



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍU

(21) FV 2750-88.R
(22) Prihlášené 22 04 88

(40) Zverejnené 12 07 90
(45) Vydané 20 12 91

(11) 272 991

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁵
A 23 D 7/00

(75) Autor vynálezu

CVENGROŠ JÁN ing. CSc., BRATISLAVA,
LUTIŠAN JURAJ, PÚCHOV,
MALÍK LUBOMÍR ing. CSc., BRATISLAVA,
BANÁK PAVOL ing., DUNAJSKÁ STREDA,
ANDRÁSSY ALEXANDER ing. CSc., VEĽKÁ PAKA

(54)

Spôsob prípravy koncentrátov tokoferolov
a sterolov z kondenzátu po dezodorácii
rastlinných olejov

(57) Riešenie sa týka oboru potravinárstva a farmácie a rieši prípravu koncentrátov tokoferolov a sterolov z dezodoračného kondenzátu. Postupuje sa tým spôsobom, že dezodoračný kondenzát sa lisuje pri tlaku 0,4-1,2 MPa, získaný kvapalný podiel, predstavujúci 40-60 % z východiskového množstva, sa podrobuje trojstupnovej vysokovákuovej destilácii zo stieraného filmu pri tlaku 1-100 Pa, čím sa získa postupne prvá destilátová frakcia v množstve 60-70 % z nástreku, ďalej druhá destilátová frakcia v množstve 10-20 % z nástreku s 4-8 % hm. tokoferolov a 10-18 % hm. sterolov, a konečne tretia destilátová frakcia v množstve 3-8 % hm. z nástreku s 12-18 % hm. tokoferolov a 18-25 % hm. sterolov. Za účelom ďalšieho zvýšenia obsahu tokoferolov a sterolov v druhej destilátovej frakcii sa táto frakcia zmieša s práškovým CaO, alebo Ca(OH)₂, zahreje sa, po schladení sa zmieša s acetónom, acetónový roztok sa oddelí od zrazeniny vápenatých mydiel a po odparení acetónu obsahuje 7-16 % hm. tokoferolov a 18-36 % hm. sterolov. Túto zmes je možné známymi postupmi rozdeliť, koncentrát tokoferolov použiť pre krmovinárske účely pre zvýšenie kvality a stability mäsových výrobkov a koncentrát sterolov vo farmácii v syntéze steroidných hormónov.

Vynález sa týka spôsobu prípravy koncentrátov tokoferolov a sterolov s kondenzátom, ktorý vzniká pri dezodorácii rastlinných olejov vákuovou destiláciou vodnou parou.

Podľa doteraz známych postupov sa na prípravu koncentrátov tokoferolov a sterolov z dezodoračného kondenzátu využíva najmä extrakcia sústavami rozpúšťadiel napríklad podľa Fr. 1 360 750, prípadne spojená s predchádzajúcou esterifikáciou voľných mastných kyselín glycerínom podľa Ger. 3126 103 a Jap. Kokai 57, 144 281. Podľa Fr. 1 360 759 sa extrahuje zmesou rozpúšťadiel reakčná zmes po esterifikácii dezodoračného kondenzátu s metanolom. Nevýhodou týchto postupov je spotreba veľkých objemov organických rozpúšťadiel, ich nákladná regenerácia, nízka selektivita a prevádzkové problémy s oddeľovaním fáz. Sú známe tiež postupy, založené na zmydelnení prítomných glyceridov a neutralizácii voľných mastných kyselín do formy alkalických mydiel a ich následnej extrakcie vhodným rozpúšťadlom, v ktorom alkalické mydlá sú nerozpustné, napríklad podľa Jap. Kokai 57, 156 482. Nevýhodou týchto postupov je najmä dlhodobé pôsobenie silne alkalického prostredia na tokoferoly, s čím súvisí ich oxidačné odbúranie. Postupuje sa tiež tak, že podľa U. S. 3 993 756 glyceridy dezodoračného kondenzátu sa prevedú preesterifikáciou na metylestery a tieto ako prchavejšie sa oddelia molekulovou destiláciou, alebo naopak podľa Jap. Kokai 82, 16 878 sa voľné mastné kyseliny viažu glycerínom do neprchavých esterov a molekulovou destiláciou sa oddestilujú prchavejšie tokoferoly a steroly. Nevýhodou týchto postupov je spotreba veľkých množstiev reaktantov a nevyhnutná úprava reakčnej zmesi pred molekulovou destiláciou. Postupy využívajúce iontomeniče, napríklad podľa Jap. Kokai 74, 85 222; 60, 178 883; 60, 185 766; 60, 42 495 a U.S. 4 594 437, sú málo produktívne. Je známy tiež postup podľa Jap. Kokai 58, 15 596, využívajúci viazanie voľných mastných kyselín do formy nerozpustných vápenatých solí s následnou extrakciou zmesi acetónom. Jeho nevýhodou je, že sa pracuje s celým objemom dezodoračného kondenzátu, vyžaduje sa dlhá doba reakcie a veľký prebytok acetónu.

Všetky tieto nevýhody sú odstránené pri spôsobe prípravy koncentrátov tokoferolov a sterolov z dezodoračného kondenzátu podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že dezodoračný kondenzát s číslom kyslosti 80 - 130 mg KOH/g s obsahom tokoferolov 0,8 - 2 % hm. a sterolov 1,6 - 5 % hm. sa lisuje pri tlaku 0,4 - 1,2 MPa a teplote 10 - 25 °C a kvapalný podiel v množstve 40 - 60 % z východiskového materiálu, obsahujúci 1,5 - 4 % hm. tokoferolov a 3 - 10 % hm. sterolov, sa podrobí postupnej trojstupňovej vákuovej destilácii v stieranom filme pri tlaku neskondenzovateľných plynov 1 - 100 Pa, pričom sa získa prvá destilátová frakcia v množstve 60 - 70 % z nástreku s číslom kyslosti 100 - 130 mg KOH/g, ďalej druhá destilátová frakcia v množstve 10 - 20 % z nástreku s číslom kyslosti 80 - 115 mg KOH/g s obsahom tokoferolov 4 - 8 % hm. a sterolov 10 - 18 % hm., a tretia destilátová frakcia v množstve 3 - 8 % hm. z nástreku s číslom kyslosti 35 - 45 mg KOH/g s obsahom tokoferolov 12 - 18 % hm. a sterolov 18 - 25 % hm., pričom druhá destilátová frakcia za účelom zvýšenia obsahu tokoferolov a sterolov sa zmieša s práškovým oxidom alebo hydroxidom vápenatým v mólovom pomere 2:1 - 4:1 voči prítomným mastným kyselinám, vyhreje sa na teplotu 7 - 90 °C, schladí sa na teplotu 40 - 50 °C, pridá sa acetón v hmotnostnom pomere 0,8:1 - 1,2:1 voči druhej destilátovej frakcii, vzniklá zrazenina sa oddelí od roztoku a dvakrát sa premyje acetónom tak, že celkový objem acetónu na premyvanie je rovnaký ako objem acetónu na pôvodnú extrakciu, potom acetónové roztoky sa spoja a po odparení acetónu sa získa materiál, obsahujúci 7 - 16 % hm. tokoferolov a 18 - 36 % hm. sterolov.

Postup prípravy koncentrátov tokoferolov a sterolov z dezodoračného kondenzátu podľa vynálezu má rad výhod. Na oddelenie podstatnej časti balastných voľných mastných kyselín, ktoré z hľadiska tokoferolov a sterolov zriedujú dezodoračný kondenzát, sa využíva fyzikálna operácia v podstate tlakovej filtrácie, čím sa množstvo spracovávanej suroviny v ďalšom postupe zníži zhruba na polovicu, pričom do kvapalného podielu

prechádzajú prakticky všetky prítomné tokoferoly a steroly. Nasýtené mastné kyseliny sa oddelia vo forme tuhej fázy. Aj následná operácia vysokovákuovej destilácie je fyzikálna a tiež výrazne prispieva k ďalšiemu zníženiu obsahu voľných mastných kyselín v spracovávanom materiáli, takže sa takto získa vo forme tretej destilátovej frakcie priamo koncentrátová frakcia tokoferolov a sterolov a navyše vo forme druhej destilátovej frakcie tiež frakcia so zvýšeným obsahom tokoferolov a sterolov, ktorá môže mať už samotná praktické využitie, alebo môže byť ďalej spracovaná jednoduchým postupom podľa vynálezu v smere ďalšieho zvýšenia obsahu tokoferolov a sterolov. Podiel druhej destilátovej frakcie, určenej na prípadné chemické spracovanie, predstavuje iba 5 - 10 % východiskového množstva pôvodného dezodoračného kondenzátu, čo znižuje nároky na veľkosť zariadenia, spotrebu chemikálií a rozpúšťadiel. Týmto postupom sa zároveň dosiahne, že iba časť prítomných tokoferolov a sterolov sa vystavuje účinku agresívnych chemikálií v rámci ich spracovania. Navyše chemické operácie pri postupe podľa vynálezu využívajú iba mierne alkalické činidlá a nízke teploty, takže k deštrukcii tokoferolov prakticky nedochádza. Využívané činidlá a pomocné látky sú lacné, dostupné a fyziologicky nezávadné, pri postupe nevznikajú odpady zatažujúce životné prostredie. Použitá šetrná metóda molekulovej destilácie zo stieraného filmu v krátkocestnej odparke podstatne eliminuje možnosti tepelného rozkladu a oxidačného narušenia spracovávaných materiálov. Súvisí to jednak s výrazným znížením pracovnej teploty v dôsledku rapidného zníženia tlaku neskondenzovateľných plynov v odparke na úroveň 1 - 100 Pa, jednak s krátkou dobou vystavenia destilovanej kvapaliny účinku zvýšených teplôt na jednotky až desiatky sekúnd pri jej distribúcii do tenkého stieraného filmu na odparnom valci odparky.

Dezodoračný kondenzát s číslom kyslosti 80 - 130 mg KOH/g s obsahom tokoferolov 0,8 - 2 % hm. a sterolov 1,6 - 5 % hm. sa pri teplote 10 - 25 °C podrobí lisovaniu pri tlaku 0,4 - 1,2 MPa cez textilnú tkaninu, pričom je výhodná tenká vrstva lisovaného materiálu. Do kvapalného podielu, ktorý predstavuje 40 - 60 % východiskového množstva dezodoračného kondenzátu, prechádzajú prakticky všetky tokoferoly a steroly, prítomné v dezodoračnom kondenzáte a na druhej strane prakticky všetky prítomné nasýtené mastné kyseliny ostávajú v tuhom podiele. Kvapalný podiel, ktorý obsahuje 1,5 - 4 % hm. tokoferolov a 3 - 10 % sterolov sa v ďalšej operácii podrobí vákuovej destilácii zo stieraného filmu pri tlaku 1 - 100 Pa v trojstupňovej molekulovej odparke, s výhodou podľa čs. AO 181 054. Nástrek na odparku a pracovné teploty v jednotlivých stupňoch odparky sa zvolia vhodne tak, aby trojstupňová odparka produkovala požadované podiely jednotlivých destilátových frakcií. V prvom stupni sa takto získa prvá destilátová frakcia v množstve 60 - 70 % z nástreku s číslom kyslosti 100 - 130 mg KOH/g, tvorená prevažne nenasýtenými mastnými kyselinami a uhľovodíkmi. Obsah tokoferolov a sterolov v tejto frakcii je nižší ako 0,4 - 0,5 % hm. Druhá destilátová frakcia sa získa v množstve 10 - 20 % z nástreku, jej číslo kyslosti je 80 - 115 mg KOH/g a obsahuje 4 - 8 % hm. tokoferolov a 10 - 18 % hm. sterolov. Táto koncentrácia je už dostatočná pre niektoré aplikácie, v opačnom prípade je možné dosiahnuť ďalšie zvýšenie obsahu tokoferolov a sterolov v tejto frakcii chemickou operáciou podľa vynálezu, keďže ďalšia destilačná frakcionácia tejto frakcie je už málo efektívna. Tretia destilátová frakcia v množstve 3 - 8 % hm. z nástreku má číslo kyslosti 35 - 45 mg KOH/g a obsahuje 12 - 18 % hm. tokoferolov a 18 - 25 % hm. sterolov. Táto koncentračná úroveň je už dostatočná pre praktické využitie tejto frakcie. Destilačný zbytok obsahuje prevažne triglyceridy a živice a predstavuje 10 - 20 % z nástreku. Druhá destilátová frakciu je možné výhodne ďalej spracovať s cieľom zvýšenia obsahu tokoferolov a sterolov postupom s využitím tvorby nerozpustných vápenatých mydiel prítomných voľných mastných kyselín. K druhej destilátovej frakcii sa pridá práškový oxid alebo hydroxid

vápenatý v dvoj- až štvornásobnom mólovom pomere voči mastným kyselinám, zmes sa za miešania zahreje na 70 - 90 °C, nechá sa potom schladit' na teplotu 40 - 50 °C a pridá sa acetón v hmotnostnom pomere 0,8:1 - 1,2:1 voči druhej destilátovej frakcii. Vzniklá zrazenina sa oddelí od roztoku a premyje sa dvakrát acetónom, pričom na každé premytie sa použije polovičné množstvo čerstvého acetónu v porovnaní s prvou extrakciou. Všetky tri acetónové roztoky sa spoja, acetón sa oddestiluje a destilačný zbytok predstavuje ďalšiu koncentrátovú frakciu tokoferolov a sterolov s obsahom 7 - 16 % hm. tokoferolov a 18 - 36 % hm. sterolov. Túto zmes je možné známymi postupmi ďalej rozdeliť na koncentrát tokoferolov a koncentrát sterolov. Steroly sa dajú výhodne izolovať priamo z acetónového roztoku po oddelení vápenatých mýdiel pridaním vhodného komplexotvorného činidla, napríklad CaCl_2 .

Príklad 1

Dezodoračný kondenzát s číslom kyslosti 110 mg KOH/g, obsahujúci 1,1 % hm. tokoferolov a 3,6 % hm. sterolov, sa lisoval pri teplote 18 °C pri tlaku 0,7 MPa a získal sa kvapalný podiel v množstve 57 % hm. z pôvodného dezodoračného kondenzátu s číslom kyslosti 97 mg KOH/g, s obsahom tokoferolov 2,0 % a sterolov 7 % hm. Kvapalný podiel sa spracoval trojstupňovou molekulovou destiláciou tak, že v prvom stupni pri tlaku neskondenzovateľných plynov 15 Pa a teplote ohrevného média odparky 210 °C sa získala prvá destilátová frakcia v množstve 69 % hm. z nástreku s číslom kyslosti 122 mg KOH/g s obsahom tokoferolov a sterolov pod 0,4 % hm. Druhá destilátová frakcia v množstve 12 % z nástreku, získaná pri tlaku 15 Pa pri teplote ohrevného oleja 250 °C, mala číslo kyslosti 91 mg KOH/g a obsahovala 7,1 % tokoferolov a 12 % hm. sterolov. Tretia destilátová frakcia v množstve 4 % hm. z nástreku, získaná pri teplote ohrevného oleja 280 °C a tlaku 15 Pa, mala číslo kyslosti 41 mg KOH/g o obsah tokoferolov 13,1 % hm. a sterolov 22,3 % hm. Destilačný zbytok predstavoval 16 % z nástreku. 100 g druhej destilátovej frakcie sa zmiešalo so 16 g práškoveho CaO , za miešania sa zahrievало 20 min pri teplote 90 °C, potom sa schladilo na 50 °C a pridalo sa 100 ml acetónu a intenzívne sa premiešalo. Acetónový roztok sa pri teplote 30 °C oddelil od vápenatých mýdiel, tieto sa dvakrát premyli 50 ml čerstvého acetónu. Spojený acetónový roztok po oddestilovaní acetónu mal hmotnosť 49 g a obsahoval 12,8 % hm. tokoferolov a 21,8 % hm. sterolov. Výťažnosť tokoferolov v druhej destilátovej frakcii je 43 % a v tretej destilátovej frakcii 26 % vzhľadom na obsah tokoferolov vo východiskovom dezodoračnom kondenzáte.

Koncentrát tokoferolov, získaný z dezodoračného koncentráту postupom podľa vynálezu, môže byť využitý pre krmovinárske účely najmä vo výkrme ošípaných, hydiny a hovädzieho dobytku, čím sa dosiahne zvýšená kvalita a stabilita mäsových výrobkov. Koncentrát sterolov môže byť využitý vo farmácii, najmä v syntéze steroidných hormónov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy koncentrátov tokoferolov a sterolov z kondenzátu po dezodoračii rastlinných olejov, vyznačujúci sa tým, že dezodoračný kondenzát s číslom kyslosti 80 - 130 mg KOH/g s obsahom tokoferolov 0,8 - 2 % hm. a sterolov 1,6 - 5 % hm. sa lisuje pri tlaku 0,4 - 1,2 MPa pri teplote 10 - 25 °C a kvapalný podiel v množstve 40 - 60 % z východiskového materiálu, obsahujúci 1,5 - 4 % hm. tokoferolov a

3 - 10 % hm. sterolov, sa podrobí postupnej trojstupňovej vákuovej destilácii v stieranom filme pri tlaku 1 - 100 Pa, pričom sa získa prvá destilátová frakcia v množstve 60 - 70 % hm. z nástreku s číslom kyslosti 100 - 130 mg KOH/g, ďalej druhá destilátová frakcia v množstve 10 - 20 % hm. z nástreku s číslom kyslosti 80 - 115 mg KOH/g s obsahom tokoferolov 4 - 8 % hm. a sterolov 10 - 18 % hm., a tretia destilátová frakcia v množstve 3 - 8 % hm. z nástreku s číslom kyslosti 35 - 45 mg KOH/g s obsahom tokoferolov 12 - 18 % hm. a sterolov 18 - 25 % hm.

2. Spôsob prípravy koncentrátov tokoferolov a sterolov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že za účelom zvýšenie obsahu tokoferolov a sterolov sa druhá destilátová frakcia zmieša s práškovým oxidom alebo hydroxidom vápenatým v mólovom pomere 2:1 - 4:1 voči prítomným voľným masným kyselinám, vyhreje sa na teplotu 70 - 90 °C, potom sa schladí na teplotu 40 - 50 °C, pridá sa acetón v hmotnostnom pomere 0,8:1 - 1,2:1 voči druhej destilátovej frakcii, vzniklá zrazenina sa oddelí od roztoku a dvakrát sa premyje acetónom, celkový objem acetónu na premývanie je rovnaký ako objem acetónu na pôvodnú extrakciu, potom acetónové roztoky sa spoja a po odparení acetónu sa získa materiál, obsahujúci 7 - 16 % hm. tokoferolov a 18 - 36 % hm. sterolov.