



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 04 407 T2 2007.04.12**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 394 144 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 04 407.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 255 148.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.08.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.04.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.04.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 67/03 (2006.01)**

C07D 311/72 (2006.01)

C07J 9/00 (2006.01)

C11B 11/00 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0203069 20.08.2002 MY

(73) Patentinhaber:

Malaysian Palm Oil Board, Kajang, Selangor, MY

(74) Vertreter:

LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:

Yuen May, Choo, 43000 Kajang Selangor, MY; Lik Nang, Harrison Lau, 43000 Kajang Selangor, MY; Ah Ngan, Ma, 43000 Kajang Selangor, MY; Yusof, Basiron, 43000 Kajang Selangor, MY

(54) Bezeichnung: **Extraktion von Vitamin E, Phytosterolen und Squalen aus Palmöl**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft die Extraktion von Phytosterolen, Squalen und Vitamin E aus Rohpalmöl. Im Speziellen betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum gemeinsamen Extrahieren von Phytosterolen, Squalen und Vitamin E aus Rohpalmöl.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Palmöl enthält 700-1000 ppm Vitamin E, 300-620 ppm Phytosterole und 250-730 ppm Squalen. Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von natürlich vorkommendem/n Vitamin E, Phytosterolen und Squalen aus Rohpalmöl.

[0003] Vitamin E ist eine Gruppe von natürlich vorkommenden lipidlöslichen Antioxidantien, nämlich Tocopherolen und Tocotrienolen, die in bestimmten pflanzlichen Ölen vorkommen. Tocotrienol ist hauptsächlich in Palmöl, Weizenkeimöl, Kokosöl und Maiskeimöl zu finden. Tocotrienole weisen stärkere Antioxidanswirkung auf als Tocopherole, wie in biochemischen Studien nachgewiesen wurde (Serbinova et al. (1991), J. Pokorny (1987) und Jacobsberg et al. (1978)). Als vorherrschender Vitamin-E-Typ, der 80 % des gesamten Vitamins E in Palmöl ausmacht, weisen Tocotrienole außerdem bekanntermaßen Hypcholesterinwirkung auf (Tan et al. (1991) und Qureshi et al. (1991)).

[0004] Phytosterole sind Cholesterin in ihrer Struktur ähnlich, mit der Ausnahme, dass sie an der 24-Position in der Seitenkette alkyliert sind. Die bei weitem häufigste Art von Phytosterolen, die in Pflanzen zu finden ist, sind β -Sitosterol, Stigmasterol und Campesterol. Diese Verbindungen sind natürliche Bestandteile der Ernährung und werden, bezogen auf die Aufnahme in den USA, in Mengen von 100-500 mg/Tag aufgenommen (J.L. Weirauch, J.M. Gradner, Sterol Content of Foods of Plant Origin, J. Am. Diet. Assoc. 73, 39-47 (1978)). In Studien, bei denen β -Sitosterol eingesetzt wurde, zeigte sich eine deutliche Verringerung der Cholesterinmenge im Blut (J.W. Farguhar et al., Circulation 14, 77-82 (1956)). Palmöl ist reich an Phytosterolen, wobei 60 % β -Sitosterol und die restlichen 38 % Stigmasterol und Campesterol sind. Somit stellt es eine natürlich Phytosterolquelle zur Gewinnung dar.

[0005] Squalen ist ein Hauptbestandteil des Lebertrans von verschiedenen Tiefseehaien. Es ist ein starkes Antioxidans, das Radikale im Körper einfangen kann, bevor sie ihre schwächende Wirkung entfalten können. In Versuchen wurde nachgewiesen, dass beim Einsatz von Squalen als Nahrungsergänzungsmittel dieses präventive Wirkung in Bezug auf Karzinogenese aufweist.

[0006] Squalen ist einer der Nebenbestandteile von Palmöl. Es könnte als wertvolles Antioxidans gewonnen werden, wenn es in hoher Konzentration vorhanden wäre.

[0007] EP 1 097 985 A beschreibt Verfahren zur chromatographischen Isolation von Nichtglyceridkomponenten, einschließlich Vitamin E, Sterolen und Squalen, aus Ölen und Fetten unter Verwendung eines überkritischen Fluids in Kombination mit Absorptionsmitteln wie Silicagel.

[0008] WO01/32682 beschreibt Verfahren zur Reinigung von Phytosterolen aus pflanzlichen Fetten und Ölen.

[0009] EP 992 499 A beschreibt die Isolation von Tocopherolen und Sterolen aus Ölen und Fetten durch Verfahren, welche die Veresterung der Fettsäuren mit einem Alkohol, die Umesterung mit einem basischen Katalysator und die Destillation zur Entfernung der Fettsäuremethylester umfassen.

[0010] WO0009535, GB 531226, GB 549931, GB 531224 und EP 0541999 konzentrieren sich auf die Gewinnung von Vitamin E oder Vitamin und E Phytosterolen, aber nicht in einem Verfahren zur gemeinsamen Gewinnung von Vitamin E, Phytosterolen und Squalen, wie in dieser Erfindung beschrieben. Diese Verfahren setzen nur eine Einstufen-Vakuumdestillation ein, die nicht zur Entfernung von hochmolekularen Komponenten dient, wie es hierin beschrieben ist. Deshalb besteht ein Ziel dieser Erfindung in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Reinigung und Gewinnung dieser wertvollen Nebenbestandteile, nämlich Vitamin E, Phytosterole und Squalen, in ihren Fraktionen, wobei Phytosterole in hoher Reinheit auskristallisierte.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gemeinsamen Gewinnung von wertvollen Palmöl-Phytonährstoffen, genauer gesagt Vitamin E, Phytosterolen und Squalen, welches die Schritte eines Säure/Basen-katalysierten Veresterungs-/Umesterungsvorgangs von Palmöl mit Niederalkylalkohol, einer Mehrstufenvakuumdestillation von Alkylestern, einer Verseifung des Phytonährstoffkonzentrats, einer Kristallisation von Phytosterolen und schließlich der Trennung von Vitamin E und Squalen mit organischen Lösungsmitteln umfasst.

[0012] Rohpalmöl wurde in Alkylalkohol, vorzugsweise Methanol und Ethanol, unter Einsatz von Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid als Katalysator verestert, um den Glycerinabschnitt von Glyceriden zur Produktion von Alkylestern und Glycerin mit Alkylgruppen zu substituieren. Die Art von Alkylalkoholen, die verwendet wird, hängt von der Flüchtigkeit der produzierten Alkylester ab, wobei jene Alkylester mit dem niedrigeren Siedepunkt und der geringeren Alkylkettenlänge in diesem Fall bevorzugt sind.

[0013] Die niedriger siedenden Alkylester wurden einer Mehrstufen-Vakuumdestillation, vorzugsweise einer Dreistufen-Kurzwegdestillation (KWD), bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen unterzogen, wie nachstehend beschrieben ist. Die erste Kurzwegdestillation diente dem Zweck, etwa 90 % des gesamten Esters zu destillieren, wobei eine minimale Menge an Vitamin E, Phytosterolen und Squalen in das Destillat überdestillierte. Die angewandten Kurzwegdestillationsbedingungen sind eine Temperatur im Bereich von 70 °C bis 120 °C und ein Druck von 1,33 Pa bis 6,67 Pa (10 mTorr bis 50 mTorr). Der mit Phytonährstoffen angereicherte Rückstand wurde dann einer zweiten Kurzwegdestillation unterzogen, bei der alle Verunreinigungen und Farbstoffe/Pigmente, einschließlich Carotinen, Phospholipiden, Glykolipiden, Wachsen, oxidierter Produkte und anderer langkettiger Kohlenwasserstoffe, entfernt wurden. Die Betriebsbedingungen sind eine Temperatur im Bereich von 130 °C bis 200 °C und ein Druck unter 0,133 Pa (1 mTorr). Das Destillat aus der zweiten Kurzwegdestillation wurde dann der dritten Kurzwegdestillation unterzogen, um Vitamin E, Phytosterole, Squalen und Monoglyceridkonzentrate in einem Gemisch zu erhalten, wobei die Betriebstemperatur weniger als 120 °C und der Druck weniger als 0,133 Pa (1 mTorr) betrug. Das gereinigte Konzentrat ist frei von allen ursprünglichen schweren Molekülen, was für die folgenden Trennungs- und Reinigungsvorgänge entscheidend ist.

[0014] Das gereinigte Konzentrat wurde einem Verseifungsprozess in Gegenwart von Hydroxid und Alkohol unterzogen. Die verwendeten Hydroxide sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, während die verwendeten Alkohole Methanol, Ethanol und Isopropanol umfassten. Der Verseifungsvorgang wird vorzugsweise unter Verwendung von Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid in einer Konzentration von 10 % und Rückfluss in Alkohol über einen Zeitraum von 30 Minuten bis zu einer Stunde unter einer Inertgasdecke durchgeführt, wobei das Inertgas vorzugsweise Stickstoff ist. Die unverseifbaren Materialien wurden unter Einsatz einer Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel-Extraktion des Reaktionsgemischs, wie z.B. mit Heptan, Hexan, Isooctan oder Petrolether, gewonnen. Die Kohlenwasserstoffphase wurde durch reichliches Waschen mit Wasser neutralisiert, und die gewonnenen unverseifbaren Stoffe enthielten nur Vitamin E, Phytosterole und Squalen.

[0015] Phytosterole wurden durch Erhitzungs- und Abkühlungsvorgänge, vorzugsweise von 65 °C bis 85 °C auf 10 °C bis 25 °C, aus dem unverseifbaren Gemisch unter Verwendung eines Wasser/Alkohol/Kohlenwasserstoff-Systems auskristallisiert. Die kristallisierten Phytosterole wurden abfiltriert, und zum verbleibenden Teil des Gemischs wurde ein Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel und Alkylalkohol zugeführt, um das weniger polare Squalen in die Kohlenwasserstoffphase und das im Vergleich stärker polare Vitamin E in die Alkylalkoholphase zu trennen. Die eingesetzten Alkylalkohole umfassen Methanol, Ethanol, Butanol und Isopropanol, und die verwendeten Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel umfassen Hexan, Heptan und Isooctan. Vorzugsweise wird das unverseifbare Material mit einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, einem kurzkettigen C₁- bis C₄-Alkohol und Wasser in einem Verhältnis von 25:1:1 vermischt, auf eine Temperatur von 65 °C bis 80 °C erhitzt und langsam auf eine Temperatur von 10 °C bis 30 °C abgekühlt, um Phytosterole zu kristallisieren. Weiters ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem das Filtrat mit einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel und einem kurzkettigen C₁- bis C₄-Alkohol in einem Verhältnis von 5:3 vermischt wird, um das nichtpolare Squalen in die Kohlenwasserstoffphase und das polare Vitamin E in die Alkoholphase zu trennen.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das Verfahren die folgenden Schritte:

- (i) eine erste Kurzwegdestillationsstufe, die an den durch die Überführung von Rohpalmöl in Palmölmethylester erhaltenen Methylestern durchgeführt wird, bei einer Temperatur von 70 °C bis 120 °C und einem Druck von 1,33 Pa bis 6,67 Pa (10 mTorr bis 50 mTorr);
- (ii) eine zweite Kurzwegdestillationsstufe, die an dem in Schritt (i) erhaltenen Rückstand durchgeführt wird, bei einer Temperatur von 130 °C bis 200 °C und einem Druck von weniger als 0,133 Pa (1 mTorr);
- (iii) eine dritte Kurzwegdestillationsstufe, die an dem in Schritt (ii) erhaltenen Destillat durchgeführt wird, bei

einer Temperatur unter 120 °C und einem Druck von weniger als 0,133 Pa (1 mTorr);
 (iv) Verseifung des in Schritt (iii) erhaltenen Rückstands, durchgeführt unter Verwendung von Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid in einer Konzentration von 10 % und Rückfluss in Alkohol über einen Zeitraum von 30 Minuten bis zu einer Stunde unter einer Stickstoffdecke;
 (v) Mischen des nicht verseifbaren Materials aus Schritt (iv) mit Kohlenwasserstofflösungsmittel, kurzkettigem C₁- bis C₄-Alkohol und Wasser in einem Verhältnis von 25:1:1 und Erhitzen des Gemischs auf eine Temperatur von 65 °C bis 85 °C und langsames Abkühlen auf eine Temperatur von 25 °C bis 30 °C, um Phytosterole zu kristallisieren.
 (vi) Mischen des in Schritt (v) erhaltenen Filtrats mit einem Kohlenwasserstoff, ausgewählt aus der aus Heptan, Hexan und Isooctan bestehenden Gruppe, und einem kurzkettigen C₁- bis C₄-Alkohol, ausgewählt aus der aus Methanol, Ethanol, Butanol und Isopropanol bestehenden Gruppe, in einem Verhältnis von 5:3, um unpolares Squalen in die Kohlenwasserstoffphase und polares Vitamin E in die Alkoholphase zu trennen;
 (vii) Trennen der beiden Phasen und darauf folgendes Zusetzen von in Schritt (vi) ausgewähltem Kohlenwasserstoff zur Alkoholphase und in Schritt (vi) ausgewähltem C₁- bis C₄-Alkohol zur Kohlenwasserstoffphase, um das Vitamin E und das Squalen weiter zu trennen; und
 (viii) Extrahieren von Squalen aus der Kohlenwasserstoffphase und Extrahieren von Vitamin E aus der Alkoholphase.

BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0017] [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung des Extraktionsverfahrens am Phytonährstoffkonzentrat.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0018] Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf [Fig. 1](#) und die folgenden Schritte als Beispiel für die im Extraktionsverfahren involvierten Schritte beschrieben. Die verwendeten Mengen und Parameter dienen lediglich als Beispiel und sind, sofern nicht anders angegeben, nicht darauf eingeschränkt.

Beispiel 1

[0019] 5 kg Rohpalmöl wurde mit 2,5 kg Methanol und 50 g NaOH als Katalysator verestert. Die Methylester wurden von Glycerin abgetrennt und durch Waschen mit Wasser neutralisiert. Die Methylester wurden der ersten Kurzwegdestillation bei einer Temperatur von 90 °C und einem Druck von 2,67 Pa (20 mTorr) unterzogen. Der Rückstand wurde dann einer zweiten Kurzwegdestillation bei einer Betriebstemperatur von 150 °C und einem Druck von 0,133 Pa (1 mTorr) unterzogen, um alle Farbstoffe/Pigmente zu entfernen. Das hellgelbe Destillat wurde dann zur Produktion von Vitamin-E-, Phytosterol- und Squalen- (Phytonährstoff-) Konzentraten einer dritten Kurzwegdestillation bei einer Temperatur von 90 °C und einem Druck von 2,67 Pa (1 mTorr) unterzogen. Die genauen Analyseergebnisse der Phytonährstoffkonzentrate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 2

[0020] 3 g des in Beispiel 1 oder aus anderen Quellen erhaltenen gereinigten Phytonährstoffkonzentrats wurden unter Verwendung von 5 ml 10 % KOH und 20 ml Ethanol verseift. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang unter einer Stickstoffdecke rückflusserhitzt. Das umgesetzte Gemisch wurde in einen Scheidetrichter mit 10 ml Ethanol, 20 ml heißem destilliertem Wasser und 30 ml Hexan gegeben. Das Gemisch wurde geschüttelt und auf Raumtemperatur abgekühlt, sodass oben eine Hexanphase und unten eine wässrige Phase vorhanden war. Die unverseifbaren Materialien, die in Hexan löslich waren, wurden mit der oberen Phase abgenommen, während die wässrige Phase 5-mal mit 30 ml Hexan/Wasser in einem Verhältnis von 9:1 extrahiert wurde. Die gewonnene Hexanphase wurde durch Waschen mit Wasser neutralisiert, und alle Lösungsmittel wurden durch Rotationsverdampfen und Vakuumpumpentrocknen entfernt. Der Gewinn an Vitamin E, Phytosterolen und Squalen betrug 83 %, 93 % und 86 %. Die genauen Analyseergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiel 3

[0021] Zu 0,42 g der unverseifbaren Materialien aus der Verseifung von gereinigten Phytonährstoffkonzentraten aus Beispiel 2 oder von anderen Quellen wurden 5 ml Ethanol, 5 ml Hexan und 0,5 ml destilliertes Wasser zugesetzt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenität geschüttelt und in zwei Phasen absetzen gelassen. Die obere Hexanphase wurde von der unteren Ethanol/Wasser-Phase getrennt. Lösungsmittel wurden durch Rotationsverdampfen und Vakuumpumpentrocknen entfernt. Die Squalenkonzentration in der Hexanphase betrug 41 %, wobei 97 % gewonnen wurden, und die Sterolkonzentration in der Ethanolphase betrug 64,7 %, wobei 97 % gewonnen wurden.

wobei 52,9 % gewonnen wurden. Die Vitamin-E-Konzentration in der Hexan- und Ethanolphase betrug 12 % bzw. 20,4 %. Die genauen Analyseergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Beispiel 4

[0022] Zu 0,8 g der unverseifbaren Materialien mit einer Phytosterolkonzentration von 39,4 % aus der Verseifung von gereinigten Phytonährstoffkonzentraten aus Beispiel 3 oder von anderen Quellen wurden 2,5 ml Hexan, 0,1 ml Methanol und 0,1 ml destilliertes Wasser zugesetzt. Das Gemisch wurde auf 70 °C erhitzt und langsam auf 28 °C abgekühlt. Der feste Kristall, der sich bildete, wurde mit einem Saugfilter abfiltriert und mit reichlich Hexan gewaschen. Die Lösungsmittel im Filtrat wurden rotationsverdampft und vakuumpumpengetrocknet. Die Phytosterolkonzentration betrug 99 %, wobei 63,5 % gewonnen wurden. Die genauen Analyseergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiel 5

[0023] Zu 0,73 g der unverseifbaren Materialien mit einer Phytosterolkonzentration von 39,4 % aus der Verseifung von gereinigten Phytonährstoffkonzentraten aus Beispiel 4 oder von anderen Quellen wurden 3,5 ml Hexan, 0,1 ml Methanol und 0,1 ml destilliertes Wasser zugesetzt. Das Gemisch wurde auf 70 °C erhitzt und langsam auf 28 °C abgekühlt. Der feste Kristall, der sich bildete, wurde mit einem Saugfilter abfiltriert und mit reichlich Hexan gewaschen. Die Lösungsmittel im Filtrat wurden rotationsverdampft und vakuumpumpengetrocknet. Die Phytosterolkonzentration betrug 99 %, wobei 41,7 % gewonnen wurden. Die genauen Analyseergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Beispiel 6

[0024] Zu 0,69 g der unverseifbaren Materialien mit einer Phytosterolkonzentration von 39,4 % aus der Verseifung von gereinigten Phytonährstoffkonzentraten aus Beispiel 5 oder von anderen Quellen wurden 2,5 ml Hexan, 0,05 ml Methanol und 0,1 ml destilliertes Wasser zugesetzt. Das Gemisch wurde auf 70 °C erhitzt und langsam auf 28 °C abgekühlt. Der feste Kristall, der sich bildete, wurde mit einem Saugfilter abfiltriert und mit reichlich Hexan gewaschen. Die Lösungsmittel im Filtrat wurden rotationsverdampft und vakuumpumpengetrocknet. Die Phytosterolkonzentration betrug 99 %, wobei 36,8 % gewonnen wurden. Die genauen Analyseergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Beispiel 7

[0025] Zu 0,71 g der unverseifbaren Materialien mit einer Phytosterolkonzentration von 54,4 % aus der Verseifung von gereinigten Phytonährstoffkonzentraten aus Beispiel 6 oder von anderen Quellen wurden 2,5 ml Hexan, 0,1 ml Methanol und 0,1 ml destilliertes Wasser zugesetzt. Das Gemisch wurde auf 70 °C erhitzt und langsam auf 28 °C abgekühlt. Der feste Kristall, der sich bildete, wurde mit einem Saugfilter abfiltriert und mit reichlich Hexan gewaschen. Die Lösungsmittel im Filtrat wurden rotationsverdampft und vakuumpumpengetrocknet. Die Phytosterolkonzentration betrug 99 %, wobei 41 % gewonnen wurden. Die genauen Analyseergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Beispiel 8

[0026] Zu 0,29 g des Filtrats aus Beispiel 5 oder anderer Lösungsmittel nach der Kristallisation von Phytosterolen wurden 5 ml Hexan und 2 ml Methanol zugesetzt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenität geschüttelt und in zwei Phasen absetzen gelassen. Die obere Hexanphase wurde von der unteren Methanolphase getrennt. Lösungsmittel wurden durch Rotationsverdampfen und Vakuumpumpentrocknen entfernt. Die Vitamin-E-Konzentration in der Methanolphase betrug 31,3 %, wobei 52,6 % gewonnen wurden, und die Squalenkonzentration in der Hexanphase betrug 51 %, wobei 87,5 % gewonnen wurden. Die genauen Analyseergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Beispiel 9

[0027] Zu 0,34 g des Filtrats aus Beispiel 7 oder anderer Lösungsmittel nach der Kristallisation von Phytosterolen wurden 5 ml Hexan und 3 ml Methanol zugesetzt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenität geschüttelt und in zwei Phasen absetzen gelassen. Die obere Hexanphase wurde von der unteren Methanolphase getrennt. Lösungsmittel wurden durch Rotationsverdampfen und Vakuumpumpentrocknen entfernt. Die Vitamin-E-Konzentration betrug 51,2 %, wobei 57,5 % gewonnen wurden, und die Squalenkonzentration in der He-

xanphase betrug 44,2 %, wobei 95,4 % gewonnen wurden. Die genauen Analyseergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Beispiel 10

[0028] Das Filtrat aus den unverseifbaren Materialien nach der Kristallisation von Phytosterolen aus einem gereinigten Phytonährstoffkonzentrat wurde mit einer Serientrennung von organischen Lösungsmitteln behandelt, um die Konzentration an Vitamin E und Squalen zu erhöhen. Zu 0,6 g des Filtrats wurden 5 ml Hexan und 3 ml Methanol zugesetzt. Das Gemisch wurde über einen Zeitraum von 15 Minuten auf 15 °C gekühlt. Die Hexanphase wurde von der Methanolphase getrennt und analysiert, wonach 1 ml Hexan zur Methanolphase und 1 ml Methanol zur Hexanphase zugesetzt wurde. Nach weiteren 15 Minuten Abkühlen auf 15 °C wurden alle Hexan- und Methanolphasen getrennt. Alle Proben wurden auf den Vitamin-E- und Squalengehalt untersucht. Die Konzentration von Vitamin E in der Methanolphase nach der zweiten Abtrennung der Methanolphase betrug 79,3 %, wobei 34,9 % gewonnen wurden. Die Konzentration von Squalen in der Hexanphase nach der zweiten Abtrennung der Hexanphase betrug 77,2 %, wobei 65,5 % gewonnen wurden. Die genauen Analyseergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Das Verfahren ist in **Fig. 2** beschrieben.

Tabelle 1

Probenbezeichnung	Prozentsatz (%)									
	FFA	Ester	MG	DG	TG	Squalen	Sterole	Vitamin E	Carotine	unbestimmte Produkte
Rohpalmöl-Methylester	0,00	98,13	1,11	0,22	0,06	0,07	0,06	0,05	0,06	ND
Rückstand (1. Stufe KMD)	0,00	84,09	9,99	2,87	0,78	0,84	0,67	0,47	0,64	ND
Rückstand (2. Stufe KMD)	0,00	2,40	0,00	43,57	7,82	0,00	1,11	0,71	4,99	39,40
Rückstand (3. Stufe KMD)	0,00	5,78	53,69	3,94	0,53	6,56	8,40	3,98	0,12	ND
Destillat (1. Stufe KMD)	0,00	99,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	ND
Destillat (2. Stufe KMD)	0,00	89,40	8,96	0,07	0,00	0,59	0,62	0,41	0,02	ND
Destillat (3. Stufe KMD)	0,00	98,33	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	ND

Tabelle 2

Probenbezeichnung	Prozentsatz (%)										Gewicht (g)
	FFA	Ester	MG	DG	TG	Squalen	Sterole	Vitamin E	Carotine		
Konz. gereinigte Phytonährstoffe	0	4,48	66,33	0	1,04	6,39	15,06	6,66	0,05		3,03
unverseifbare Materialien	3,8	0,0	0,0	0,0	2,5	20,5	52,4	20,7	0,2		0,81

Tabelle 3

Probenbezeichnung	Prozentsatz (%)										Gewicht (g)
	FFA	Ester	MG	DG	TG	Squalen	Sterole	Vitamin E	Carotine		
unverseifbare Materialien (Ausgangsmaterialien)	3,6	0,0	0,0	0,0	2,9	25,5	49,5	18,2	0,1		0,42
Hexanphase	2,3	0,0	0,0	0,0	4,9	41,0	39,7	12,0	0,1		0,26
EtOH-Phase	5,3	0,0	0,0	0,0	0,3	9,3	64,7	20,4	0,1		0,17

Tabelle 4

Probenbezeichnung	Prozentsatz (%)										Gewicht (g)
	FFA	Ester	MG	DG	TG	Squalen	Sterole	Vitamin E	Carotine		
unverseifbare Materialien (Ausgangsmaterialien)	8,8	0,0	0,0	0,3	3,2	33,7	39,4	14,1	0,3		0,79
Filtrat	11,3	0,0	0,0	0,5	3,9	46,9	18,4	17,2	0,5		0,61
Feststoff	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0		0,19

Tabelle 5

Probenbezeichnung	Prozentsatz (%)										Gewicht (g)
	FFA	Ester	MG	DG	TG	Squalen	Sterole	Vitamin E	Carotine		
unverseifbare Materialien (Ausgangsmaterialien)	8,8	0,0	0,0	0,3	3,2	33,7	39,4	14,1	0,3		0,73
Filtrat	10,7	0,0	0,0	0,6	4,2	43,2	24,6	16,2	0,4		0,61
Feststoff	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0		0,12

Tabelle 6

Probenbezeichnung	Prozentsatz (%)										Gewicht (g)
	FFA	Ester	MG	DG	TG	Squalen	Sterole	Vitamin E	Carotine		
unverseifbare Materialien (Ausgangsmaterialien)	8,8	0,0	0,0	0,3	3,2	33,7	39,4	14,1	0,3		0,69
Filtrat	10,0	0,0	0,0	0,4	3,5	41,0	28,9	15,7	0,3		0,59
Feststoff	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0		0,10

Tabelle 7

Probenbezeichnung	Prozentsatz (%)										Gewicht (g)
	FFA	Ester	MG	DG	TG	Squalen	Sterole	Vitamin E	Carotine		
unverseifbare Materialien (Ausgangsmaterialien)	1,8	0,0	0,0	0,0	2,5	18,5	54,4	22,7	0,2		0,71
kristallisierte Phytosterole	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	99,0	0,0	0,0		0,16
Filtrat	3,0	0,0	0,0	0,0	4,8	30,0	35,9	26,2	0,2		0,55

Tabelle 8

Probenbezeichnung	Prozentsatz (%)										Gewicht (g)
	FFA	Ester	MG	DG	TG	Squalen	Sterole	Vitamin E	Carotine		
Filtrat (Ausgangsmaterialien)	11,7	0,0	0,0	0,0	3,7	42,2	21,4	16,4	0,5		0,29
Hexanphase	11,3	0,0	0,0	0,4	4,6	51,0	17,4	10,3	0,5		0,21
MeOH-Phase	10,2	0,0	0,0	0,0	1,7	23,6	33,0	31,3	0,3		0,08

Tabelle 9

Probenbezeichnung	Prozentsatz (%)										Gewicht (g)
	FFA	Ester	MG	DG	TG	Squalen	Sterole	Vitamin E	Carotine		
Filtrat (Ausgangsmaterialien)	3,0	0,0	0,0	0,0	4,8	30,0	35,9	26,2	0,2		0,34
Hexanphase	1,2	0,0	0,0	0,0	9,3	44,2	27,1	17,1	0,2		0,22
MeOH-Phase	4,3	0,0	0,0	0,0	0,8	5,4	38,1	51,2	0,1		0,10

Tabelle 10

Probenbezeichnung	Prozentsatz (%)							Gewicht (g)	
	FFA Ester	MG	DG	TG	Squalen	Sterole	Vitamin E		Carotine
Filtrat	8,56	0,00	0,00	0,00	18,20	36,55	36,70	0,30	0,60
Hexan 1	3,12	0,00	0,00	0,00	8,78	69,10	19,00	0,20	0,25
Hexan 2	4,00	0,00	0,00	0,00	11,72	54,12	30,16	0,30	0,12
Hexan 3	1,57	0,00	0,00	0,00	8,70	77,21	12,52	0,30	0,19
Methanol 1	9,92	0,00	0,00	0,00	15,10	18,18	56,80	0,20	0,31
Methanol 2	1,69	0,00	0,00	0,00	13,85	5,12	79,33	0,20	0,10
Methanol 3	0,01	0,00	0,00	0,00	22,10	18,37	59,52	0,10	0,04

Patentansprüche

1. Verfahren zum Extrahieren von Phytosterolen, Squalen und Vitamin E aus Rohpalmöl, folgende Schritte umfassend:
 - a) Überführen von Rohpalmöl in Palmölmethylester;
 - b) Dreistufen-Kurzwegdestillation von Rohpalmölmethylestern, die in 1(a) erhalten wurden, um Phytonährstoffe zu erhalten;
 - c) Verseifung des Phytonährstoffkonzentrats aus 1(b);
 - d) Kristallisation von Phytosterolen; und
 - e) Lösungsmitteltrennung von Vitamin E und Squalen.

2. Verfahren zum Extrahieren von Phytosterolen, Squalen und Vitamin E nach Anspruch 1, worin eine erste Kurzwegdestillation bei einer Temperatur von 70 °C bis 120 °C und einem Druck von 1,33 Pa bis 6,67 Pa (10 mTorr bis 50 mTorr) durchgeführt wird.

3. Verfahren zum Extrahieren von Phytosterolen, Squalen und Vitamin E nach Anspruch 2, worin eine zweite Kurzwegdestillation bei einer Temperatur von 130 °C bis 200 °C und einem Druck von weniger als 0,133 Pa (1 mTorr) durchgeführt wird.

4. Verfahren zum Extrahieren von Phytosterolen, Squalen und Vitamin E nach Anspruch 3, worin eine dritte Kurzwegdestillation bei einer Temperatur unter 120 °C und einem Druck von weniger als 0,133 Pa (1 mTorr) durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Verseifungsvorgang eines Phytonährstoffkonzentrats unter Verwendung von Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid in einer Konzentration von 10 % und Rückfluss in Alkohol über einen Zeitraum von 30 Minuten bis zu einer Stunde unter einer Inertgasdecke durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin das Inertgas Stickstoff ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, worin nicht verseifbares Material mit Kohlenwasserstofflösungsmittel, kurzkettigem C₁- bis C₄-Alkohol und Wasser in unterschiedlichen Verhältnissen vermischt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin nicht verseifbares Material mit Kohlenwasserstofflösungsmittel, kurzkettigem C₁- bis C₄-Alkohol und Wasser in einem Verhältnis von 25:1:1 vermischt und auf eine Temperatur von 65 °C bis 85 °C erhitzt und langsam auf eine Temperatur von 10 °C bis 30 °C abgekühlt wird, um Phytosterole zu kristallisieren.

9. Verfahren nach Anspruch 8, worin das Filtrat mit Kohlenwasserstofflösungsmittel und kurzkettigem C₁- bis C₄-Alkohol und Wasser in einem Verhältnis von 5:3 vermischt wird, um das nichtpolare Squalen in die Kohlenwasserstoffphase und polares Vitamin E in die Alkoholphase zu trennen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, worin die Kohlenwasserstofflösungsmittel Heptan, Hexan und Isooctan und die C₁- bis C₄-Alkohole Methanol, Ethanol, Butanol und Isopropanol umfassen.

11. Verfahren nach Anspruch 1, folgende Schritte umfassend:

- (i) eine erste Kurzwegdestillationsstufe, die an den in Schritt 1(a) erhaltenen Methylestern durchgeführt wird, bei einer Temperatur von 70 °C bis 120 °C und einem Druck von 1,33 Pa bis 6,67 Pa (10 mTorr bis 50 mTorr);
- (ii) eine zweite Kurzwegdestillationsstufe, die an dem in Schritt (i) erhaltenen Rückstand durchgeführt wird, bei einer Temperatur von 130 °C bis 200 °C und einem Druck von weniger als 0,133 Pa (1 mTorr);
- (iii) eine dritte Kurzwegdestillationsstufe, die an dem in Schritt (ii) erhaltenen Destillat durchgeführt wird, bei einer Temperatur unter 120 °C und einem Druck von weniger als 0,133 Pa (1 mTorr);
- (iv) Verseifung des in Schritt (iii) erhaltenen Rückstands, durchgeführt unter Verwendung von Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid in einer Konzentration von 10 % und Rückfluss in Alkohol über einen Zeitraum von 30 Minuten bis zu einer Stunde unter einer Stickstoffdecke;
- (v) Mischen des nicht verseifbaren Materials aus Schritt (iv) mit Kohlenwasserstofflösungsmittel, kurzkettigem C₁- bis C₄-Alkohol und Wasser in einem Verhältnis von 25:1:1 und Erhitzen des Gemischs auf eine Temperatur von 65 °C bis 85 °C und langsames Abkühlen auf eine Temperatur von 25 °C bis 30 °C, um Phytosterole zu kristallisieren.
- (vi) Mischen des in Schritt (v) erhaltenen Filtrats mit einem Kohlenwasserstoff, ausgewählt aus der aus Heptan, Hexan und Isooctan bestehenden Gruppe, und einem kurzkettigen C₁- bis C₄-Alkohol, ausgewählt aus der aus Methanol, Ethanol, Butanol und Isopropanol bestehenden Gruppe, in einem Verhältnis von 5:3, um unpolares Squalen in die Kohlenwasserstoffphase und polares Vitamin E in die Alkoholphase zu trennen;
- (vii) Trennen der beiden Phasen und darauf folgendes Zusetzen von in Schritt (vi) ausgewähltem Kohlenwasserstoff zur Alkoholphase und in Schritt (vi) ausgewähltem C₁- bis C₄-Alkohol zur Kohlenwasserstoffphase, um das Vitamin E und das Squalen weiter zu trennen;
- (viii) Extrahieren von Squalen aus der Kohlenwasserstoffphase und Extrahieren von Vitamin E aus der Alkoholphase.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

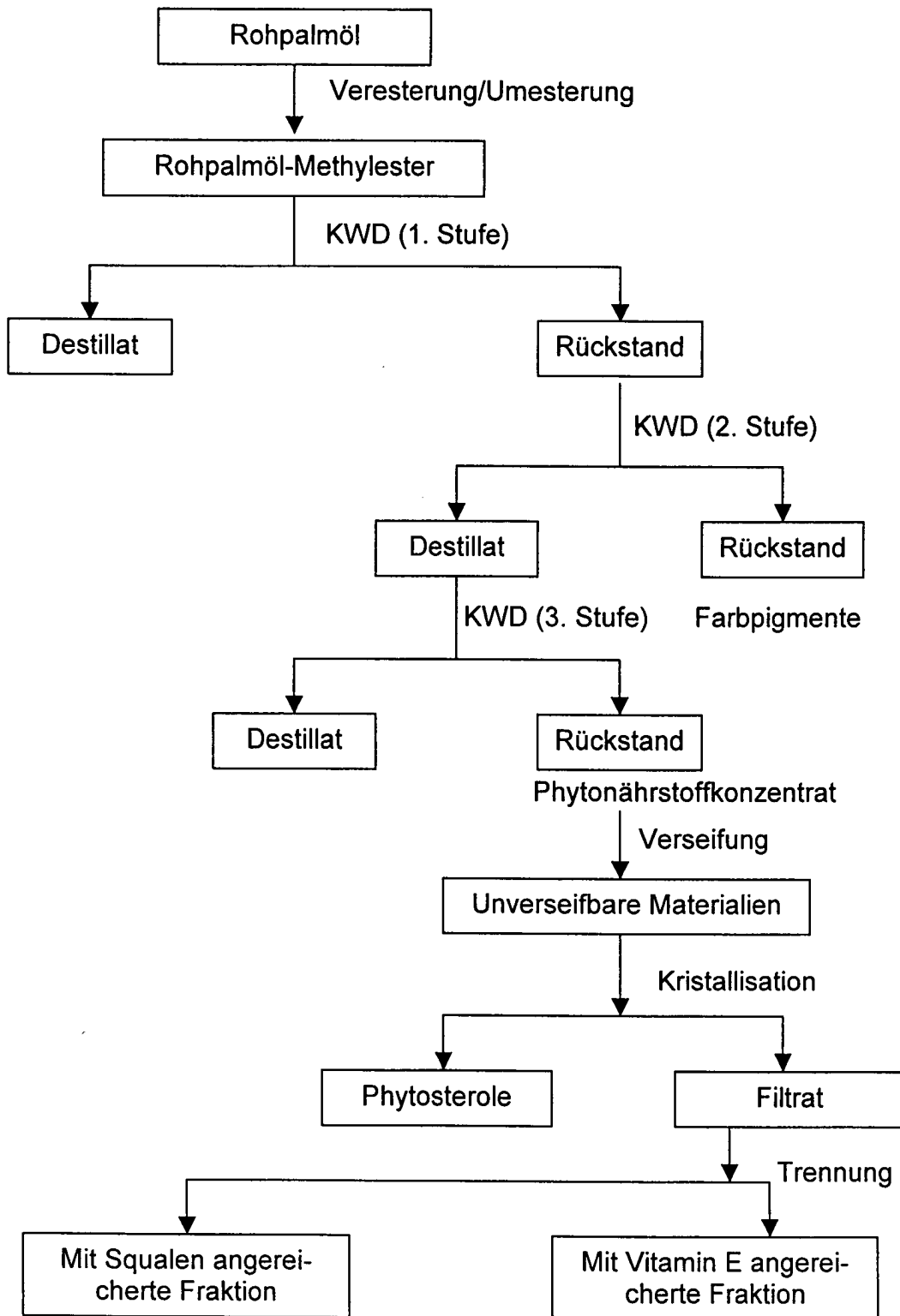


Fig. 1