



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105492006 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201480048022. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 08. 29

A61K 31/355(2006. 01)

(30) 优先权数据

C11B 3/00(2006. 01)

61/872, 354 2013. 08. 30 US

C07D 311/72(2006. 01)

61/990, 052 2014. 05. 07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 02. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/053594 2014. 08. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/050655 EN 2015. 04. 09

(71) 申请人 茵文图尔可再生能源有限公司

地址 美国亚拉巴马州

(72) 发明人 W·W·贝瑞 W·R·苏特林

M·G·蒂根 R·朗

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理

有限公司 11006

代理人 陈红 刘亚娟

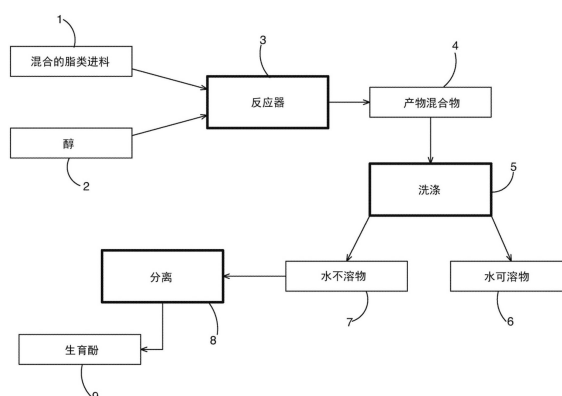
权利要求书5页 说明书21页 附图3页

### (54) 发明名称

从脂类混合物中分离或纯化维生素E、生育酚和生育三烯酚的方法

### (57) 摘要

本发明大体涉及从混合的脂类进料中隔离展现出维生素E活性的分子,例如生育酚和/或生育三烯酚。在替代实施方式中,本发明提供用于从混合的脂类进料中通过使进料与醇相结合,并将混合物在等于或高于醇的临界点反应以及然后任选地将产物分离成离散馏分来隔离维生素E分子,包括生育酚和/或生育三烯酚的方法和工业工艺。



1. 一种对在混合的脂类进料中的有机酸进行酯化以及酯进行酯交换的方法和工业工艺,所述方法包括:

(a)提供混合的脂类进料,包含未酯化(或游离)生育酚和/或未酯化生育三烯酚分子,和脂肪酸的酯

其中任选地所述生育酚包含 $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚、 $\delta$ -生育酚或它们的组合,和任选地所述生育三烯酚包含 $\alpha$ -生育三烯酚、 $\beta$ -生育三烯酚、 $\gamma$ -生育三烯酚、 $\delta$ -生育三烯酚或它们的组合;和

(b)用醇结合或送料所述混合的脂类进料以形成混合物,

其中任选地所述醇包含至少约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、或40%或更多wt%的进料,或介于约0.5%和50%wt%之间的进料,或介于约1%和40%wt%之间的进料,或者,混合物中醇的量可以是以每mol进料介于约1mol至约100mol的范围内,例如每mol进料介于约10mol至约90mol,每mol进料约20mol至约80mol,每mol进料约30mol至约70mol,或每mol进料约40mol至约60mol,和

其中任选地所述结合或送料步骤包括将混合物作为连续工艺送料到反应器或反应容器中,和任选地在进料和醇进入反应器之前用氮气吹扫反应器或反应容器;

(c)在足以使醇变成超临界或近超临界醇的温度和压力下(产生超临界状态的醇或者部分地或基本上作为超临界流体的醇)使混合物反应,从而基本上使混合物中的有机酸酯化和基本上使酯进行酯交换,但保留游离(未酯化)生育酚和/或游离(未酯化)生育三烯酚分子基本上不反应(基本上未酯化),以及,如果存在的话,保留进料中的游离(未酯化)甾醇基本上未反应(基本上未酯化),

由此产生包含已反应的反应混合物的反应产物,所述反应产物包含未酯化(或游离)生育酚和/或生育三烯酚分子,和如果存在的话,未酯化(或游离)甾醇和脂肪酸烷基酯,

其中:基本上所有的有机酸是被酯化的,并且基本上所有的生育酚和/或生育三烯酚分子是未酯化的,如果甾醇存在的话,基本上所有的甾醇是未酯化的,

其中任选地所述醇是甲醇并且所述脂肪酸烷基酯包含脂肪酸甲基酯(FAME),

和任选地反应混合物包含反应产物和未反应产物,所述未反应产物包含游离甾醇、甾醇酯、游离脂肪酸、甘油酯、烃、角鲨烯或它们的任何组合,

和任选地甘油酯包括甘油单酯、甘油二酯和/或甘油三酯,

和任选地混合物在介于约150°C和约300°C之间的范围,或在介于约100°C和约350°C之间的范围的温度下反应,

和任选地混合物在介于约500psi至约3000psi的范围的压力下反应,或者混合物在选定的操作温度下在略微超过醇的蒸气压的压力下反应,以及任选地所述压力超过醇的蒸气压约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20psi或更多,或超过醇的蒸气压介于约5至50psi或更多,

和任选地基本上所有都相当于90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.8%或更多%。

2. 根据权利要求1的方法或工业工艺,进一步包括:

将反应混合物中的反应产物分离、隔离或者纯化成各馏分,从而将生育酚和/或生育三烯酚分离、隔离或纯化成与剩余的反应产物或未反应产物是分离的(离散的)馏分,

和任选地还将游离甾醇、甾醇酯、游离脂肪酸、甘油酯(例如甘油单酯、甘油二酯和/或甘油三酯)、烃或角鲨烯分离、隔离或纯化为离散的馏分。

3.根据权利要求1的方法或工业工艺,其中进料包含维生素E,未酯化生育酚或生育三烯酚,生育酚或生育三烯酚的酯,或它们的任意组合。

4.根据权利要求1的方法或工业工艺,其中进料包含游离(未酯化)生育酚,游离(未酯化)生育三烯酚,生育酚酯,生育三烯酚酯,游离甾醇,甾醇酯,游离脂肪酸,甘油酯例如甘油单酯、甘油二酯和/或甘油三酯,烃,角鲨烯,或它们的任意组合。

5.根据权利要求1-4中任一项的方法或工业工艺,其中进料包含:在进料的介于小于约1wt%至小于约25wt%的范围,或介于约0.5%和30wt%之间或介于约1%和25wt%之间,或介于约1wt%和35wt%之间的范围,或者在进料的约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%或30%或更多wt%的未酯化的生育酚或生育三烯酚分子。

6.根据权利要求2的方法或工业工艺,其中分离的、隔离的或纯化的反应产物,或者离散的馏分,包括分离的、隔离的或纯化的游离生育酚,游离生育三烯酚,游离甾醇,脂肪酸烷基酯,丙三醇,角鲨烯,或它们的任何组合,和任选地分离的、隔离的或纯化的生育酚或生育三烯酚包含四种生育酚( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ )和/或四种生育三烯酚( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ )中的一种、几种或全部。

7.根据权利要求2的方法或工业工艺,其中分离的、隔离的或纯化的反应产物,或者离散的馏分,包含一种反应产物,或基本上一种反应产物,其是约99.5%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%或90%的纯度。

8.根据权利要求1的方法或工业工艺,其中混合物是在介于约150°C和约300°C之间的温度范围以及介于约500psi至约3000psi的压力范围反应;或者,在介于约100°C和约350°C之间的范围以及介于约500psi至约3000psi的压力范围反应。

9.根据权利要求1的方法或工业工艺,其中混合物反应介于约0分钟至约120分钟,或介于约1至100分钟的范围的时间段。

10.根据权利要求1的方法或工业工艺,其中醇具有介于1和5之间的碳原子,或者醇具有1、2、3、4、5、6或7个或更多个碳原子。

11.根据权利要求10的方法或工业工艺,其中醇包含甲醇。

12.根据权利要求10的方法或工业工艺,其中醇包含乙醇、丁醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇、苄醇或它们的组合。

13.根据权利要求1的方法或工业工艺,其中混合的脂类进料包含脱臭馏出物,或植物油脱臭馏出物(植物油脱臭工艺的馏出物)。

14.根据权利要求13的方法或工业工艺,其中脱臭馏出物(或植物油脱臭工艺的馏出物)是源自大豆油、低芥酸菜子油、菜子油、葵花子油、米糠油、藻类油、麻风树油、玉米油、亚麻荠油或红花油。

15.根据权利要求1的方法或工业工艺,其中混合的脂类进料包含脂肪酸馏出物。

16. 根据权利要求15的方法或工业工艺,其中脂肪酸馏出物是源自棕榈油。

17. 一种从混合的脂类进料中回收或分离生育酚,生育三烯酚,或这两者的方法和工业工艺,所述方法或工业工艺包括:

(a) 将混合的脂类进料与醇结合以形成反应混合物,其中该混合的脂类进料包括生育酚和/或生育三烯酚,甾醇,游离脂肪酸和甘油酯,以及任选地生育酚和/或生育三烯酚酯和甾醇酯,或它们的任意组合,

其中任选地所述醇包含至少约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、或40%或更多wt%的进料,或者介于约0.5%和50%wt%之间的进料,或者介于约1%和40%wt%之间的进料,或者,混合物中醇的量可以是以每mol进料介于约1mol至约100mol的范围内,例如每mol进料介于约10mol至约90mol,每mol进料约20mol至约80mol,每mol进料约30mol至约70mol,或每mol进料约40mol至约60mol;

(b) 通过使反应混合物在如下条件反应,形成已反应的反应混合物的反应产物:

(1) 在介于约150°C至约300°C的范围,或在介于约100°C和约350°C之间的范围的温度,和

在介于约1000psi至约3000psi的范围的压力,

或者混合物在介于约500psi至约3000psi的范围的压力下反应,或者混合物在选定的操作温度下在略微超过醇的蒸气压的压力下进行反应,以及任选地压力超过醇的蒸气压约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20psi或更多;或

(2) 在足以产生超临界或临近超临界醇的温度和压力下(醇达到超临界状态或者部分地或基本上变成超临界流体);

从而:

i. 将基本上所有的生育酚酯和/或生育三烯酚酯转化成:游离(未酯化)生育酚和/或游离(未酯化)生育三烯酚,以及脂肪酸烷基酯,

ii. 将甾醇酯转化成甾醇和脂肪酸烷基酯,

iii. 将甘油酯转化成脂肪酸烷基酯和丙三醇,

iv. 将游离脂肪酸转化成脂肪酸烷基酯;和

v. 保留在进料中的游离(未酯化)生育酚,游离(未酯化)生育三烯酚,以及游离(未酯化)甾醇(如果存在的话)基本上不反应(基本上未酯化),

由此产生反应产物,包含:游离(未酯化)生育酚和/或游离(未酯化)生育三烯酚,游离(未酯化)甾醇,和脂肪酸烷基酯,

和任选地基本上所有都相当于90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.8%或更多%;和

(c) 从反应混合物中分离或回收基本上未酯化的生育酚和/或生育三烯酚。

18. 根据权利要求17的方法或工业工艺,其中进料包含游离生育酚,游离生育三烯酚,生育酚酯,生育三烯酚酯,游离甾醇,甾醇酯,游离脂肪酸,甘油酯例如甘油单酯、甘油二酯和/或甘油三酯,烃例如角鲨烯,或它们的任意组合。

19. 根据权利要求17的方法或工业工艺,其中进料包含在进料的介于小于约1wt%至约

25wt%，或介于约1wt%和30wt%之间的范围内，或在进料的约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%或30%或更多wt%的生育酚和/或生育三烯酚。

20. 根据权利要求17的方法或工业工艺，其中反应产物混合物包含游离生育酚，游离生育三烯酚，游离甾醇，脂肪酸烷基酯，丙三醇，角鲨烯，或它们的任意组合。

21. 根据权利要求17的方法或工业工艺，其中混合物是在介于约150°C和约300°C之间的范围，或在介于约100°C和约350°C之间的范围的温度，以及在介于约500psi至约3000psi的范围的压力下反应。

22. 根据权利要求17的方法或工业工艺，其中混合物反应介于约0分钟至约120分钟，或介于约1分钟和约100分钟之间的范围内的时间段。

23. 根据权利要求17的方法或工业工艺，其中醇具有介于1和5之间的碳原子，或者醇具有1、2、3、4、5、6或7个或更多个碳原子。

24. 根据权利要求17的方法或工业工艺，其中醇是甲醇、乙醇、丁醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇、苄醇或它们的组合。

25. 根据权利要求17的方法或工业工艺，其中混合的脂类进料是脱臭馏出物，或植物油脱臭馏出物(植物油脱臭工艺的馏出物)。

26. 根据权利要求17的方法或工业工艺，其中脱臭馏出物(或植物油脱臭工艺的馏出物)源自大豆油、低芥酸菜子油、菜子油、葵花子油、米糠油、红花油或它们的混合物。

27. 根据权利要求17的方法或工业工艺，其中混合的脂类进料是脂肪酸馏出物。

28. 根据权利要求27的方法或工业工艺，其中脂肪酸馏出物是源自棕榈油。

29. 一种方法或工业工艺，其基本上如上文所述或者基本上如图1或图2所述。

30. 一种方法或工业工艺，包括在图1或图2中提出的工艺。

31. 一种方法或工业工艺，包括：

(a) 提供包含醇和混合的脂类进料的反应混合物，所述混合的脂类进料包含未酯化(游离)生育酚或未酯化(游离)生育三烯酚，以及脂类，

其中任选地所述生育酚包含 $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚、 $\delta$ -生育酚或它们的组合，以及任选地所述生育三烯酚包括 $\alpha$ -生育三烯酚、 $\beta$ -生育三烯酚、 $\gamma$ -生育三烯酚、 $\delta$ -生育三烯酚或它们的组合，

其中任选地所述醇包含至少约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、或40%或更多wt%的进料，或者介于约1%和40wt%之间的进料，或者，混合物中醇的量可以是以每mol进料介于约1mol至约100mol的范围，例如每mol进料介于约10mol至约90mol，每mol进料约20mol至约80mol，每mol进料约30mol至约70mol，或每mol进料约40mol至约60mol；和

(b) 在介于约100°C和约350°C之间的范围的温度和在介于约1000psi至约3000psi的范围的压力下，使反应混合物反应，

由此：

i. 将基本上所有的脂类酯化或酯交换以生成脂肪酸烷基酯；并且

ii. 保留未酯化(游离)生育酚,以及未酯化(游离)甾醇(如果存在的话)基本上不反应(未酯化)。

32. 根据权利要求31的方法或工业工艺,其中进料包含游离生育酚,游离生育三烯酚,生育酚酯,生育三烯酚酯,游离甾醇,甾醇酯,游离脂肪酸,甘油酯例如甘油单酯、甘油二酯和/或甘油三酯,烃例如角鲨烯,或它们的任意组合。

33. 根据权利要求31的方法或工业工艺,其中进料包含在进料的介于小于约1wt%至约25wt%,或介于约1wt%和35wt%之间的范围内,或在进料的约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%或30%或更多wt%的生育酚和/或生育三烯酚。

34. 根据权利要求31的方法或工业工艺,其中混合物反应介于约0分钟至约120分钟,或介于约1分钟和约100分钟之间的范围的时间段。

35. 根据权利要求31的方法或工业工艺,其中醇具有介于1和5之间的碳原子,或者醇具有1、2、3、4、5、6或7个或更多个碳原子。

36. 根据权利要求31的方法或工业工艺,其中醇是甲醇、乙醇、丁醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇、苄醇或它们的组合。

37. 根据权利要求31的方法或工业工艺,其中混合的脂类进料是脱臭馏出物或植物油脱臭馏出物(植物油脱臭工艺的馏出物)。

38. 根据权利要求31的方法或工业工艺,其中脱臭馏出物(或植物油除臭工艺的馏出物)是源自大豆油、低芥酸菜子油、菜子油、葵花子油、米糠油、红花油或它们的混合物。

39. 根据权利要求31的方法或工业工艺,其中混合的脂类进料是脂肪酸馏出物。

40. 根据权利要求31的方法或工业工艺,其中脂肪酸馏出物源自棕榈油。

## 从脂类混合物中分离或纯化维生素E、生育酚和生育三烯酚的方法

[0001] 相关申请

[0002] 本专利合作条约(PCT)国际申请根据35U.S.C. §119(e)条要求2013年8月30日递交的和2014年5月7日递交的美国临时申请序列号(USSN)61/872354和USSN 61/990052的优先权。上述申请都明确地通过整体引用并入本文并用于所有目的。

### 发明领域

[0003] 本发明大体涉及从混合的脂类进料中制备,并且任选地还分离,展现出维生素E活性的分子,包括未酯化(游离)生育酚和/或生育三烯酚。在替代实施方式中,本发明提供用于处理混合的脂类进料以产生包含基本上未酯化(或游离)生育酚和/或生育三烯酚以及甾醇(如果存在的话)的反应产物的方法和工业工艺,所述方法和工业工艺将具有未酯化(或游离)生育酚和/或生育三烯酚,以及各种脂类如游离脂肪酸和脂肪酸酯例如甘油酯,生育酚酯,甾醇酯,或它们的任意组合与醇反应,以及将混合物在足够的温度和压力下在等于或高于所述醇的临界点反应,然后任选地分离或隔离反应产物与未反应产物。

[0004] 发明背景

[0005] 生育酚是少量发现于动物和植物脂肪中的展现出维生素E活性的甲基苯酚化合物族群。该化合物族群包括 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  和 $\delta$ -生育酚,以及 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  和 $\delta$ -生育三烯酚。生育酚具有许多商业应用,主要作为维生素E膳食补充剂。其它商业应用包括用作食品添加剂以防止变质及氧化。

[0006] 生育酚以非常小的量存在于粗炼植物油中。大部分包含在粗脂肪中的生育酚在精炼工艺的除臭阶段被除去。所得脱臭馏出物的流通常含有体积小于1%至大于20%的生育酚。剩余的体积包含各种脂类衍生物的组合,所述脂类衍生物包括生育酚酯,游离脂肪酸,甾醇和甾醇酯,烃如角鲨烯,以及少量甘油酯。因为生育酚代表了如此显著的商业价值,目前使用从脱臭馏出物的流中去除并纯化它们的复杂的化学方法,尽管它们的成本和复杂程度高。

[0007] 本领域中的生育酚纯化方法涉及多步骤工艺,并且需要催化剂、溶剂或这两者以从脱臭馏出物中浓缩并隔离生育酚。另外,现有方法需要使各种反应发生长的驻留时间,随后是一系列复杂的蒸馏或分离以从馏出物隔离出生育酚产物。

### 发明内容

[0008] 在替代实施方式中,本发明提供了对在混合的脂类进料中的有机酸进行酯化以及酯进行酯交换的方法和工业工艺,所述工艺和方法包括:

[0009] (a)提供混合的脂类进料,包含未酯化(或游离)生育酚和/或未酯化生育三烯酚分子,和脂肪酸的酯

[0010] 其中任选地所述生育酚包含 $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚、 $\delta$ -生育酚或它们的组合,和任选地所述生育三烯酚包含 $\alpha$ -生育三烯酚、 $\beta$ -生育三烯酚、 $\gamma$ -生育三烯酚、 $\delta$ -生育

三烯酚或它们的组合;和

[0011] (b)用醇结合或送料所述混合的脂类进料以形成混合物,

[0012] 其中任选地所述醇包含至少约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%或40%或更多wt%的进料,或介于约0.5%和50%wt%之间的进料,或介于约1%和40%wt%之间的进料,或者,混合物中醇的量可以是以每mol进料约1mol至约100mol的范围内,例如每mol进料介于约10mol至约90mol,每mol进料约20mol至约80mol,每mol进料约30mol至约70mol,或每mol进料约40mol至约60mol,和

[0013] 其中任选地所述结合或送料步骤包括将混合物作为连续工艺送料到反应器或反应容器中,和任选地在进料和醇进入反应器之前用氮气吹扫反应器或反应容器;

[0014] (c)在足以使醇变成超临界或近超临界醇的温度和压力下(产生超临界状态的醇或者部分地或基本上作为超临界流体的醇)使混合物反应,从而基本上使混合物中的有机酸酯化和基本上使酯进行酯交换,但保留游离(未酯化)生育酚和/或游离(未酯化)生育三烯酚分子基本上不反应(基本上未酯化),以及,如果存在的话,保留进料中的游离(未酯化)甾醇基本上未反应(基本上未酯化),

[0015] 由此产生包含已反应的反应混合物的反应产物,所述反应产物包含未酯化(或游离)生育酚和/或生育三烯酚分子,和如果存在的话,未酯化(或游离)甾醇和脂肪酸烷基酯,

[0016] 其中:基本上所有的有机酸被酯化,并且基本上所有的生育酚和/或生育三烯酚分子是未酯化的,如果甾醇存在的话,基本上所有的甾醇是未酯化的,

[0017] 其中任选地所述醇是甲醇并且脂肪酸烷基酯包含脂肪酸甲基酯(FAME),

[0018] 和任选地反应混合物包含反应产物和未反应产物,所述未反应产物包含游离甾醇、甾醇酯、游离脂肪酸、甘油酯、烃、角鲨烯或它们的任何组合,

[0019] 和任选地甘油酯包括甘油单酯、甘油二酯和/或甘油三酯,

[0020] 和任选地混合物在介于约150°C和约300°C之间的范围,或在介于约100°C和约350°C之间的范围的温度下反应,

[0021] 和任选地混合物在介于约500psi至约3000psi的范围的压力下反应,或者混合物在选定的操作温度下略微超过醇的蒸气压的压力下反应,以及任选地所述压力超过醇的蒸气压约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20psi或更多,或超过醇的蒸气压介于约5至50psi或更多,

[0022] 和任选地基本上所有都相当于90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.8%或更多%。

[0023] 在替代实施方式中,本发明的工艺和方法进一步包含将反应混合物中的反应产物分离、隔离或者纯化成各馏分,从而将生育酚和/或生育三烯酚分离、隔离或纯化成与剩余的反应产物或未反应产物是分离的(离散的)馏分;和任选地还将游离甾醇、甾醇酯、游离脂肪酸、甘油酯(例如甘油单酯、甘油二酯和/或甘油三酯)、烃或角鲨烯分离、隔离或纯化为离散的馏分。

[0024] 在替代实施方式中,进料包括维生素E,未酯化生育酚或生育三烯酚,生育酚或生育三烯酚的酯,或它们的任意组合。进料可以包含游离(未酯化)生育酚,游离(未酯化)生育



三烯酚,生育酚酯,生育三烯酚酯,游离甾醇,甾醇酯,游离脂肪酸,甘油酯例如甘油单酯、甘油二酯和/或甘油三酯,烃,角鲨烯,或它们的任意组合。

[0025] 在替代实施方式中,进料包含:在进料的介于小于约1wt%至小于约25wt%的范围,或介于约0.5%和30wt%之间或介于约1%和25wt%之间,或介于约1wt%和35wt%之间的范围,或者在进料的约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%或30%或更多wt%的未酯化的生育酚或生育三烯酚分子。

[0026] 在替代实施方式中,分离的、隔离的或纯化的反应产物,或者离散的馏分,包括分离的、隔离的或纯化的游离生育酚,游离生育三烯酚,游离甾醇,脂肪酸烷基酯,丙三醇,角鲨烯,或它们的任何组合,和任选地分离的、隔离的或纯化的生育酚或生育三烯酚包含四种生育酚( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ )和/或四种生育三烯酚( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ )中的一种、几种或全部。

[0027] 在替代实施方式中,分离的、隔离的或纯化的反应产物,或者离散的馏分,包含一种反应产物,或基本上一种反应产物,其是约99.5%、99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%或90%的纯度。

[0028] 在替代实施方式中,混合物是在介于约150°C和约300°C之间的温度范围以及介于约500psi至约3000psi的压力范围反应;或者,在介于约100°C和约350°C之间的范围以及介于约500psi至约3000psi的压力范围反应。

[0029] 在替代实施方式中,混合物反应介于约0分钟至约120分钟,或介于约1至100分钟的范围的时间段。

[0030] 在替代实施方式中,其中醇具有介于1和5之间的碳原子,或者醇具有1、2、3、4、5、6或7个或更多个碳原子;或者,醇包含甲醇,或者醇选自乙醇、丁醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇、苄醇或它们的组合组成的组。

[0031] 在替代实施方式中,混合的脂类进料包含脱臭馏出物,或植物油脱臭馏出物(植物油脱臭工艺的馏出物);并且,脱臭馏出物(或植物油脱臭工艺的馏出物)可以从源自大豆油、低芥酸菜子油(canola oil)、菜子油、葵花子油、米糠油、藻类油、麻风树油、玉米油、亚麻荠油或红花油。该混合的脂类进料可以包含脂肪酸馏出物,或者,所述脂肪酸馏出物可以源自棕榈油。

[0032] 在替代实施方式中,本发明提供了用于从混合的脂类进料中回收或分离生育酚,生育三烯酚,或这两者的方法和工业工艺,所述方法或工业工艺包括:

[0033] (a)将混合的脂类进料与醇结合以形成反应混合物,其中该混合的脂类进料包括生育酚和/或生育三烯酚,甾醇,游离脂肪酸和甘油酯,以及任选地生育酚和/或生育三烯酚酯和甾醇酯,或它们的任意组合,

[0034] 其中任选地所述醇包含至少约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%或40%或更多wt%的进料,或者介于约0.5%和50wt%之间的进料,或者介于约1%和40wt%之间的进料,或者,混合物中醇的量可以是以每mol进料介于约1mol至约100mol的范围内,例如每mol进料介于约10mol至约90mol,每mol进料约20mol至约80mol,每mol进料约30mol至约70mol,或每mol进料约40mol至约60mol;

[0035] (b)通过使反应混合物在如下条件反应,形成包含已反应的反应混合物的反应产物:

[0036] (1)在介于约150°C至约300°C的范围,或在介于约100°C和约350°C之间的范围的温度,和

[0037] 在介于约1000psi至约3000psi的范围的压力,

[0038] 或者混合物在介于约500psi至约3000psi的范围的压力下反应,或者混合物在选定的操作温度下在略微超过醇的蒸气压的压力下进行反应,以及任选地压力超过醇的蒸气压约1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20psi或更多;或

[0039] (2)在足以产生超临界或近超临界醇的温度和压力下(醇达到超临界状态或者部分地或基本上变成超临界流体),

[0040] 从而:

[0041] i.将基本上所有的生育酚酯和/或生育三烯酚酯转化成:游离(未酯化)生育酚和/或游离(未酯化)生育三烯酚,以及脂肪酸烷基酯,

[0042] ii.将甾醇酯转化成甾醇和脂肪酸烷基酯,

[0043] iii.将甘油酯转化成脂肪酸烷基酯和丙三醇,

[0044] iv.将游离脂肪酸转化成脂肪酸烷基酯;和

[0045] v.保留在进料中的游离(未酯化)生育酚,游离(未酯化)生育三烯酚,以及游离(未酯化)甾醇(如果存在的话)基本上不反应(基本上未酯化),

[0046] 由此产生反应产物,包含:游离(未酯化)生育酚和/或游离(未酯化)生育三烯酚,游离(未酯化)甾醇,和脂肪酸烷基酯,

[0047] 和任选地基本上所有都相当于90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.8%或更多%;和

[0048] (c)从反应混合物中分离或回收基本上未酯化的生育酚和/或生育三烯酚。

[0049] 在替代实施方式中,进料包含游离生育酚,游离生育三烯酚,生育酚酯,生育三烯酚酯,游离甾醇,甾醇酯,游离脂肪酸,甘油酯例如甘油单酯、甘油二酯和/或甘油三酯,烃例如角鲨烯,或它们的任意组合。进料可以包含在进料的介于小于约1wt%至约25wt%,或介于约1wt%和30wt%之间的范围内,或进料的约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%或30%或更多wt%的生育酚和/或生育三烯酚。在替代实施方式中,反应产物混合物包含游离生育酚,游离生育三烯酚,游离甾醇,脂肪酸烷基酯,丙三醇,角鲨烯,或它们的任意组合。

[0050] 在替代实施方式中,混合物是在介于约150°C和约300°C之间的范围,或在介于约100°C和约350°C之间的范围的温度,以及在介于约500psi至约3000psi的范围的压力下反应。

[0051] 在替代实施方式中,混合物反应介于约0分钟至约120分钟,或介于约1分钟和约100分钟之间的范围的时间段。

[0052] 在替代实施方式中,醇具有介于1和5之间的碳原子,或者醇具有1、2、3、4、5、6或7个或更多个碳原子;或者,醇选自甲醇、乙醇、丁醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇、苄醇或它们的组合组成的组。

[0053] 在替代实施方式中,混合的脂类进料是脱臭馏出物,或植物油脱臭馏出物(植物油脱臭工艺的馏出物)。脱臭馏出物(或植物油脱臭工艺的馏出物)可以源自大豆油、低芥酸菜子油、菜子油、葵花子油、米糠油、红花油或它们的混合物。所述混合的脂类进料可以是脂肪酸馏出物。所述脂肪酸馏出物可以源自棕榈油。

[0054] 在替代实施方式中,方法和工业工艺包含:

[0055] (a)提供包含醇和混合的脂类进料的反应混合物,所述混合的脂类进料包含未酯化(游离)生育酚或未酯化(游离)生育三烯酚,以及脂类,

[0056] 其中任选地所述生育酚包含 $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚、 $\delta$ -生育酚或它们的组合,以及任选地所述生育三烯酚包含 $\alpha$ -生育三烯酚、 $\beta$ -生育三烯酚、 $\gamma$ -生育三烯酚、 $\delta$ -生育三烯酚或它们的组合,

[0057] 其中任选地所述醇包含至少约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%或40%或更多wt%的进料,或者介于约1%和40%wt%之间的进料,或者,混合物中醇的量可以是以每mol进料介于约1mol至约100mol的范围,例如每mol进料介于约10mol至约90mol,每mol进料约20mol至约80mol,每mol进料约30mol至约70mol,或每mol进料约40mol至约60mol;和

[0058] (b)在介于约100°C和约350°C之间的范围的温度和在介于约1000psi至约3000psi的范围的压力下,使反应混合物反应,

[0059] 由此:将基本上所有的脂类酯化或酯交换以生成脂肪酸烷基酯;并且保留未酯化(游离)生育酚,以及未酯化(游离)甾醇(如果存在的话)基本上不反应(未酯化)。

[0060] 在替代实施方式中,进料包含游离生育酚,游离生育三烯酚,生育酚酯,生育三烯酚酯,游离甾醇,甾醇酯,游离脂肪酸,甘油酯例如甘油单酯、甘油二酯和/或甘油三酯,烃例如角鲨烯,或它们的任意组合。所述进料可以包含在进料的介于小于约1wt%至约25wt%,或介于约1wt%和35wt%之间的范围内,或进料的约0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%或30%或更多wt%的生育酚和/或生育三烯酚。

[0061] 在替代实施方式中,混合物反应介于约0分钟至约120分钟,或介于约1分钟和约100分钟之间的范围的时间段。

[0062] 在替代实施方式中,醇具有介于1和5之间的碳原子,或者醇具有1、2、3、4、5、6或7个或更多个碳原子;或者,醇选自甲醇、乙醇、丁醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇、苄醇或它们的组合组成的组。

[0063] 在替代实施方式中,混合的脂类进料是脱臭馏出物,或植物油脱臭馏出物(植物油脱臭工艺的馏出物)。脱臭馏出物(或植物油脱臭工艺的馏出物)可以源自大豆油、低芥酸菜子油、菜子油、葵花子油、米糠油、红花油或它们的混合物。所述混合的脂类进料可以是脂肪酸馏出物。所述脂肪酸馏出物可以源自棕榈油。

[0064] 在替代实施方式中,本发明提供了基本上如上文所述的,或基本上如图1或图2所述的方法和工业工艺。在替代实施方式中,本发明提供了包含在图1或图2中提出的工艺的方法或工业工艺。

[0065] 在替代实施方式中,本发明的目的是提供用于从包括生育酚和/或生育三烯酚的混合的脂类进料中经济有效地纯化或分离,和任选地隔离或纯化游离(未酯化)生育酚和/或生育三烯酚(以及如果存在的话,游离(未酯化)甾醇)的方法和工业工艺,所述混合的脂类进料例如:天然油馏出物进料,如在天然油精炼的处理步骤过程中产生的那些(其中所述处理步骤的目的是从粗炼油中除去脂肪酸);或者,在天然油或脂肪的精炼过程中产生的脱臭馏出物的流;或者,在天然油或脂肪的精炼过程中产生的脂肪酸馏出物的流。

[0066] 本文引用的所有出版物、专利、专利申请在此明确通过引用并入本文用于所有目的。

## 附图说明

[0067] 图1和图2是包括如下面所述,从混合脂类的流或其等同物中隔离、纯化或分离生育酚,生育三烯酚和其他分子的本发明的示例性方法的示意图。

[0068] 图3是示出本发明用于生产FAME,还原酯的示例性方法的图,并在本发明的示例性方法中的生育酚和甾醇的非反应性包括使大豆脂肪酸馏出物(SFAD)与40%wt/wt的超临界甲醇反应,如下所述。

[0069] 现在将详细地参照本发明的各种典型实施方式。提供下面的详细描述是使读者更好地理解本发明的方面和实施方式的某些细节,而不应被解释为对本发明的范围的限制。

[0070] 发明详述

[0071] 在替代实施方式中,本发明提供了用于从混合的脂类进料,包括动物油和植物油中制备,以及任选地浓缩或隔离具有维生素E活性的分子,包括游离的或未酯化的生育酚和生育三烯酚,以及甾醇,脂类,脂类衍生物,以及各种烃的工艺。在替代实施方式中,混合的脂类进料包括在天然脂肪或油的精炼过程中产生的脱臭馏出物的流。在替代实施方式中,使用本发明的方法,制备以及任选地隔离所有的维生素E组分,包括四种生育酚( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ )和四种生育三烯酚( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ ),以及它们展现出维生素E活性的任何同源物。在替代实施方式中,进料包含生育酚但不包含生育三烯酚。在替代实施方式中,进料包含生育三烯酚但不包含生育酚。在替代实施方式中,进料包含生育酚和生育三烯酚的一些组合。在替代实施方式中,本发明的工艺比目前使用的从进料如脱臭馏出物或天然油馏出物进料中产生、浓缩(和任选地隔离)游离(未酯化)生育酚的方法更经济高效。

[0072] 当参照本公开内容时,“游离生育酚”或“游离甾醇”是无脂肪酸酯部分的生育酚或甾醇分子。这对于区分存在于本发明的各种实施方式的进料中的那些生育酚或甾醇衍生物与脂肪酸酯部分,例如生育酚酯是必要的。对于诸如生育酚酯和甾醇酯的酯普遍的是形成源自植物油的馏出物,这是由于在馏出物产物中存在游离脂肪酸。当允许静置存储时,在粗馏出物中的游离脂肪酸倾向于酯化一部分生育酚和甾醇,由此产生一定量的生育酚和甾醇酯。

[0073] 当参照本文时,“生育酚”或“游离生育酚”可包括展现出维生素E活性的任何分子,包括但不限于,生育酚和生育三烯酚,例如 $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚、 $\delta$ -生育酚, $\alpha$ -生育三烯酚、 $\beta$ -生育三烯酚、 $\gamma$ -生育三烯酚、 $\delta$ -生育三烯酚,或它们的任意组合。

[0074] 本公开内容提供了用于从混合的脂类流中隔离生育酚的方法和工业工艺的替代实施方式。在替代实施方式中,本发明的方法包含不依赖于使用化学催化剂、酸或碱的单个

反应步骤。在替代实施方式(如在图1或图2所示)中,包含生育酚的混合的脂类进料1(包括未酯化生育酚和任选的酯化生育酚)首先与醇2结合以形成混合物。然后将混合物在经加热和加压的反应器3中在接近、等于或高于醇的临界点的条件下反应。在替代实施方式中,混合物是在足以使醇变成超临界或近超临界的温度和压力下(即,产生超临界状态的醇或部分地或基本上作为超临界流体的醇)进行反应。

[0075] 在各种实施方式中,该反应主要产生游离(未酯化)生育酚,游离甾醇,脂肪酸烷基酯,丙三醇或其组合的产物混合物4。

[0076] 在某些实施方式中,将反应混合物然后转移到洗涤单元5,在那里从反应混合物中分离水可溶物材料6,例如丙三醇。然后将剩余的水不溶物材料7(其中包括游离生育酚)转移到分离单元或系统8,在那里将反应混合物的剩余组分与游离生育酚分离(9通过本领域公知的几种合适的方法(例如蒸馏、结晶)中任何一种,或其他适当的技术,或本领域中已知的技术的组合。

[0077] 在替代实施方式中,进料是包含生育酚的脂类和脂类衍生物的混合物。在某些实施方式中,进料是在植物油,例如大豆油、低芥酸菜子油、菜子油、葵花子油、糠油的化学精炼过程中产生的脱臭馏出物。在其他实施方式中,进料是在植物油,例如棕榈油的物理精炼过程中产生的脂肪酸馏出物。天然油馏出物的组成根据其所衍生的粗炼油的组成,以及用于产生馏出物的具体的工艺和反应条件而变化。例如,在物理精炼过程中源自粗炼棕榈油的脂肪酸馏出物可以包含范围介于约小于1wt%至约20wt%的生育酚,例如介于约0.5wt%至约10wt%的生育酚,介于约10wt%至约95wt%的游离脂肪酸(FFA),例如介于约15wt%至约45wt%,或约25wt%至约35wt%的FFA,介于约1wt%至约60wt%的甘油酯,例如介于约10wt%至约50wt%,约15wt%至约40wt%,或约25wt%至约35wt%的甘油酯,介于约1wt%的甾醇至约40wt%的甾醇,例如介于约5wt%的甾醇至约30wt%的甾醇,约10wt%至约25wt%的甾醇,或约15wt%至约20wt%的甾醇,介于约小于0.01wt%的水至约0.5wt%的水,以及少量的,例如介于约小于1wt%和约5wt%之间的生育酚酯、甾醇酯以及各种烃如角鲨烯中的每种。

[0078] 在替代实施方式中,进料是在粗炼植物油的化学精炼过程中产生的含生育酚的馏出物。在替代实施方式例中,进料是大豆油脂肪酸馏出物(SFAD)。该SFAD可以包含,例如,介于约小于1wt%的生育酚至约20wt%的生育酚,例如介于约2wt%至约18wt%,约4wt%至约16wt%,约6wt%至约14wt%,约8wt%至约12wt%,或约10wt%的生育酚,介于约2wt%至约30wt%的甾醇,例如介于约5wt%至约25wt%,约10wt%至约18wt%的甾醇,或约17wt%的甾醇,介于约10wt%至约50wt%的FFA,例如介于15wt%至约45wt%,约20wt%至约40wt%,约25wt%至约35wt%,或约30wt%的FFA,介于约1wt%至约60wt%的甘油酯,例如约10wt%至约50wt%,约15wt%至约40wt%,或约25wt%至约35wt%的甘油酯,以及少量的,例如,介于约小于1wt%和约5wt%之间的生育酚酯、甾醇酯以及各种烃如角鲨烯中的每种。

[0079] 在替代实施方式中,在本发明的各种示例性工艺中使用的进料包含在天然油精炼过程中产生的馏出物,例如在天然油精炼工艺的一个步骤中产生的馏出物,例如化学天然油精炼工艺或物理天然油精炼工艺,即用于从粗炼油中除去大部分的游离脂肪酸,并且包含游离生育酚和/或生育三烯酚,以及其它脂类衍生物的混合物,所述脂类衍生物例如游离甾醇,生育酚酯,甾醇酯,甘油酯,游离脂肪酸,烃如角鲨烯,或它们的任意组合。然而,在本

发明的各种实施方式中使用的进料不限于植物油馏出物。在替代实施方式中,合适的进料包括含有生育酚和酯化化合物或脂肪酸的酯(例如生育酚的酯)的任何脂类混合物,使得可以发生醇与存在于进料中的酯之间的酯交换。

[0080] 进料,可以源自任何天然脂肪源,例如,小麦胚芽油,玉米油,大豆油,红花油,花生油,棉籽油,葵花籽油,菜籽油,棕榈油,低芥酸菜子油,藻类油,牛油,或其他包含生育酚和酯化化合物的动物脂肪或植物油产物。在替代实施方式中,进料是来自粗炼植物油精炼的除臭步骤,或脂肪酸去除或“剥离”步骤所得的脱臭馏出物或脂肪酸馏出物,所述粗炼植物油精炼自(化学或物理精炼),例如,大豆油、棕榈油、低芥酸菜子油、菜子油、小麦胚芽油、红花油、花生油、棉籽油、葵花籽油、葡萄籽油、麻风树油、棕榈仁油、椰子油、橄榄油、玉米油、榛子油、亚麻籽油、米糠油、红花油、芝麻油、藻类油、牛脂或它们的组合,或其他动物或植物油。

[0081] 在替代实施方式中,在本发明的工艺中使用的进料已经静置一段时间,以允许在发生进一步处理之前累积相当大的量的材料,例如,以浓缩并提取生育酚;这是对粗炼植物油或动物油进行精炼的工艺的典型做法。这一静置或滞后时间造成在脱臭馏出物进料中存在游离脂肪酸以酯化存在于混合物中的所有生育酚和甾醇中的一些,导致生育酚酯和甾醇酯的形成;因此,在替代实施方式中,用于实施本发明的进料包含“游离”生育酚和甾醇,生育酚酯,甾醇酯,游离脂肪酸,甘油单酯、甘油二酯和/或甘油三酯。

[0082] 在替代实施方式中,醇含有介于1和5个之间的碳原子,例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、仲丁醇、叔丁醇或它们的组合。在各种其它实施方式中,条件可以是使含有5个以上碳原子的高级醇是优选的。出于这一讨论的目的,使用甲醇作为醇,但是本领域技术人员将理解,可以使用其它的醇。

[0083] 在替代实施方式中(参见图2),混合的脂类进料1,例如脂肪酸馏出物,和醇2结合以形成混合物,然后进入反应容器3。进料和醇可以以如下的方式结合,即将该混合物送料到反应容器的步骤是连续工艺。在这样的实施方式中,进料和醇被包含在分开的容器中,并保持恒定水平。醇和进料然后被送料到一独立的容器中,其中进料和醇以所需的比率结合然后进入反应容器。在替代实施方式中,将进料送料到包含超临界状态的醇的反应容器中,使得该进料与超临界醇在反应容器中结合以形成反应混合物。

[0084] 混合物中的醇2的量可以是在每mol进料介于约1mol至约100mol的范围内,例如每mol进料介于约10mol至约90mol,每mol进料约20mol至约80mol,每mol进料约30mol至约70mol,或每mol进料约40mol至约60mol。

[0085] 在替代实施方式中,该方法可以包含可选的氧气脱气步骤,其中基本上除去存在于进料中的任何氧气。可以将用于氧气脱气的几种已知方法中的任何方法用于此步骤中,例如可在进料和醇进入反应器之前使用氮气吹扫反应器。

[0086] 在替代实施方式中,进料和醇结合后,将混合物送料到反应容器3中,在其中混合物经受温度和压力,使得醇变成超临界或近超临界的。在等于或高于醇的临界点时,不存在不同的液相和气相,并且液体和气体之间的相界被终止。温度可以是,例如,在介于约150°C至约350°C(摄氏度),介于约150°C至约300°C,介于约250°C至约300°C,介于约100°C至约400°C或介于约280°C至约290°C,例如285°C。

[0087] 在各种实施方式中,反应器的压力略微超过在所选操作温度时选择的醇的蒸气

压,例如,超过该蒸气压约5、10、15、20、或25或更多psi。维持反应容器的压力超过醇的蒸气压防止了醇沸腾,并允许醇达到超临界状态。用于该反应的压力可以是在介于约500psi至约3000psi的范围内,介于约1500psi至约2500psi或,介于约1000psi和约2500psi之间,或介于约1500psi至约2000psi。

[0088] 在一个实施方式中,进料与醇结合以形成起始混合物,并在介于约150°C至约300°C的温度,在介于约1500psi至约2500psi的压力下反应;以及任选地,该反应后,从游离甾醇和游离生育酚中分离脂肪酸酯。

[0089] 在替代实施方式中,反应器在高于所选醇的超临界温度的温度下操作。例如,当使用甲醇作为醇时,由于甲醇的临界温度为240°C,将反应器的温度保持在至少240°C的温度,或者当使用乙醇作为醇时,因为乙醇的临界温度为243°C,将反应器的温度保持在至少243°C的温度,或者当丙醇用作醇时,因为丙醇的临界温度是264°C,将反应器的温度保持在至少264°C的温度,或者当异丙醇用作醇时,因为异丙醇的临界温度是236°C,将反应器的温度保持在至少236°C的温度,或者当丁醇用作醇时,因为丁醇的临界温度为287°C,将反应器的温度保持在至少287°C的温度,或者当异丁醇用作醇时,因为异丁醇的临界温度为275°C,将反应器的温度保持在至少275°C的温度,或者当叔丁醇用作醇时,因为叔丁醇的临界温度是233°C,将反应器的温度保持在至少233°C的温度。

[0090] 在替代实施方式中,本发明的工艺的反应条件包括在0至约7的范围内的任何pH值,或者是pH 0.5、1、2、3、4、5、6、7、7.2、7.4或更加碱性。

[0091] 在替代实施方式中,反应器系统是分批或连续的。为实施本发明,可以使用任何常规的压力容器系统,例如,将以分批和/或连续方式操作的任何系统。在替代实施方式中,连续管型或塞流式反应器,或等效物,可以用于进行本发明的反应。在替代实施方式中,反应器包括具有允许反应完成的足够驻留时间的管或等效物,并且可以在变化的,例如,合适的和选定的,温度和压力下操作。所述管允许以最小的容器复杂性发生合理的反应。

[0092] 在替代实施方式中,塞流式反应器包含管,所述管被维持在目标压力和温度范围,并允许反应混合物通过所述管的内部体积。在这种系统中,将反应混合物以恒定的质量流速传送通过反应器,由此将反应混合物暴露至恒定的温度和压力一段预定时间。塞流式反应器系统还允许连续工艺,因为可以将材料以与该反应产物离开容器的相同速率送料到反应器中。

[0093] 在替代实施方式中,反应进行约5分钟至约120分钟的范围的时间段,例如,介于约10分钟至约100分钟的范围,约20分钟至约80分钟,或约30分钟至约40分钟。反应时间将取决于所选择的反应系统和操作条件,并且通常是足以允许该反应混合物转化成希望的产物混合物4,而不允许产生不希望的反应产物。在较高的温度和压力下,可以减少反应时间。

[0094] 当进料和醇在等于、接近或高于醇的临界点时发生反应,可能会发生几个同时反应,这允许使用不需要额外的反应步骤或复杂的分离技术的常规方法从产物混合物4中随后隔离生育酚和其它产品流。下面的反应产物混合物4包含游离生育酚,游离甾醇,脂肪酸烷基酯和丙三醇。在下面更详细地描述以反应混合物的每种组分发生的反应。

[0095] 在替代实施方式中,以涉及使用水的第一水解阶段和使用醇的第二水解阶段的两期工艺进行反应。在本实施方式中,在水解阶段,水与包含生育酚的进料混合,并放置在反应器中。在这一期,任何结合的脂肪酸,包括甘油酯(酰基甘油)和醇酯,例如生育酚酯和甾

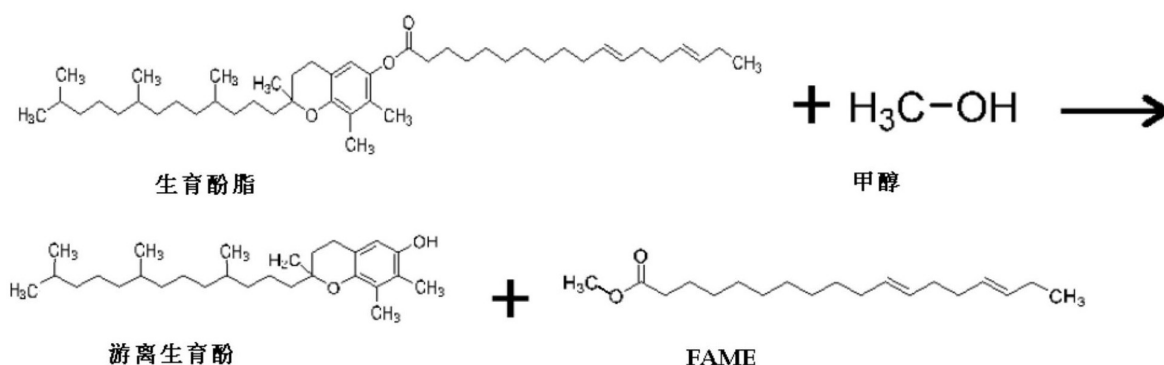
醇酯,被水解形成游离脂肪酸,甘油和游离醇,包括游离生育酚和甾醇的反应浆液。任选地,在第一水解阶段/期加入二氧化碳。

[0096] 在两期工艺的第二期,第二期是酯化期,其中将来自第一水解期的反应浆液送料回到反应器中并在那里与醇混合。在替代实施方式,在该反应后,使用例如蒸馏或其它分离技术,将脂肪酸烷基酯(例如,FAME),丙三醇,未反应的醇和其它产物与生育酚和甾醇分离。

[0097] 生育酚和甾醇酯的酯交换:

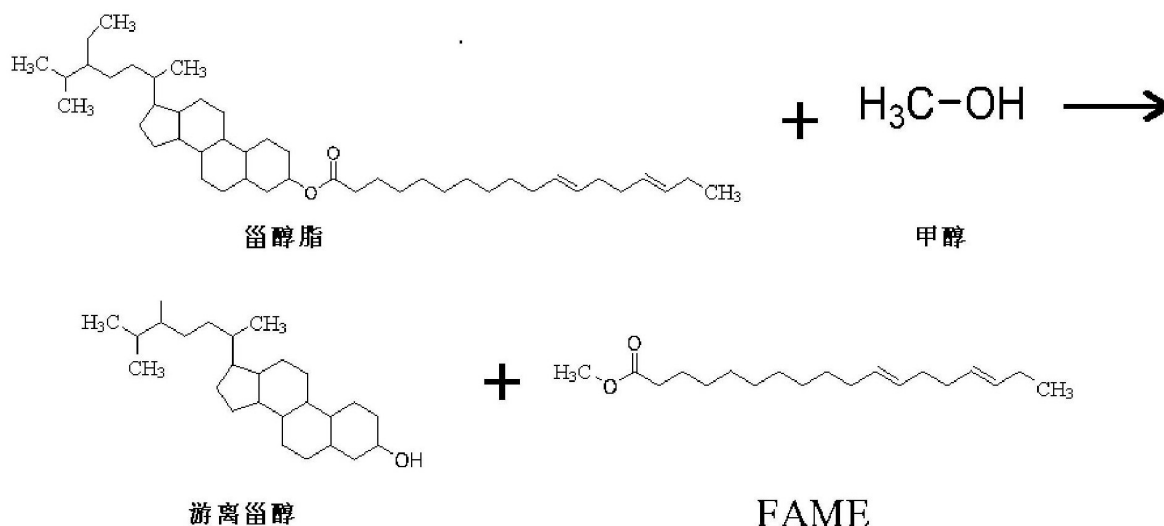
[0098] 存在于进料中的、包括生育酚酯和/或甾醇酯的任何酯,与醇进行酯交换。酯交换期间,酯的脂肪酸酯部分与醇的有机基团交换,形成游离酚和烷基酯。例如,生育酚酯与甲醇的超临界反应将产生游离生育酚和脂肪酸甲基酯(FAME),也被称为生物柴油。上述反应可以描述如下:

[0099]



[0100] 同样,甾醇酯与甲醇的超临界反应将产生游离甾醇和脂肪酸甲基酯(FAME),也被称为生物柴油。上述反应可以描述如下:

[0101]

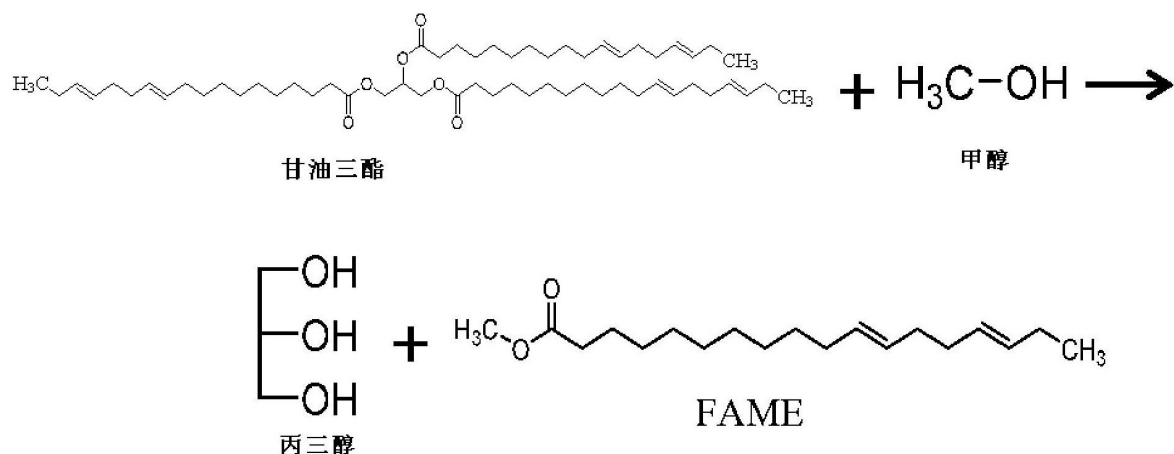


[0102] 甘油酯的酯交换:

[0103] 存在于反应混合物中的任何甘油酯被酯交换,产生烷基酯和丙三醇。例如,如果在实施方式中的醇是甲醇,那么存在于反应混合物中的甘油酯在本文中描述的反应条件下转化成丙三醇和FAME。前述反应可以描述如下

[0104]

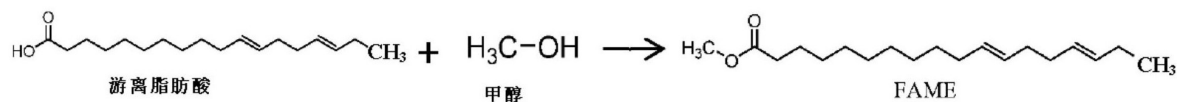




[0105] 游离脂肪酸的酯化：

[0106] 在各种实施方式中，在反应混合物中的游离脂肪酸酯化形成脂肪酸烷基酯。例如，如果在实施方式中的醇是甲醇，那么游离脂肪酸在本文所描述的反应条件下被酯化生成FAME(和水)。

[0107]



[0108] 如可以从上述反应中看出，并参照图1和图2，本发明的替代实施方式能够将进料，例如混合的脂类进料1，其主要包含游离生育酚，游离甾醇，生育酚和甾醇酯，甘油酯和游离脂肪酸，转化成产物混合物4，其主要包含游离生育酚和游离甾醇，丙三醇和脂肪酸烷基酯。在替代实施方式中，反应条件允许存在于反应混合物中的游离生育酚和游离甾醇通过反应器容器不变，产生更均匀的产物混合物4并且允许采用常规的分离技术来将游离生育酚与产物混合物的其他组分离。

[0109] 在替代实施方式中，大多数游离脂肪酸和甘油酯在反应过程中相对快速地转化为脂肪酸烷基酯，例如在反应的最初15分钟之内(参见图3)。继反应的最初大约15分钟后，剩余的游离脂肪酸和甘油酯在介于约50分钟至约75分钟的范围内，例如介于约65分钟70分钟之间，以比反应的最初大约15分钟慢的速率转化成FAME，直到基本上所有的游离脂肪酸和甘油酯都被转换成FAME。

[0110] 在替代实施方式中，参照图2，产物混合物4可以任选地进行液体-蒸气分离步骤，其中混合物进入合适的液体-蒸气分离单元或系统，例如闪蒸分离器10，在其中将混合物加热，以产生包含任何未反应的醇以及任选的水的汽相11，和包含剩余的反应产物，包括生育酚的液相12。汽相11可以任选地被凝结并进行醇蒸馏步骤13，其中醇与凝结的汽相11中的其它组分，例如水14分离。经蒸馏的醇可以任选地回收回到15反应器中用于随后的反应3。

[0111] 在反应或可选的液体-蒸气分离步骤后，可以通过本领域中已知的常规方法，例如，逆流水洗涤5，有选择地从剩余的产物混合物的水不溶物材料7中除去水可溶物6材料，其可以包括，例如，水、丙三醇和一定量的未反应醇。在某些实施方式中，例如，使用任何数目的公知的水洗涤技术从产物混合物中除去丙三醇。在某些实施方式中，水可溶物6材料进一步经受蒸发步骤(例如，在丙三醇刮膜蒸发器)21，以产生基本纯化的丙三醇产物10和可能的醇/水产物11，该醇/水产物11可以被传送到蒸馏单元13中以进一步分离成水14和适于

在工艺中回收的醇15。在本发明的各种实施方式中,纯化的丙三醇10代表着有价值的副产物,并且可以被转化为,例如,高价值的产物,例如在防冻液市场上出售的丙二醇。

[0112] 在替代实施方式中,然后通过本领域中已知的常规方法,例如馏分蒸馏、结晶、色谱分离、离子交换等,或通过它们的组合,从分离单元或系统8中的离散馏分的混合物(图1)中选择性地去除包括生育酚的产物混合物的剩余的水不溶物组分7(图1和2)。在某些实施方式中,水不溶物材料7首先进行蒸馏步骤22(图2),其中去除基本上所有的FAME 13。如图2所示,蒸馏塔14中包含生育酚,甾醇,和任选地其它残余物和/或蜡的“底部物”,经受生育酚分离步骤23,其中将生育酚9和甾醇16分离成单独的产物流。

[0113] 通过分离水不溶物馏分,将游离生育酚隔离成可销售的形式。另外,每种经分离的馏分代表着潜在的有价值的副产品。例如,在某些实施方式中,产物混合物的水不溶物组分是FAME,游离生育酚,和游离甾醇。FAME可以被分离并销售到全球生物柴油市场。游离甾醇可以用于许多的商业上有价值的应用,例如营养补充剂的前体。

[0114] 分离后的经隔离的生育酚随后可用于高价值的商业用途,例如维生素E补充剂。在某些实施方式中,生育酚进一步隔离成离散的生育酚或生育三烯酚馏分,例如 $\alpha$ -生育酚馏分。此步骤可以通过任何几种已知的分离技术进行,例如色谱法或离子交换。

[0115] 在本发明的替代实施方式中,从脂类混合物中隔离游离生育酚可以仅通过单一反应步骤来实现,而无需使用任何催化剂或酸和/或碱。此外,在替代实施方式中,实现有利的产物混合物所需的反应条件相对温和,并且可以不使用资本密集型设备来实现。这些效率也允许经济地从混合的脂类进料中隔离游离生育酚,即使游离生育酚以非常小的量存在于所选的进料中。这消除了需要聚集大量的混合的脂类进料,以实现传统生育酚分离方法所需要的规模的经济。

[0116] 混合的脂类进料中的有机酸的酯化和酯的酯交换

[0117] 在替代实施方式中,本发明提供了对在混合的脂类进料中的有机酸进行酯化以及酯进行酯交换的方法和工业工艺,包含用醇结合或送料所述混合的脂类进料以形成混合物,然后在足以使醇变成超临界或近超临界醇的温度和压力下使混合物反应(即,在足以产生超临界状态的醇或者部分地或基本上作为超临界流体的醇的温度和压力下使混合物反应),足以基本上酯化有机酸和基本上在混合物酯交换的酯,从而基本上使混合物中的有机酸酯化和基本上使酯进行酯交换的时间,但保留游离(未酯化)生育酚和/或游离(未酯化)生育三烯酚分子基本上未酯化,以及,如果存在的话,保留进料中的游离(未酯化)甾醇基本上未反应(基本上未酯化)。

[0118] 在本发明的方法和工艺的替代实施方式中,完成超临界反应后(即,反应基本上使混合物中的有机酸酯化和基本上使酯进行酯交换),其中反应条件可以是,例如,在约285℃,约1600psi下约35分钟或在介于约1700-2100psig的范围,或等效条件,并且该反应可以在连续流反应器,如塞流式反应器,或等效反应器中进行,可以发生以下步骤:

[0119] 热回收:

[0120] 经反应的材料(即,其中有机酸被基本上酯化和酯被基本上酯交换的产物混合物)通过另一高压同心热交换器,其中将热从产物混合物中撤回以及任选地回收(其中热可以被回收以用于该工艺的其他地方,例如,加热反应器,从而降低系统的总能量需求)。

[0121] 在替代实施方式中,热回收是在压力进行下,例如,比初始反应的压力低大约

50psi,因此,从该热被传递的产物混合物的温度可以降低到低于溶剂的超临界点(例如,甲醇,其具有240°C的超临界点,从而热降至低于240°C),同时保持压力高于其临界压力(例如高于约1172psi),从而保持溶剂(例如,甲醇)在热压液(非蒸气)态。在该替代实施方式中,产物混合物保持相对薄(即非粘性)的一致性,允许高的对数平均温差和传热系数,从而减小获得所需的热传递所要的接触面积的总量。

[0122] 在替代实施方式中,使用油加热反应器,其中任选地油可以通过燃烧天然气来加热,并且热量可以通过将产物混合物的温度从285°C降低至215°C(使用甲醇作为溶剂的例子),或用于其它溶剂的等效物来回收,这使得用于加热油所需的能量(例如,天然气)降低了约30%。

[0123] 在替代实施方式中,对于甲醇作为示例性醇,热传递工艺将产物混合物的温度降低到,例如约215°C。通过降低温度,随后的用于醇(例如甲醇)回收的闪蒸分离步骤(见下文)不太苛刻(severe)。不太苛刻的闪蒸造成在相同的醇(例如,甲醇)回收步骤中从产物混合物中除去更少的丙三醇,由此允许在下游丙三醇回收步骤中的最大丙三醇回收。

[0124] 在替代实施方式中,反应混合物的温度不降低到这样的一个温度,该温度使得在醇(例如甲醇)回收步骤期间,该醇(例如,甲醇)的显著一部分与产物混合物的其它组分一起保留。例如,如果回收的热量导致产物混合物的温度降低至约180-190°C,那么在醇(例如,甲醇)回收步骤后与产物混合物一起保留的甲醇的量将在约10wt%的范围内。通过保持大约215°C的温度,在醇(例如,甲醇)回收步骤后,保留在产物混合物中的醇(例如,甲醇)的量是大约2wt%。

[0125] 醇回收-闪蒸工艺:

[0126] 在替代实施方式中,热回收步骤之后,产物混合物经历闪蒸工艺,其中产物混合物转移到闪蒸鼓或适当或等效容器中,其中压力从热交换器内的压力例如高于1171psi或约1200psi降低到,例如,约大气压,或约小于14psi,例如小于1psi,或约0.1psi。压力的减小造成醇(例如,甲醇)的蒸气压,超过它的外部压力(闪蒸鼓或容器的压力)的环境,从而允许醇(例如,甲醇)和水(即溶剂)从产物混合物中汽化或“闪蒸(flash)”出来。

[0127] 在0.1psi的闪蒸造成存在于产物混合物中的溶剂的95%蒸发并离开闪蒸容器,有大约5%的溶剂保持液相并且与产物混合物中的剩余产物一起出现在闪光单元的底部(即“酯流”)。在这样的实施方式中,以液态(酯流)离开闪蒸单元的溶剂(即,醇/甲醇和水)的浓度是酯流的约2wt%。

[0128] 在替代实施方式中,酯流以介于约110至约125°C的范围(例如115°C)的温度离开闪蒸单元,并且被发送到热交换器,例如标准的管壳式热交换器,其中它被冷却至约95°C。回收的热可以在工艺中循环使用,例如加热反应器。

[0129] 醇回收-蒸馏:

[0130] 在替代实施方式中,在前一步骤中被闪蒸的醇/水(溶剂),(例如甲醇/水)混合物,其中该混合物是约95wt%的甲醇和5wt%的水,然后被蒸馏以得到基本上纯的醇,例如,甲醇产物,如大约99.8%或更高的醇,例如甲醇。基本上纯的醇(例如甲醇)产物可以循环到该醇(例如,甲醇)供给,罐中用于随后的反应。

[0131] 丙三醇回收/水洗涤

[0132] 在替代实施方式中,酯流通过热交换器被冷却后,将其转移到静态混合器中,其中

它与软水以约50:1酯流与水的质量比混合。然后将水和酯流混合物转移到其中形成油(脂肪)流和含水物流并使其分离的玻璃水瓶。

[0133] 含水物流离开玻璃水瓶包括醇(例如甲醇),水(包括未在闪蒸分离步骤中除去的水和在本丙三醇回收/水洗涤步骤中引入的水),然后转移到丙三醇汽提塔,例如4级汽提塔,其中,含水物流被引入到塔的顶部,并且在其接触塔的底部时被加热,从而产生汽相,主要包含甲醇和水,并且汽相上升到塔顶部而在那里被除去。在本实施方式中,塔“底部物”主要是范围在约80%至88wt%的丙三醇,例如约85%的丙三醇的丙三醇产物,其可以直接销售或升级为USP级工业丙三醇。

[0134] 在替代实施方式中,包括水和丙三醇的分离的汽相的含量将根据起始进料的组成而改变。在一个实施方式中,例如,其中大豆脂肪酸馏出物是进料时,水/醇(例如,甲醇)产物是约55%的醇(如甲醇)和45%的水。醇(例如,甲醇)/水产物被发送到醇回收单元,在其中被蒸馏以产生基本上纯的醇(如甲醇)产物。

[0135] 从脂类流回收生育酚和甾醇

[0136] 在替代实施方式中,脂类(油)流以及非常少量的醇(例如,甲醇),水,和丙三醇,例如2000ppm、4000ppm和150ppm的醇(例如,甲醇),水,丙三醇分别离开玻璃水瓶。为了从脂类流中除去一些夹带的水和醇(例如,甲醇),可以将脂类流从玻璃水瓶转移到加热单元,在加热单元将它例如通过标准的壳管式热交换器,至约180°C,并在低压力下闪蒸,例如,在小于大气压或为约小于1psi脂类流的水含量的压力下,其中该压力降低到约小于约1000ppm,例如小于约400ppm。可在此步骤中除去的醇(如甲醇)和水可以被送到醇回收单元,并在其中被蒸馏以产生基本上纯的醇(如甲醇)产物。

[0137] 在替代实施方式中,“干”含量(已经闪蒸以除去额外的水和甲醇和主要由FAME和生育酚和甾醇组成的脂类流)然后被送到酯蒸馏塔,在那里产物进行蒸馏,得到生育酚/甾醇浓缩流,例如,包括约70%至约100%的生育酚和甾醇。在一个实施方式中,酯蒸馏塔包含带有螺旋式热交换器的4级封装,并且可以在大约1Torr的真空下发生所有蒸馏,以防止生育酚的高温和降解。

[0138] 从酯蒸馏除去的、主要由FAME组成的酯流,可以作为生物柴油燃料直接销售,或者可以进行进一步的下游处理,以除去额外的水和/或FFA,使得它可以以“高-级”出售,例如ASTM级生物柴油。离开酯蒸馏塔的“底部物”流(主要是生育酚和甾醇)可以去到进一步处理以从甾醇分离基本上所有的生育酚,得到基本上纯的维生素E产物。

[0139] 在任何本发明的实施方式中所产生的脂肪酸烷基酯可以用于各种商业,医药和工业应用。例如,脂肪酸烷基酯,例如脂肪酸甲基酯,可以直接用作燃料(例如,作为生物柴油燃料)或者燃料添加剂。脂肪酸烷基酯也可进行一个或多个纯化和/或分离过程,以产生脂肪酸烷基酯的单个“切割”或均匀的流(即,相同的化学结构的烷基酯)。主题“化学”级烷基酯可以在各种应用中使用。

[0140] 在本发明的任何实施方式中已经隔离和/或纯化的甾醇可在多种工业,医药和商业应用中使用,例如用作食品添加剂,作为热塑性树脂的添加剂或组分,作为热塑性聚合物的速率改性剂,作为生产液晶的组分,或作为药物或人营养补充剂而可用的,例如,阻断胆固醇吸收的装置。

[0141] 本发明将参照下列实施例作进一步的描述;然而,应理解的是本发明不限于这样

的实施例。

### 实施例

[0142] 实施例1:用甲醇酯化/酯交换大豆脂肪酸馏出物(SFAD)

[0143] 本实施例描述了本发明的示例性方案:

[0144] 进行SFAD进料的一系列的超临界醇酯化/酯交换反应,以确定甘油酯和其它酯化组分(例如甾醇酯、生育酚酯)的同时酯交换以及游离脂肪酸同时酯化(FFA)的最佳驻留时间和醇浓度。

[0145] 将该SFAD进料与甲醇以不同浓度混合然后进入加热和加压连续管型的塞流式反应器(PFR)。使反应进行数小时,并以规则的间隔取样并分析,以确定进料的酯化/酯交换速率,该速率由脂肪酸甲基酯的形成(FAME)和甘油酯和游离脂肪酸的百分数的减少指示。

[0146] 反应前,泵送甲醇和SFAD并通过胶体磨剪切15分钟以形成乳液。将反应器同时用氮气吹扫以除去系统中的任何氧气

[0147] 40%甲醇

[0148] SFAD与甲醇以60%SFAD比40%甲醇的重量比进行反应。操作条件定义为:

	SFAD (wt. %)	60
	MeOH (wt. %)	40
[0149]	反应器温度 (°C)	282
	反应器压力 (psi)	1600
	流速 (gpm)	0.75
	目标 Res 时间 (min)	75
	预计运行时间 (hrs)	7

[0150] 表1示出反应前SFAD进料样品按wt%的组成。使用高效液相色谱(HPLC)来量化甘油二酯和甘油三酯的重量百分比。使用气相色谱(GC)来量化甘油单酯、甾醇、生育酚和FAME重量百分比。采用滴定法来量化FFA重量百分比。

[0151] 表1

[0152]

样品	FFA	FAME	生育酚	甾醇	甘油单酯	甘油二酯	甘油三酯
1	27.9	0	10.6	8.0	0	4.6	25.4
2	31.8	0	16.2	11.4	0	4.0	24.0
3	34.9	0	18.3	18.3	0.1	4.6	21.9

[0153] 然后将三种进料样品每种的一部分与甲醇以60%SFAD比40%甲醇的比率混合,并在上述的操作条件下反应指定的驻留时间。然后使用与上述相同的分析方法确定所得产物混合物的组成。表2示出使用进料样品1从一系列驻留时间增加的反应中得到的产物混合物按重量百分比的组成。

[0154] 表2

[0155]

驻留时间							
(min)	FFA	FAME	生育酚	甾醇	甘油单酯	甘油二酯	甘油三酯
0.0	27.9	0	10.6	8.0	0	4.6	25.4
10.9	7.5	61.5	11.1	11.1	0.03	3.8	2.1
22.0	3.9	55.5	10.7	8.3	0.02	1.4	0
33.1	3.0	48.8	10.5	4.8	0.02	0	0
44.2	2.3	78.6	10.6	9.7	0.02	0	0
53.3	2.0	77.3	10.6	11.1	0	0	0
66.5	1.3	54.9	10.5	4.7	0	0	0

[0156] 表3示出使用进料样品2从一系列驻留时间增加的反应中得到的产物混合物按重量百分比的组成。

[0157] 表3

[0158]

驻留时间							
(min)	FFA	FAME	生育酚	甾醇	甘油单酯	甘油二酯	甘油三酯
0.0	31.8	0	16.2	11.4	0	4.0	24.0
12.0	7.4	42.4	16.2	11.3	0	1.4	1.8
23.5	4.1	51.5	16.0	12.4	0	0.2	0
35.3	2.8	58.9	16.1	12.9	0	0	0
47.4	1.8	59.5	16.1	14.8	0	0	0
59.7	1.6	65.8	16.1	13.4	0	0	0
71.8	1.5	60.6	16.3	9.5	0.01	0	0

[0159] 表4示出使用进料样品3从一系列驻留时间增加的反应中得到的产物混合物按重量百分比的组成。

[0160] 表4

[0161]

驻留时间 (min)	FFA	FAME	生育酚	甾醇	甘油单酯	甘油二酯	甘油三酯
0.0	34.9	0	10.7	18.3	0.1	4.6	21.9
11.1	7.8	42.2	10.7	18.1	0.1	2.5	1.6
22.3	4.2	54.2	11.4	20.6	0.1	0.4	0
33.5	2.9	49.7	10.6	17.7	0.1	0	0
44.9	2.3	40.7	10.3	14.8	0.1	0	0
56.2	1.9	53.7	10.8	18.3	0.11	0	0
67.7	1.4	58.6	11.2	19.4	0.11	0	0
75.2	1.2	59.8	11.2	18.5	0.11	0	0

[0162] 如表1-3所示,所有三种样品中大多数(>75%)的FFA在反应最初的约15分钟内被酯化成FAME。同样地,大多数甘油二酯和甘油三酯在反应最初的约35分钟内被酯交换形成FAME。

[0163] 如图3所示,在SFAD进料中的甘油酯和FFA近乎完全反应成FAME是在上述的反应条件下,发生在反应的最初约35分钟内。多数FAME生产是在反应的早期发生,然后以较慢的速率朝向进料样品的最大理论FAME收率进行。

[0164] 30%的甲醇

[0165] 用30%甲醇的混合物重复上述反应,其中SFAD与甲醇以70%SFAD比30%甲醇的重量比进行反应。操作条件定义为:

[0166]	SFAD (wt. %)	60
	MeOH (wt. %)	40
	反应器温度 (°C)	282
	反应器压力 (psi)	1600
	流速 (gpm)	0.75
	目标 Res 时间 (min)	75
	预计运行时间 (hrs)	7

[0167] 表5示出反应前SFAD进料样品按wt%的组成。使用高效液相色谱(HPLC)来量化甘油二酯和甘油三酯的重量百分比。使用气相色谱(GC)来量化甘油单酯、甾醇、生育酚和FAME重量百分比。采用滴定法来量化FFA重量百分比。

[0168] 表5

[0169]

样品	FFA	FAME	生育酚	甾醇	甘油单酯	甘油二酯	甘油三酯
1	31.7	0	10.5	17.0	0.1	4.6	25.6
2	37.7	0	10.6	17.8	0.1	5.2	27.7
3	31.7	0	10.6	20.4	0.1	6.09	26.4

[0170] 然后将三种进料样品每种的一部分与甲醇以70%SFAD比30%甲醇的比率混合,并在上述的操作条件下反应指定的驻留时间。然后使用与上述相同的分析方法确定所得产物混合物的组成。表6示出使用进料样品1从一系列驻留时间增加的反应中得到的产物混合物按重量百分比的组成。

[0171] 表6

[0172]

驻留时间							
(min)	FFA	FAME	生育酚	甾醇	甘油单酯	甘油二酯	甘油三酯
0	31.7	0	10.9	17.0	0.06	4.6	25.6
11.4	6.1	60.6	10.5	18.0	0.06	2.2	1.5
22.8	3.7	61.0	10.5	16.7	0.06	0	0
34.4	2.5	71.3	10.5	18.2	0.06	0	0
45.9	2.4	70.9	10.6	17.3	0.06	0	0
57.5	2.0	66.9	10.5	16.8	0.06	0	0
69.0	1.7	75.2	10.5	18.1	0.06	0	0
74.8	N/A	66.9	10.6	8.5	0.06	0	0

[0174] 表7示出使用进料样品2从一系列驻留时间增加的反应中得到的产物混合物按重量百分比的组成。

[0175] 表7

[0176]



驻留时间							
(min)	FFA	FAME	生育酚	甾醇	甘油单酯	甘油二酯	甘油三酯
0	37.7	0	10.6	17.8	0.06	5.2	27.7
11.1	7.2	60.9	10.6	19.8	0.06	2.80	1.8
22.3	5.0	52.1	10.3	15.6	0.06	0.07	0
33.2	3.8	69.8	10.6	18.0	0.06	0	0
55.7	2.7	78.2	10.7	18.4	0.06	0	0
66.9	2.5	72.8	10.6	18.1	0.06	0	0
75.4	2.6	79.3	10.6	18.3	0.06	0	0

[0177] 表9示出使用进料样品3从一系列驻留时间增加的反应中得到的产物混合物按重量百分比的组成。

[0178] 表8

[0179]

驻留时间							
(min)	FFA	FAME	生育酚	甾醇	甘油单酯	甘油二酯	甘油三酯
0	31.7	0	10.6	20.4	0.06	6.1	26.4
11.9	6.9	46.3	10.6	22.0	0.06	3.0	2.1
[0180] 22.1	4.3	53.7	10.7	21.0	0.06	0.9	0
33.1	2.6	51.9	10.6	20.6	0.06	0	0
44.1	2.1	54.2	10.6	20.5	0.06	0	0
55.1	2.2	56.2	10.6	20.7	0.06	0	0
66.2	2.2	61.4	10.7	22.3	0.06	0	0
74.5	2.1	62.4	12.0	20.4	0.06	0	0

[0181] 类似于包含按重量计40%甲醇的反应,所有三种30%甲醇样品中大多数的FFA和甘油酯在反应最初的15分钟内被转化成FAME。

[0182] 在30%甲醇和40%甲醇两次中的甾醇浓度倾向于由于进料样品中游离甾醇酯向游离甾醇的转化率而随着驻留时间增加略有增加。当反应驻留时间增加时,生育酚浓度保持相对稳定。这是由于进料中缺乏生育酚酯的存在,该生育酚酯会是可用于转化成游离生育酚。

[0183] 实施例2:反应产品处理和生育酚与甾醇的分离

[0184] 本实施例描述了本发明的示例性方案:

[0185] 大豆脂肪酸馏出物(SFAD)首先与超临界甲醇在285°C和1600psi下于塞流式反应

器中反应35分钟。塞流式反应器被包围该反应器的内管的外表面的油加热(该内管被容纳在外管中,允许经加热的油在外管的内表面和内管的外表面之间流动)。使用天然气加热器作为燃料源将油加热。然后将反应产生的产物混合物进行几个下游处理步骤,以产生初级生育酚和甾醇的混合物,该混合物基本上不含任何酯产物。将在下文中更详细的讨论各种步骤。

[0186] 热回收:

[0187] 反应后,将产物混合物直接转移到在1620psi操作的高压同心热交换器。将反应混合物从285℃的起始温度冷却到240℃的温度。通过保持热交换器的压力高于甲醇的临界压力(1172psi),将甲醇保留在热压缩液态,由此保留为夹带在反应混合物中并作为溶剂。甲醇的溶剂活性允许具有高对数平均温差和传热系数的非粘性的反应混合物,因为它通过热交换器被移动。结果是,将反应混合物的温度降低到240℃所需的接触面积的总量保持在最低限度。

[0188] 将所捕获的热回收到反应器系统中,它在那里被用作反应器加热油的补充热源。通过利用回收的热量,实现该反应器加热油的期望温度所需要的能量的总量降低了约30%。

[0189] 使用闪蒸鼓的醇回收:

[0190] 热回收后,然后将产物混合物转移到0.1psi压力下的闪蒸鼓中以回收未反应的甲醇。在热回收单元(约1620psi)中的产物混合物的压力相对于闪蒸鼓(0.1psi)的压力下降导致了产物混合物中的水和甲醇二者的大多数的蒸发,因为水和甲醇在闪蒸温度(215℃)的蒸气压超过其外部压力(即在闪蒸鼓中的压力)。闪蒸导致在产物混合物中收集到甲醇和水的总量的约95%。

[0191] 在进入闪蒸鼓时,产物混合物包括约35wt%的水和甲醇。离开闪蒸鼓作为塔底部物的产物流(“酯流”)包括约2wt%的水和甲醇。酯流在约115℃离开闪蒸单元,并转移到标准的管壳式热交换器中,在那里它被冷却至约95℃。所捕获的热被回收作为用于加热反应器的加热油的补充热源。

[0192] 醇蒸馏和回收

[0193] 在闪蒸鼓中收集的甲醇和水物流包括约90wt%的甲醇和5wt%的水。为了获得适合于循环用于随后的反应中的高纯度的甲醇产物,将甲醇/水物流进行简单蒸馏处理,其中获得了99.8%的甲醇产物。将经纯化的甲醇转移到甲醇供应罐用于随后的反应。

[0194] 使用水洗涤的丙三醇回收

[0195] 将来自闪蒸鼓的冷却的酯流转移到静态混合器中,在那里将其用软水以50:1的酯流与水的质量比例混合。然后将混合物转移至玻璃水瓶,在其中形成脂相(主要含有脂肪酸甲基酯、生育酚、甾醇和少量的附加产物)和水相(包括水、丙三醇和甲醇)。将水相转移至4级汽提塔以回收丙三醇。水流进入汽提塔的顶部,并在它到达塔底部时加热,生成包含以约55%的甲醇和45%的水的比例的水和甲醇的气相。收集气相并将其转移到醇回收单元进行蒸馏(见上面的步骤“醇回收”),其中获得了约99.8%的纯度的甲醇产物。

[0196] 汽提塔的底部包括约85%的适合于直接扩大或升级以生产USP级工业丙三醇的丙三醇。

[0197] 生育酚和甾醇回收

[0198] 从玻璃水瓶中收集的脂相包括分别为2000ppm,4000ppm和150ppm的少量的夹带的甲醇,水和丙三醇。为了减少甲醇和水的量,将脂相转移到加热单元,在其中加热到大约180℃并以50Torr闪蒸。将从闪蒸得到的包括甲醇和水的气相发送到醇回收单元进行蒸馏(见以上步骤的“醇回收”),其中得到大约99.8%纯度的甲醇产物。

[0199] 闪蒸后的“干”含量主要包括FAME、生育酚和甾醇,而水含量约为400ppm。将此产物流转移到包括4个包装台和一个螺旋式热交换器的蒸馏塔,在其中蒸馏产物流以将产物流中的FAME与生育酚和甾醇分离。产物流在1Torr的真空下蒸馏以便减轻对将潜在地降低生育酚级别的高温蒸馏的需要。经蒸馏的FAME产物适合作为生物柴油燃料直接使用。

[0200] 在蒸馏步骤中得到的生育酚/甾醇流包括约95%的生育酚和甾醇。

[0201] 虽然本发明的前述书面说明使得普通技术人员能够制造并使用目前被认为是最佳模式的内容,但是普通技术人员将了解和明白存在本文中的具体实施方式、方法和实施例的变化,组合和等同物。本发明因此不应局限于上述实施方式、方法和实施例,而是由本发明的范围和精神之内的所有实施例和方法来限制。

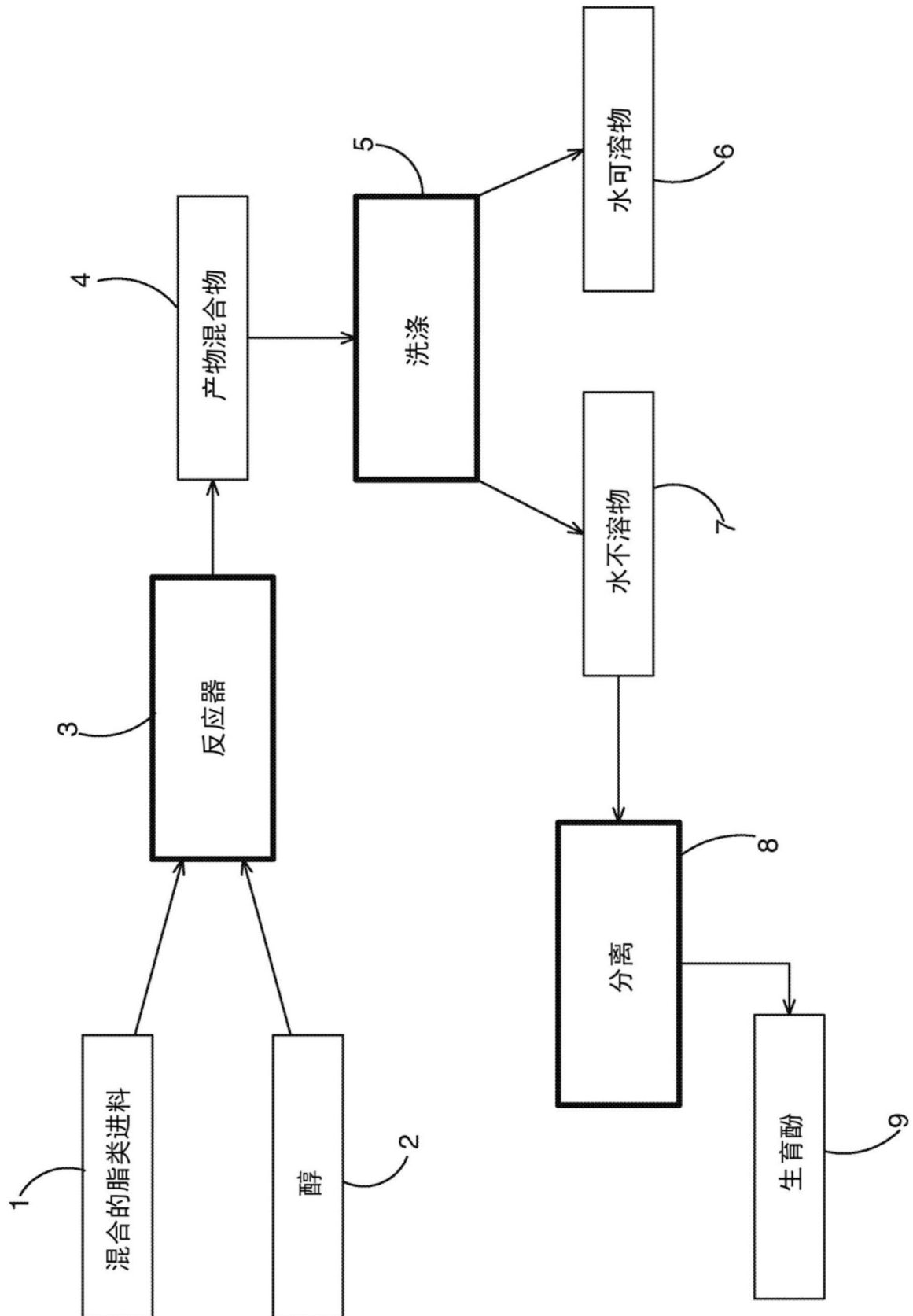


图1

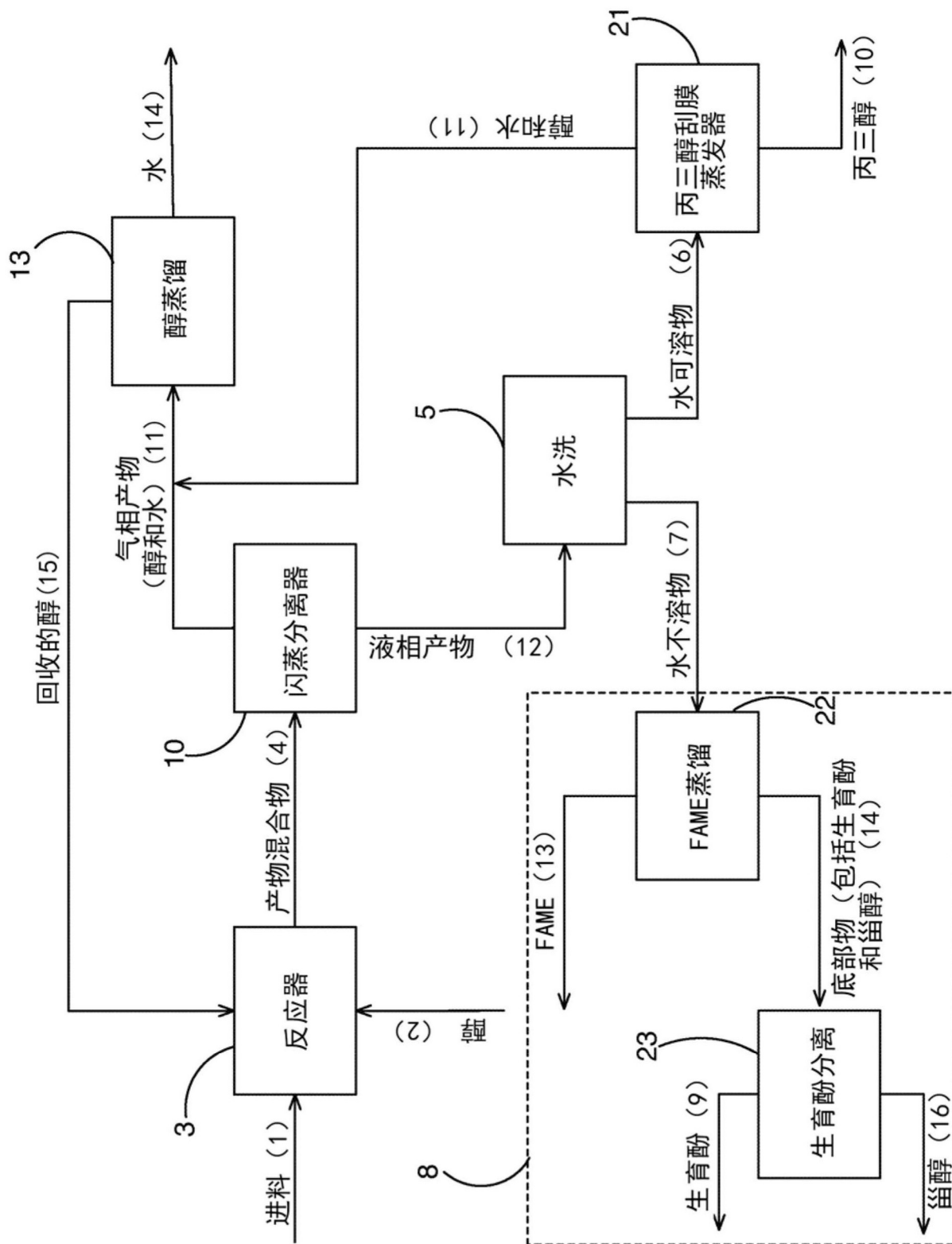


图2

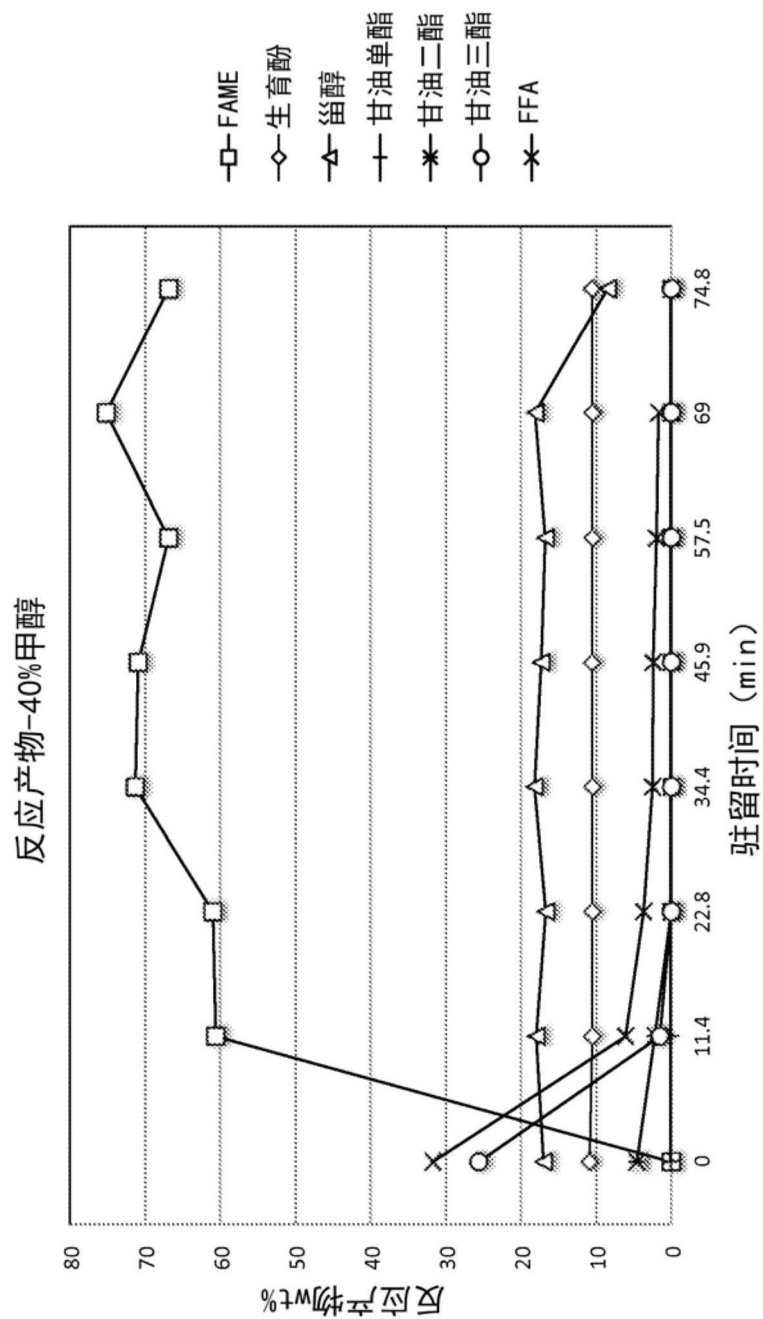


图3