

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

247761

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 J 9/00

(22) Přihlášeno 25 06 84

(21) PV 4864-84

(40) Zveřejněno 12 06 86

(45) Vydáno 16 05 88

(75)

Autor vynálezu

SCHWARZ WALTER ing., MAREŠ EMIL ing. CSc., LIST JAROSLAV ing. CSc.,
SVOBODA ZDENĚK ing., VONDRÁČEK BOHUMÍR ing., PINC JIŘÍ PhMr.,
VOVES JAN ing., VODIČKA MILOSLAV ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob výroby fytosterolového koncentrátu

Fytosterolový koncentrát se vyrábí z vedlejších produktů vznikajících při výrobě a zpracování rostlinných olejů, např. z dezodoračního kondenzátu. Příprava zahrnuje pouze fyzikální operace, a to vakuovou destilací a krystalizací. Nejprve se dvoustupňovou vakuovou destilací připravuje destilát, který se rozpouští v organickém rozpouštědle, ochlazením roztoku vykrystalují fytosteroly, které se promývají a suší. Finální produkt obsahuje 75 až 95 % hmotnostních fytosterolů.

Vynález řeší výrobu fytosterolového koncentráту z rostlinných olejů, resp. z vedlejších produktů z výroby a zpracování těchto olejů, např. z dezodoračního kondenzátoru, a to způsobem, který se zakládá výlučně na fyzikálních operacích. Fytosteroly patří mezi steroidy, jsou to alkoholy, které mají v molekule 27 až 29 atomů uhlíku a jejich společným znakem je cyklopentanoperhydrofenanthrenový skelet. Některé steroidy se připravují synteticky, výhodná je však příprava fytosterolových koncentrátů z rostlinných materiálů, např. z rostlinných olejů a z tálového oleje. Vhodnou surovinou k výrobě fytosterolových koncentrátů jsou vedlejší produkty vznikající při výrobě a zpracování rostlinných olejů, např. dezodorační kondenzát. Ten vzniká propíráním brýdových par rostlinným olejem při dezodoraci rostlinných olejů a tuků a obsahuje zpravidla 5 až 20 % hmot. volných i vázaných fytosterolů / dále jen fytosterolů/. Dalšími složkami jsou volné mastné kyseliny, triacylglyceroly, tokoferoly a menší množství dalších látek.

Známé způsoby přípravy fytosterolových koncentrátů z vedlejších produktů ze zpracování rostlinných olejů jsou založeny zejména na esterifikaci nebo zmydelnění volných mastných kyselin a následné extrakci a krystalizaci fytosterolů. Při postupu podle patentu USA 2 843 610 se dezodorační kondenzát zmydelňuje přidávkou alkálie v metanolu, zmydelněný podíl se pak štěpí minerální kyselinou, vzniklá olejová fáze se rozpustí v organickém rozpouštědle, ze které se fytosterolový koncentrát získává krystalizací. Patent USA č. 2 835 682 uvádí extrakci fytosterolové frakce zkapalněným uhlovodíkem, zmydelnění obohacené frakce alkoholovým roztokem alkálie a vytěsnění fytosterolů přidávkou vody. Postup podle britského patentu č. 1 164 769 je založen na tvorbě nerozpustných aduktů sterolů s některými solemi kovů.

Postup podle patentu USA č. 3 108 120 využívá extrakci fytosterolů ze směsi s vápenným mlékem a ostatními doprovodnými látkami organickým rozpouštědlem. Postup podle patentu USA č. 4 044 031 vychází z nezmýdelnitelného podílu a podobných vedlejších produktů ze zpracování olejů a tuků. Výchozí surovina se rozpustí v rozpouštědle nemísitelném s vodou, načež se z roztoku vyextrahuje fytosterolová frakce, a sice směsí obsahující metanol, aceton a malé množství vody. Vlastní koncentrát se získává krystalizací za snížené teploty. Známý jsou i destilační postupy, které se zpravidla kombinují s extračními postupy a nebo destilační postupy užívané spíše k dělení směsí fytosterolů na jednotlivé komponenty, případně destilační postupy, které vedou ke koncentrátům s vysokým obsahem doprovodných látek, jako je tomu např. u postupu podle japonské přihlášky vynálezu 53-106 710 kde je specifikován koncentrát, u něhož je hmot. poměr fytosterol : tokoferol = 1:1 až 3:1.

Uvedené postupy mají řadu nevýhod, Při esterifikaci za přítomnosti minerální kyseliny může docházet k tvorbě nežádoucích vedlejších produktů, nehledě na to, že chemické operace celý postup komplikují. Rovněž použití směsných rozpouštědel není příliš výhodné, a to zejména z hlediska jejich regenerace.

Zmíněné nevýhody odstraňuje způsob výroby fytosterolového koncentráту podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se z výchozí suroviny nejprve odstraní těkavé podíly vakuovou destilací při teplotě 180 až 220 °C a tlaku 10 až 100 Pa a v dalším stupni destilace se pak molekulární destilací při teplotě 200 až 250 °C a tlaku 0,5 až 10 Pa získá destilát. Ten se rozpustí v organickém rozpouštědle, např. v alifatickém alkoholu obsahujícím v molekule 1 až 5 atomů uhlíku, v dialkylketonu, ve chlorovaném uhlovodíku obsahujícím v molekule 1 až 2 atomy uhlíku, v alkylesteru kyseliny octové, v parafinickém uhlovodíku obsahujícím nejméně 6 atomů uhlíku, v benzenu nebo ve směsi obsahující některá z uvedených rozpouštědel nebo v jejich směsi s vodou, však v čistém acetonu. Vzniklý roztok se během 2 až 24 hodin ochlazuje na -1 až -30 °C, přičemž vykrystalují fytosteroly, které se oddělí, promývají vychlazeným rozpouštědlem, s výhodou acetonem o teplotě -1 až -30 °C. Následuje sušení promytého podílu při teplotě 20 až 50 °C a tlaku 0,1 až 0,01 MPa, případně úprava granulometrického složení vysušeného podílu mletím. Z promývacích roztoků se oddestiluje rozpouštědlo a destilační zbytek se přidává do výchozí suroviny nebo se promývací roztok použije jako úplná nebo částečná náhrada čistého rozpouštědla při rozpouštění destilátu, přičemž se ve vzniklém roztoku

upravuje poměr rozpouštědla a rozpuštěných látek tak, aby na 1 hmot. díl rozpuštěných látek připadal 1 až 5 hmot. dílů rozpouštědla.

Výhoda způsobu výroby fytosterolového koncentrátu podle vynálezu spočívá v jeho poměrné jednoduchosti, je možno použít zařízení, která jsou běžná dostupná, nedochází k chemickým změnám fytosterolů ani k tvorbě nežádoucích vedlejších produktů. Postup vede ke vzniku biologicky aktivních koncentrátů s obsahem přírodních fytosterolů. Způsob výroby je osvětlen na následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Do dvoustupňové molekulární odparky se při nástřiku 100 kg za hodinu přiváděl dezodorační kondenzát na bázi bezrukového řepkového oleje obsahující 20,6 % hmot. fytosterolů, 33 % hmot. volných mastných kyselin, dále pak triacylglyceroly, tokoferoly a menší množství dalších doprovodných látek, přičemž celkový obsah nezmýdelnitelného podílu činil 32,6 % hmot. V prvním stupni se odstranily těkavé podíly při teplotě 180 až 190 °C a tlaku 20 až 30 Pa. Ve druhém stupni byl připraven destilát při teplotě 220 až 230 °C a tlaku 0,5 až 1 Pa. Destilát se v šaržích po 100 až 200 kg rozpouštěl ve smaltovaném duplikátoru v trojnásobném hmotnostním množství acetonu. Obsah duplikátoru se během 14 hodin postupně ochladil na -18 °C a krystalický podíl, který z roztoku vypadl se po částech oddělil na vakuovém filtru. Každý díl odsátého krystalického podílu, tj. 5 až 10 kg se vždy 3 až 4krát promyl 15 kg acetonu o teplotě -18 °C. Aceton se pak z promývacího roztoku oddestiloval nejprve za atmosférického tlaku, zbytky pak za vakua v rotorové odparce. Destilační zbytek byl vrácen zpět na molekulární destilaci.

Promytý krystalický podíl byl vysušen na vzduchu při teplotě 35 °C a pak podroben mletí v kolíkovém mlýně tak, že zbytek na síť s rozměrem ok 1 x 1 mm nebyl větší než 5 % hmot. Získaný fytosterolový koncentrát byl prášek nažloutlé barvy, který obsahoval 79,7 % hmot. fytosterolů a 2,7 % hmot. volných mastných kyselin, přičemž celkový nezmýdelnitelný podíl činil 92,8 % hmot. Výtěžek finálního produktu, vztaženo na výchozí surovinu, činil 8,4 % hmot., a to při výtěžnosti fytosterolů 33 % hmot.

P ř í k l a d 2

Dezodorační kondenzát na bázi sójového oleje, který obsahoval 18,8 % hmot. fytosterolů a 31,4 % hmot. volných mastných kyselin, a to při celkovém obsahu nezmýdelnitelného podílu 39,4 % hmot., byl zpracován postupem uvedeným v příkladu 1. Získaný práškový koncentrát obsahoval 81,8 % hmot. fytosterolů, 2,1 % hmot. volných mastných kyselin, celkový nezmýdelnitelný podíl byl 92,5 % hmot. Výtěžek finálního produktu, vztaženo na výchozí surovinu, činil 12,2 % hmot., přičemž výtěžnost fytosterolů byla 62,9 % hmot.

P ř í k l a d 3

Dezodorační kondenzát na bázi slunečnicového oleje obsahující 7,6 % hmot. fytosterolů, 22,4 % dopravované látky, a to při celkovém nezmýdelnitelném podílu 26 % hmot., byl zpracován postup uvedeným v příkladu 1, a to s tím rozdílem, že se k rozpuštění 30 kg destilátu použilo 200 kg promývacího roztoku z předcházejících šarží, který obsahoval 40 kg rozpuštěných látek a 160 kg acetonu. Získaný fytosterolový koncentrát obsahoval 78,5 % hmot. fytosterolů. Výtěžek finálního produktu, vztaženo na výchozí surovinu, činil 6,8 % hmot., při výtěžnosti fytosterolů 70,9 % hmot.

P ř í k l a d 4

Dezodorační kondenzát z bezrukového řepkového oleje, obsahující 22,8 % hmot. fytosterolů a 40,4 % hmot. volných mastných kyselin, celkový nezmýdelnitelný podíl 37,7 % hmot., byl zbaven těkavých podílů vakuovou destilací ve filmové rotové odparce při teplotě 205 až 210 °C

a tlaku 40 až 50 Pa. V molekulární odparce byl potom získán destilát, a to při teplotě 230 až 235 °C a tlaku 2 až 4 Pa. Výkon každého destilačního stupně byl 500 až 600 g za hodinu. 4,5 kg destilátu se potom rozpustilo ve 13 kg acetonu. Roztok se během 24 hodin ochladil na -25 °C. Běžnou filtrací se získaly 2,3 kg krystalického podílu, který se několikrát promyl celkem 10 kg acetonu o teplotě -25 °C. Krystalický podíl se potom vysušil ve vakuové sušárně při 40 °C a za tlaku 0,01 MPa s následným mletím v kolíkovém mlýně. Práškový koncentrát obsahoval 91,7 % hmot. fytosterolů. Výtěžek finálního produktu, vztaženo na výchozí surovinu, činil 14,1 % hmot., přičemž výtěžnost fytosterolů byla 50,0 % hmot.

P ř í k l a d 5

Dezodorační kondenzát z bezrukového řepkového oleje obsahující 20,2 % fytosterolů, 16,0 % volných mastných kyselin a další doprovodné složky, a to při celkovém obsahu nezmýdelnitelného podílu 34,3 %, byl zpracován postupem uvedeným v příkladu 1 s tím rozdílem, že získaný destilát byl rozpuštěn v dvojnásobném hmotnostním množství směsi etylalkoholu a metylalkoholu / vzájemný hmotnostní poměr etylalkohol : metylalkohol = 1:1/ a krystalizace a promývání uvedenou směsí rozpouštědla probíhaly při -10 °C. Získaný fytosterolový koncentrát obsahoval 80,3 % fytosterolů, 0,3 % hmot. volných mastných kyselin, celkový nezmýdelnitelný podíl byl 90,2 %. Výtěžek finančního produktu, vztaženo na výchozí surovinu, činil 12,2 %, přičemž výtěžnost fytosterolů byla 52,9 % /všechna % v tomto příkladu jsou % hmotnostní/.

P ř í k l a d 6

Dezodorační kondenzát uvedený v příkladu 5 byl zpracován postupem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že získaný destilát byl rozpuštěn v trojnásobném hmotnostním množství etylalkoholu a krystalizace a promývání etylalkoholem se prováděly při teplotě -5 °C. Finální produkt obsahoval 78,5 % hmot. fytosterolů, 1,1 % hmot. volných mastných kyselin, přičemž celkový nezmýdelnitelný podíl činil 88,7 % hmot. Výtěžek finálního produktu, vztaženo na výchozí surovinu, činil 13,2 % hmot., a to při výtěžnosti fytosterolů 55,7 % hmot.

P ř í k l a d 7

Dezodorační kondenzát uvedený v příkladu 5 byl zpracován postupem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že získaný destilát byl rozpuštěn ve čtyřnásobném hmotnostním množství rozpouštědla tvořeného 70 % hmot. metylalkoholu a 30 % hmot. etylalkoholu. Odlišná byla i krystalizace a promývání uvedeným rozpouštědlem, které se prováděly při teplotě -10 °C. Získaný fytosterolový koncentrát obsahoval 81,6 % hmot. fytosterolů, 0,7 % hmot. volných mastných kyselin, a to při celkovém nezmýdelnitelném podílu 91,8 % hmot. Výtěžek finálního produktu, vztaženo na výchozí surovinu, činil 11,8 % hmot., přičemž výtěžnost fytosterolů byla 51,3 % hmot.

Způsob výroby fytosterolového koncentráту podle vynálezu se uplatní v tukovém průmyslu při zpracování vedlejších produktů z výroby rostlinných olejů. Fytosterolový koncentrát je použitelný jako přísada do potravin, kosmetických přípravků a jako surovina k přípravě jednotlivých fytosterolů, případně k výrobě dalších steroidů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby fytosterolového koncentráту destilací a krystalizací z vedlejších produktů z výroby a zpracování rostlinných olejů, vyznačený tím, že se výchozí surovina podrobuje dvoustupňové destilaci, při které se v 1. stupni odstraňují těkavé podíly při teplotě 180 až 220 °C a tlaku 10 až 100 Pa a ve 2. stupni se molekulární destilací při teplotě 200 až 250 °C a tlaku 0,5 až 10 Pa připravuje destilát, který se potom rozpouští v organickém rozpouštědle, přičemž na 1 hmotnostní díl destilátu připadá 1 až 5 hmotnostních

dílů organického rozpouštědla, vzniklý roztok se během 2 až 24 hodin postupně ochlazuje na teplotu -1 až -30°C , přičemž se z roztoku vylučuje krystalický podíl, který se odděluje a potom promývá organickým rozpouštědlem o teplotě -1 až -30°C při hmotnostním poměru krystalického podílu ku organickému rozpouštědлу $1:1$ až $1:20$ a promytý krystalický podíl se suší za teploty 20 až 50°C a tlaku $0,1$ až $0,01$ MPa za vzniku produktu obsahujícího 75 až 95 % hmotnostních fytosterolů.

2. Způsob výroby fytosterolového koncentrátu podle bodu 1, vyznačený tím, že se z roztoku vzniklého promýváním odděleného krystalického podílu oddestiluje organické rozpouštědlo a destilační zbytek se přidává do výchozí suroviny.

3. Způsob výroby fytosterolového koncentrátu podle bodu 1, vyznačený tím, že se při rozpouštění destilátu používá místo čerstvého organického rozpouštědla roztok, který vznikl promýváním odděleného krystalického podílu, přičemž se ve vznikajícím roztoku zachovává hmotnostní poměr rozpouštěných látek ku organickému rozpouštědлу $1:1$ až $1:5$.

4. Způsob výroby fytosterolového koncentrátu podle bodu 1, 2 a 3, vyznačený tím, že se jako organické rozpouštědlo používá aceton nebo etylalkohol nebo směs etylalkoholu a metylalkoholu, která obsahuje maximálně 70 % hmotnostních metylalkoholu, výhodně 50 % hmotnostních metylalkoholu.