VLASTIMIL prof. dr. ing. DrSc.,
KOUDELKOVÁ ZDENA ing., PRAHA

(54)

Způsob izolace sterolů z vedlejších produktů výroby sulfátové buničiny

Způsob izolace sterolů z vedlejších produktů výroby sulfátové buničiny, tj. talového mýdla nebo talové smoly, spočívá v tom, že surové talové mýdlo nebo talová smola po zmydlení se extrahují 1,2-dichlorethanem, extrahovaný neutrální podíl se převede z 1,2-dichlorethanu do methylisobutylketonu, methylisobutylketonový roztok neutrálního podílu o koncentraci 20 až 30 % hmot. se smísí s 20 až 30 % roztokem dihydrátu bromidu vápenatého ($CaBr_2.2H_2O$) v methylisobutylketonu, vzniklý nerozpustný komplex sterolů s bromidem vápenatým se separuje, promyje se methylisobutylketonem a rozloží se vodou, z matečného louhu po izolaci sterolů se regeneruje methylisobutylketon a bromid vápenatý, který se regeneruje i z vodného roztoku po rozkladu komplexu steroly-bromid vápenatý.

250 645

Vynález se týká způsobu izolace sterolů z vedlejších produktů výroby sulfátové buničiny.

Největší množství sterolů v ČSSR, ale i jinde ve světě, odpadá při zpracování dřeva na sulfátovou buničinu. Steroly jsou důležitými surovinami kosmetického a především farmaceutického průmyslu. I v ČSSR byly vyvinuty mutanty určitých kmenů mycobakterií, které umožňují ve výtěžcích až 50 % získávat ze směsi fytosterolů steroidní meziprodukty, např. androsta-1,4-dien-3,17--dion nebo 22-hydroxy-23,24-bis-norchola-1,4-dien-3-on, které otevírají cestu k syntéze prakticky všech steroidních farmak a kontraceptiv /Protiva J., Pihera P. a Schwarz V.: Československá farmacie 33, 225 /1984//.

Ve vedlejších produktech výroby sulfátové buničiny, to je v talových produktech, se fytosteroly vyskytují v takovém množství, že mohou pokrýt podstatnou část čs. potřeby steroidních výrobků.

Při zpracování dřeva na sulfátovou buničinu se extraktivní látky ze dřeva zmýdelňují za vzniku sodných solí pryskyřičných a mastných kyselin a neutrálních látek. Směs těchto látek lze izolovat v procesu regenerace delignifikačních chemikálií sulfátového postupu výroby buničiny jako tzv. sulfátové neboli talové mýdlo. Surové talové mýdlo obsahuje obvykle 30 až 40 % hmot. vody a obsah dalších látek se vztahuje k sušině talového mýdla. Vedle sodných solí pryskyřičných a mastných kyselin obsahuje suché surové talové mýdlo 10 až 33 % neutrálních látek, z čehož připadá 1,5 až 4 % na steroly.

Z talového mýdla se okyselením připravuje talový olej, tedy směs pryskyřičných a mastných kyselin a neutrálních látek. Talový olej buď surový nebo rafinovaný má omezené použití a ve světě obvyklé zpracování spočívá v jeho rektifikaci na hlavní složky, směs pryskyřičných a směs mastných kyselin. Většina neutrálních látek včetně sterolů přechází při rektifikaci do destilačního zbytku. Volné hydroxysloučeniny obsažené v neutrálním podílu talového oleje za podmínek rektifikace reagují s přítomnými karboxylovými kyselinami za vzniku vysokovroucích esterů, které zůstávají v destilačním zbytku, tzv. talová smola.

Z talových produktů přichází z technického hlediska pro izolaci sterolů v úvahu talové mýdlo nebo talová smola. Z talového mýdla je možné steroly izolovat různými postupy přímo, avšak z talové smoly až po jejím zmýdelnění, to je uvolnění chemicky vázaných sterolů z esterů.

Popsány byly postupy izolace sterolů z obou typů suroviny, to je jak talového mýdla, tak i talové smoly. Obě suroviny mají své výhody i nevýhody. Při rektifikaci talového oleje se různými termickými přeměnami ztrácí asi 25 % původně přítomných sterolů a v talové smole jsou přítomny i další látky vzniklé termickými přeměnami, které izolaci sterolů ztěžují. Nevýhodou použití talové smoly je především nutnost před vlastní izolací sterolů surovinu zmýdelnit, a to většinou alkoholickým louhem sodným nebo draselným. Výhodou talové smoly jako suroviny pro výrobu sterolů je vyšší obsah sterolů až 11 % hmot. a až šestkrát menší objem ve srovnání s talovým mýdlem.

Talové mýdlo obsahuje 3,5 až 4 % nevázaných volných sterolů a jejich izolací se zlepšuje kvalita talového mýdla pro další zpracování na talový olej a jeho rektifikaci na pryskyřičné a mastné kyseliny. Nevýhodou talového mýdla je nutnost pracovat s velkými objemy hmot., avšak výtěžky sterolů jsou zákonitě vyšší než z talové smoly.

Izolace sterolů z talových produktů byla již v odborné a patentové literatuře popsána, avšak většinou se jedná o postupy,

které neřeší problém komplexně nebo nedosahují žádoucích výtěžků sterolů a jejich čistoty, případně nemají vyřešenou otázku regenerace rozpouštědel a pomocných chemikálií používaných k izolaci sterolů.

Například finská firma Kaukas při izolaci sterolů z talového mýdla používá směsi rozpouštědel hexan-aceton-methanol-voda, což značně ztěžuje regeneraci rozpouštědel /US Patent 3 965 085 /1976/; Keijo Ukkonen J.Am. Oil Chemist´s Soc. 56 897 /1979/. O přímou krystalizaci sterolů z talového mýdla se pokouší autoři Slavjanski A.K. a Mednikov F.A.: Těchnologia Lesochimičeskoj Promyšlennosti, Lesnaja Promyšlennosť, Moskva 1970, str. 353/. Krystalizace je několikastupňová, v procesu dochází k značným ztrátám rozpouštědel /ethanol, benzin, isopropylalkohol/. Výtěžky a čistota sterolů jsou citlivé k reakčním podmínkám a složení výchozího talového mýdla.

Novější sovětský patent /SU 101 0110; 7.4.1983/ popisuje izolaci sterolů z talového mýdla, která zahrnuje extrakci ethylacetátem, srážení sterolů chloridem vápenatým nebo zinečnatým, nízkotepelnou krystalizaci komplexu a rozklad komplexu nízkomolekulárním alkoholem. S chloridem vápenatým jsou dosahovány špatné výtěžky, v případě chloridu zinečnatého není vyřešena regenerace. Další postup, který využívá k izolaci sterolů chloridu vápenatého, je rovněž mimořádně citlivý k reakčním podmínkám a kvalitě výchozí suroviny /NSR patent, Offen. 2 656 208, 1978; Struwe A. a Schuh R.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 87, /3/, 103 /1985//. V případě aplikace na talové produkty se výtěžky izolace sterolů pohybovaly v závislosti na surovinách v rozmezí 10 až 55 %.

Firma Schering patentovala postup izolace 3-hydroxy a 3-oxosteroidů z rostlinných extraktů, z destilačních zbytků po zpracování rostlinných olejů, z hydrolyzátů rostlinných extraktů a hydrolyzátů zvířecího původu a ketosteroidů z extraktů fermentačních půd po mikrobielní transformaci sterolů pomocí bromidu vápenatého v methylisobutylketonu /Patent NSR; Offen 2 529 521/.

V patentu není řešena otázka regenerace bromidu vápenatého a navíc methylisobutylketon není vhodný k extrakční izolaci sterolů, resp. neutrálního podílu z talového mýdla nebo zmýdelněné talové smoly pro velkou rozpustnost alkalických solí pryskyřičných a mastných kyselin v methylisobutylketonu.

Talovou smolu je možné zmýdelnit podle postupu uvedeného v US patentu 2 715 639 z roku 1955. Ze získané reakční směsi lze steroly získat buď přímou krystalizací /nízké výtěžky/, nebo srážením komplexotvorným činidlem ve vhodném rozpouštědle. Z řady komplexotvorných činidel se osvědčil pro technické použití bezvodý chlorid zinečnatý a jako rozpouštědlo bezvodý benzen. /Vasvasova P., Zlatanov M. a Ivanon S.A.: Seifen Öle-Fette-Wachse 105/16/, 487 /1979/; Bulharské autor. osvědčení 42 360; US Patent 2 536 753/. Benzen pro svou toxicitu je málo vhodné reakční prostředí, navíc tento postup vůbec neřeší regeneraci chloridu zinečnatého.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob izolace sterolů z vedlejších produktů výroby sulfátové buničiny, to je talového mýdla nebo talové smoly, podle vynálezu, který spočívá v tom, že surové talové mýdlo nebo talová smola po zmýdelnění se extrahují 1,2-dichlorethanem, extrahovaný neutrální podíl s minimálním množstvím mýdel do 7 % na sušinu dichlorethanového roztoku se převede z dichlorethanu do methylisobutylketonu, methylisobutylketonový roztok neutrálního podílu o koncentraci 20 až 30 % hmot. se smísí s 20 až 30% roztokem dihydrátu bromidu vápenatého /$CaBr_2 \cdot 2H_2O$/ v methylisobutylketonu, vzniklý nerozpustný komplex sterolů s bromidem vápenatým se separuje, promyje se methylisobutylketonem a rozloží se vodou, z matečného louhu po izolaci sterolů se regeneruje methylisobutylketon a bromid vápenatý, který se regeneruje i z vodného roztoku po rozkladu komplexu sterolů s bromidem vápenatým. Surové talové mýdlo, případně surová talová smola po zmýdelnění, oddestilování ethanolu a přídavku vody se extrahuje hmotnostně 1,5 násobným až 4 násobným množstvím 1,2-dichlorethanu při 20 až 60 °C ve 3 až 5 stupních a spojené extrakty se pak dále zpracovávají. Surové talové mýdlo, resp. surová talová smola po zmýdelnění, oddestilování ethanolu

a přídavku vody se může smísit v hmotnostním poměru 1:1 s 1,2--dichlorethanem a pak ve čtyřech, případně pěti stupních protiproudně extrahovat v uspořádání "mixér-settler" hmotnostně dvojnásobným množstvím 1,2-dichlorethanu. Surové talové mýdlo nebo surová talová smola po zmýdlenění, oddestilování ethanolu a naředění vodou se v 1.stupni extrahuje při 20 až 60 °C dvojnásobným hmotnostním množstvím 1,2-dichlorethanu. Obdržený extrakt se spojí z nejkoncentrovanějším extraktem z protiproudé kontinuální čtyř nebo pětistupňové extrakce předextrahovaného mýdla v uspořádání "mixer-settler". Dichlorethanové extrakty lze po zahuštění, odpaření 1,2-dichlorethanu nebo přímo rektifikací s methylisobutylketonem převést v roztok neutrálního podílu v methylisobutylketonu s obsahem sušiny 20 až 30 % hmot. Methylisobutylketonový roztok neutrálních látek s obsahem sušiny 20 až 30 % hmot. se sráží 20 až 30% methylisobutylketonovým roztokem $CaBr_2.2H_2O$, přičemž molární poměr sterolů obsažených v methylisobutylketonovém roztoku $CaBr_2.2H_2O$ je 1:2 až 10. Reakční doba je 5 až 18 hodin a reakční teplota 15 až 116 °C. Separovaná a promytá sraženina se rozkládá horkou vodou a uvolněné steroly se odfiltrují, případně ještě krystalizují z ethanolu. Pro regeneraci bromidu vápenatého se matečný louh po izolaci komplexu sterol-bromid vápenatý extrahuje teplou vodou 60 až 70 °C a získaný vodný roztok bromidu vápenatého společně s vodným roztokem po rozkladu komplexu sterol-bromid vápenatý se buď napřed zahustí, anebo přímo bez zahuštění azeotropickou destilací, resp. rektifikací s methylisobutylketonem odvodní a takto připraví 20 až 30% roztok $CaBr_2.2H_2O$ v methylisobutylketonu.

Pro extrakci neutrálního podílu ze surového talového mýdla nebo zmýdelněné talové smoly po oddestilováni ethanolu a zředění vodou je třeba zvolit rozpouštědlo, které ze směsi mýdel a neutrálních látek co nejúčinněji extrahuje neutrální látky /především steroly/ a v co nejmenší míře rozpouští mýdla, to je sole pryskyřičných a mastných kyselin. Rozpouštědlo krom toho musí zaručovat dostatečně rychlou separaci obou fází, to je extrahované látky a extraktu.

Podle vynálezu těmto požadavkům vyhovují C_2 až C_4 chlorované uhlovodíky s dvěmi až čtyřmi atomy chloru v molekule, zvláště pak 1,2-dichlorethan.

Extrakce je tří až pětistupňová a je uspořádána tak, že se surové talové mýdlo v kvalitě, s jakou je získáno v závodech na výrobu sulfátové buničiny, resp. talová smola zmýdelněná a upravená, extrahují při 30 až 60 °C 1,2-dichlorethanem v množství 1,5 až 4 díly hmot. na 1 díl mokrého talového mýdla nebo zmýdelněné talové smoly buď postupně extrahuje čistým 1,2-dichlorethanem, nebo se extrahuje protiproudně opět ve 3 až 5 stupních v uspořádání "mixér-settler", tzn. střídá se míchaná nádoba s rozsazovací nádrží. Nejvíce vyextrahované talové mýdlo se míchá s čistým 1,2-dichlorethanem a neextrahované talové mýdlo se míchá s nejvíce nasyceným roztokem 1,2-dichlorethanu.

Postupnou extrakcí se sice docílí velmi dobrého vyextrahování neutrálních podílů a sterolů, avšak získá se velmi zředěný roztok. Z technického hlediska je proto účelná jen protiproudná extrakce, ze které se získává koncentrovanější roztok stálé kvality. Pro urychlení separace vrstev po extrakci je účelné před protiproudou extrakcí smísit neextrahované talové mýdlo nebo zmýdelněnou smolu v hmotnostním poměru 1:1 s 1,2-dichlorethanem a teprve takto upravené talové mýdlo nebo zmýdelněná smola se podrobí protiproudé extrakci. Rovněž z důvodů urychlení separace vrstev, která se zhoršuje s rostoucím obsahem sušiny v extrakčním rozpouštědle, je výhodné nejdříve surové talové mýdlo, resp. talovou smolu, po zmýdelnění extrahovat v poměru 1 díl : 2 dílům rozpouštědla a získané jedenkrát extrahované mýdlo podrobit tří až pětistupňové protiproudé extrakci v uspořádání mixér-settler v poměru 1,2-dichlorethan:talovému mýdlu = 1:1,5 až 4.

Pro získání co nejčistší sterolové frakce a co největšího výtěžku sterolů při izolaci z neutrálních podílů je třeba zvolit vhodnou kombinaci rozpouštědla a srážecího /komplexotvorného/ činidla. Vysoký výtěžek a čistota sterolů a malou citlivost ke změně experimentálních podmínek a k menším změnám kvality neutrálního podílu /obsah mýdel/ zaručuje kombinace methylisobutyl-

keton-bromid vápenatý. V tomto systému je reakcí vzniklý komplex steroly - bromid vápenatý při teplotě místnosti dostatečně nerozpustný, zatímco ostatní látky včetně komplexů bromidu vápenatého s jinými hydroxysloučeninami jsou dobře rozpustné.

Přímé srážení sterolů práškovým bromidem vápenatým v roztoku chlorovaných uhlovodíků nedává steroly obdobné čistoty a i výtěžky jsou o třetinu až polovinu nižší než při použití methylisobutylketonu. Z tohoto důvodu je třeba převést neutrální podíl s obsahem sterolů z 1,2-dichlorethanového roztoku /obecně z roztoku chlorovaných C_2 až C_4 uhlovodíků/ do roztoku neutrálních podílů v methylisobutylketonu. Obecně lze tento krok uskutečnit odpařením 1,2-dichlorethanu a netěkavý neutrální podíl pak rozpustit v methylisobutylketonu. Neutrální podíl je bez rozpouštědla za normální teploty tuhý a případné zatuhnutí by v provozních podmínkách vedlo k těžkostem, které se podle vynálezu obcházejí tím, že odpařování 1,2-dichlorethanu se děje za současného přidávání methylisobutylketonu. Podle vynálezu je možné pracovat s kontinuálním nebo diskontinuálním uspořádáním. Při kontinuálním uspořádání se do rektifikační kolony přivádí současně roztok dichlorethanu a methylisobutylketonu v takovém množství, aby z vařáku kolony bylo možné odebrat přibližně 25 až 30% roztok neutrálních látek v methylisobutylketonu a hlavou kolony se odebírá dichlorethan.

Při diskontinuálním uspořádání se roztok neutrálních látek v dichlorethanu smísí s takovým množstvím methylisobutylketonu, aby po oddestilování dichlorethanu vznikl přibližně 25% roztok neutrálního podílu v methylisobutylketonu. Při rektifikaci přechází hlavou kolony nejprve azeotrop dichlorethanu s vodou, pak samotný dichlorethan a nakonec směs methylisobutylketonu s dichlorethanem. Ve vařáku zůstává roztok neutrálních látek s obsahem sterolů v methylisobutylketonu. Ze získaného roztoku se pak sráží steroly bromidem vápenatým. Dichlorethanové podíly získané při rektifikaci se znovu použijí při extrakci, směs methylisobutylketonu s dichlorethanem se použije při další rektifikaci.

Methylisobutylketonový roztok neutrálního podílu se míchá s cca 25% roztokem dihydrátu bromidu vápenatého /$CaBr_2.2H_2O$/ v methylisobutylketonu při teplotě 20 až 100 °C po dobu 5 až 15 hodin, nejlépe za normální teploty 10 až 15 hodin. Množství použitého roztoku bromidu vápenatého se řídí obsahem sterolů v roztoku neutrálních látek v methylisobutylketonu. Podle vynálezu je vhodný dvoj- až desetinásobný nadbytek bromidu vápenatého vzhledem k obsahu sterolů. Po uvedené době míchání /případně i jen stání/ se z reakční směsi odsaje bílá až hnědá jemná sraženina molekulárního komplexu sterolů s bromidem vápenatým. Po promytí methylisobutylketonem a dokonalém odsátí rozpouštědla se sraženina rozloží v míchané nádobě horkou vodou 60 až 80 °C. Získaná suspenze sterolů ve vodném roztoku bromidu vápenatého se odsaje na nuči, promyje horkou vodou a steroly po vysušení jsou vhodné k dalšímu použití např. pro mikrobielní transformaci. Takto získané steroly mají čistotu 95 až 97 % a výtěžek je 75 až 85 %. Pro získání ještě vyšší čistoty je možné odsáté steroly bez sušení krystalizovat z ethanolu. Z vodného roztoku bromidu vápenatého získaného rozložením komplexu se regeneruje bromid vápenatý.

Složení sterolové frakce je pochopitelně závislé na složení talového mýdla, respektive talové smoly, a přesných podmínkách izolace. Z matečných louhů po odfiltrování a promytí komplexu steroly-bromid vápenatý se regeneruje bromid vápenatý extrakcí vodou. Extrahovat je třeba teplou vodou 60 až 80 °C ve třech až pěti stupních. V prvním stupni se methylisobutylketonový roztok /matečné louhy/ extrahuje vodným roztokem bromidu vápenatého, který byl získán rozkladem komplexu steroly-bromid vápenatý vodou. Z vyextrahovaného methylisobutylketonového roztoku se regeneruje destilací methylisobutylketon; destilační zbytek může sloužit k izolaci dalších látek, případně se využije energeticky spalováním. Ze spojených vodných roztoků bromidu vápenatého se připravuje roztok $CaBr_2.2H_2O$ v methylisobutylketonu.

Roztok $CaBr_2.2H_2O$ v methylisobutylketonu se připraví z vodného roztoku bromidu vápenatého azeotropickou destilací s methyl-

isobutylketonem za normálního tlaku na rektifikační koloně. Azeotropická rektifikace může být jak diskontinuální , tak kontinuální. Z vařáku kolony se odebírá 25% roztok $CaBr_2 \cdot 2H_2O$ v methylisobutylketonu, na hlavě kolony přichází azeotropická směs. Azeotropicky se může destilovat buď přímo zředěný roztok $CaBr_2$ ve vodě nasycené methylisobutylketonem/asi 7 až 10 % $CaBr_2$/, nebo se pro ušetření energie vodný roztok napřed zahustí na 50 až 60% a pak teprve odvodňuje azeotropickou destilací. Ve druhém případě se z vodného roztoku $CaBr_2$ na rektifikační koloně nejprve oddestiluje azeotropická směs methylisobutylketonu a vody a vodný roztok bromidu vápenatého se zahustí například na trojčlenné odparce na 50 až 60% roztok, který se pak azeotropickou rektifikací s methylisobutylketonem odvodní.

Výhodou postupu podle vynálezu je, že vychází z chemikálií, které jsou i v ČSSR snadno dostupné, všechna rozpouštědla a chemikálie během procesu regeneruje a steroly izoluje technicky schůdným postupem ve vysoké čistotě /97 % sterolů/ s výtěžky až 80 %.

Postup podle vynálezu je ilustrován několika příklady.

Příklad 1

500 g surového talového mýdla s obsahem 66,4 % sušiny a obsahem 4,05 % sterolů v sušině talového mýdla /stanoveno plynovou chromatografií ve spojených sedmi extraktech talového mýdla/ bylo při 50 °C mícháno 20 min s 1000 g 1,2-dichlorethanu; po 30 minutovém stání dojde k dokonalému rozvrstvení na horní vrstvu sulfátového mýdla nasyceného rozpouštědlem a spodní vrstvu 1,2-dichlorethanový roztok nezmýdelnitelného podílu. Horní vrstva po oddělení byla opět míchána 10 až 20 minut s 1000 g 1,2-dichlorethanu při 50 °C a po 30 minutovém stání došlo opět k separaci vrstev. Extrakce byla opakována čtyřikrát a bylo získáno 3780 g roztoku 1,2-dichlorethanu, ve kterém bylo obsaženo 61,8 g vyextrahovaných látek, což je 18,6 % vztaženo na suché talové mýdlo. Extrakt obsahuje vedle neutrálních látek i 7 % strženého mýdla, to znamená do extraktu bylo strženo 1,3 % mýdla, vztaženo na sušinu surového talového mýdla. V extraktoru je

obsaženo 20 % sterolů, to je 12,37 g, to znamená ze surového talového mýdla přešlo do extraktu 92 % sterolů.

Příklad 2

700 g talového mýdla s obsahem 466 g sušiny /66,6 %/ a s obsahem sterolů 3,84 % se po smísení se 700 g 1,2-dichlorethanu extrahuje v pěti stupních v protiproudém uspořádání 1400 g čerstvého 1,2-dichlorethanu. Nejvíce vyextrahované talové mýdlo ze čtvrtého extrakčního stupně se míchá se 1400 g čerstvého rozpouštědla v 5.extrakčním stupni při 50 °C 25 min. Po 30 minutové separaci vrstev v separační nádobě se získá vyextrahované talové mýdlo, ze kterého bylo odstraněno 94 % neutrálních látek a cca 92 % přítomných sterolů. Mýdlo po oddestilování rozpouštědla je určeno ke zpracování na talový olej. Získaným 1,2-dichloretanovým roztokem neutrálního podílu se extrahuje talové mýdlo ve 4. extrakčním stupni a nejvíce nasyceným roztokem z 2.extrakčního stupně se extrahuje "čerstvé" talové mýdlo zředěné v hmotnostním poměru 1:1 dichlorethanem. Z tohoto 1. extrakčního stupně odchází 1880 g roztoku, který obsahuje přibližně 70 g sušiny v 1000 ml 1,2-dichlorethanového roztoku, z čehož 15 g připadá na směs fytosterolů a 3,5 g jsou při extrakci přešlá mýdla. Dichlorethanový roztok neutrálního podílu je pak převeden v methylisobutylketonový roztok a 1,2-dichlorethan se v tomto kroku regeneruje.

Příklad 3

Pro urychlení separace extrahovaného talového mýdla od dichlorethanového roztoku, která se zhoršuje s růstem koncentrace sterolů a ostatních neutrálních látek v dichlorethanu je výhodné surové /"čerstvé"/ talové mýdlo extrahovat dvojnásobným hmotnostním množstvím 1,2-dichlorethanu při teplotě 20 až 60 °C a po oddělení roztoku získané 1 krát extrahované talové mýdlo se extrahuje podle příkladu 2 s tím rozdílem, že do prvního stupně extrakce nevstupuje surové /"čerstvé"/ talové mýdlo ani "čerstvé" talové mýdlo zředěné v poměru 1:1 dichlorethanem, ale 1 krát extrahované talové mýdlo. Předextrahované talové mýdlo se tedy extrahuje dichlorethanovým roztokem, který prošel čtyřmi předchozími extrakčními stupni protiproudé extrakce v uspořádání dle příkladu

2. Získaný roztok z tohoto extrakčního stupně se smísí s roztokem z extrakce "čerstvého" talového mýdla a ze spojených podílů se odpařením regeneruje 1,2-dichlorethan.

Příklad 4

1000 g roztoku neutrálních podílů v dichlorethanu s obsahem 70 g sušiny bylo smícháno s 280 g methylisobutylketonu. Směs byla rektifikována na náplňové koloně s 15 teoretickými patry. Bylo získáno 280 g 25% roztoku neutrálního podílu v methylisobutylketonu jako destilační zbytek. 200 g dichlorethanu předestilovalo jako azeotrop dichlorethan-voda. 780 g jako čistý dichlorethan a 48 g dichlorethanu ve směsi s 55 g methylisobutylketonu.

Příklad 5

1000 g methylisobutylketonového roztoku s obsahem 250 g neutrálního podílu /z toho 50 g jsou fytosteroly/ se míchá při laboratorní teplotě s 590 g 25% roztoku $CaBr_2.2H_2O$ v methylisobutylketonu /molární poměr steroly:$CaBr_2.H_2O$ = 1:5/ po dobu 15 hodin. Vytvořená šedivě až hnědě zbarvená sraženina se po odsátí a promytí methylisobutylketonem suspenduje v teplé vodě 60 °C a po půlhodinovém míchání se odsají surové steroly. Hmotnost sušených sterolů byla 44,5 g, což odpovídá 89% výtěžku isolace. Čistota získaných sterolů 95,2 % /stanoveno plynovou chromatografií/. Krystalizací z ethanolu bylo získáno 38,7 g sterolů s obsahem sterolů vyšším než 99,5 %. Výtěžek čistých sterolů je 77,5 %, vztaženo na steroly přítomné v neutrálním podílu, v tomto složení jednotlivých sterolů:

53 % β-sitosterolů
26 % β-sitostanolu
14 % Kampesterolu
5 % Kampestanolu
2 % jiné steroly.

Příklad 6

1000 g methylisobutylketonového roztoku s obsahem 250 g neutrálních látek stejné kvality jako v příkladu 5 bylo při teplotě 25 °C míchán 20 hodin s 236 g 25% roztoku $CaBr_2.2H_2O$

v methylisobutylketonu. Další postup je stejný jako v příkladu 5. Bylo získáno 43 g sterolů o čistotě 97,5 %. Výtěžek izolace 84 %, vztaženo na obsah sterolu v neutrálním podílu.

Příklad 7

Bylo postupováno jako v příkladu 5 s tím rozdílem, že reakční směs v methylisobutylketonu byla zahřívána 15 hodin na 100 °C a po ochlazení na teplotu místnosti zpracována jako v příkladu 5. Bylo získáno 44 g sterolů, to je výtěžek 88 %, o čistotě 96 %.

Příklad 8

1000 g methylisobutylketonového roztoku s obsahem 250 g neutrálního podílu z toho 50 g sterolů bylo mícháno při 30 °C s 1180 g 25% roztoku $CaBr_2.2H_2O$ v methylisobutylketonu /molární poměr sterol:$CaBr_2$ = 1:10/ po dobu 15 hodin. Po této době byla reakční směs zpracována stejně jako v příkladu 5. Získáno bylo 40 g sterolů /80 %/ o čistotě 75 %.

Příklad 9

1000 g talové smoly /destilačního zbytku po rektifikaci talového oleje/ s číslem zmýdelnění 130 mg KOH/g s obsahem cca 11 % fytosterolů bylo smícháno se 700 ml 96% ethanolu, 70 ml vody a ke směsi bylo přidáno 156 g KOH, resp. 112 g NaOH. Směs se zahřívala při 70 °C pod zpětným chladičem po 4 hodiny. Po oddestilování ethanolu a přídavku 300 ml vody se směs extrahovala 1,2-dichlorethanem způsobem uvedeným v příkladech 1 až 3. Do dichlorethanového roztoku extrakcí přešlo 480 g neutrálních látek, to je 48 % původního množství talové smoly. Neutrální látky se postupem dle příkladu 4 převedou z roztoku dichlorethanového do roztoku v methylisobutylketonu. V sušině roztoku je obsaženo 20,5 % sterolů, to je 98 g. Methylisobutylketonový roztok se zpracuje jako v příkladu 5. Zbytek po extrakci je směs draselných, resp. sodných solí pryskyřičných a mastných kyselin a lze je vracet po oddestilování obsaženého v něm dichlorethanu k surovému talovému mýdlu, a tak znovu vracet do zpracování.

Příklad 10

500 g talové smoly /kvalita viz příklad 9/ bylo smícháno s 350 ml 96% ethanolu, 35 ml vody a 78 g KOH /případně 56 g NaOH/ směs byla vpravena do ocelového míchaného autoklávu a zahřívána na 100, resp. 110 °C po dobu 2, resp. 1,5 hodiny. Po ochlazení a vylití reakční směsi z autoklávu je další zpracování stejné jako v příkladu 9.

Příklad 11

Příklad regenerace bromidu vápenatého: Vyjde-li se například z reakční směsi příkladu 5 - po odsátí komplexu sterolů s bromidem vápenatým a jeho promytí methylisobutylketonem se získá 1200 ml methylisobutylketonového roztoku neutrálního podílu zbaveného většiny sterolů; vedle neutrálního podílu je v tomto roztoku obsažena i převážná část bromidu vápenatého. Methylisobutylketonový roztok se 3krát extrahuje 400 ml horké vody, přičemž k první extrakci se nepoužívá čisté vody, ale vodného roztoku z rozkladu komplexu sterol-bromid vápenatý. Získá se 1580 ml vodného roztoku bromidu vápenatého nasyceného methylisobutylketonem s obsahem 143 g $CaBr_2$, což je 96,3 % použitého množství. Koncentrace bromidu vápenatého v roztoku je přibližně 9 % hmot. Roztok se buď přímo azeotropicky na rektifikační koloně odvodní, nebo se napřed zahustí na odparkách na 50% roztok a ten se azeotropicky odvodňuje methylisobutylketonem na rektifikační koloně za normálního tlaku. Hlavou rektifikační kolony destiluje azeotropická směs methylisobutylketonu a vody, ve vařáku kolony se získává přibližně 25% roztok $CaBr_2.2H_2O$ v methylisobutylketonu, který se přímo používá ke srážení sterolů z neutrálního podílu. Po ochlazení se azeotropická směs rozdělí na vrstvu methylisobutylketonu nasycenou vodou /používá se znovu v procesu azeotropického odvodňování/ a na vodnou vrstvu nasycenou methylisobutylketonem /používá se k extrakci bromidu vápenatého z matečného louhu po oddělení komplexu steroly-bromid vápenatý/. Vodou extrahovaný methylisobutylketonový roztok matečného louhu se destiluje s cílem regenerace methylisobutylketonu, destilační zbytek se může spalovat.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

250 645

1. Způsob izolace sterolů z vedlejších produktů výroby sulfátové buničiny, to je talového mýdla nebo talové smoly, vyznačující se tím, že surové talové mýdlo, popřípadě talová smola, po zmýdelnění se extrahují 1,2-dichlorethanem, extrahovaný neutrální podíl se převede z 1,2-dichlorethanu do methylisobutylketonu, methylisobutylketonový roztok neutrálního podílu o koncentraci 20 až 30 % hmot. se smísí s 20 až 30% roztokem dihydrátu bromidu vápenatého v methylisobutylketonu, vzniklý nerozpustný komplex sterolů s bromidem vápenatým se separuje, promyje se methylisobutylketonem a rozloží se vodou, z matečného louhu po izolaci sterolů se regeneruje methylisobutylketon a bromid vápenatý, který se regeneruje i z vodného roztoku po rozkladu komplexu steroly-bromid vápenatý.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že surové talové mýdlo, případně surová talová smola, po zmýdelnění, oddestilování ethanolu a přídavku vody se extrahuje hmotnostně 1,5 násobným až 4 násobným množstvím 1,2-dichlorethanu při 20 až 60 °C ve 3 až 5 stupních a spojené extrakty se pak dále zpracovávají.

3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačující se tím, že surové talové mýdlo nebo surová talová smola po zmýdelnění, oddestilování ethanolu a přídavku vody se smísí v hmotnostním poměru 1:1 s 1,2-dichlorethanem a pak ve čtyřech, případně pěti stupních protiproudně extrahuje hmotnostně dvojnásobným množstvím 1,2-dichlorethanu.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že surové talové mýdlo nebo surová talová smola po zmýdelnění, oddestilování ethanolu a naředění vodou se v 1.stupni extrahuje při 20 až 60 °C dvojnásobným hmotnostním množstvím 1,2-dichlorethanu, obdržený extrakt se spojí s nejkoncentrovanějším extraktem z protiproudé kontinuální čtyř- nebo pětistupňové extrakce předextrahovaného mýdla.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že dichlorethanové extrakty podle bodu 2 až 4 se po odpaření 1,2-dichlorethanu za současného přidávání methylisobutylketonu převedou v roztok neutrálního podílu v methylisobutylketonu s obsahem sušiny 20 až 30 % hmot.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že methylisobutylketonový roztok neutrálního podílu s obsahem sušiny 20 až 30 % hmot. se sráží 20 až 30% methylisobutylketonovým roztokem $CaBr_2.2H_2O$, přičemž molární poměr sterolů a $CaBr_2.2H_2O$ je 1:2 až 10, reakční doba 5 až 18 hodin a reakční teplota 15 až 116 °C, separovaná a promytá sraženina se rozkládá horkou vodou a uvolněné steroly se odfiltrují, případně ještě krystalizují z ethanolu.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že pro regeneraci bromidu vápenatého se matečný louh po izolaci komplexu sterol-bromid vápenatý extrahuje teplou vodou 60 až 70 °C a získaný vodný roztok bromidu vápenatého společně s vodným roztokem po rozkladu komplexu sterol-bromid vápenatý se buď napřed zahustí, anebo přímo bez zahuštění azeotropickou destilací a popřípadě rektifikací s methylisobutylketonem odvodní a takto připraví 20 až 30% roztok dihydrátu bromidu vápenatého v methylisobutylketonu.