(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 545 292 A2**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92120234.7**

(51) Int. Cl.5: **C11B 3/00**, A23C 15/14

(22) Anmeldetag: **26.11.92**

(30) Priorität: **29.11.91 DE 4139398**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.06.93 Patentblatt 93/23

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DK FR GB IT NL

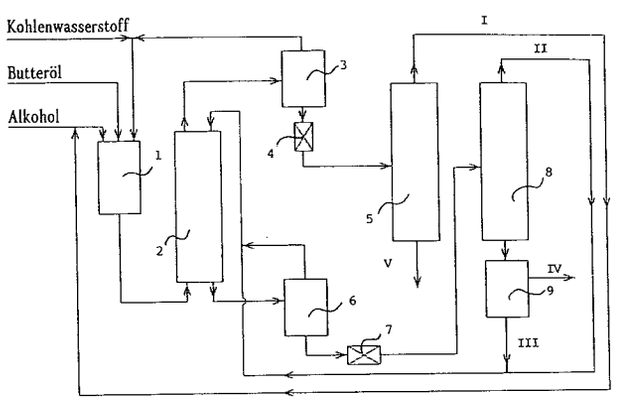
(71) Anmelder: **Peter, Siegfried, Prof. Dr.**
Lindenweg 3
W-8525 Uttenreuth-Weiher(DE)

(72) Erfinder: **Peter, Siegfried, Prof. Dr.**
Lindenweg 3
W-8525 Uttenreuth-Weiher(DE)
Erfinder: **Czech, Bernd, Dr.**
Eskilstunastrasse 34
W-8520 Erlangen(DE)
Erfinder: **Weidner, Eckhard, Dr.**
Am Dorfweiher 9
W-8520 Erlangen(DE)

(74) Vertreter: **Weinhold, Peter, Dr.**
Patentanwälte Dipl.-Ing. G. Dannenberg Dr. P. Weinhold Dr. D. Gudel Dipl.-Ing. S. Schubert Dr. P. Barz Siegfriedstrasse 8
W-8000 München 40 (DE)

(54) **Verfahren zur Entfernung von Sterinen aus vegetabilischen und tierischen Fetten.**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Abtrennung von Sterinen, insbesondere Cholesterin, aus bzw. Anreicherung von Sterinen in vegetabilischen und tierischen Fetten, bei dem das sterinhaltige Fett mit einem Kohlenwasserstoff/Alkohol/Wasser-Gemisch gemischt wird und anschließend die beiden sich bildenden Phasen getrennt werden. Dabei enthält die kohlenwasserstoffreiche Phase im wesentlichen das von Sterinen befreite Fett, während in der alkoholreichen Phase die Sterine gelöst sind. Vorzugsweise wird dieses Verfahren kontinuierlich als Gegenstromextraktion durchgeführt.



I Alkohol + Wasser + Kohlenwasserstoff
II Alkohol + (Wasser) + Kohlenwasserstoff
III Wasser + Aromen
IV Cholesterin + Butteröl
V cholesterinfreies Butteröl

FIGUR 1

EP 0 545 292 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Sterinen aus bzw. zur Anreicherung von Sterinen in vegetabilischen und tierischen Fetten. Da von diesen Sterinen Cholesterin das bei weitem wichtigste ist, wird im folgenden überwiegend die Abtrennung/Anreicherung von Cholesterin als repräsentativ für die Abtrennung/Anreicherung der Sterine im allgemeinen diskutiert.

Unlängst hat die Fraktionierung und Cholesterinverminderung von Milchfett viel Interesse gefunden, um der Milchwirtschaft neue Möglichkeiten zur Verwendung bzw. Vermarktung von Milchfett zu erschließen. Wegen gesundheitlicher Bedenken vor allem hinsichtlich der Arteriosklerose wird der Verminderung des Gehaltes an Cholesterin große Beachtung geschenkt. Im allgemeinen wird der Vorschlag gemacht, den Gehalt des Milchfettes an Cholesterin um 90% herabzusetzen, damit eine Reihe von Molkereiprodukten in die Kategorie der cholesterinfreien Produkte eingeordnet werden können.

Cholesterin (5-Choleston-3β-ol), MG 386,64, Schmelzpunkt 148,5 °C, Kochpunkt 360 °C, ist in Wasser praktisch unlöslich, in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme besser löslich. In Ether, Benzol, Petrolether und Chloroform ist Cholesterin gut löslich. Cholesterin ist in großen Mengen in Gallensteinen zu finden. Als Hauptvertreter der Zoosterine ist Cholesterin auch in den übrigen Organen verbreitet: im Großhirn (etwa 10% der Trockensubstanz), in Nervenzellen, in Nebennieren und in der Haut. Eidotter und Wollwachs sind ebenfalls reich an Cholesterin. Das Blut enthält 150 bis 250 mg%, das Herz 2000 mg% Cholesterin (Höchstmenge um das 60.ste Lebensjahr). Insgesamt enthält der menschliche Körper durchschnittlich 0,32% Cholesterin teils frei, teils mit Fettsäuren verestert: die Ester rechnet man zu den Blutfetten. Täglich werden im Körper des Erwachsenen etwa 1 bis 2 g Cholesterin synthetisiert und bei fettarmer Kost 0,04 bis 0,1 g, bei fettreicher Kost bis 1,4 g Cholesterin aufgenommen.

Je 100 g Nahrungsmittel enthalten Butter 240 mg, Margarine 186 mg, fettes Rindfleisch 90 mg, fettes Schweinefleisch 99 mg, Kabeljau 58 mg, Schellfisch 64 mg und Lebertran 570 mg Cholesterin. In geringen Mengen tritt Cholesterin auch in pflanzlichen Fetten auf. Die Biosynthese von Cholesterin erfolgt aus Squalen über Lanosterin. Hauptbildungsort ist die Leber, aber auch in der Nebennierenrinde, in Haut, Darm, Testes und Aorta wird Cholesterin gebildet.

Andererseits ist Cholesterin die biogenetische Vorstufe von Gallensäuren, Vitam D_3, Androsteron, Testosteron, Progesteron und anderen Steroiden. Cholesterin spielt im Organismus auch eine Rolle als Hautschutzsubstanz, Quellungsregulator, Nervenisolator und dgl.

Durch falsche Ernährung, aber auch durch bestimmte Enzymdefekte, können pathologisch erhöhte Cholesterinspiegel im Serum entstehen. Diese werden als mitverantwortlich für die Entstehung von Arteriosklerose angesehen, doch sind die Meinungen über Zusammenhänge zwischen der Aufnahme cholesterinhaltiger Nahrungsmittel und Hypercholesterinämien geteilt. Nach Heyden sollen Öle mit einem hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren (z.B. Sonnenblumenöl, Maisöl, Leinöl, Sojaöl und Traubenkern-Öl) den Blutcholesterinspiegel senken und damit in vielen Fällen gegen Arteriosklerose wirken.

Ein bedeutender Prozentsatz des Milchfetts kommt in der Form von Butter auf den Markt. Nach der Butter-Verordnung vom 2.6. 1951 ist Butter "das aus Milch, Sahne (Rahm) oder Molkensahne (Molkenrahm), süß oder gesäuert, gegebenenfalls unter Verwendung spezifischer Milchsäurebakterienkulturen, Wasser und Kochsalz gewonnene plastische Gemisch, aus dem beim Erwärmen auf 45 °C überwiegend eine klare Milchfettschicht und in geringerem Maße eine Wasser- und Milchbestandteile enthaltende Schicht abgeschieden werden". Butter darf nicht in Verkehr gebracht werden, wenn in 100 g Butter weniger als 82 g Fett oder mehr als 16 g Wasser enthalten sind. Gesalzene Butter liegt vor, wenn 100 g Butter mehr als 0,1 g Kochsalz enthalten. Als Färbemittel sind nur α-, β- und γ-Karotin zugelassen. Obschon Butter bereits im Altertum (wenn auch nur als Kosmetikum) bekannt war, hat sich ihre Verwendung als eines der wichtigsten Speisefette erst im 16. Jahrhundert in den gemäßigten Zonen einzubürgern begonnen. In der Bundesrepublik ist der Butterverbrauch zugunsten anderer Nahrungsmittel (Margarine, Speiseöle und Pflanzenfette) rückläufig.

Ausgangsmaterial für die Buttergewinnung ist der Rahm, eine an Fett angereicherte Milchemulsion mit 20 bis 25% Fettgehalt. Sie wird beim Stehenlassen oder Zentrifugieren der Milch erhalten. Durch andauerndes Schlagen im Butterfaß oder in der Buttermaschine wird der Rahm in Butter verwandelt. Dabei vereinigen sich die sehr feinen Fettpartikel allmählich zu größeren Klumpen. Aus 25 l guter Milch wird im allgemeinen 1 kg Butter erhalten. Die sich bildende wäßrige Phase ist die Buttermilch. Die fertige ungesalzene Butter enthält im Durchschnitt 82 bis 84% Fett und 15% Wasser sowie in geringeren Mengen Lactose, Milchsäure, Casein, Eiweiß und Mineralstoffe. Vom Standpunkt der Kolloidchemie gesehen ist Butter eine Wasser-in-Öl-Emulsion, wohingegen Milch eine Öl-in-Wasser-Emulsion darstellt. In letzterem Fall schwimmen sehr feine Fettpartikel in einer wäßrigen Lösung.

Für verschiedene Verwendungszwecke wird aus Butter sogenanntes Butterschmalz hergestellt, welches 99,3%-iges Butterfett darstellt. Das Butterschmalz enthält höchstens 0,5% Wasser und ist praktisch frei von Lactose, Casein und Salzen. Das Butterschmalz wird durch Ausschmelzen der Butter und Abtrennen der

wäßrigen Phase unter Erhitzen auf 100 bis 105 °C erzeugt. Es dient gewöhnlich als Brat- und Backfett.

Die Farbe der Butter steht in einem Zusammenhang mit der Fütterung der Milchkühe und dem Vitamingehalt des Futters. Butterfett enthält 0,2 bis 0,45% Lecithin, 0,22 bis 0,41% Cholesterin und die fettlöslichen Vitamine A und E. Milchsäurebakterien sind in der Butter bis zu 100 Mio/g vorhanden, was jedoch gesundheitlich unbedenklich ist. Zum Schutz vor dem Ranzigwerden wird sie am besten dunkel und kühl aufbewahrt. Bei Vorhandensein von Schwermetallionen (insbesondere Kupfer) und höherem Säuregehalt kann Butter schon nach 2 bis 3 Tagen einen fischartigen Geruch aufweisen, weil das Lecithin in der Butter durch Hydrolyse und Oxidation zu Trimethylamin abgebaut wird.

Etwa 98% des Milchfetts bestehen aus Triglyceriden. Die Kohlenstoffzahl der Triglyceride liegt im Bereich von 26 bis 54. Die restlichen 2% bestehen aus einer großen Zahl anderer Verbindungen, wie z.B. Lecithin, Cholesterin, Vitamine A und E, und einer großen Zahl anderer Komponenten, die zum charakteristischen Geschmack des Milchfetts beitragen und in geringen Konzentrationen vorliegen.

Die Aromastoffe der Butter bilden sich teils aufgrund enzymatischer Prozesse bei der Rahmreifung und teils durch Autoxidation der ungesättigten Fettsäuren. Hauptaromastoffe des Rahms sind Diacetyl (2,3-Butandion) und Acetoin (3-Hydroxy-2-butanon). Weiterhin sind die folgenden Aromastoffe von Bedeutung: ungesättigte Aldehyde wie cis-4-Heptenal und Homologe, Ester und Lactone. Von den Lactonen konnten δ-Decalacton, δ-Dodecalacton, δ-Tetradecalacton und δ-Hexadecalacton identifiziert werden.

Da Cholesterin für die Entstehung von Arterienverkalkung und anderer Kreislaufschäden verantwortlich gemacht wird, sind vielfach die Möglichkeiten zur Entfernung desselben aus dem Milchfett untersucht worden. In verschiedenen Arbeiten wurde die Extraktion des Cholesterins mit Hilfe von Kohlendioxid unter hohem Druck untersucht. Die Lösung von Cholesterin in Milchfett wird bei hohem Druck mit dem unter- oder überkritischem CO_2 behandelt. Dabei werden neben dem Cholesterin auch Anteile des Milchfetts im dichten Kohlendioxid gelöst. Anschließend wird das Kohlendioxid mit einem Adsorbens für das Cholesterin in Kontakt gebracht. Salze basischer Metalle, wie Oxide, Hydroxide, Carbonate, Sulfate, usw. sind als Adsorbentien für Cholesterin geeignet. Aus der so von Cholesterin befreiten Lösung wird das Milchfett durch Verminderung des Druckes abgetrennt. Cholesterin konnte so aus Butteröl durch fluides Kohlendioxid bei 220 bar und 45 °C mit Hilfe von $Ca(OH)_2$ entfernt werden (WO 90/02788).

Ein weiterer Verfahrensvorschlag betrifft die Auflösung des Cholesterin-enthaltenden Materials in einem unpolaren Lösungsmittel wie z.B. Hexan und die anschließende Adsorption des Cholesterins an Silicagel (JP-B-62-039593). In einer anderen Arbeit wird darüber berichtet, daß Cholesterin an der Grenzfläche Heptan/Wasser zusammen mit Alkylammonium (Cetyltrimethylammonium, Dioctyldimethylammonium) adsorbiert wird (Yu.A. Shchipanow, A.N. Popow, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser. (4), 445-51, 1980).

Frühere Untersuchungen haben sich auf Systeme mit satzweiser Extraktion mittels dichtem überkritischem Kohlendioxid konzentriert. In neuerer Zeit wurde auch die Extraktion von Cholesterin aus wasserfreiem Milchfett mit überkritischem, dichtem CO_2 bei kontinuierlichen Betrieb untersucht. Dabei wurde sowohl im Gegenstrom als auch im Gleichstrom verfahren. Bei 60 °C und 172 bar wurde eine Beladung des CO_2 von etwa 0,3 Gew.-%, bei 40 °C und 241 bar eine Beladung von etwa 1 Gew.-% erreicht. Mit Cholesterin gehen auch die Triglyceride der kurzkettigen Fettsäuren in merklichem Umfang in Lösung. Dadurch verschieben sich die Fettsäuremuster von Raffinat und Extrakt. Die Verminderung des Cholesteringehaltes im Raffinat um 7,5% war mit der Extraktion von 57% des Fettes verbunden. Die Selektivität der Löslichkeit des Cholesterins in CO_2 war somit nicht ausreichend. Deshalb wurde die beladene Gasphase über eine Adsorptionskolonne, die mit Magnesiumsilikat gefüllt war, geleitet. Auf diese Weise konnte eine Verminderung des Cholesterins im Milchfett von ca. 88% erhalten werden (Sangbin Lim, Gio-Bin Lim, Syed S.H. Rizvi, Proceedings of the 2nd International Conference on Supercritical Fluids, Boston, Massachusettts, 20-22 May 1991, Seiten 292-296). Die Aromastoffe des Milchfetts wurden jedoch zum Teil ebenfalls adsorbiert. Das Problem der Rückgewinnung des adsorbierten Cholesterins bzw. der Regenerierung des Adsorptionsmittels ist bislang nicht gelöst.

In der Zeitschrift "New Scientist" vom 18. Mai 1991 findet sich die folgende Notiz:

"Eier und Milchprodukte mit niedrigen Cholesteringehalt könnten bald für gesundheitsbewußte Verbraucher verfügbar sein. Australische Forscher sind dabei, letzte Hand an zwei Technologien zu legen, welche, wie sie sagen, bis zu 90% des Cholesterins aus gewissen Nahrungsmitteln ohne Änderung des Geschmackes, des Ernährungswertes oder der Struktur derselben entfernen können. Charn Sidhu, ein Biochemiker von CSIRO (Forschungsorganisation der australischen Regierung) und sein Kollege David Oakenfull haben ein Polymer auf der Basis von Betacyclodextrin (BCD) - ein aus Stärke gewonnenes nicht-toxisches Mittel - entwickelt, welches sich an Cholesterin in zerbrochenen Eiern und Milch bindet. Die Bindung geschieht aufgrund der Krapfen-ähnlichen Struktur des BCD-Moleküls. Das Cholesterin wird in das Zentrum des Moleküls hineingezogen, wo es sich bequem in das Loch des Krapfens einfügt.

Das Nahrungsmittel wird danach in einer Zentrifuge geschleudert, um das mit Cholesterin beladene BCD abzutrennen. Bei wirtschaftlichem Verfahren, sagt Sidhu, könnten 80 bis 90% des Cholesterins entfernt werden.

Nach Sidhu ist ein wirklicher Vorteil der BCD-Technik, daß sie bei Temperaturen bis hinab zu 5 °C arbeitet. Dies bedeutet, daß Nahrungsmittel nicht durch Erhitzen verdorben werden und während der Herstellung gekühlt werden können, um das Wachsen von Mikroorganismen zu verhindern. Er sagt, daß viele nahrungsverarbeitende Firmen schon die notwendige Ausrüstung besitzen und das BCD billig hergestellt werden kann.

CSIRO unterzeichnete Anfang dieses Jahres ein Lizenzabkommen mit einer australischen Firma, der National Eggs Products. Die Firma ist dabei, die Produktion von Eiern in flüssiger oder trockener Form mit geringen Cholesteringehalt in Gang zu setzen. Die gesundheitsfördernden Eier könnten in einem weiten Nahrungsbereich verwendet werden, von Eierflip und Eiskrem bis zu Konditoreiwaren und Mayonnaise.

Neil Foster, ein Chemie-Ingenieur an der Universität von New South Wales, verwendet eine Technik, die als überkritische Fluid-Technologie bekannt ist, um Cholesterin aus Fetten und Ölen zu extrahieren. In ihrem überkritischen fluiden Zustand zeigen Gase Eigenschaften von beiden, Gasen und Flüssigkeiten. CO_2 wird z.B. bei 31 °C und etwa 73 Atmosphären überkritisch. Der Trick bei der überkritischen Fluid-Technologie, sagt Foster, besteht darin, für spezielle Anwendungen die richtigen Balance zwischen Druck und Temperatur zu finden.

Zur Cholesterinentfernung sprudelt Foster überkritisches CO_2 in ein einen Haushalts-Druckkocher ähnliches Gefäß, welches die Fette oder Öle enthält. Die Flüssigkeits-ähnlichen Eigenschaften des CO_2 lösen das Cholesterin auf. Darauf wird das überkritische Fluid durch Erniedrigung von Druck und Temperatur in seinen gasförmigen Zustand zurückgebracht. Das Gas durchdringt das Öl, wobei es das gelöste Cholesterin mit sich führt. Das Cholesterin wird dann auf einem Adsorptionsbett abgelagert und das CO_2 wird zurückgeführt. Foster behauptet, daß das Verfahren alles Cholesterin, das nicht an Lipide gebunden ist - etwa 90% des gesamten Cholesterins - entfernt. Weil CO_2 nahe der Raumtemperatur ein überkritisches Fluid wird, werden temperaturempfindliche Nahrungsmittel während des Prozesses nicht geschädigt."

Es ist bekannt, daß Sterine wie Cholesterin, Stigmasterin, Sitosterin, Lanosterin, Agnosterin, usw. in Alkohol löslich sind.

In der EP-A-329 347 wird u.a. die Extraktion von Cholesterin aus Milchfett beschrieben. Diese Extraktion wird vorzugsweise mit Hilfe von reinen Methanol oder Methanol/Wasser-Gemischen bei Temperaturen von 40 bis 45 °C (wenig oberhalb des Butterschmelzpunkts) durchgeführt. Insbesondere wurden in einen Mischer/Abscheider-Extraktor Milchfett und Lösungsmittel kontinuierlich mit einen Lösungsmittel zu Fett-Verhältnis von 5:1 bei 30 Minuten Verweilzeit im Mischer intensiv gemischt. Danach wurde die Durchmischung unterbrochen und die Trennung der Phasen abgewartet. Die extrahierte Fettphase, das Raffinat, wurde abgezogen, gewogen und mit einer zweiten Portion an frischem Lösungsmittel (Gewichtsverhältnis Lösungsmittel zu Fett 5:1) gemischt. Das Mischen, Absetzen und Trennen wurde sechsmal wiederholt. Bei dieser Kreuzstromextraktion wurden insgesamt 88 bis 97% des Cholesterins aus den Butterfett entfernt. Etwa 35 bis 48% der Beschickung wurden als Cholesterinfreies Butterfett erhalten.

Die Destillation der Lösungsmittelphase ergab ein reines Methanol/Wasser-Gemisch und einen an Cholesterin leicht angereicherten Rückstand, der einige Aromakomponenten und Fette enthielt.

Nach der Extraktion wurde das Milchfett mit Dampf bei 70 °C 15 Minuten lang gestrippt, um alle Spuren von Rückständen an organischen Lösungsmittel zu entfernen. An diesen Punkt war das Milchfett zur Herstellung der verschiedenen Produkte verwendungsbereit.

Die Extraktion gemäß dem in der EP-A-329 347 beschriebenen Verfahren gelingt praktisch nur mit Methanol/Wasser-Gemischen. Jedoch ist auch in diesem Fall die Phasentrennung nach Unterbrechung des Mischvorgangs sehr langsam. Außerdem bildet sich eine relativ ausgeprägte Zwischenschicht zwischen den beiden Phasen aus, die zum Extrakt geschlagen werden muß und die Verluste an Fett erhöht.

Mit wachsender Kohlenstoffzahl nimmt die emulgierende Wirkung primärer Alkanole zu. Bei Verwendung von Ethanol/Wasser-Gemischen als Extraktionsmittel bleiben bei dem obigen Verfahren sowohl die Butterfettphase als auch die Ethanol/Wasser-Phase über mehrere Stunden trüb. Somit erscheinen Alkohol/Wasser-Gemische zunächst als ungeeignet zur Abtrennung von Cholesterin aus Milchfett.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Phasentrennung sehr stark beschleunigt werden kann, wenn man dem obigen System einen Kohlenwasserstoff zusetzt. Dabei löst sich der Kohlenwasserstoff praktisch vollständig im Butterfett auf und erzeugt auch bei Temperaturen unterhalb des Butterfett-Schmelzpunkts von 40 °C niedrigviskose Lösungen. Im Extraktionsmittel aus Alkanol/Wasser lösen sich nur vernachläßigbare Mengen an Kohlenwasserstoffen. Die Zwischenschicht zwischen den beiden Phasen verschwindet praktisch vollständig. Somit wird dadurch ein mehrstufiger Gegenstromprozeß mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute realisierbar. Außerdem wird durch die Zugabe einer bestimmten Menge an Kohlenwas-

serstoffen der Verteilungskoeffizient des Sterins (Cholesterins) in Richtung einer Anreicherung in der Wasser-Alkohol-Phase verändert.

Demgemäß wird durch die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abtrennung von Sterinen, insbesondere Cholesterin, aus bzw. zur Anreicherung dieser Sterine in vegetabilischen und tierischen Fetten, insbesondere Milchfett, bereitgestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

a) Mischen des sterinhaltigen Fetts mit einem Kohlenwasserstoff/wassermischbaren Solvens/Wasser-Gemisch;

b) Trennung der beiden sich bildenden Phasen; und

c) Entfernen des Lösungsmittels aus der kohlenwasserstoffreichen Phase (vorzugsweise durch Destillation) unter Erhalt eines Fetts mit vermindertem Steringehalt; und/oder

d) vollständiges oder teilweises Entfernen des Lösungsmittels (vorzugsweise durch Destillation) aus der kohlenwasserstoffarmen Phase mindestens bis zur Ausfällung eines sterinreichen Fetts und gegebenenfalls Abtrennen dieses Fetts von der restlichen Lösung (vorzugsweise durch Dekantieren und/oder Zentrifugieren).

Unter "wassermischbares Solvens" wird im obigen Zusammenhang ein organisches Lösungsmittel verstanden, das bei 20 °C und Atmosphärendruck flüssig und mit Wasser vorzugsweise in jedem Verhältnis mischbar ist. In jedem Fall sollten sich jedoch mindestens 10 Gew.-% Wasser in Solvens lösen (unter den soeben genannten Bedingungen).

Bevorzugt verwendete Kohlenwasserstoffe sind leicht flüchtige (vorzugsweise gesättigte) Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 12, z.B. 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4. Konkrete Beispiele hierfür sind Methan, Ethan, Propan und Butan, also Kohlenwasserstoffe, die in der Lebensmitteltechnologie ohne Einschränkung zugelassen sind. Diese Kohlenwasserstoffe können nach der Extraktion bei tiefen Temperaturen ohne Schwierigkeiten vom behandelten Fett abgetrennt werden. Bei den Kohlenwasserstoffen, die bei Temperaturen unterhalb der Extraktionstemperatur sieden, muß die Extraktion bei dem jeweiligen Dampfdruck oder darüber erfolgen. Außerdem kann mit den obigen bevorzugten Alkanen die Konzentration derselben im Fett mit Hilfe des Drucks sehr einfach und zuverlässig gesteuert werden.

Das ist für den praktischen Betrieb von großem Vorteil. Bei Propan und Butan genügen bereits Drucke unterhalb des Dampfdruckes, um die Viskosität der Fettphase ausreichend zu vermindern. Es sind daher in diesem Fall im Bereich von Raumtemperatur bis 80 °C nur Drucke zwischen 2 und 15 bar erforderlich. Aber auch bei Verwendung von Ethan und Methan übersteigen die für eine schnelle Phasentrennung erforderlichen Drucke den Wert von 50 bis 60 bar nicht.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete wassermischbare Solventien sind z.B. Alkohole, Ketone, Carbonsäureester und Mischungen derselben. Besonders geeignet sind Alkohole, insbesondere Alkanole, mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methanol, Ethanol und Propanol. Besonders bevorzugt werden Ethanol und Isopropanol, wobei Ethanol in den meisten Fällen den Alkohol der Wahl darstellt. Der Alkohol kann auch mehr als eine (z.B. zwei oder drei) Hydroxylgruppen sowie Etherbrücken aufweisen. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propandiol etc. Unter den Ketonen sind diejenigen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, z.B. Aceton und Butanon, bevorzugt, während bei den Carbonsäureestern die Gesamtkohlenstoffzahl 5 ebenfalls nicht überschreiten sollte (wie z.B. in Falle von Methylformiat und Ethylacetat). Da erfindungsgemäß Alkohole als wassermischbare Solventien bei weitem am meisten bevorzugt werden, wird nachfolgend stellvertretend für "wassermischbares Solvens" stets vereinfachend von "Alkohol" bzw. "Alkanol" gesprochen, was aber nicht bedeutet, daß die entsprechenden Ausführungen auf die Fälle beschränkt sind, in denen tatsächlich Alkohole bzw. Alkanole eingesetzt werden.

Die Alkohole werden bei der Extraktion in merklichen Umfang in der Fettphase gelöst und müssen nach der Extraktion der Sterine aus dem Raffinat entfernt werden. Das geschieht konventionell durch Strippen bei erhöhten Temperaturen und verminderten Druck (etwa 70 bis 80 °C; 0,1 - 0,5 bar). Die Dauer des Strippvorgangs beträgt in allgemeinen ca. 15 Minuten.

Diese Temperaturbelastung kann nun nach den Verfahren dieser Erfindung dadurch vermieden werden, daß als Kohlenwasserstoffe Methan, Ethan, Propan oder Butan verwendet werden. Die Raffinatphase wird zur Entfernung des gelösten Alkans um etwa 20 °C über die Prozeßtemperatur erwärmt und dann über ein Entspannungsventil auf einen Druck von 0,5 bis 1 bar entspannt. Dabei wird das Alkan gasförmig freigesetzt und transportiert den gelösten Alkohol praktisch vollständig aus der Fettphase hinaus. Auf diese Weise genügt eine kurzfristige und mäßige Temperaturerhöhung um das Raffinat von den Lösungsmitteln zu befreien. Sollten dennoch noch Spuren von Alkohol im Fett zurückgeblieben sein, so genügt eine nochmalige Auflösung von einen der genannten Alkane (z.B. Methan bei einen Druck von 5 bar) und anschließende Entspannung, um die letzten Reste von Alkohol zu entfernen.

In erfindungsgemäßen Verfahren liegt das Gewichtsverhältnis von eingesetztem Fett zu eingesetzten Kohlenwasserstoff im allgemeinen in Bereich von 10:1 bis 1:5, insbesondere im Bereich von 6:1 bis 1:3. Hierbei sind zweckmäßigerweise zwei Fälle zu unterscheiden:

(A) Ist die an Fett reiche Phase die leichte Phase, liegt das Gewichtsverhältnis Fett/Kohlenwasserstoff im allgemeinen in Bereich von 1:1,5 bis 1:5, insbesondere von 1:1,8 bis 1:4 und besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:3.

(B) Ist hingegen die an Fett reiche Phase die schwere Phase, dann liegt das Gewichtsverhältnis Fett/Kohlenwasserstoff im allgemeinen in Bereich von 10:1 bis 1:1, vorzugsweise von 8:1 bis 1,5:1 und besonders bevorzugt von 6:1 bis 3:1.

Das Gewichtsverhältnis von eingesetzten Alkohol zu eingesetzten Wasser im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt im allgemeinen 1:0,05 bis 1:1, insbesondere 1:0,07 bis 1:0,5, wobei ein Verhältnis im Bereich von 1:0,1 bis 1:0,35 besonders bevorzugt ist. Je größer das Verhältnis von Wasser zu Alkanol, desto geringer wird der Alkoholgehalt des Fetts. Gleichzeitig nimmt mit zunehmendem Wassergehalt des Alkohols die Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs im Alkohol ab. Umgekehrt nehmen mit vermindertem Wassergehalt des Alkohols der Alkoholgehalt des Fetts und der Kohlenwasserstoffgehalt im Alkohol zu. Aus praktischen Gründen wird man somit z.B. bei der Extraktion von Cholesterin aus Milchfett mit Hilfe von Ethanol Wasserkonzentrationen größer als 15 Gew.-% nicht anwenden, da sonst die Löslichkeit des Cholesterins zu gering und dementsprechend die benötigten Extraktionsmittelmengen zu groß werden.

Das Gewichtsverhältnis von zu extrahierendem Fett zu Kohlenwasserstoff/Alkohol/H_2O-Gemisch in erfindungsgemäßen Verfahren beträgt normalerweise 1:0,5 bis 1:10, insbesondere 1:1 bis 1:7, wobei ein Gewichtsverhältnis von 1:2 bis 1:5 besonders bevorzugt wird.

In Stufe d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die vorzugsweise durch Destillation erreichte teilweise Entfernung des Lösungsmittels vorzugsweise bis zu einem Rest-Alkoholgehalt von 0,1 bis 10, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt, insbesondere in Form einer Gegenstromextraktion. Demgemäß umfaßt ein besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren zur Abtrennung von Sterinen aus bzw. zur Anreicherung von Sterinen in Fetten die folgenden Stufen:

(i) Lösen des Fetts in einem Kohlenwasserstoff oder einem gegebenenfalls wasserhaltigen Kohlenwasserstoff/Alkohol-Gemisch;

(ii) Extrahieren der Lösung von Stufe (i) mit einer gegebenenfalls Kohlenwasserstoff-haltigen Alkohol/Wasser-Mischung unter Erhalt eines kohlenwasserstoffarmen, sterinreichen Extrakts und eines kohlenwasserstoffreichen, sterinarmen Raffinats; und

(iii) Entfernung des Lösungsmittels aus dem Raffinat von Stufe (ii) (vorzugsweise durch Destillation); und/oder

(iv) Entfernung des Lösungsmittels aus dem Extrakt von Stufe (ii) (vorzugsweise durch Destillation), mindestens bis zur Ausfällung eines sterinreichen Fetts, und gegebenenfalls Abtrennen dieses Fetts von der verbliebenen Lösung (vorzugsweise durch Dekantieren oder Zentrifugieren).

Vorzugsweise wird das obige Verfahren so durchgeführt, daß das Gewichtsverhältnis von Alkohol zu Wasser im in Stufe (ii) eingesetzten Extraktionsmittel im Bereich von 15:1 bis 1:1, insbesondere 10:1 bis 1,5:1 liegt. Der gegebenenfalls in diesen Extraktionsmittel vorhandene Kohlenwasserstoff macht vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%, des eingesetzten Extraktionsmittels aus.

In Stufe (i) des obigen Verfahrens beträgt das Gewichtsverhältnis von zu extrahierendem Fett zu Kohlenwasserstoff vorzugsweise 8:1 bis 1:5, insbesondere 6:1 bis 1:3. Wird ein Kohlenwasserstoff/Alkohol-Gemisch als Lösungsmittel für das Fett eingesetzt, beträgt der Gehalt des Alkohols im Lösungsmittel für das Fett im allgemeinen nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%. Die gegebenenfalls in einen derartigen Gemisch vorhandenen Wassermengen rühren in der Regel von Wassergehalt des verwendeten Alkohols her und liegen demgemäß in Spurenbereich bis hinauf zu ca. 5 Gew.-%, insbesondere ca. 1 Gew.-%.

Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von fettreicher Phase zu Wasser-Alkoholphase bei der obigen Extraktion im Bereich von 0,4:1 bis 5:1. Mit ansteigenden Phasenverhältnis nimmt die Ausbeute an sterinarmem Fett zu. Bei richtiger Wahl des Phasenverhältnisses und des Verhältnisses von Kohlenwasserstoff: Alkohol:Wasser:Fett und besonders bei Gegenstrom mit Rücklauf können Rückgewinnungen von 95 bis 99% an sterinarmem bzw. sterinfreiem Produkt erhalten werden, wobei der Steringehalt desselben bis auf 0,01 Gew.-% abgesenkt werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren kann z.B. so durchgeführt werden, daß in einem Mischer das Ausgangsprodukt, beispielsweise Butteröl, in einem Kohlenwasserstoff gelöst wird. Die Lösung des von Sterin (insbesondere Cholesterin) zu befreienden Fettes wird einer Extraktionskolonne am Sumpf zugeführt und das Extraktionsmittel (Alkohol/Wasser-Gemisch) wird der

Extraktionskolonne am Kopf zugeführt. Das Extraktionsmittel bildet normalerweise die schwere Phase und durchströmt die Kolonne im Gegenstrom zur Lösung des Fettes von oben nach unten. Wie bereits oben erwähnt, kann auch die Alkohol/Wasser-Phase die leichtere Phase sein. In diesem Fall wechseln die Strömungsrichtungen entsprechend.

Die Sterine lösen sich neben etwas Fett in Extraktionsmittel auf. Je höher der Alkoholgehalt des Extraktionsmittels ist, desto besser ist das Lösungsvermögen für das Fett. Das Extrakt wird einer Rektifizierkolonne zugeführt und der Alkohol bis auf einen Restgehalt von vorzugsweise etwa 0,5 bis 2% entfernt. Wenn Wert auf eine thermisch schonende Behandlung gelegt wird, erfolgt die Rektifikation bei vermindertem Druck oder durch Strippen. Wie bereits oben erwähnt, wird im allgemeinen den Alkoholen Methanol, Ethanol und Isopropanol (sowie Aceton) der Vorzug gegeben, weil diese die niedrigsten Siedepunkte aufweisen.

Nach der Entfernung des Alkohols ist die Löslichkeit des Fettes in der Extraktphase auf praktisch 0 abgesunken. Infolgedessen schwimmt das gelöste Fett auf und wird vorzugsweise durch Dekantieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Das extrahierte Sterin ist praktisch vollständig im ausgefallenen Öl (Fett) gelöst. Je nach Lösungsmittelverhältnis können Produkte bis zu einen Steringehalt von 5% und darüber erhalten werden. Diese Produkte eignen sich als Ausgangsstoffe für die Gewinnung von reinen Sterinen (insbesondere reinem Cholesterin), gegebenenfalls nach Wiederholung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Cholesterin ist z.B. als Ausgangsprodukt für die Synthese der Steroidhormone und von flüssigen Kristallen von wirtschaftlichem Interesse. Nach Abtrennen des Fettes wird das verbleibende Wasser vorzugsweise mit dem Kopfprodukt aus der Rektifikation der Extraktphase vermischt und als Extraktionsmittel auf den Kopf der Extraktionskolonne zurückgeführt. Die wasserlöslichen Aromastoffe, wie sie beispielsweise in Butteröl vorkommen, verbleiben in Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens in Wasser gelöst und werden so in den Prozeß zurückgeführt. Nach einer Einlaufphase bleibt das Aroma des von Sterinen zu befreienden Produkts praktisch erhalten. Das Fettsäuremuster kann nur im Verhältnis der Fettmengen in den beiden Phasen beeinflußt werden. Bei einer Ausbeute von 95% und darüber ist keine Änderung von Bedeutung zu erwarten.

Eine andere Möglichkeit, die in Wasser gelösten Aromastoffe ins Butterfett zurückzuführen, besteht darin, daß bei der Abtrennung des Alkohols aus der alkoholreichen Phase durch Destillation so viel Wasser abdestilliert wird, daß die anfallende aromahaltige Wassermenge gerade ausreicht, um aus dem sterinfreien bzw. -armen Butterfett durch Einemulgieren des Wassers streichfähige Butter herzustellen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun unter Bezugnahme auf die anliegende Figur 1 näher erläutert. Bei dieser Ausführungsform soll Cholesterin aus Butteröl (Milchfett) entfernt werden.

Butteröl und Kohlenwasserstoff werden im Mischer (1) bei einer Temperatur wenig oberhalb der Schmelztemperatur des Butterfettes im gewünschten Verhältnis miteinander gemischt, so daß eine homogene Lösung entsteht. Der in Mischer herrschende Mindestdruck ist durch den Dampfdruck des Kohlenwasserstoffs über der Lösung bestimmt. Unter Umständen ist es von Vorteil, der Lösung noch etwas Alkohol zuzusetzen. Die homogene Lösung wird der Extraktionskolonne (2) am Sumpf zugeführt. Sie strömt in der Kolonne aufwärts und der Alkohol/Wasser-Phase entgegen. Dabei wird das Cholesterin von der Alkohol/Wasser-Phase aufgenommen. Ebenfalls geht eine geringe Menge an Fett in die Alkohol/Wasser-Phase über. Die von Cholesterin befreite leichte Phase verläßt die Extraktionskolonne am Kopf und gelangt in die Kolonne (3). Die Temperatur in der Extraktionskolonne kann unterhalb der Temperatur in Mischer liegen. Sie kann bis zum Gefrierpunkt herunter beliebig gewählt werden.

Bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen mit sehr niedriger Siedetemperatur, wie beispielsweise Propan oder Butan, als Lösungsmittel für das Ausgangsprodukt ist der Betriebsdruck in der Extraktionskolonne höher als Atmosphärendruck. In solchen Fällen wird das Lösungsmittel der fettreichen Phase (des Raffinats) größtenteils in der Kolonne (3) bei einer Temperatur, die etwa 20 bis 40 °C höher als die Temperatur im Extraktor ist, in einem Flash-Verfahren vom gelösten Fett getrennt. Danach wird die flüssige Phase im Entspannungsventil (4) auf Atmosphärendruck entspannt und der Destillationskolonne (5) zugeführt, in der die noch in Fett gelösten Anteile an Kohlenwasserstoff, Alkohol und Wasser abgetrennt werden. Das in der Kolonne (3) abgetrennte Lösungsmittel wird in den Mischer (1) zurückgeführt. Die Alkohol/Wasser-Phase (das Extrakt) wird analog zum Vorgehen bei der Raffinatphase in der Kolonne (6) bei Temperaturen von 20 bis 40 °C oberhalb der Temperatur in der Extraktionskolonne durch ein Flash-Verfahren vom leichtflüchtigen Kohlenwasserstoff größtenteils befreit und anschließend im Entspannungsventil (7) auf Atmosphärendruck gebracht. Das Extrakt, welches den Sumpf der Extraktionskolonne (2) verläßt, wird der Rektifizierkolonne (8) zugeführt. Es besteht aus einen Gemisch aus Alkohol und Wasser als Hauptkomponenten, in den neben etwas Fett und Kohlenwasserstoff das extrahierte Cholesterin gelöst ist. Die Rektifizierkolonne (8) arbeitet bei Atmosphärendruck. Das Extrakt wird darin in ein Kopfprodukt, das

Alkohol als Hauptkomponente und neben Wasser noch geringe Mengen an Kohlenwasserstoff enthält, und in ein Sumpfprodukt aus Wasser mit geringen Alkoholgehalt (etwa 1%) und Fett zerlegt.

Bei der Abtrennung des Alkohols aus der wäßrigen Phase wird das Fett unlöslich und scheidet sich als Öl ab. Letzteres enthält überraschenderweise das extrahierte Cholesterin praktisch vollständig gelöst. Das Öl wird im Abscheider (9) durch Dekantieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Die verbleibende wäßrige Phase enthält die extrahierten wasserlöslichen Aromastoffe des Einsatzproduktes und Spuren von Cholesterin. Je nach Prozeßführung (Lösungsmittelverhältnis) kann das in Abscheider (9) anfallende Fett bis etwa 5% Cholesterin enthalten. Die Wasserphase aus Abscheider (9) wird mit dem Kopfprodukt der Kolonne (8) vereinigt und auf den Kopf der Extraktionskolonne (2) zurückgegeben. Auf diese Weise kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Fett ohne Entstehung von Umweltproblemen mit hoher Ausbeute (96 bis 98% können als cholesterinfreies Fett erhalten werden) von Cholesterin befreit werden, weil Lösungsmittel und Extraktionsmittel vollständig in das Verfahren zurückgeführt werden.

Bei hohen Lösungsmittelverhältnis (d.h. Gewichtsverhältnis Extraktphase/Raffinatphase), z.B. 4:1, kann durch einfache Gegenstromextraktion, wie in Fig. 1 schematisch dargestellt, der Cholesteringehalt des Milchfettes auf 0,02 Gew.-% und darunter vermindert werden. Diese Verfahrensweise ist jedoch mit hohen Verlusten (50% und darüber) an Milchfett verbunden. Das wird auch bei der Extraktion lediglich mit Ethanol/Wasser-Gemischen beobachtet und in der EP-A-329 347 beschrieben. Hohe Verluste an Milchfett bedeuten aber auch eine merkliche Änderung des Fettsäuremusters des Raffinats, weil die Ester der kurzkettigen Fettsäuren im alkoholischen Extraktionsmittel besser löslich sind als die Ester der langkettigen Fettsäuren.

Das Milchfett zeichnet sich gegenüber den übigen Nahrungsfetten durch ein besonders breites Fettsäuremuster aus, wie aus der nachstehenden Tabelle 1 ersichtlich ist. Eine Besonderheit ist der relativ hohe Gehalt an Buttersäure und Capronsäure. Darin besteht unter anderem der physiologische Wert des Milchfettes.

TABELLE 1

Zusammensetzung der aus einigen natürlichen Fetten erhaltenen Fettsäuregemische				
	Prozentualer Anteil am Fettsäuregemisch			
	Butter	Schweineschmalz	Kokosfett	Olivenöl
Buttersäure (C_4)	3	-	-	-
Capronsäure (C_6)	2	-	-	-
Caprylsäure (C_8)	1	-	8	-
Caprinsäure (C_{10})	2	-	7	-
Laurinsäure (C_{12})	4	-	47	-
Myristinsäure (C_{14})	10	3	18	-
Palmitinsäure (C_{16})	28	25	9	9
Stearinsäure (C_{18})	10	10	2	2
Summe der gesättigten Fettsäuren	60	38	91	11
Ölsäure (C_{18})	35	52	6	85
Linolsäure (C_{18})	5	10	2	4
Summe der ungesättigten Fettsäuren	40	62	8	89

Wird das Lösungsmittelverhältnis klein gewählt, z.B. 1:1, so kann der Verlust an Milchfett vermindert werden, beispielsweise auf 5%. Infolgedessen wird das Fettsäuremuster nur wenig verändert. Ebenso ist der Verlust an Aromastoffen geringer. Jedoch ist es in diesem Fall nicht möglich, mit einer einfachen Gegenstromextraktion den Cholesteringehalt auf extrem kleine Werte herabzusetzen. Die Erfüllung beider Bedingungen, nämlich Erhaltung des Fettsäuremusters und Verminderung des Cholesteringehaltes um wenigstens 90%, ist aber durch fraktionierte Extraktion nach dem Verfahren dieser Erfindung möglich. Dabei wird ein Teil des aus dem Extrakt abgeschiedenen Milchfetts als Rücklauf in die Extraktionskolonne zurückgeführt. Diese Ausführungsform sei anhand der schematischen Darstellung in Fig. 4 näher erläutert.

Butteröl (Milchfett) und Kohlenwasserstoff werden in Mischer (10) bei einer Temperatur wenig oberhalb der Schmelztemperatur des Butteröls im gewünschten Verhältnis miteinander gemischt, so daß eine homogene Lösung entsteht. Unter Umständen ist es von Vorteil, der Lösung soviel Alkohol (z.B. Ethanol)

zuzugeben, daß die Gleichgewichtskonzentration in Extraktor erhalten wird. Der Druck im Mischer (10) entspricht den Dampfdruck des Kohlenwasserstoffs über der Lösung. Die homogene Lösung wird der Extraktionskolonne (11) in einem mittleren Abschnitt zugeführt. Die Temperatur in der Extraktionskolonne (11) kann unterhalb der Temperatur im Mischer (10) liegen. Sie kann bis zum Gefrierpunkt herunter beliebig gewählt werden. Je nach der Menge des im Butteröl gelösten Alkans und dem Wassergehalt des Alkohols kann die Extraktphase die schwere oder die leichte Phase sein. Werden Methan, Ethan, Propan oder Butan als Kohlenwasserstoff verwendet, kann der Gehalt in Butteröl durch den Druck eingestellt und reguliert werden. Bei hohen Alkangehalten des Butteröls und höheren Wassergehalten des Alkanols ist die Extraktphase die schwere Phase. Bei geringeren Alkangehalten des Butteröls und geringen Wassergehalten des Alkanols ist die Extraktphase die leichte Phase. Alkangehalt des Butteröls und Wassergehalt des Alkanols werden so eingestellt, daß die Dichtedifferenz zwischen Extrakt- und Raffinatphase wenigstens 50 kg/m^3 beträgt.

Extraktphase und Raffinatphase werden in der Extraktionskolonne (11) in Gegenstrom geführt. Dabei wird Cholesterin von dem aus Alkanol und Wasser bestehenden Extraktionsmittel aufgenommen. Ebenfalls wird eine geringe Menge an Fett in Extrakt aufgelöst. Die vom Cholesterin befreite Raffinatphase verläßt die Extraktionskolonne (11) und gelangt in den Flash-Verdampfer (12). Bei einer Temperatur, die etwa 10 bis 20 °C höher ist als die Temperatur in der Extraktionskolonne (11), wird in den Fällen, in denen Methan, Ethan, Propan oder Butan als Alkan verwendet wird, die Hauptmenge des Alkans und der größere Teil des im Butteröl gelösten Alkanols beim Arbeitsdruck im Verdampfer (12) abgetrennt und in den Mischer (10) zurückgeführt.

Danach wird das Butteröl im Entspannungsventil (13) auf Atmosphärendruck entspannt und der Rektifikationskolonne (14) zugeführt.

In der Kolonne (14) werden die noch im Fett gelösten Anteile an Kohlenwasserstoffen und Alkanol abgetrennt. Das abgetrennte Lösungsmittel wird in den Mischer (10) zurückgeführt. Das von Cholesterin befreite Fett wird als Sumpfprodukt aus der Kolonne (14) abgezogen.

Das die Extraktionskolonne (11) verlassende Extrakt geht in den Flashverdampfer (15). Dort werden analog zum Vorgehen bei der Raffinatphase das gelöste Alkan und ein Teil des Alkanols bei erhöhter Temperatur abgetrennt und in die Kolonne (11) zurückgeführt. Anschließend wird das Extrakt im Entspannungsventil (16) auf Umgebungsdruck gebracht und der Rektifizierkolonne (17) zugeführt. Das Extrakt besteht aus einen Gemisch aus Alkohol und Wasser, in den neben etwas Fett das extrahierte Cholesterin und geringe Mengen Alkan gelöst sind. In der Rektifizierkolonne (17) wird das Extrakt in ein Kopfprodukt, das Alkanol als Hauptkomponente und neben Wasser noch geringe Mengen an Kohlenwasserstoff enthält, und in ein Sumpfprodukt aus Wasser mit geringem Alkanolgehalt (etwa 1%) und Fett zerlegt.

Bei der Abtrennung des Alkanols aus den Extrakt wird das Fett unlöslich und scheidet sich als Öl ab. Letzteres enthält überraschenderweise das extrahierte Cholesterin praktisch vollständig gelöst. Das Öl wird im Abscheider (18) durch Dekantieren oder Zentrifugieren von der wäßrigen Phase getrennt. Die verbleibende wäßrige Phase enthält die extrahierten wasserlöslichen Aromastoffe und Spuren von Cholesterin. Das im Abscheider (18) anfallende Milchfett enthält das extrahierte Cholesterin in Konzentrationen bis zu 5 Gew.-%. Ein Teil dieses Produktes (etwa 50 bis 70%) wird als Rücklauf in die Extraktionskolonne (11) an der Stelle des Austritts des Extraktionsmittels zurückgegeben.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

BEISPIEL 1

61 g Butteröl mit einem Cholesteringehalt von 0,26 Gew.-% wurden in 120 g Hexan und 10 g Ethanol gelöst. Diese Lösung wurde in einen Scheidetrichter gegeben und ein Gemisch aus 26 g Wasser und 110 g Ethanol wurde zugesetzt. Durch Schütteln wurde für gute Durchmischung gesorgt. Nach Beendigung des Mischvorgangs setzten sich innerhalb kurzer Zeit (etwa 10 bis 20 Sekunden) zwei klare Phasen ab. An der Phasengrenze entstand eine schmale, trübe Grenzschicht (etwa 2 bis 3 mm), die sich erst nach längerem Stehen klärte. Das Gewichtsverhältnis von leichter (Butterfett-reicher) zu schwerer (Ethanol-reicher) Phase betrug 1,14:1. Die leichte Phase enthielt 60 g Butteröl in einem Gemisch aus 106 g Hexan, 0,6 g Wasser und 9 g Ethanol gelöst. Das Butteröl der leichten Phase hatte einen Cholesteringehalt von 0,19 Gew.-%. Die schwere Phase enthielt 1 Gew.-% Butteröl gelöst. Das Verhältnis von Ethanol zu Wasser in der schweren Phase betrug 4,3:1. Hexan und Ethanol der leichten Phase wurden abdestilliert, wodurch 59,5 g Butteröl mit einem verminderten Cholesteringehalt von 0,19 Gew.-% erhalten wurden. Dies entspricht einer Rückgewinnung an Butterfett von etwa 98%.

Aus der schweren Phase wurde das Ethanol mit Hilfe einer Vigreux-Kolonne bis auf einen Restgehalt von etwa 1 Gew.-% abdestilliert. Das dabei ausfallende gelöste Butteröl wurde dekantiert. Es enthielt 3,7 Gew.-% Cholesterin. Das nach der Abdampfung des Ethanols zurückgebliebene Wasser enthielt nur noch Spuren an Cholesterin.

BEISPIEL 2

60 g Butteröl mit einen Cholesteringehalt von 0,26 Gew.-% wurden in 60 g Hexan und 180 g Ethanol gelöst. Das verwendete Ethanol enthielt etwa 5 Gew.-% Wasser. Die erhaltene Lösung wurde in einen Scheidetrichter gegeben, worauf 10 g Wasser zugefügt wurden. Nach intensiver Durchmischung durch kräftiges Schütteln setzten sich innerhalb kurzer Zeit (etwa 20 Sekunden) zwei klare Phasen ab. Lediglich unmittelbar an der Phasengrenze war eine dünne, trübe Schicht (1 bis 2 mm) vorhanden, die sich erst bei längeren Stehen klärte. Die schwere, Butterfett-reiche Phase enthielt 52 g Butteröl und 35 g Lösungsmittel (30 g Hexan und 5 g Ethanol). Das Butteröl der Butterfett-reichen Phase hatte einen Gehalt an Cholesterin von 0,11 Gew.-%. Die Hauptmenge des Ethanols war in die leichte Phase übergegangen. Bei diesem Versuch war überraschenderweise die an Butteröl reiche Phase schwerer als die Ethanol-reiche wäßrige Phase. Das Gewichtsverhältnis von Butterfett-reicher zu Ethanol-reicher Phase betrug 0,39:1. Die leichte, Ethanolreiche Phase wurde in eine Vigreux-Kolonne gegeben und das Ethanol wurde bis auf einen Rest von etwa 1 Gew.-% abgetrieben. Dabei wurde das gelöste Butteröl unlöslich und schwamm auf. Der Cholesteringehalt des aus der schweren Phase abgeschiedenen Butteröls betrug 1,2 Gew.-%. Der Wasseranteil der schweren Phase enthielt nur Spuren an Cholesterin. Die Rückgewinnung an Butteröl betrug 87 Gew.-%.

BEISPIEL 3

60 g Butteröl mit einen Cholesteringehalt von 0,26 Gew.-% wurden bei 40 °C und 14 bar in 170 g Propan gelöst. Die Lösung wurde in einem Sichtautoklaven hergestellt. Sodann wurden 20 g Wasser und 90 g Ethanol zugepumpt. Durch Schütteln des Autoklaven wurde für eine gute Durchmischung gesorgt. Nach Unterbrechen des Mischvorgangs konnte durch die Sichtfenster eine sehr schnelle Trennung des Gemisches in zwei klare Phasen beobachtet werden. Das Gewichtsverhältnis von leichter zu schwerer Phase betrug 3,2:1. Von beiden Phasen wurden Proben genommen und analysiert.

Die leichte Phase enthielt 59 g Butteröl, welches in 148 g Propan, 24 g Ethanol und 2 g Wasser gelöst war. Der Cholesteringehalt des in der leichten Phase gelösten Butteröls betrug 0,22 Gew.-%. Die schwere Phase bestand aus 18 g Wasser, 66 g Ethanol, 12 g Propan und 1 g Butteröl. In letzterem war das extrahierte Cholesterin in einer Konzentration von 2,2 Gew.-% gelöst. Das Ethanol wurde durch Destillation aus der schweren Phase abgetrennt. Dabei fiel das gelöste Butteröl aus. Das Wasser enthielt nach der Destillation etwa 1 Gew.-% Ethanol und nur Spuren von Cholesterin.

BEISPIEL 4

In Mischgefäß einer Laborapparatur, die nach dem Schema der Figur 1 aufgebaut war, wurden 200 g Butteröl mit einem Cholesteringehalt von 0,26 Gew.-% in kontinuierlichen Durchsatz in einen Gemisch aus 270 g Propan und 57 g Ethanol pro Stunde gelöst. Bei 40 °C betrug der Druck im Mischer 15 bar. Die so erhaltene Lösung wurde kontinuierlich in den Sumpf einer 10 m hohen Extraktionskolonne gepumpt. Die Kolonne enthielt eine Drahtgewebepackung der Firma Sulzer des Typs CY. Als Extraktionsmittel wurde pro Stunde ein Gemisch aus 328 g Ethanol, 70 g Wasser und 120 g Propan der Extraktionskolonne am Kopf zugeführt. Das Extraktionsmittel durchströmte als schwere Phase die Kolonne im Gegenstrom zur Lösung des Butterfetts (der leichten Phase).

Die leichte Phase verließ die Extraktionskolonne am Kopf als Raffinat und wurde einer Flash-Kolonne zugeführt. In dieser wurde bei 100 °C und 13,5 bar der größte Teil des Propans abgetrennt und in das Lösegefäß zurückgeführt. Dabei wurde ein Teil des Ethanols vom Propan mitgeführt. Nach Verlassen der Flash-Vorrichtung wurde das Raffinat mit Hilfe eines Reduzierventils auf 0,5 bar entspannt und bei diesem Druck und einer Sumpftemperatur von 100 °C wurden in einer Destillationskolonne Ethanol und Reste von Propan vom Butteröl abgetrennt. Als Sumpfprodukt wurden in der Destillationskolonne pro Stunde 190 g Butteröl abgezogen. Das Butteröl hatte einen Cholesteringehalt von 0,027 Gew.-%. Das Kopfprodukt aus Ethanol und Propan wurde kondensiert und in das Lösegefäß für das Ausgangsprodukt zurückgeführt.

Am Sumpf der Extraktionskolonne wurden pro Stunde 328 g Ethanol, 120 g Propan, 70 g Wasser und 10 g Butteröl als Extrakt kontinuierlich abgezogen und in eine Flash-Vorrichtung überführt, in der bei 100 °C und 13,5 bar die Hauptmenge an Propan und ein Teil des Ethanols abgetrennt wurden. Nach Passieren

eines Reduzierventils wurde das verbliebene Gemisch aus Ethanol, Wasser und Butteröl unter Atmosphärendruck in einer Destillationskolonne zerlegt. Als Kopfprodukt wurde dabei ein Gemisch aus Ethanol und Wasser erhalten, welches etwa die Zusammensetzung des Azeotrops hatte. Bei der Abtrennung des Ethanols fiel das gelöste Butteröl aus. Das Sumpfprodukt mit einem Restgehalt an Ethanol von etwa 1 Gew.-% wurde zusammen mit dem ausgefallenen Butteröl einem Abscheider zugeführt und in Wasserphase und Ölphase getrennt. Die Wasserphase wurde mit dem Destillat vereinigt und als Extraktionsmittel auf den Kopf der Extraktionskolonne zurückgepumpt. Nach der Pumpe wurde dem Extraktionsmittelstrom das gasförmige Produkt aus dem Flash-Vorgang zugemischt. Das extrahierte Cholesterin war praktisch vollständig im ausgefallenen Butteröl gelöst. Die Wasserphase enthielt nur noch Spuren von Cholesterin. In Butteröl des Extraktes waren 5,1 Gew.-% Cholesterin gelöst. Die Rückgewinnung an cholesterinfreiem Butterfett betrug 95%.

BEISPIEL 5

In einem 10-stufigen Labor-Mischer-Abscheider wurde eine Lösung von 23 Gew.-% Butterfett mit einem Cholesteringehalt von 0,26 Gew.-% in einem Gemisch aus 64 Gew.-% Hexan und 36 Gew.-% Ethanol mit einem Extraktionsmittel aus 14 Gew.-% Wasser und 86 Gew.-% Ethanol im Gegenstrom behandelt. Der Durchsatz der Butterfettlösung betrug 860 ml pro Stunde, der des Extraktionsmittels 420 ml pro Stunde. Die Extraktion erfolgte bei 30 °C. Das Raffinat wurde in einen Rotationsverdampfer eingefüllt. Bei 120 °C und Wasserstrahlvakuum wurden sodann Hexan, Ethanol und ein geringfügiger Rest Wasser abgetrieben. Das so erhaltene Lösungsmittel-freie Butteröl hatte noch einen Cholesteringehalt von 0,04 Gew.-%. Die Rückgewinnung an Butterfett mit vermindertem Cholesteringehalt betrug 96%.

Das Extrakt enthielt 3 Gew.-% an Butterfett gelöst. Es wurde ebenfalls in einem Rotationsverdampfer bei 120 °C und Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das zurückgebliebene Butterfett enthielt 5,5 Gew.-% Cholesterin.

BEISPIEL 6

20 g Butterfett mit einem Cholesteringehalt von 0,26 Gew.-% wurden in einem Gemisch aus 40 g Isohexan (C_5-C_7-Isomerengemisch von aliphatischen Kohlenwasserstoffen) und 40 g Isopropanol aufgelöst. Die erhaltene Lösung wurde in einen Scheidetrichter gegeben und es wurden 14 g Wasser hinzugefügt. Nach intensiver Durchmischung durch kräftiges Schütteln setzten sich in kurzer Zeit (etwa 20 Sekunden) zwei klare Phasen ab. An der Phasegrenze blieb eine dünne, trübe Schicht von 1 bis 2 mm Dicke längere Zeit erhalten. Das Gewichtsverhältnis von leichter, die Hauptmenge des Butteröls enthaltender Phase zu schwerer, alkoholreicher Phase betrugt 1,6:1. Die leichte Phase enthielt 19,7 g Butterfett in einen Gemisch aus 36 g Isohexan, 12 g Isopropanol und 2,5 g Wasser gelöst. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, wodurch 19,7 g eines Butterfettes mit einen Cholesteringehalt von 0,21 Gew.-% erhalten wurden (Rückgewinnung an Butterfett 98,5%). Das Gewichtsverhältnis von Isopropanol zu Wasser in der schweren Phase betrug 2,3:1.

Aus der schweren Phase wurde das Isopropanol bis auf einen Rest von etwa 1 Gew.-% abdestilliert. Dabei fiel das gelöste Butteröl aus, das anschließend abdekantiert wurde. Es enthielt 3,5% Cholesterin in Lösung. Die nach dem Abdampfen des Isopropanols verbliebene wäßrige Phase enthielt nur Spuren von Cholesterin.

BEISPIEL 7

20 g Butteröl mit einem Cholesteringehalt von 0,26 Gew.-% wurden in 40 g Butan und 40 g Ethanol bei 40 °C und einem Druck von 7 bar in einem Autoklaven gelöst. Anschließend wurden 8 g Wasser zugepumpt und es wurde für gute Durchmischung gesorgt. Nach Beendigung des Mischvorgangs setzten sich innerhalb kurzer Zeit zwei Phasen ab, wie durch ein Sichtfenster beobachtet werden konnte. Das Gewichtsverhältnis von leichter zu schwerer Phase wurde durch Bestimmung der Phasengrenze und der Dichte der koexistierenden Phasen zu 1,2:1 berechnet. Die leichte Phase enthielt 19,5 g Butterfett, 31,5 g Butan, 6 g Ethanol und 0,8 g Wasser. Im Butteröl der leichten Phase waren nach Abtrennung der Lösungsmittel 0,18 Gew.-% Cholesterin gelöst. Die Rückgewinnung an Butterfett mit verminderten Cholesteringehalt betrug 97,5%.

Aus der schweren Phase verdampfte die Hauptmenge des Butans bei der Entspannung auf Atmosphärendruck. Das Ethanol wurde bis auf einen Rest von etwa 1% abdestilliert, wobei gleichzeitig die noch verbliebenen Butanreste ausgetrieben wurden. Das gelöste Butterfett fiel dabei aus und wurde danach

dekantiert. Es enthielt 3,4 Gew.-% Cholesterin. Die nach dem Abdampfen des Ethanols zurückgebliebene wäßrige Phase enthielt nur noch Spuren an Cholesterin. Das Gewichtsverhältnis von Ethanol zu Wasser in der schweren Phase betrug 4,5:1.

BEISPIEL 8

In Mischgefäß einer Laborapparatur, die nach den Schema der Fig. 1 aufgebaut war, wurden pro Stunde 200 g Butteröl mit einen Cholesteringehalt von 0,26% mit 27 g Ethanol im kontinuierlichen Durchsatz bei 25 °C gelöst. Gleichzeitig wurde im Mischer (1) bei einen Druck von 8 bar Propan zugegeben und im Butteröl-Ethanol-Gemisch aufgelöst, so daß sich eine Lösung aus 200 g Butteröl, 27 g Ethanol und 91 g Propan bildete. Die so erhaltene Lösung wurde kontinuierlich in den Sumpf einer 12 m hohen Extraktionskolonne (2) gepumpt. Die Kolonne enthielt eine Drahtgewebepackung vom Typ CY der Fa. Sulzer.

Als Extraktionsmittel wurde pro Stunde ein Gemisch aus 673 g Ethanol und 127 g Wasser, welches bei 8 bar und 25 °C mit Propan gesättigt worden war, der Extraktionskolonne (2) am Kopf zugeführt. Unter diesen Bedingungen durchströmte das Extraktionsmittel als schwere Phase die Kolonne im Gegenstrom zur Lösung des Butteröls, der leichten Phase.

Die leichte Phase verließ die Extraktionskolonne (2) am Kopf als Raffinat und wurden zunächst einer Flashkolonne (3) zugeführt. In dieser wurde bei 80 °C und 8 bar der größte Teil des Propans und ein Teil des Ethanols vom Butteröl getrennt. Nach dem Verlassen der Flash-Vorrichtung (3) wurde das Raffinat mit Hilfe eines Reduzierventils (4) auf 0,2 bar entspannt. In einer Destillierkolonne (5) wurden bei diesem Druck und einer Sumpftemperatur von 80 °C Ethanol und die Reste an Propan vom Butterfett abgetrennt. Als Sumpfprodukt wurden aus der Destillierkolonne (5) 190 g Butteröl in der Stunde abgezogen. Das Butteröl hatte einen Cholesteringehalt von 0,02 Gew.-%. Das Kopfprodukt aus Ethanol und Propan wurde kondensiert und in das Lösegefäß (1) zurückgeführt.

Am Sumpf der Extraktionskolonne (2) wurden pro Stunde 673 g Ethanol, 127 g Wasser, 25 g Propan und 10 g cholesterinreiches Butteröl als Extrakt kontinuierlich abgezogen und in eine Flash-Vorrichtung (6) überführt. Darin wurden bei 100 °C und 8 bar die Hauptmenge an Propan und ein Teil des Ethanols abgetrennt. Nach Passieren eines Reduzierventils (7) wurde das verbliebene Gemisch aus Ethanol, Wasser und Butteröl bei Atmosphärendruck in einer Destillationskolonne (8) zerlegt. Als Kopfprodukt wurde dabei ein Gemisch aus Ethanol und Wasser erhalten, das etwa die Zusammensetzung des Azeotrops hatte. Bei der Abtrennung des Ethanols fiel das gelöste Butteröl aus.

Das Sumpfprodukt mit einem Ethanolgehalt von etwa 1 Gew.-% wurde zusammen mit dem ausgefallenen Butteröl einem Abscheider (9) zugeführt und in Wasserphase und Ölphase getrennt. Die Wasserphase wurde mit dem Destillat vereinigt und als Extraktionsmittel auf den Kopf der Extraktionskolonne (2) zurückgepumpt. Nach der Pumpe wurde den Extraktionsmittelstrom das Produkt aus dem Flash-Vorgang zugemischt. Das extrahierte Cholesterin war praktisch vollständig im ausgefallenen Butteröl gelöst. Die Wasserphase enthielt nur noch Spuren an Cholesterin. In Butteröl des Extraktes waren 5,0 Gew.-% Cholesterin gelöst. Die Ausbeute an cholesterinfreiem Butteröl betrug 95%.

BEISPIEL 9

Im Mischgefäß (19) einer Laborapparatur, die nach dem Schema der Fig. 2 aufgebaut war, wurden pro Stunde 200 g Butteröl mit einen Cholesteringehalt von 0,26% mit 33 g Ethanol im kontinuierlichen Durchsatz bei 50 °C gelöst. Gleichzeitig wurde im Mischer (19) bei einem Druck von 7 bar Propan zugegeben und im Butteröl-Ethanol-Gemisch aufgelöst, so daß sich eine Lösung aus 200 g Butteröl, 33 g Ethanol und 20 g Propan bildete. Die so erhaltene Lösung wurde kontinuierlich 4 m unterhalb des Kopfes einer 16 m hohen Extraktionskolonne (20) gepumpt. Die Kolonne enthielt eine Drahtgewebepackung vom Typ CY der Fa. Sulzer.

Als Extraktionsmittel wurde pro Stunde ein Gemisch aus 667 g Ethanol und 100 g Wasser, welches bei 7 bar und 50 °C mit Propan gesättigt worden war, der Extraktionskolonne (20) am Sumpf zugeführt. Unter diesen Bedingungen durchströmte das Extraktionsmittel als leichte Phase die Kolonne im Gegenstrom zur Lösung des Butteröls, der schweren Phase. Die schwere Phase verließ die Extraktionskolonne (20) am Sumpf als Raffinat und wurde zunächst einer Flashkolonne (21) zugeführt. In dieser wurden bei 80 °C und 7 bar der größte Teil des Propans und etwas Ethanol vom Butteröl getrennt. Nach Verlassen der Flash-Vorrichtung (21) wurde das Raffinat mit Hilfe eines Reduzierventils (22) auf einen Druck von 0,2 bar entspannt und bei diesem Druck und einer Sumpftemperatur von 80 °C wurden in einer Destillierkolonne (23) Ethanol und Reste von Propan vom Butterfett abgetrennt. Als Sumpfprodukt wurden aus der Destillierkolonne (23) 183 g Butteröl in der Stunde abgezogen. Das Butteröl hatte einen Cholesteringehalt von 0,02

Gew.-%. Das Kopfprodukt aus Ethanol und Propan wurde kondensiert und in das Lösegefäß (19) zurückgeführt.

Am Kopf der Extraktionskolonne (20) wurden pro Stunde 667 g Ethanol, 100 g Wasser, 16 g Propan und 17 g Butteröl als Extrakt kontinuierlich abgezogen und nach Zugabe von 130 g Wasser durch einen statischen Mischer (24) in einen Abscheider (25) geleitet. Die Hälfte der aufschwimmenden Fettphase aus 17 g Butteröl, 2 g Propan und 2 g Ethanol wurde als Rücklauf am Kopf der Trennkolonne (20) aufgegeben. Die andere Hälfte wurde in eine Flash-Vorrichtung (26) überführt. Hier wurden bei 100 °C und 7 bar die Hauptmenge an Propan und ein Teil des Ethanols abgetrennt. Nach Passieren eines Reduzierventils (27) wurde das verbliebene Gemisch aus Ethanol, Wasser und Butteröl zusammen mit der Unterphase des Abscheiders (25) bei Atmosphärendruck in einer Destillationskolonne (28) zerlegt. Als Kopfprodukt wurde dabei ein Gemisch aus Ethanol und Wasser erhalten, das etwa die Zusammensetzung des Azeotrops hatte. Bei der Abtrennung des Ethanols fiel das gelöste Butteröl aus.

Das Sumpfprodukt mit einem Ethanolgehalt von etwa 1 Gew.-% wurde zusammen mit dem ausgefallenen Butteröl einem Abscheider (29) zugeführt und in Wasserphase und Ölphase getrennt. Die Wasserphase wurde mit dem Destillat vereinigt und als Extraktionsmittel in den Sumpf der Extraktionskolonne (20) zurückgepumpt. Nach der Pumpe wurde den Extraktionsmittelstrom das Produkt aus den Flash-Vorgang zugemischt. Das extrahierte Cholesterin war praktisch vollständig in ausgefallenen Butteröl gelöst. Die Wasserphase enthielt nur noch Spuren an Cholesterin. Das Butteröl des Extraktes enthielt 12 Gew.-% Cholesterin gelöst. Die Ausbeute an cholesterinfreiem Butteröl betrug 98%.

BEISPIEL 10

200 g Butteröl mit einem Cholesteringehalt von 0,26 Gew.-% wurden in 825 g Aceton, 100 g Propan und 92 g Wasser bei Raumtemperatur in einem Rührautoklaven unter kräftigen Rühren gelöst. Der Druck des Propans über der Lösung betrug 4 bar. Nach Beendigung des Rührvorgangs bildeten sich zwei flüssige Phasen. Die Phasentrennung erfolgte in etwa 10 bis 20 Sekunden, wie durch ein Fenster beobachtet wurde. Die untere flüssige Phase enthielt die Hauptmenge des Butteröls. In einzelnen enthielt sie 188 g Butteröl, 90 g Propan, 91 g Aceton und 1 g Wasser. Das Butteröl der unteren Phase enthielt 0,20 Gew.-% Cholesterin.

Die obere flüssige Phase bestand aus 12 g Butteröl, 10 g Propan, 739 g Aceton und 91 g Wasser. Das Butteröl dieser Phase enthielt 1,21 Gew.-% Cholesterin.

Das Gewichtsverhältnis von leichter (Lösungsmittel-reicher) flüssiger Phase zu schwerer (Butteröl-reicher) flüssiger Phase betrug etwa 3:1. Die Ausbeute an Butteröl mit vermindertem Cholesteringehalt betrug 94%.

Aus der an Lösungsmittel reichen flüssigen Phase wurde das Aceton mit Hilfe einer Vigreux-Kolonne bis auf einen Restgehalt von etwa 1 Gew.-% abdestilliert. Das dabei ausfallende Butteröl wurde dekantiert. Das nach der Abdampfung des Acetons zurückgebliebene Wasser enthielt nur noch Spuren an Cholesterin.

BEISPIEL 11

Im Mischgefäß einer Laborapparatur, die nach dem Schema der Fig. 3 aufgebaut war, wurden pro Stunde 200 g Butteröl mit einem Cholesteringehalt von 0,26% mit 33 g Ethanol im kontinuierlichen Durchsatz bei 50 °C gelöst. Gleichzeitig wurde im Mischer (30) bei einem Druck von 7 bar Propan zugegeben und im Butteröl-Ethanol-Gemisch aufgelöst, so daß sich eine Lösung aus 200 g Butteröl, 33 g Ethanol und 20 g Propan bildete. Die so erhaltene Lösung wurde kontinuierlich 4 m unterhalb des Kopfes einer 16 m hohen Extraktionskolonne (31) gepumpt. Die Kolonne (31) enthielt eine Drahtgewebepackung von Typ CY der Fa. Sulzer.

Als Extraktionsmittel wurde pro Stunde ein Gemisch aus 667 g Ethanol und 100 g Wasser, welches bei 7 bar und 50 °C mit Propan gesättigt worden war, der Extraktionskolonne (31) am Sumpf zugeführt. Unter diesen Bedingungen durchströmte das Extraktionsmittel als leichte Phase die Kolonne im Gegenstrom zur Lösung des Butteröles, der schweren Phase.

Die schwere Phase verließ die Extraktionskolonne (31) am Sumpf als Raffinat und wurde zunächst einer Flashkolonne (32) zugeführt. In dieser wurden bei 80 °C und 7 bar der größte Teil des Propans und etwas Ethanol vom Butteröl getrennt. Nach Verlassen der Flash-Vorrichtung (32) wurde das Raffinat mit Hilfe eines Reduzierventils (33) auf einen Druck von 0,2 bar entspannt und bei diesem Druck und einer Sumpftemperatur von 80 °C wurden in einer Destillierkolonne (34) Ethanol und Reste von Propan von Butterfett abgetrennt. Als Sumpfprodukt wurden aus der Destillierkolonne 183 g Butteröl in der Stunde abgezogen. Das Butteröl hatte einen Cholesteringehalt von 0,02 Gew.-%. Das Kopfprodukt aus Ethanol und Propan wurde konden-

siert und in das Lösegefäß (30) zurückgeführt.

Am Kopf der Extraktionskolonne (31) wurden pro Stunde 667 g Ethanol, 100 g Wasser, 16 g Propan und 17 g Butteröl als Extrakt kontinuierlich abgezogen und nach Passieren eines Reduzierventils (35) in eine Flash-Vorrichtung (36) überführt. Hier wurden bei 80 °C und Atmosphärendruck die Hauptmenge an Propan und 220 g des Ethanols abgetrennt. Das verbliebene Gemisch aus Ethanol, Wasser und Butteröl wurde in einen Abscheider (37) geleitet. Die aufschwimmende Fettphase aus 8 g Butteröl, 1 g Propan und 1 g Ethanol wurde als Rücklauf am Kopf der Trennkolonne (31) aufgegeben. Die Unterphase aus dem Abscheider (37) wurde bei 100 °C und Atmosphärendruck in einer Destillationskolonne (38) zerlegt. Als Kopfprodukt wurde dabei ein Gemisch aus Ethanol und Wasser erhalten, das etwa die Zusammensetzung des Azeotrops hatte. Bei der Abtrennung des Ethanols fiel das gelöste Butteröl aus.

Das Sumpfprodukt mit einem Ethanolgehalt von etwa 1 Gew.-% wurde zusammen mit den ausgefallenen Butteröl einem Abscheider (39) zugeführt und in Wasserphase und Ölphase getrennt. Die Wasserphase wurde mit dem Destillat vereinigt und als Extraktionsmittel in den Sumpf der Extraktionskolonne (31) zurückgepumpt. Nach der Pumpe wurde dem Extraktionsmittelstrom das Produkt aus dem Flash-Vorgang zugemischt. Das extrahierte Cholesterin war praktisch vollständig im ausgefallenen Butteröl gelöst. Die Wasserphase enthielt nur noch Spuren an Cholesterin. Das Butteröl des Extraktes enthielt 12 Gew.-% Cholesterin gelöst. Die Ausbeute an cholesterinfreiem Butteröl betrug 98%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Sterinen aus bzw. zur Anreicherung von Sterinen in vegetabilischen und tierischen Fetten, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Stufen umfaßt:
   (a) Mischen des sterinhaltigen Fetts mit einem Kohlenwasserstoff/wassermischbaren Solvens/Wasser-Gemisch;
   (b) Trennung der beiden sich bildenden Phasen; und
   (c) Entfernen des Lösungsmittels aus der kohlenwasserstoffreichen Phase unter Erhalt eines Fetts mit vermindertem Steringehalt; und/oder
   (d) Entfernen des Lösungsmittels aus der kohlenwasserstoffarmen Phase mindestens bis zur Ausfällung eines sterinreichen Fetts und gegebenenfalls Abtrennen dieses Fetts von der restlichen Lösung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim Fett um tierisches Fett, insbesondere um Milchfett, handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Kohlenwasserstoff aus Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und Mischungen davon ausgewählt wird.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wassermischbare Solvens aus Alkoholen, Ketonen und Carbonsäureeestern ausgewählt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Alkohol aus Alkanolen mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, und Mischungen davon ausgewählt wird.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Fett zu Kohlenwasserstoff in Bereich von 10:1 bis 1:5, insbesondere 6:1 bis 1:3, liegt.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von wassermischbarem Solvens zu Wasser in Bereich von 1:0,05 bis 1:1, insbesondere 1:0,07 bis 1:0,5, liegt.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Fett zu Kohlenwasserstoff/wassermischbares Solvens/Wasser-Gemisch im Bereich von 1:0,5 bis 1:10, insbesondere 1:1 bis 1:7, liegt.

9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (d) die Entfernung des Lösungsmittels vorzugsweise durch Destillation und bis zu einem Restgehalt an wassermischbaren Solvens von 0,1 bis 10, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, erfolgt.

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (d) das ausgefällte Fett durch Dekantieren und/oder Zentrifugieren abgetrennt wird.

11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (c) das Lösungsmittel durch Destillation entfernt wird.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich, vorzugsweise als Gegenstromextraktion, insbesondere als fraktionierte Gegenstromextraktion, durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Stufen umfaßt:
(i) Lösen des Fetts in Kohlenwasserstoff oder einem gegebenenfalls wasserhaltigen Kohlenwasserstoff/wassermischbaren Solvens-Gemisch;
(ii) Extrahieren der Lösung von Stufe (i) mit einer gegebenenfalls kohlenwasserstoffhaltigen wassermischbaren Solvens/Wasser-Mischung unter Erhalt eines kohlenwasserstoffarmen sterinreichen Extrakts und eines kohlenwasserstoffreichen sterinarmen Raffinats; und
(iii) Entfernen des Lösungsmittels aus dem Raffinat von Stufe (ii); und/oder
(iv) Entfernung des Lösungsmittels aus dem Extrakt von Stufe (ii) mindestens bis zur Ausfällung eines sterinreichen Fetts und gegebenenfalls Abtrennen dieses Fetts von der verbliebenen Lösung.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von wassermischbarem Solvens zu Wasser im Extraktionsmittel von Stufe (ii) im Bereich von 15:1 bis 1:1, insbesondere 10:1 bis 1,5:1. liegt.

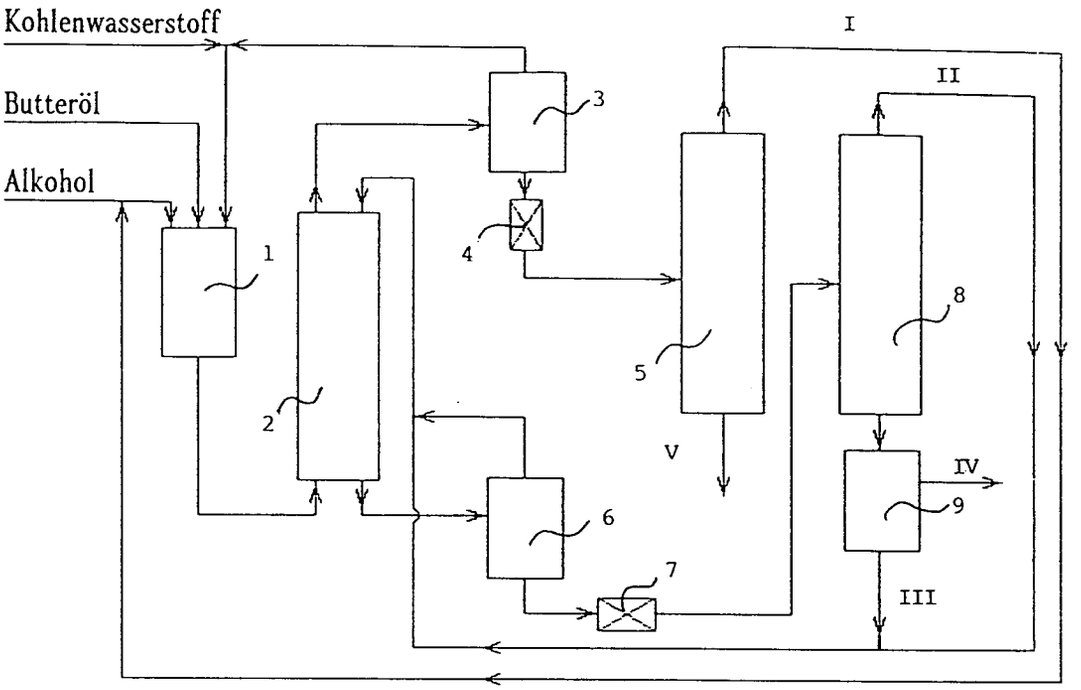
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Fett zu Kohlenwasserstoff in Stufe (i) 8:1 bis 1:5, vorzugsweise 6:1 bis 1:3, beträgt.

16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die nach der Abtrennung des ausgefällten Fetts in Stufe (iv) zurückbleibende Lösung und/oder das in Stufe (iv) entfernte Lösungsmittel zur Verwendung als Extraktionsmittel zur Stufe (ii) zurückgeführt werden.

17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim wassermischbaren Solvens der Stufen (i) und (ii) um jeweils denselben Alkohol, vorzugsweise um Ethanol, handelt.

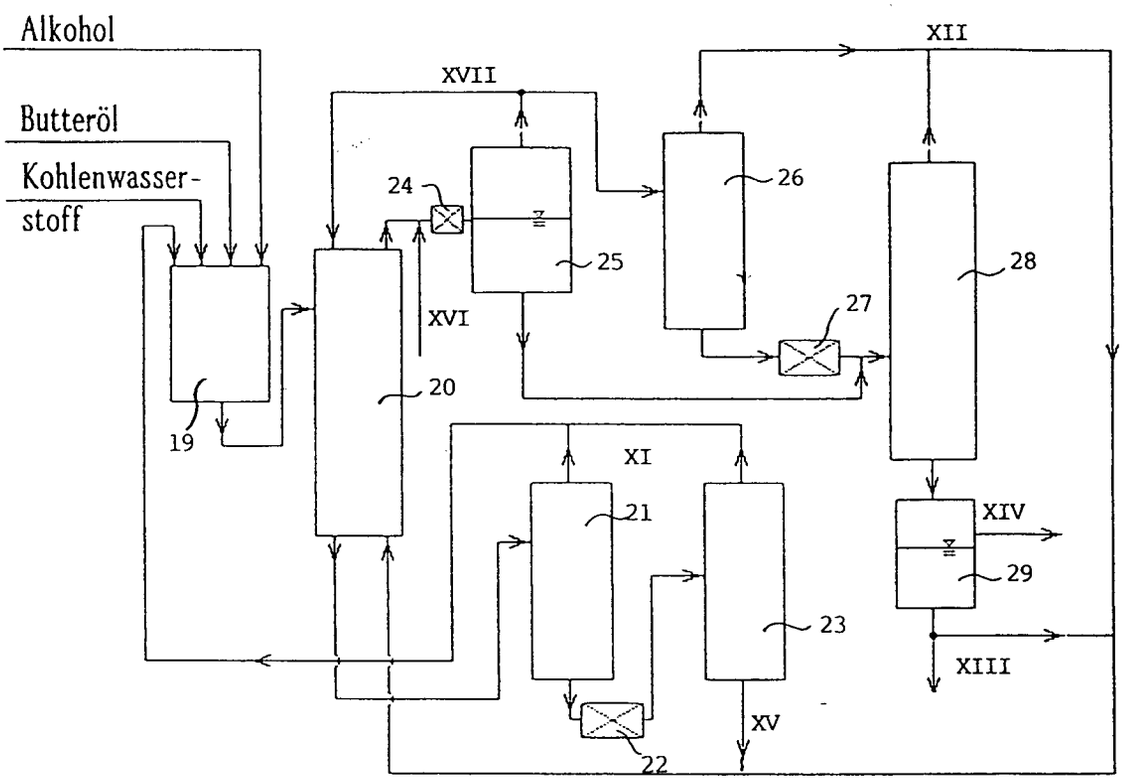
18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion bei einer Temperatur von 0 bis 50 °C, insbesondere 20 bis 40 °C, durchgeführt wird.

19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem bzw. den Sterin(en) um Cholesterin, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Sterinen, handelt.



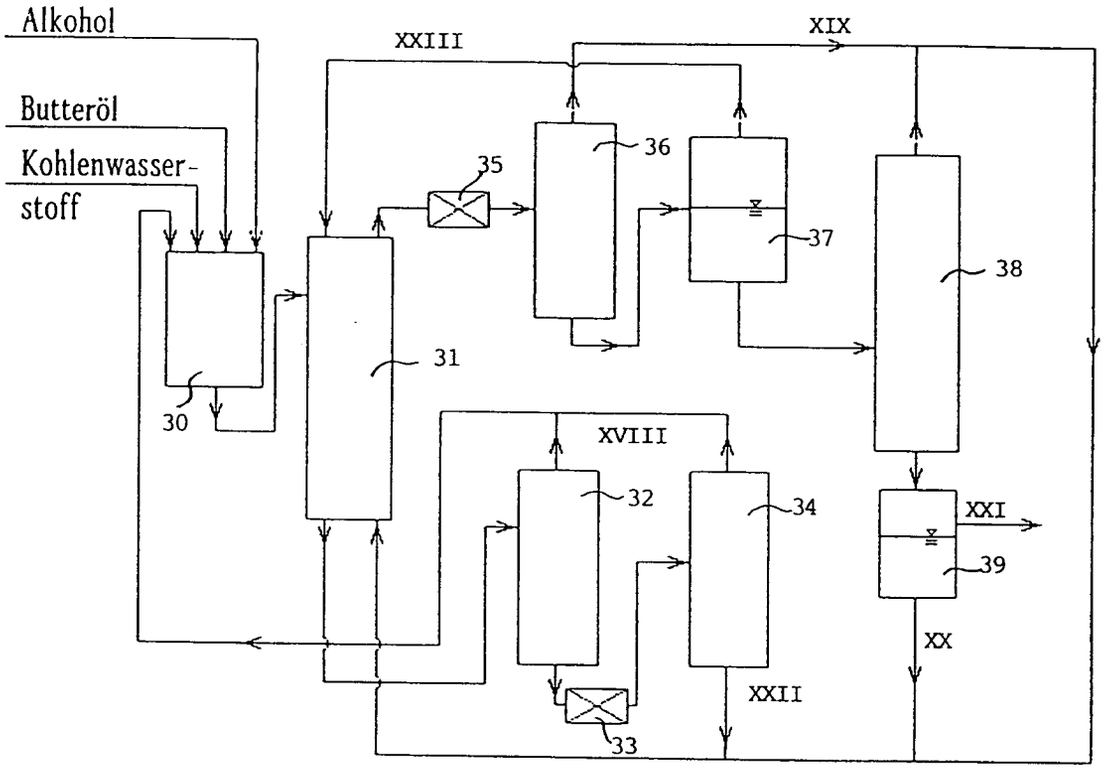
I Alkohol + Wasser + Kohlenwasserstoff
II Alkohol + (Wasser) + Kohlenwasserstoff
III Wasser + Aromen
IV Cholesterin + Butteröl
V cholesterinfreies Butteröl

FIGUR 1



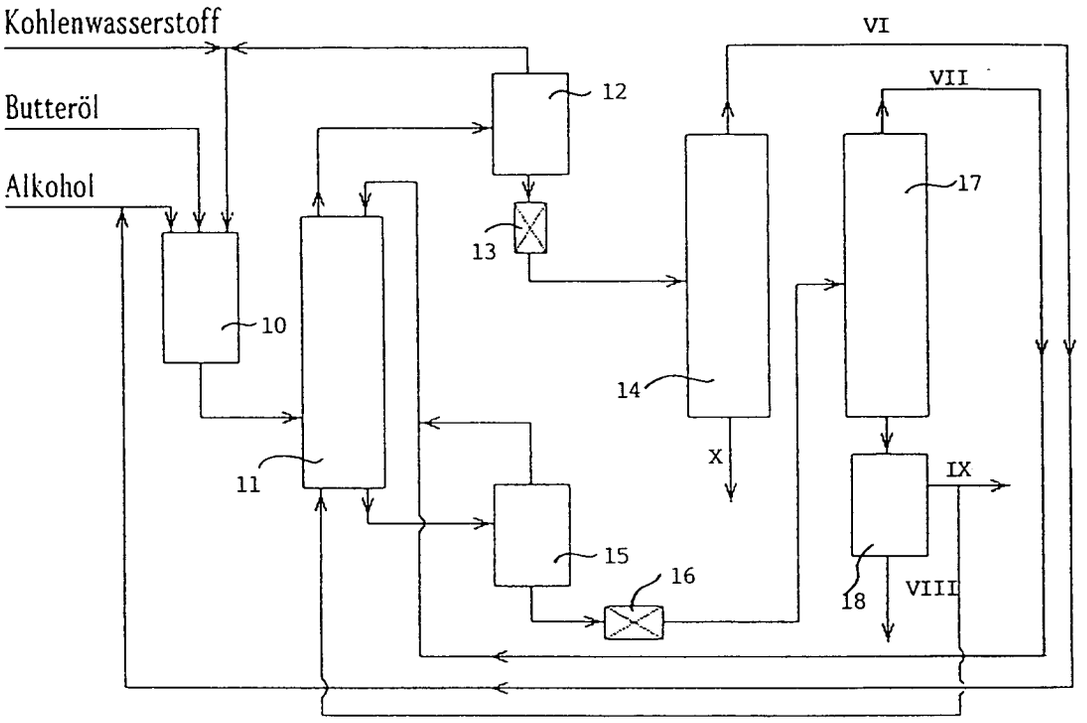
XI Alkohol + Wasser + Kohlenwasserstoff
XII Alkohol + (Wasser) + Kohlenwasserstoff
XIII Wasser + Aromen
XIV Cholesterin + Butteröl
XV cholesterinfreies Butteröl
XVI Wasser
XVII cholesterinreiches Butteröl

FIGUR 2



XVIII Alkohol + Wasser + Kohlenwasserstoff
XIX Alkohol + (Wasser) + Kohlenwasserstoff
XX Wasser + Aromen
XXI Cholesterin + Butteröl
XXII cholesterinfreies Butteröl
XXIII cholesterinreiches Butteröl

FIGUR 3



VI Alkohol + Wasser + Kohlenwasserstoff
VII Alkohol + (Wasser) + Kohlenwasserstoff
VIII Wasser + Aromen
IX Cholesterin + Butteröl
X cholesterinfreies Butteröl

FIGUR 4