



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232 079

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 02 83
(21) (PV 1397-83)

(51) Int. Cl.³ C 11 B 11/00

(40) Zveřejněno 14 05 84
(45) Vydáno 01 04 87

(75)
Autor vynálezu

HEYBERGER ALEŠ ing.,
PROCHÁZKA JAROSLAV doc. ing. CSc.,
SCHWARZ VLADIMÍR RNDr. CSc.,
PIHERA PAVEL, PRAHA,

NOVÁČEK ALOIS doc. dr. DrSc.,
ULRICH MIROSLAV, ÚSTÍ NAD LABEM,
ČERMÁK JAN ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob extrakce cholesterolu z produktů hydrolýzy lanolinu a zařízení k provádění tohoto způsobu

Způsob extrakce cholesterolu z produktů hydrolýzy lanolinu, při kterém se hydrolyzát ředí vodou a etanolem a extrahuje rozpouštědlem, jímž může být parafinický benzin s rozmezím bodů varu 80 až 200 °C, parafinické uhlovodíky s 6 až 10 uhlíky, dichlorstan, trichloretylen, tetrachloretylen, tetrachlorometan či chloroform. Hydrolyzát se ředí vodou v objemovém poměru 1:1 až 1:3 a etanolem v objemovém poměru 1:0 až 1:1,5 a za pomoci vibračního pohybu se rozptýluje v kapky a uvádí do kontinuálního protiproudého styku s rozpouštědlem, přičemž poměr objemových průtoků zředěného hydrolyzátu a čerstvého rozpouštědla je 1:0,8 až 1:2 a teplota se udržuje v rozmezí 50 až 60 °C.

Popsaný způsob zjednodušuje výrobní zařízení, zkracuje dobu zpracování a snižuje nároky na obsluhu. Kromě toho umožňuje automatizaci celého postupu.

Vynález se týká způsobu extrakce cholesterolu z produktů hydrolýzy lanolinu a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Lanolin, který je odpadním produktem při praní ovčí vlny, je cennou surovinou pro získávání takových látek, jako jsou cholesterol, vyšší alkoholy a vyšší mastné kyseliny. Prvním stupněm při separaci a získávání těchto látek je hydrolýza esterů a neutralizace volných mastných kyselin obsažených v lanolinu. Při hydrolýze alkalickým louhem, např. vodně alkoholickým roztokem hydroxidu draselného, přejdou volné i vázané kyseliny v lanolinu obsažené na příslušné alkalické sole. Ze vzniklé směsi je možno získat cholesterol a další neutrální látky extrakcí vhodným organickým rozpouštědlem.

Oddělení cholesterolu od ostatních látek obsažených v extraktu lze provést různými způsoby. Nejčastější je způsob, založený na tvorbě adiční sloučeniny cholesterolu s různými organickými nebo anorganickými reagensy, jako je např. kyselina šťavelová (US pat. 2 362 605), kyselina jantarová (brit. pat. 613 778), močovina (US pat. 2 559 158), chlorid zinečnatý (Niewiadowski a spol.: Przemysl Chemiczny 44, 213, 1965), chlorid vápenatý (Chem. Abstr. 85, P 80033; ibid. 81 P 96126) atd. Byla popsána rovněž izolace cholesterolu z lanolinalkoholového podílu postupnou krystalizací z jednoho nebo několika různých rozpouštědel, nebo z jednoho rozpouštědla při určité teplotě (US pat. 2 306 679; brit. pat. 646 227; ibid. 690 879 atd.), nebo separace cholesterolu od ostatních složek lanolinalkoholového podílu pomocí zjednodušené chromatografie na silikagelu (Evr. pat. 53 415).

Při separaci cholesterolu z extraktu jsou výtěžky a čistota produktu tím vyšší, čím je podíl cholesterolu v extraktu zbaveném rozpustidla vyšší. Z tohoto hlediska je důležité, aby extrakce cholesterolu ze zředěného hydrolyzátu byla co možno selektivní

vzhledem k cholesterolu, aby kromě solí organických kyselin zůstávalo ve vodné fázi co nejvíce ostatních látek a extrahoval se přednostně cholesterol.

Isolace lanolinalkoholového podílu obsahujícího cholesterol po hydrolýze lanolinu slouží k oddělení neutrální frakce lanolinu od frakce kyselé. Pro tuto izolaci se používají různá extrakční rozpouštědla, jako je benzin (US pat. 2 619 495; Neiwiadomski a spol.: Przemysl Chemiczny 44, 213, 1965; Barnes a spol.: Australian J. Applied Sci. 3, 88, 1952), benzen (Truter: Manufacturing Chemist 1955, 531), hexan (Chem. Abstr. 89, 152705), aceton (US pat. 2 579 986), ethanol (US pat. 2 306 679), metanol (ibid), metyletylketon (ibid.), dichlorethan (US pat. 2 499 877) atd.

Některá z uvedených rozpouštědel mají omezenou rozpouštěcí schopnost pro cholesterol (nižší alkoholy), jsou toxická (benzen), extrahují současně četné balasty (aceton, metyletylketon, chlorované uhlovodíky) nebo jsou relativně nákladná (hexan).

Byl navržen postup (Schwarz a spol.: PV 7910-82), kdy se lanolinalkoholový podíl extrahuje periodicky opakovaným kontaktováním s extrakčním benzinem, přičemž rozmíchávání hydrolyzovaného lanolinu s benzinem se provádí za teploty kolem 55°C celkem desetkrát, načež se spojené benzinové extrakty oddestilují k suchu a cholesterol se pak izoluje z takto získaného lanolinalkoholového podílu. Nevýhodou tohoto postupu je především jeho zdoluhavost a potřeba relativně značného množství extrakčního rozpouštědla. V technologickém měřítku by tento postup znamenal komplikované výrobní zařízení, náročné na prostor, čas a obsluhu, bez možnosti automatizace celého procesu.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob extrakce cholesterolu z produktů hydrolýzy lanolinu podle vynálezu. Podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že se směs po alkalické hydrolýze lanolinu, zředěná vodou a etanolem, uvádí kontinuálně do vzájemného protiproudého styku při zvýšené teplotě a za pomoci vibrací. Vhodným rozpouštědlem mohou být benzin s rozmezím bodů varu 80 až 200°C, případně parafinické uhlovodíky se 6 až 10 uhlíky a jejich směsí, dále dichlorethan, trichlorethylen, tetrachlorethylen, tetrachlormetan a chloroform a dále směsi uvedených rozpouštědel s etanolem. Při protiproudém styku zředěného hydrolyzátu s rozpouštědlem se hydrolyzát rozptyluje za pomoci vibračního pohybu v kapky, které postupují proti toku rozpouštědla a nakonec se kontinuálně usazu-

jí a shlukují a vytvářejí souvislou vrstvu hydrolyzátu zbaveného cholesterolu. Hydrolyzát se ředí vodou v objemovém poměru 1:1 až 1:3 a etanolem v objemovém poměru 1:0 až 1:1,5. S výhodou se před extrakcí zředěný hydrolyzát nasytí rozpouštědlem. Poměr objemových průtoků zředěného hydrolyzátu a čerstvého rozpouštědla je 1:0,8 až 1:2. Během kontaktování se kapaliny udržují při teplotě vyšší než 50°C, s výhodou v rozmezí 50 až 60°C.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu je protiproudá extrakční kolona s vibrujícími patry podle čsp. 106 313, 132 022 a 139 895. Toto zařízení je vysoce účinným a výkonným protiproudým extraktorem, avšak při provádění způsobu podle vynálezu dochází k tvorbě pěny a strhávání hydrolyzátu rozpouštědlem. Tuto obtíž se daří překvapivě překonat změnami jeho konstrukce. Zařízení upravené podle vynálezu se vyznačuje tím, že sada děrovaných pater umístěných ve vlastní koloně a konajících kmitavý pohyb ve svislém směru, je zhotovena z polyfluoroethylenu, polyethylenu nebo polypropylenu, tedy materiálů špatně smáčených zředěným hydrolyzátem, které přitom jsou odolné vůči rozpouštědlům. S výhodou je dále konec kolony, na kterém je přívod zředěného hydrolyzátu rozšířen tak, že jeho průměr je 1,5 až 3 násobkem průměru vlastní kolony přičemž mezi vlastní kolonou a přívodem zředěného hydrolyzátu je umístěna sada nehybných děrovaných pater s otvory o průměru 0,2 až 1,0 cm a měrném volném průřezu otvorů 20 až 50 %.

Způsob podle vynálezu umožňuje dalekosáhle odstranit nedostatky dosavadního způsobu a zařízení podle vynálezu příznivě mění vlastnosti o sobě známého extraktoru s vibrujícími patry tak, že v něm lze dosáhnout intenzivního kontinuálního protiproudého styku zředěného hydrolyzátu a uvedených rozpouštědel a současně rychlého oddělení fází po proběhnutí extrakce. Kontinuálním protiproudým stykem zředěného hydrolyzátu s rozpouštědlem za působení vibračního pohybu se dosahuje několikanásobného snížení poměru rozpouštědla k hydrolyzátu, a tím spotřeby energie na jeho regeneraci. Dále se tím dosahuje vyššího obohacení extraktu cholesterolem, a tedy zlepšení selektivity procesu. Konečně pokles spotřeby rozpouštědla a kontinualizace procesu mnohonásobně snižují potřebný objem zařízení, a tedy investiční náklady. Ředění hydrolyzátu vodou ve vhodném poměru zajišťuje, aby vzniklý roztok byl pouze omezeně mísitelný s rozpouštědlem i při nízkém poměru průtoků obou fází a současně zvyšuje selektivitu vůči cholesterolu. K zajištění omezené mísitelnosti přispívá předsycení hydrolyzátu rozpouštědlem. Tím,

že se podle vynálezu rozptyluje vodná fáze v organické, je dalekosáhle usnadněno rozsazování fází po jejich vzájemném kontaktování. K urychlení rozsazování dále přispívá přídavek etanolu, ať již ke zředěnému hydrolyzátu, nebo k čerstvému rozpouštědлу. Ten však zároveň snižuje selektivitu a proto je k optimálnímu provádění způsobu třeba udržovat koncentraci etanolu v hydrolyzátu v uvedených mezích.

Je známo, že extraktory s vibrujícími patry podle výše uvedených čs. patentů jsou schopny vyvolat velmi intenzivní styk extrahované fáze s rozpouštědlem. Při rozptylování zředěného hydrolyzátu do uvedených rozpouštědel však dochází k smáčení kovových děrovaných pater hydrolyzátem, a tím k vzniku širokého spektra velikostí kapek, v důsledku čehož objemový výkon i účinnost extraktoru jsou nízké. Tento nedostatek se podařilo podle vynálezu odstranit použitím teflonových, polyetylenových nebo polypropylenových desek ke konstrukci děrovaných pater. Zvláštní obtíž při protiproudém kontaktování zředěného hydrolyzátu s rozpouštědlem v koloně s vibrujícími patry představuje okolnost, že fyzikální vlastnosti obou kapalných fází se silně mění se změnou koncentrace extrahovaných složek, která opět se mění podél kolony. Zatímco v blízkosti vstupu hydrolyzátu se disperze tvoří téměř samovolně, v blízkosti vstupu rozpouštědla je k jejímu vzniku třeba zvýšené intenzity vibračního pohybu. Nerovnoměrná tvorba disperze pak vede k snížení objemového výkonu a extrakční účinnosti aparátu. Tento nedostatek se podařilo dalekosáhle odstranit vytvořením rozšířené části mezi vlastní kolonou a vstupem hydrolyzátu vybavené nehybnými patry s otvory, jejichž průměr a celková měrná volná plocha leží v mezích podle vynálezu.

Zařízení podle vynálezu je schematicky znázorněno na obr. 1 a 2. Na obr. 1 je znázorněn případ, kdy je hustota zředěného hydrolyzátu vyšší, než hustota rozpouštědla. V tomto případě je nad vlastní kolonou 1, uvnitř které je sada děrovaných pater 2 konajících kmitavý pohyb ve svislém směru, umístěn válec 3 většího průměru opatřený nehybnými děrovanými patry 6. Přívod zředěného hydrolyzátu 4 je nad sadou nehybných pater a odvod extraktu 5 je umístěn nad úrovní přívodu hydrolyzátu 4. Pod vlastní kolonou 1 je usazovací prostor 7, do kterého ústí přívod čerstvého rozpouštědla 8 a odvod hydrolyzátu zbaveného cholesterolu 9. Pod přívodem rozpouštědla 8 je mezifázové rozhraní 10, na kterém se kapky

hydrolyzátu zbaveného cholesterolu usazují a vytvářejí souvislou vrstvu.

Na obr. 2 je znázorněn případ, kdy hustota zředěného hydrolyzátu je nižší než hustota rozpouštědla. Číslování jednotlivých částí je shodné s obr. 1. Válec 3 s nehybnými patry je nyní pod dolním koncem vlastní kolony 1 a usazovací prostor 7 nad horním koncem. Umístění přívodů a odvodů fází je odpovídajícím způsobem změněno.

V příkladech 1 až 3 je ukázán vliv druhu rozpouštědla, ředění vodou a etanolem na selektivitu vzhledem k cholesterolu při jednom vytřepání zředěného hydrolyzátu rozpouštědlem. V příkladech 4 a 5 jsou uvedeny výsledky protiproudé extrakce zředěného hydrolyzátu benzinem na extrakční koloně s vibrujícími patry.

Příklad 1

Hydrolyzát získaný ze 100 g technického lanolinu, 15 g KOH, 45 cm³ etanolu a 5 cm³ vody byl zředěn vodou v objemovém poměru 1:1 a vytřepán benzinem v objemovém poměru 1:1. Po rozsazení fází obsahovala vodná fáze 5,38 % hm. a organická fáze 7,98 % hm. cholesterolu v sušině.

Příklad 2

Hydrolyzát byl zředěn vodou v objemovém poměru 1:1 a jako v příkladu 1 byl vytřepáván trichloretylenem v objemovém poměru 1:1. Po rozsazení obsahovala vodná fáze 4,72 % a organická 9,42 % cholesterolu v sušině.

Příklad 3

Hydrolyzát jako v příkladu 1 byl zředěn vodou a etanolem v objemovém poměru 1:0,5:0,5 a vytřepáván benzinem v objemovém poměru 1:1. Po rozsazení obsahovala vodná fáze 5,72 % a organická 6,68 % cholesterolu v sušině.

Příklad 4

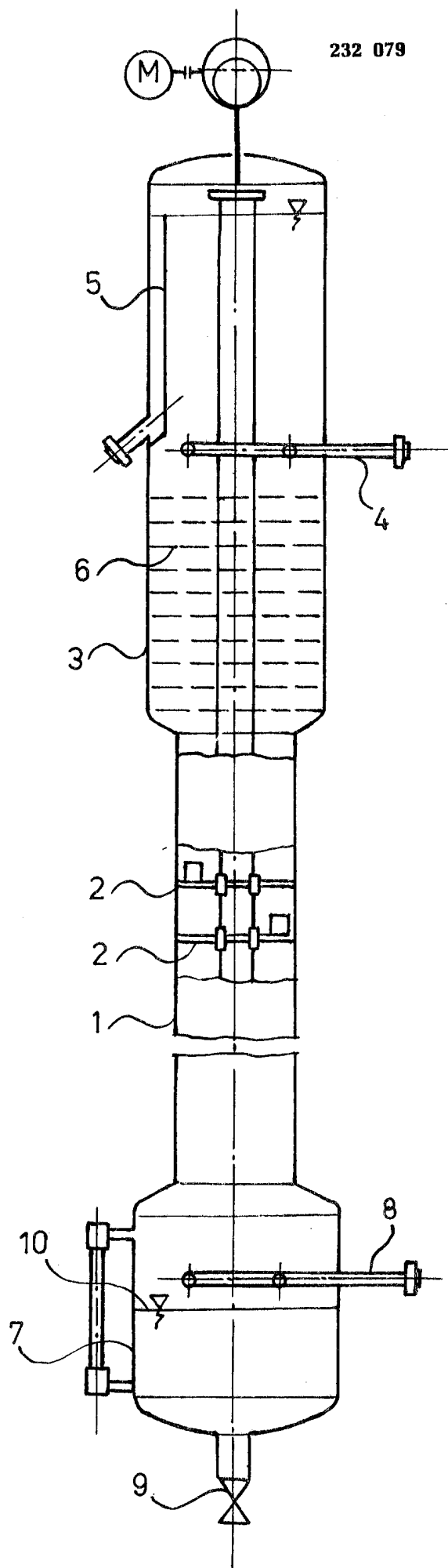
Hydrolyzát jako v příkladu 1 byl zředěn vodou a etanolem a předsycen benzinem tak, že obsahoval 26 % hm. původního hydrolyzátu, 36 % vody, 22 % etanolu a 16 % benzinu a byl extrahován v protiproudé extrakční koloně s vibrujícími patry benzinem při poměru objemových průtoků zředěného hydrolyzátu a rozpouštědla 1:1,2. Kolona měla vnitřní průměr 50 mm a délku 4 m a nebyla opatřena vál-

cem s nehybnými patry. Amplituda kmitů pater byla 0,2 cm, frekvence 0,84 Hz. Nástrík hydrolyzátu obsahoval 15 % hm., extrakt 28 % hm. a vyextrahovaný hydrolyzát 3,2 % hm. cholesterolu v sušině.

Příklad 5

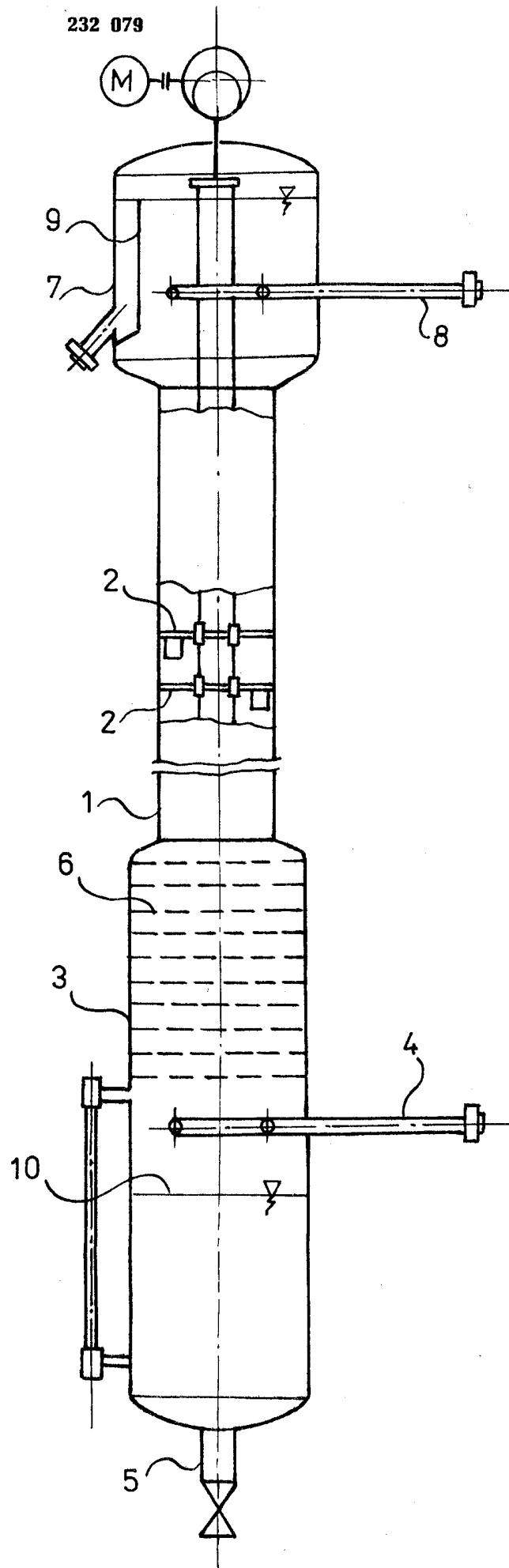
Hydrolyzát jako v příkladu 1 byl zředěn tak, že obsahoval 21 % hm. původního hydrolyzátu, 48 % vody, 19 % etanolu a 12 % benzinu a byl extrahován ve stejné koloně, jako v příkladu 4, která však byla zkrácena na 3,5 m a opatřena na horním konci válcem o vnitřním průměru 100 mm a výšce 50 mm, který obsahoval 10 nehybných pater s průměrem otvorů 0,8 cm a měrnou volnou plochou 50 %. Extrakce benzinem obsahujícím 10 % obj. etanolu byla provedena s poměrem objemových průtoků zředěného hydrolyzátu k rozpouštědлу 1:1,5. Extrakt obsahoval 43,4 % hm. a rafinát 1,3 % hm. cholesterolu v sušině.

1. Způsob extrakce cholesterolu z produktů hydrolýzy lanolinu, při kterém se hydrolyzát ředí vodou a etanolem a extrahuje rozpouštědlem, jímž může být parafinický benzin s rozmezím bodů varu 80 až 200°C, parafinické uhlovodíky s 6 až 10 uhlíky, dichlorethan, trichloretylen, tetrachloretylen, tetrachlorometan či chloroform, vyznačující se tím, že se hydrolyzát ředí vodou v objemovém poměru 1:1 až 1:3 a etanolem v objemovém poměru 1:0 až 1:1,5 a za pomoci vibračního pohybu se rozptýluje v kapky a uvádí do kontinuálního protiproudého styku s rozpouštědlem, přičemž poměr objemových průtoků zředěného hydrolyzátu a čerstvého rozpouštědla je 1:0,8 až 1:2 a teplota se udržuje v rozmezí 50 až 60°C.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se zředěný hydrolyzát nasytí před extrakcí rozpouštědlem.
3. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1, sestávající z vlastní kolony tvaru svislého válce, na jejímž jednom konci je usazovací prostor s přívodem zředěného hydrolyzátu a odvodem extraktu a na jejímž druhém konci je usazovací prostor (5) s přívodem čerstvého rozpouštědla a odvodem hydrolyzátu zbaveného cholesterolu, přičemž v případě rozpouštědla s nižší hustotou než zředěný hydrolyzát je usazovací prostor nad horním koncem kolony a usazovací prostor pod jejím dolním koncem, v případě rozpouštědla s vyšší hustotou než zředěný hydrolyzát je usazovací prostor pod dolním koncem a usazovací prostor nad horním koncem kolony a uvnitř které je umístěna sada děrovaných pater konajících kmitavý pohyb ve svislém směru, vyznačující se tím, že průměr usazovacího prostoru (3) je roven 1,5 až 3-násobku průměru vlastní kolony (1), přičemž je v něm umístěna, mezi koncem kolony (1) a přívodem zředěného hydrolyzátu (4), sada nehrybných děrovaných pater (6) s otvory o průměru 0,2 až 1,0 cm a měrném volném průřezu otvorů 20 až 50 %.
4. Zařízení podle bodu 3, vyznačující se tím, že patra (2) jsou zhotovena z polyfluoroetyleny, polyetyleny nebo polypropyleny.



Obr. 1

232 079



Оbr. 2