

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07H 13/06

C07C 67/03



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95192960.7

[43]公开日 1997年4月16日

[11] 公开号 CN 1147814A

[22]申请日 95.3.6

[30]优先权

[32]94.4.6 [33]US[31]08 / 223,624

[86]国际申请 PCT / US95 / 02833 95.3.6

[87]国际公布 WO95 / 27719 英 95.10.19

[85]进入国家阶段日期 96.11.7

[71]申请人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 C·J·肯尼利

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 周中琦

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备低甘油三酯含量的多元醇聚酯的方法

[57]摘要

描述制备多元醇脂肪酸聚酯的方法，这种聚酯的甘油三酯含量低于 0.5%，先制备甲酯，它的单酸甘油酯含量低于 500ppm，不易发现其甘油二酯和甘油三酯含量，它的甘油的含量低于约 200ppm，然后将这种甲酯用于二个步骤的无溶剂的酯交换反应以制备多元醇脂肪酸聚酯。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 制备无脂肪的不能消化的多元醇脂肪酸聚酯的方法，其特征在于由以下步骤组成：

A. 制备脂肪酸甲酯，这种甲酯含有低于 500ppm 的单酸甘油酯、不易发现的甘油二酯和三酯以及低于 200ppm 的甘油；和

B. 使脂肪酸甲酯与多元醇进行酯交换，形成甘油三酯含量低于 0.5% 的多元醇脂肪酸聚酯。

2. 权利要求 1 的制备无脂肪的不能消化的多元醇脂肪酸聚酯的方法，其中在步骤 (B) 中用无溶剂的两阶段法进行脂肪酸甲酯和多元醇的酯交换；这种两阶段法包括：在有效量的碱性催化剂和不是必须加有的有效量的皂乳化剂的存在下，用含有带有多于 4 个可酯化的羟基的多元醇和容易置换的醇的脂肪酸酯的至少一部分的反应混合物，形成多元醇部分脂肪酸酯，以及其中所述的第二阶段，第二阶段包括用含有多元醇部分脂肪酸酯、脂肪酸酯的剩余部分和有效量的碱性催化剂的反应混合物，形成高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯。

3. 权利要求 2 的制备无脂肪的不能消化的多元醇脂肪酸聚酯的方法，其特征在于通过以下步骤制备步骤 (A) 中的脂肪酸甲酯：(1) 在适合的催化剂的存在下使脂肪酸甘油酯与一元的低级烷基醇反应，产生脂肪酸甲酯、脂肪酸甘油酯和甘油的混合物；(2) 将步骤 (1) 中产生的混合物分离为甘油相和含脂肪酸甲酯相，其中含脂肪酸甲酯相的残余的单酸甘油酯、甘油二酯和三酯的含量低于 2.5%；(3) 在适于形成甘油含量小于 300ppm 的脂肪酸甲酯相的条件下水洗含脂肪酸甲酯相；以及 (4) 在适合于形成含有低于 500ppm 的单酸甘油酯、不易发现的甘油二酯和三酯以及低于 200ppm 的甘油的脂肪酸甲酯的条件下，蒸馏脂肪酸甲酯。

4. 制备无脂肪的不能消化的多元醇脂肪酸聚酯的方法，该方法的特征在于由以下步骤组成：

A. 通过以下步骤制备含有低于 500ppm 的单酸甘油酯、不易发现的甘油二酯和三酯以及低于 200ppm 的甘油的脂肪酸甲酯：(1) 在适合

的催化剂的存在下使脂肪酸甘油酯与一元的低级烷基醇反应，产生脂肪酸甲酯、脂肪酸甘油酯和甘油的混合物；（2）将步骤（1）中产生的混合物分离为甘油相和含脂肪酸甲酯相，其中含脂肪酸甲酯相含有低于2.5%的残余的单酸甘油酯以及不易发现的甘油二酯和三酯；（3）在21.1℃至93.3℃的温度和大气压下，在搅拌釜、混合柱或在线的静电混合器中用2% - 50%重量的水洗涤含脂肪酸甲酯相，停留时间为0.5 - 60分钟；（4）从酯相中分离出水相，产生甘油含量低于300ppm的酯相；以及（5）在0.005-30mmHg压力和121.1℃至301.6℃温度下蒸馏脂肪酸甲酯；以及

B. 用无溶剂的两阶段法使脂肪酸甲酯和多元醇进行酯交换，形成甘油三酯含量小于0.5%的多元醇脂肪酸聚酯；这种两阶段法包括：在有效量的碱性催化剂和不是必须加有的有效量的皂乳化剂的存在下，用含有带有多于4个可酯化的羟基的多元醇和容易置换的醇的脂肪酸酯的至少一部分的反应混合物，形成多元醇部分脂肪酸酯，以及其中所述的第二阶段，第二阶段包括用含有多元醇部分脂肪酸酯、脂肪酸酯的剩余部分和有效量的碱性催化剂的反应混合物，形成高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯。

5. 权利要求3或4的制备无脂肪的不能消化的多元醇脂肪酸聚酯的方法，其特征在于步骤（A）（1）中的脂肪酸甘油酯是甘油三酯，以及步骤（A）（1）中的一元低级烷基醇是甲醇。

6. 权利要求2或5的制备无脂肪的不能消化的多元醇脂肪酸聚酯的方法，其中出自蒸馏釜底部残余物的产率损失低于10%。

7. 权利要求4或6的制备无脂肪的不能消化的多元醇脂肪酸聚酯的方法，其中步骤（A）的结果是，蒸馏酯之后的脂肪酸甲酯的产率至少为90%。

说 明 书

制备低甘油三酯含量的多元醇聚酯的方法

发明领域

本发明涉及制备甘油三酯含量很低的多元醇聚酯的方法，这种聚酯是“无脂肪的”。

发明背景

已经有人提出用某些多元醇脂肪酸聚酯作为用于食物中的甘油三酯脂肪和油的低或减少卡路里的代用品。例如，不能吸收、不能消化的糖脂肪酸酯或糖醇脂肪酸酯已被用作低卡路里食品组合物中的部分或全部脂肪的代用品，这些酯带有至少 4 个脂肪酸酯基团，每个脂肪酸含有 8 - 22 个碳原子，参见 1971 年 8 月 17 日授权的 Mattson 和 Volpenhein 的 U.S.P.3600186。同样，已经开发出一些中间产物的熔化的多元醇聚酯，这种聚酯可以在减少嘴中蜡质的同时提供被动的减少油脂的控制，参见分别公开于 1987 年 9 月 9 日和 8 月 26 日的 Bernhardt 的欧洲专利申请 236288 和 233856。为了提供被动的减少油脂的控制，也已经有人提出用完全液体的多元醇聚酯与完全固体的多元醇聚酯硬料的混合物，这种聚酯硬料优选 C₁₀ 至 C₂₂ 的饱和脂肪酸酯化的（例如是蔗糖八硬脂酸酯），参见例如 1977 年 1 月 25 日授权的 Jandacek 的 U.S.P.4005195 和 Jandacek/Mattson 的 U.S.P. 4005196。

在制备用作减少卡路里的脂肪代用品的高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯、特别是蔗糖聚酯的技术中，已经公开了许多不同的方法。用于制备这些聚酯的一种这样的方法包括：多元醇（例如蔗糖）与容易置换的醇的脂肪酸酯（例如，脂肪酸甲酯）的无溶剂、基本上两步的酯交换。在第一步中，加热蔗糖、甲酯、碱金属脂肪酸皂和碱性酯化催化剂的混合物，形成熔体。甲酯的量是这样的，以致使熔体主要是形成蔗糖的部分脂肪酸酯，例如蔗糖单、二和/或三酯。在第二步中，将过量的甲酯加到该熔体中，然后加热熔体，使这些蔗糖的部分脂肪酸酯转变为较高酯化

度的蔗糖聚酯，例如蔗糖的六酯、七酯以及特别是八酯。参见例如 1976 年 6 月 15 日授权的 U.S.P.3963699(Rizzi 等人)，1985 年 5 月 14 日授权的 U.S.P.4517360(Volpenhein)，以及 1985 年 5 月 21 日授权的 U.S.P.4518772(Volpenhein)。上述文献公开了用于制备高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯，特别是高度酯化的蔗糖聚酯的无溶剂两步酯交换法。

在用于制备高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯的一些方法中，在反应开始时将全部脂肪酸甲酯都加入到多元醇（例如蔗糖）中，即，一步添加法。参见例如 1986 年 9 月 9 日授权的 U.S.P.4611055（Yamamoto 等人）。与前面叙述的两步法相似，这种一步法首先主要形成蔗糖的部分脂肪酸酯，然后使这些部分脂肪酸酯转变为较高酯化度的蔗糖聚酯。因此，这些一步法和两步法在下文中都称为“两阶段”酯交换法，其中“第一阶段”包括形成部分脂肪酸酯，其中“第二阶段”包括将部分脂肪酸酯转变为较高酯化度的聚酯。

另一方面，可以通过两阶段溶剂基方法（例如参见 Masaoka 等人的 U.S.P.4954621）或者一阶段溶剂基或无溶剂方法（例如参见 1990 年 11 月 6 日授权的 Van Der Plank 的 U.S.P.4968791，1992 年 1 月 7 日授权的 Meszaros Greche 等人的 U.S.P.5079355 或者 1991 年授权的 Ver der Plank 等人的 U.S.P.5071975）制备高度酯化的多元醇聚酯。

可以在碱性催化剂的存在下通过甘油三酯的油和脂肪与甲醇的酯交换反应制备用于制备多元醇聚酯的甲酯。在这种酯交换反应后，从脂肪酸甲酯层中分离出粗甘油层，这种粗甘油层含有酯交换反应中形成的甘油、由催化剂形成的皂、催化剂、一些甲酯以及甲醇。然后通过任何适合的回收方法，例如蒸馏法，纯化甲酯层。在 U.S.P.2383596、2383579、2383580、2383596、2383599、2383601、2383602、2383614、2383632 和 2383633 以及 EP0164643 中已经叙述了这类方法。不是必须地，可以在回收以前，但是是在从甘油层分离脂肪酸甲酯以后采用一个额外的酯化步骤，以产生高产率的高纯度脂肪酸甲酯。参见 EP39485。

遗憾的是，用这些已知方法的任何一种制备的甲酯都可能含有某些残余量的脂肪源，例如甘油以及单酸甘油酯、甘油二酯或三酯。当这些含脂肪的甲酯被用于制备多元醇醇脂肪酸聚酯时，它们会使多元醇聚酯

产品含有不希望有的高含量甘油三酯脂肪。虽然存在于多元醇聚酯中的甘油三酯脂肪的含量一般低于 2 %，但是这些甘油三酯还是给多元醇聚酯增加了卡路里并且使多元醇脂肪酸聚酯不是完全无脂肪的。因此，本发明的目的是制备含有最低含量的甘油以及单酸甘油酯、甘油二酯和三酯的甲酯，这种甲酯用于制备甘油三酯含量低于 0.5% 的多元醇聚酯。

制备甲酯的已知方法的另一个缺点是，在大规模生产时，在酯的蒸馏过程中蒸馏釜或蒸馏设备的底部形成过高含量的残余物。一般来说，由于在大规模生产的沉清槽中难以真正地凝聚全部甘油，因此即使在酯化并且重力沉降甘油层以后，甲酯中还存在含量为 1-1.5% 的甘油。如果在热处理和/或蒸馏之前通过离心、萃取或吸收法没有使甘油有效地与甲酯分离，就会形成相当高含量的甘油二酯和三酯，可能会超过甲酯的 10 %。甘油二酯和三酯是不挥发的，它们留在蒸馏釜底部的残余物中。

因此，本发明的另一目的是，为了使蒸馏期间残余物的量减少到低于 10 %，优选低于 5 % 的最低限度，要确保蒸馏前存在于甲酯中的甘油含量最少。这在使蒸馏釜底部的再循环流减少到最低限度以及使制造酯的过程中的成品得率达到最大方面提供了便利。

发明的简要叙述

本发明涉及制备含有少于约 0.5% 甘油三酯的多元醇脂肪酸聚酯的方法。这种方法包括以下步骤：制备脂肪酸甲酯，这种甲酯的单酸甘油酯含量低于 500ppm，不易发现其甘油二酯和甘油三酯含量，甘油的含量低于 200ppm，然后在无溶剂的两阶段法中用多元醇使这些脂肪酸甲酯酯交换。甲酯制备过程优选具有低于 10 % 的来自蒸馏釜底部残余物的产率损失。

首先可以通过在适合的催化剂的存在下使脂肪酸甘油酯与一元的低级烷基醇反应，形成脂肪酸甲酯、脂肪酸甘油酯和甘油的混合物，由此来制备脂肪酸甲酯。然后可以使该混合物分离为富含甘油层和含脂肪酸甲酯层。当采用这种方法时，在进行下一步骤之前含脂肪酸甲酯层的残余单酸甘油酯、甘油二酯和三酯的含量必须低于约 2.5% 重量。当已经实现了这种适合的单酸甘油酯、甘油二酯和三酯含量时，可以在适于形成甘油含量低于约 300ppm 的脂肪酸甲酯相的条件下，水洗含脂肪酸甲酯

层。然后，可以蒸馏脂肪酸甲酯层，形成想要的脂肪酸甲酯。

在已经形成了含有合适含量的单酸甘油酯甘油二酯和三酯以及甘油的脂肪酸甲酯以后，用多元醇使这种脂肪酸甲酯酯交换，形成甘油三酯含量低于约 0.5% 的高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯。

发明的详细叙述

下面将详细地叙述本发明的方法以及其中所用的原料。

A. 制备脂肪酸甲酯

本发明方法的第一步是制备脂肪酸甲酯，它的单酸甘油酯含量低于约 500ppm，不易发现其甘油二酯和三酯的含量，它的甘油含量低于约 200ppm。可以通过以下步骤制备这样的脂肪酸甲酯：

1. 在适合的催化剂的存在下使脂肪酸甘油酯与一元的低级烷基醇反应，形成脂肪酸甲酯、脂肪酸甘油酯和甘油的混合物

作为制备具有上述特征的脂肪酸甲酯过程中的第一步，在适合的催化剂的存在下使脂肪酸甘油酯与一元的低级烷基醇反应，形成脂肪酸低级烷基单酯主要成分和甘油的混合物。此外，该混合物将含有未反应或部分反应的脂肪酸甘油酯、剩余的催化剂、皂和低级烷基醇。

包括单酸甘油酯、甘油二酯和三酯在内的适合的脂肪酸甘油酯可以从合成的或天然的、饱和的或不饱和的脂肪酸获得，并且这种甘油酯包括位置异构体和几何异构体。用于制备要用在本发明方法中的脂肪酸甘油酯的适合的优选饱和脂肪酸例如包括乙酸、丁酸、己酸、辛酸、癸酸、十二酸、十四酸、十六酸、十八酸、二十酸、二十二酸、异十四酸、异十七酸、羟基十八酸和反异二十酸。用于制备要用在本发明方法中的脂肪酸甘油酯的适合的优选不饱和脂肪酸例如包括 9 - 十四烯酸、棕榈油酸、蓖麻油酸、亚油酸、油酸、反油酸、亚麻酸、桐酸、二十碳四烯酸、芥酸和生红酸。可以“照原来样子”使用这些脂肪酸，和/或在氢化和/或异构化和/或提纯以后使用它们。一般来说，将甘油酯的混合物用作本发明方法中的脂肪甘油酯，这些甘油酯混合物主要由得自动物或植物来源的甘油三酯脂肪和油组成。适合的甘油三酯脂肪和油具体地包括豆油、棕榈油、棉子油、红花油、菜子油（高芥酸）、Canola（低芥酸）和玉米油。

用于制备本发明方法中用的甲酯的适合的一元低级烷基醇包括 $C_1 - C_5$ 的一元醇。甲酯是用于本发明方法的特别优选的醇。

用于制备本发明方法中用的甲酯的碱性催化剂包括碱金属例如钠、锂和钾，两种或更多种碱金属的合金例如钠-锂合金和钠钾合金；碱金属的氢化物例如钠、锂和钾的氢化物；低级（ $C_1 - C_4$ ）烷基碱金属例如丁基锂；以及低级（ $C_1 - C_4$ ）醇的碱金属醇盐例如甲醇锂、叔丁醇钾、甲醇钾和/或甲醇钠。甲醇钠是用于本发明的特别优选的催化剂。

用常规的酯交换/醇解条件可以进行脂肪酸甘油酯和一元低级烷基醇之间的反应。通常在升高的温度下进行这个反应，随特定的脂肪酸残余物和所述的醇（的混合物）而定，这个温度可以是约 $20\text{ }^\circ\text{C}$ - 约 $160\text{ }^\circ\text{C}$ ，典型的为约 $30\text{ }^\circ\text{C}$ - 约 $120\text{ }^\circ\text{C}$ ，更典型的为约 $40\text{ }^\circ\text{C}$ - 约 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。在回流条件下或者在关闭反应容器以保持想要的温度和/或压力范围的条件下进行反应可能是适宜的。这个压力可以是大气压力以及低于或高于大气压的压力。最后搅动反应物，例如搅拌反应混合物。

通常，对于一种或多种脂肪酸甘油酯形式的脂肪酸残余物使用化学计算过量的一元低级烷基醇。一般来说，一元低级烷基醇与甘油酯脂肪酸残余物的摩尔比大于 1.5:1。这一摩尔比为 2:1 至 6:1 之间是优选的。

可以使用较少量的催化剂。对每公斤反应混合物，适合的催化剂用量一般为约 0.002-约 1 摩尔，优选约 0.01-约 0.1 摩尔，最优选 0.02-0.05 摩尔。

采用上述酯交换条件的适合的反应时间为约 10 分钟至数小时，优选约 30 分钟至约 3 小时。

2. 将步骤（1）中形成的混合物分离为甘油相和含脂肪酸甲酯相
在转变为脂肪酸甲酯的转化度足够高时，使反应混合物分离为富含甘油的下层和富含脂肪酸甲酯的上层。通过例如包括重力沉降或离心分离在内的常规方法可以完成这种分离。

含脂肪酸甲酯相含有至少约 80%，优选至少约 90%，更优选至少约 95% 的脂肪酸甲酯。含脂肪酸甲酯相还可以含有脂肪酸甘油酯（例如单酸甘油酯、甘油二酯和三酯）、皂、低级烷基醇和催化剂。在进行下

一步骤之前，存在于含脂肪酸甲酯相的甘油酯含量必须低于约 2.5%，优选低于约 1.5%，更优选低于约 1%。

如果根据分析，含脂肪酸甲酯相中的甘油酯含量大于 2.5%，就应该根据需要用显著地较少的低级烷基醇和催化剂重复步骤（1）和（2），以形成具有适合的特征的含脂肪酸甲酯相。

3. 水洗含脂肪酸甲酯相

在已经基本上完成了上述酯化反应以致含脂肪酸甲酯相的甘油酯含量小于 2.5% 以后，使上述含脂肪酸甲酯相经受水洗步骤的处理，从这种含脂肪酸甲酯相中萃取出残余的甘油、皂和催化剂。这个水洗步骤包括在适于形成甘油含量小于 300ppm，优选小于 50ppm 的脂肪酸甲酯相的条件下，用水洗涤含脂肪酸甲酯相。在这个步骤中当脂肪酸甲酯相含有小于 300ppm 的甘油时，在蒸馏步骤（下面将叙述）期间残余物的量将低于 10%，优选低于 5%。

一般来说，在约 21.1℃（70°F）至约 93.3℃（200°F）温度、大气压下，将约 2% 至约 50% 重量的水加到在搅拌釜、混合柱或在线的静电混合器中的含脂肪酸甲酯相中过约 0.5 至约 60 分钟。采用温柔的搅拌以使形成油包水型乳液的可能性减至最低限度。优选用水约 5% 至约 20% 的水，更优选用水约 10% 至约 15% 的水洗涤含脂肪酸甲酯相。水洗相的停留时间优选为约 5 - 约 30 分钟，更优选为约 5 - 约 15 分钟。温度优选为约 37.8℃（100°F）至约 76.6℃（170°F）。

然后通过常规手段（例如用重力和离心力）将水相从酯相中分离出来，分析酯相的残余甘油含量。如果脂肪酸甲酯相的甘油含量大于 300ppm，就重复进行水洗步骤。

另一种从甲酯除去甘油的方法是将甘油吸收到固体例如硅胶中。在 21.1℃（70°F）至 93.3℃（200°F）温度下使 0.01%-3% 的硅胶与甲酯混合 15 - 120 分钟。通过过滤或其它方法除去硅胶或其它固体。

4. 蒸馏脂肪酸甲酯相

本发明方法中制备脂肪酸甲酯过程中的最后步骤是蒸馏脂肪酸甲酯相，这是在适于形成单酸甘油酯含量低于约 500ppm、不易发现其甘油二酯和三酯含量以及甘油含量低于约 200ppm 的脂肪酸甲酯的条件下进

行的。这些脂肪酸甲酯的甘油含量优选低于 100ppm，更优选低于 50ppm。

可以采用间歇（单级或多级）蒸馏或连续蒸馏。对于间歇蒸馏，停留时间一般为约 4 - 约 30 小时，优选约 6 - 约 18 小时，更优选约 8 - 约 12 小时。对于连续蒸馏，停留时间一般为约 0.1 - 约 10 分钟，优选约 0.5-约 5 分钟。蒸馏过程中所用的压力为约 0.005-约 30 mmHg，优选约 1 - 约 5mmHg。温度一般为约 121.1 °C (250 ° F)至约 301.6 °C (575 ° F)，优选为约 162.8 °C (325 ° F)至约 273.9 °C (525 ° F)，更优选为约 232.2 °C (450 ° F)至约 260 °C (500 ° F)。

因为初馏出液是富含甘油的，所以初馏出液可以提取出占产物重量 2 - 5 % 的轻馏分，以使带入到蒸馏出的甲酯中的甘油减少到最低限度。另一方面，可以将初馏出液抽回到蒸馏釜中，以使甘油转变为单酸甘油酯、甘油二酯或三酯。以蒸馏的重馏分（馏底）的形式除去甘油酯、皂、不皂化的成分和其它高分子量的较少的成分，并且以馏出液（中间馏分）的形式分离出甲酯。

当单级蒸馏时，采用连续蒸馏，为了防止单酸甘油酯与甲酯一起挥发，通常在蒸馏之前需要进行热处理，以使单酸甘油酯转变为甘油二酯或三酯。在多级连续蒸馏法中不需要进行热处理。对于间歇蒸馏，热处理作为开始的 1 - 4 小时的加热以及蒸馏过程的一部分发生。

这种方法的脂肪酸甲酯的产率至少为约 90 %，优选至少为约 94 %。

B. 脂肪酸甲酯和多元醇的酯交换

本发明方法的第二步包括脂肪酸甲酯和多元醇的酯交换。这种酯交换反应可以以一步法或两步法发生，这些方法可以是溶剂基的或者是无溶剂的。例如，参见 Masaoka 等人的 U.S.P.4954621，1990 年 11 月 6 日颁发给 Van Der Plank 的 U.S.P.4968791，1992 年 1 月 7 日颁发给 Meszaros Grechke 等人的 U.S.P.5079355，或者 1991 年 12 月 10 日颁发给 Ver der Plank 等人的 U.S.P. 5071975，在本说明书中引用这些文献以供参考。这种酯交换反应最好是无溶剂的两阶段酯交换反应，在该反应中形成甘油三酯含量低于约 0.5% 重量的多元醇脂肪酸聚酯。按这种酯交

换反应制备的多元醇脂肪酸聚酯优选含有低于约 0.2% 的甘油三酯，更优选含有低于约 0.1% 的甘油三酯。可以认为这样的多元醇脂肪酸聚酯是“无脂肪的”。

当用两阶段的无溶剂酯交换反应制备本说明书中所述的多元醇脂肪酸聚酯时，首先用多相的反应混合物形成多元醇脂肪酸的部分酯，这种多相反应混合物含有多元醇、至少一部分按上述步骤 A 制备的脂肪酸甲酯、有效量的碱性酯化催化剂以及不是必须加的但是优选加入的乳化剂，加入乳化剂是为了改善蔗糖与甲酯之间的接触，乳化剂例如是皂和/或蔗糖的部分酯。选用在本发明方法中的原料基本上不含甘油和单酸甘油酯。基本上不含甘油和单酸甘油酯的脂肪酸甲酯是上述步骤 A 中所述的那些脂肪酸甲酯。

本说明书中所用的术语“多元醇”意味着包括含有至少 4 个游离的可酯化的羟基的任何直链、环状、或芳族的化合物。适合的多元醇包括单糖例如甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖、核糖、芹菜糖、鼠李糖、阿洛酮糖、果糖、山梨糖、tagitose、核酮糖、木酮糖和赤藓酮糖；低聚糖例如麦芽糖、曲二糖、nigerose、纤维素二糖、乳糖、蜜二糖、龙胆二糖、土冉糖、芸香糖、海藻糖、蔗糖和棉子糖，以及也可用于本发明方法中的聚糖，例如直链淀粉、糖原、纤维素、壳多糖、旋复花粉、琼脂糖、zylans、甘露聚糖和半乳聚糖。在自然界分布最广泛并且适用于本发明方法的糖醇是山梨糖醇、甘露糖醇和半乳糖醇。

适用于本发明方法的特别优选的材料种类包括单糖、二糖和糖醇。优选的糖类和糖醇包括木糖醇、山梨糖醇和蔗糖，最优选的是蔗糖。

为了提高反应速度，理想的是在形成多元醇聚酯的酯化反应中使用小粒径的多元醇，例如蔗糖。如果固体的多元醇的粒径小于 100 μm ，优选小于 50 μm ，更优选小于约 10 μm ，在不用溶剂的情况下在初始阶段或在反应本身中可以实现对反应的改进。可以通过例如粉碎、研磨和/或过筛来获得这些粒径。

在改进本说明书中所述的方法中，典型地并且优选地用碱金属皂作为乳化剂。对于象蔗糖这样的固体多元醇，可以认为这样的皂是必不可少的。本说明书中所用的术语“碱金属脂肪酸皂”意味着包括具有约 8 -

约 22 个碳原子，优选约 8 - 约 18 个碳原子的饱和和不饱和脂肪酸的碱金属盐。因此，适合的碱金属脂肪酸皂例如包括以上所述的脂肪酸的锂、钠、钾、铷和铯盐。优选从豆油、葵花油、红花油和玉米油获得的脂肪酸的混合物用于本发明的方法中。因此，优选的碱金属脂肪酸皂例如包括由豆油脂肪酸制成的钾皂。

虽然一定含量的皂一般是最佳性能所必需的，尤其是对于固体多元醇（例如蔗糖），但是，即使有别的乳化剂存在时，也希望皂的绝对含量保持在低水平。皂的含量应至少足以使多元醇以可接受的速度溶解。因此，由于使用了较小颗粒的多元醇例如蔗糖和/或使用了有利于溶解多元醇的反应条件，可以减少皂的含量。太多的皂可能造成过度发泡。在反应的第一步中希望皂的含量对于每摩尔多元醇为约 0.001 至约 0.75 摩尔，优选为 0.1 至约 0.4 摩尔。这个皂含量有助于使多元醇，特别是蔗糖，溶于反应混合物中。皂最好与别的乳化剂结合使用，优选与多元醇和脂肪酸的低级酯结合使用，这种低级酯目前是或者通过作为初始反应混合物的一部分加入或者通过逆向混合而存在。此外，优选的皂是含有约 8 - 约 22 个碳原子的氢化脂肪酸的钾皂。

和脂肪酸酯反应物一样，也非常希望皂几乎不含或不含二脂肪酮和/或 β -酮酯。由于与皂化期间使用的碱性试剂例如氢氧化钾接触，因此可能在皂中形成这些付产物。皂最好含有约 10ppm 或更少的二脂肪酮和/或 β -酮酯。

用于制备本发明中所述的多元醇脂肪酸聚酯的合适的碱性催化剂包括碱金属例如钠、锂和钾，两种或更多种碱金属的合金例如钠-锂和钠-钾合金；碱金属氢化物例如钠、锂和钾的氢化物；低级（ $C_1 - C_4$ ）烷基碱金属例如丁基锂；以及低级（ $C_1 - C_4$ ）醇的碱金属醇盐例如甲醇锂、叔丁醇钾、甲醇钾和/或甲醇钠。甲醇钾是优选的，特别是与钾皂一起使用时。一些碱性催化剂，例如钠和钾的氢化物，特别易于产生二脂肪酮和/或 β -酮酯。

其它的特别优选的碱性催化剂包括下面将更充分地讨论的粒径小于约 100 μm ，优选小于约 50 μm 的碳酸钾、碳酸钠、碳酸钡或它们的混合物。已经发现，当这些特定的化合物用作催化剂时，与用更常用的催化

剂例如氯化钠、氯化钾、皂或甲醇钠进行的基本相同的反应相比，增加了获得浅色高级多元醇聚酯的得率。也可以以与上述更常用的碱性催化剂的混合物的形式使用这些优选的催化剂。碳酸钾和/或甲醇钾是用于这里的最优选的催化剂。在 1985 年 5 月 14 日颁发给 Volpenhein 的 U.S.P.4517360 中进一步公开了这些催化剂的使用，在这里引用这篇文献以供参考。

可以保护活性更大的催化剂例如甲醇钾或甲醇钠，直到将它们加到反应混合物中为止。催化剂优选应悬浮在一种材料中，或者更优选应用这种材料包封催化剂，这种材料存在于反应混合物中或者是容易与反应混合物分离的。适合的包封剂包括例如 $C_{16} - C_{22}$ 脂肪酸的上述烷基酯。（正象下面所述的那样，在无水条件下用低级(C_1-C_4)醇例如甲醇制备时或储存在这样的醇中时也可以保护催化剂）。在第二阶段反应中在多元醇的平均酯化度高于约 60%，优选高于约 85% 之后，加入更多的这些碱性的活性催化剂，以改进反应动力学，结果多元醇的较高的酯化度也没有形成有色的/有气味的物质，而如果这些催化剂在反应开始时就存在，则会形成这样的物质。

正如下面会更充分地讨论的那样，催化剂的含量被维持在尽可能低的程度，特别是在反应的第二阶段中，这一含量为对于每摩尔多元醇为约 0.01-约 0.5 摩尔，优选为约 0.01-约 0.1 摩尔，更优选为约 0.02-约 0.05 摩尔。可以使催化剂的含量减少到有效地给出合理的反应速度的最少含量。只用通常用于这样的反应的皂类乳化剂中残余的碱就能很快地反应。理想的是保持碱的含量尽可能低到使形成的有色和/或有气味物体和、或过量的皂和/或付产物减少到最低限度。还希望在反应的第一阶段后有效地除去尺寸过大的催化剂，和/或在反应到达想要的终点后有效地破坏和除去催化剂。

一般来说，脂肪酸甲酯与多元醇的摩尔比为约 8:1 至约 135:1。如果用皂作为乳化剂，皂与多元醇的摩尔比为约 0.08:1 至约 0.75:1。如果用蔗糖的部分酯作为乳化剂，加到初始混合物中的这种酯的含量为 1% - 50% 重量，优选 5% - 30%，更优选 10% - 20%。有利的是可以使用蔗糖酯和皂的混合物。催化剂与多元醇之比一般为约 0.02:1 至约

0.2:1。可以在上述准则的范围内自由地选择这些反应物的准确比例。但是，为了确定指定的反应物间的最佳比例，可能需要一些常规的试验。用无溶剂法，或者用溶剂例如水溶解一种或多种反应物（例如蔗糖），然后在进行第一阶段反应之前除去溶剂，可以形成第一阶段反应的混合物。

然后将第一阶段反应的混合物加热到合适的温度以形成熔体，在该熔体中多元醇与脂肪酸甲酯反应形成多元醇的部分脂肪酸酯。此处使用的术语“多元醇的部分脂肪酸酯”是指其中多元醇的最多达约 50 % 的羟基已被酯化的多元醇酯。对蔗糖来说，主要的蔗糖的部分脂肪酸酯是单酯、二酯和/或三酯。通常通过测定反应混合物中未反应的多元醇的含量来确定第一步反应的终点。就蔗糖而论，当未反应的蔗糖的含量低于约 1 % 时，一般就出现了第一阶段的终点。

一般将这种第一阶段的反应混合物加热至约 265 ° F 至约 285 ° F（约 129.4 ° C 至约 140.6 ° C），优选加热到约 270 ° F 至约 275 ° F（约 132.2 ° C 至约 135 ° C）的温度。这些温度一般在没有多元醇过度降解的情况下实现了形成多元醇的部分脂肪酸酯的多元醇的快速初始酯化。还希望在约 1 - 约 100mmHg，优选约 5 - 约 50mmHg 的压力下进行第一阶段的反应。

如果皂是乳化剂，在平均酯化度达到约 60 % 以后，就不再需要用皂乳化剂促进反应，因此可以将皂除去。一旦多元醇已经反应之后，皂乳化剂就不再是必不可少的，并且有足够的部分酯来保持反应混合物的均匀性。由于在较高酯化度的反应混合物中皂是相对不溶的，因此例如可以通过过滤、离心分离等方法完成皂的去除。过滤过的反应混合物的皂含量对于每摩尔多元醇一般为低于约 0.5 摩尔，优选低于约 0.1 摩尔，更优选低于约 0.05 摩尔。可以将滤出的物质用作第一阶段反应混合物中的反应物。但是，因为滤出物质的组成可能不同，所以通常最好不要再循环使用。

还希望通过过滤和/或离心分离从反应混合物中除去未反应的多元醇和/或大颗粒的催化剂。

在无溶剂酯交换反应的第二阶段中，用含有多元醇的部分脂肪酸

酯、脂肪酸甲酯的剩余部分和有效量的碱性催化剂的反应混合物形成高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯。可以通过第一阶段反应混合物中包含的过量的脂肪酸甲酯，即超过形成多元醇的部分脂肪酸酯（“一步”添加法）所需量的脂肪酸甲酯来获得这种脂肪酸甲酯的剩余部分。但是，一般是将获得高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯所需的脂肪酸甲酯的剩余部分加到反应的第一阶段形成的反应混合物中（“两步”添加法）。为了反应的第二阶段，反应的第一阶段形成的反应混合物可以含有足够的碱性催化剂。但是，如果需要，可以加入另外的碱性催化剂。这种另外的碱性催化剂可以与反应的第一阶段中所用的碱性催化剂相同，或者可以不同。

在反应的第二阶段过程中，多元醇的脂肪酸低级酯与脂肪酸酯的剩余部分反应，形成高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯。此处所用的术语“高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯”是指其中至少约 50 % 的羟基，优选至少约 70 % 的羟基，最优选至少约 96 % 的羟基被酯化的多元醇。就高度酯化的蔗糖聚酯而论，这一般是指六酯、七酯以及特别是八酯。例如，如果蔗糖的至少 96 % 的羟基被酯化，那么至少 70 % 的蔗糖酯是蔗糖八酯。

在本发明方法的步骤 B 中所述的酯交换反应中使用本发明方法的步骤 A 中制备的脂肪酸甲酯，结果形成多元醇脂肪酸聚酯，该聚酯的甘油三酯含量低于约 0.5% 重量，优选低于约 0.2%，更优选低于约 0.1%。因此可以认为这样的多元醇脂肪酸聚酯是无脂肪的。

分析试验方法

通过一些特殊的实验分析方法确定用于本发明特征要素的一些参数。下面详细地叙述这些方法的每一个：

1. 通过 SFC 确定甘油以及单酸甘油酯、甘油二酯和三酯的含量 (ppm)

范围

该方法用于确定甲酯中甘油以及单酸甘油酯、甘油二酯和三酯的含量以及确定多元醇聚酯中甘油三酯的含量。该方法用于监测甘油三酯到甲酯的酯交换反应的完成程度和测定用甲酯制备的多元醇聚酯中甘油三酯的含量。

方法

将内标物加到称重过的甲醇或多元醇聚酯试样中。然后将甲硅烷基化试剂加到试样中以衍生试样中存在的甘油、游离羟基和任何脂肪酸。过滤试样然后将试样注入到超临界流体色谱 (SFC) 中的 10M DB - 1 毛细管柱上。根据分子量进行分离并用火焰电离检测器 (FID) 进行检测。用基于所有甘油/甘油酯峰的面积和通过积分仪确定的内标的内标计算法, 计算甘油和/或甘油酯的含量。使用的是实验地确定的响应系数。

装置	
SFC 气相色谱	Lee Scientific,model 602, 装有 0.1 μ l 注射阀和分流注射器、FID 以及 Spectra Physics SP-4270 积分仪 (或同等物)
DB1 毛细管柱	10m O.D. \times 50 μ I.D., 0.2 μ 膜, DB - 1, J&W Scientific
管形瓶	2 or 4 ml, Kimble Glass, Fischer Scientific #03-340-1c
一次性注射器	5.0ml Fisher Scientific
过滤器	0.45 μ Alltech Associates
热板	Corning #PC-35 或同等物
分析天平	小数点后 4 位读数

试剂和溶剂	
CO ₂	SFC 级, Scott Specialty Gases
C ₂₂ 甲酯	Fluka, Cat.#11940
BSTFA (双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺)	Supelco, Cat. #3-3027
分子筛, 514 级, 4A 型	Fisher # M514-500
吡啶	ACS Grade MCB # PX2020-01
甘油	USP-Glycerine-Superol Procter and Gamble CD Standards Lab

	SWTC
TMSI (三甲基甲硅烷基咪唑)	Supelco, Cat. #3-3068

SFC 条件	
烘箱温度	90 °C
检测器温度	350 °C
变压程序	100 - 375 大气压 @ 10 大气压/分钟, 保持在 375 大气压过 10 分钟
CO ₂ (柱)	5 - 8ml/分钟在 300 大气压
H ₂	~ 40ml/分钟
空气	~ 400ml/分钟
辅助气体(N ₂)	~ 25ml/分钟

配制内标溶液

将约 0.05 克 (± 0.0001 克) 的十二酸甲酯加到 100ml 容量瓶中。用干的吡啶 (注: 在 4A 型分子筛上干燥过的吡啶) 稀释至该容量瓶体积。充分混合并贴上 ISTD 的标签。

配制标准溶液

为了确定响应系数, 在甲酯和多元醇聚酯中配制甘油和甘油酯的标准溶液。对于甲酯, 用基本上不含甘油以及 C₁₈ 的单酸甘油酯、甘油二酯和三酯的甲酯底物配制含有这些成分的 100ppm、250ppm、500ppm 和 1000ppm 的储液。对于多元醇聚酯, 用纯的多元醇聚酯底物配制 C₁₈ 甘油三酯的上述浓度的储液。

SFC 试样的制备

将充分混合过的约 0.04 克 (误差为 ± 0.0001 克) 标准溶液加到 2 英钱的管形瓶中。准确地将 1ml 内标溶液和 1ml 的 5: 1 的 TMSI/BSTFA 加到试样中并且松驰地盖上盖 (将 1 份 BSTFA 加到 5 份 TMSI 中)。将试样放在 90 °C 的热板上的加热区内过约 15 分钟。将甲硅烷基化的试样注入到 SFC 中。

响应系数的计算

根据以下公式用出自每种标准溶液的色谱图来确定响应系数 (RF) :

$$RF = \frac{\text{内标物的面积}}{\text{甘油/甘油酯的总面积}} \times \frac{\text{甘油/甘油酯的重量 (克)}}{\text{内标物的重量 (克)}}$$

甲酯/多元醇聚酯试样的分析

象上面“ SFC 试样的制备”中叙述的那样制备试样。按以下公式计算存在的甘油/甘油酯的量:

$$\begin{aligned} \text{PPM 甘油/甘油酯} = & \frac{\text{甘油/甘油酯的总面积}}{\text{内标物的面积}} \times \frac{\text{内标物的重量 (克)}}{\text{试样的重量 (克)}} \\ & \times RF \times 1,000,000 \end{aligned}$$

2. 用高温气相色谱 (HTGC) 测定

甲酯中的甘油酯含量

范围

这种方法用于确定甲酯中的单酸甘油酯、甘油二酯和三酯。这种方法适合于确定脂肪到甲酯的酯交换的完成程度。该方法的相对标准偏差 = 10.3%。

原理

将甲酯试样甲硅烷基化以衍生存在的任何脂肪酸和甘油酯。将试样注入到一个 15MDB - 1 的毛细管柱上。通过链的长度分离甲酯和甘油酯。根据它们的面积百分率来确定甘油酯的含量。

装置和条件	
气相色谱 (GC)	HP5890 或者装有毛细管注射口的等同物、 FID、 HP3393A 积分仪和 7673A 取样器

注射器	50 μ L Hamilton 10 μ l Hamilton, model # 701N Supelco Catalog #2-0734
4 英钱的管形瓶	Kimble Glass Fisher Scientific # 03-340-1C
GC 管形瓶	Supelco # 3123
盖	Supelco # 3-3116
折皱钳(Crimper)	Supelco #3-3195
毛细管柱	DB - 1 - 15N, 0.25 μ 膜; J & W Scientific # 122-1012
热板	90 $^{\circ}$ C Corning #PC-35 或等同物

试剂和溶剂	
BSTFA	Supelco cat. #3-3027
TMSI	Supelco cat. #3-3068
吡啶	ACS Grade MCB # PX2020-01
4A 型分子筛	Fisher # M514-500
一油精	Nu-Check-Prep Inc.Cat. #M-239
二油精	Nu-Check-Prep Inc.Cat. #D-236
甘油一棕榈酸酯	Nu-Check-Prep Inc.Cat. #M-154
甘油二棕榈酸酯	Nu-Check-Prep Inc.Cat. #D-151
甘油一硬脂酸酯	Nu-Check-Prep Inc. Cat.#M-164
甘油二硬脂酸酯	Nu-Check-Prep Inc.Cat. #D-161

GC 条件	
柱头压力	~ 10psi
隔膜清洗流	0.5-2mL/分钟
分枝流 (Spilt Vent Flow)	~ 70mL/分钟
初始温度	150 $^{\circ}$ C

初始时间	0 分钟
升温速度	10 ℃/分钟
终止温度	350 ℃
终止时间	10 分钟
注射温度	280 ℃
检测温度	360 ℃
记录纸速	1cm/分
衰减 (GC)	0 - 3393A 时无效
范围	0 - 用积分仪
补偿 %	10 %
峰宽	0.04
最低限	0
衰减 (积分仪)	2
范围 (积分仪)	0 (用 3393A 型积分仪时无效)
辅助流速 + 柱流	30ml/分钟
空气压力	40 psi
空气流速	400mL/分钟
H ₂ 压力	约 18
H ₂ 流速	30mL/分钟
注射体积	2 μ l

制备衍生试剂

将 5 份 TMSI 与 1 份 BSTFA 混合，储存在盖紧盖的瓶中。

甘油酯原料混合物制备

通过精确地称取以下每种甘油酯的 0.2 克，将其装入 4 英钱的管形瓶中，由此来制备甘油酯标准原料混合物：

- 1) 一油精
- 2) 二油精
- 3) 甘油一棕榈酸酯

4) 甘油二棕榈酸酯

6) 甘油二硬脂酸酯

充分混合，贴上甘油酯原料混合物的标签。应将该混合物贮藏在冰箱中。

标准的制备

使甘油酯标准原料混合物熔化，准确地称取 0.1 克，装入一个 4 英钱的管形瓶中。加入 9.9 克液态的棉子油甲酯或液态的豆油甲酯，充分混合。这应该产生 1 % 甘油酯的标准物。用玻璃的巴斯德移液管将标准物一整滴滴入 GC 的管形瓶中。加入 0.5ml 衍生试剂和 0.5ml 吡啶。盖上管形瓶并将其在 75 °C - 80 °C 的热板上加热约 15 分钟。将试样注入到 GC 中，进行色谱试验，识别单酸甘油酯和甘油二酯。得出甘油酯峰的面积百分比之和。甘油酯的百分含量应该是在规定的限度内。应该用每批试样制备标准物并进行测试。

试样的制备

用玻璃的巴斯德移液管将试样一整滴滴入 GC 的管形瓶中，加入 0.5ml 衍生试剂和 0.5ml 吡啶，盖上管形瓶并将其在 75 - 80 °C 的热板上加热约 15 分钟，不要过热。

根据以下公式甘油酯的百分含量是以其面积百分比为基础的：

$$\text{甘油酯 \%} = \frac{\text{甘油酯成分的面积之和}}{\text{总的峰面积}} \times 100$$

3. 通过高压液相色谱 (HPLC) 测试八酯 %

范围

这种方法用于测试八酯含量大于 50 % 的蔗糖聚酯试样中蔗糖酯的分布。由于在所用的溶剂体系中低级聚酯的溶解度有限，所以这种方法不适用于八酯含量低于 50 % 的试样。八酯含量为 70 % 时的标准偏差为 0.7%。这种方法用于用棉子油酯和豆油酯制成的蔗糖聚酯。

原理

将蔗糖聚酯试样溶于己烷，过滤，注入到 HPLC 中，在 HPLC 中

根据游离羟基的数量进行蔗糖聚酯的普通的相分离。将所有低于五酯的酯合并在一起。用光散射质量检测器进行检测。用积分仪根据归一化的八酯面积百分比计算八酯的含量。

装置

液相色谱 (LC) 体系

3392A 型计算积分仪

光散射质量检测器

80mm × 4mm, 5 μ m

Zorbax Reliance 二氧化硅柱

LC 保护栓

Lc Hardware

柱入口过滤器

替换的滤片

试剂

己烷 (UV 级)

甲基·叔丁基醚 (UV 级)

N₂(40psi 最小值)

空气(80 psi)

设备

有盖的 4 英钱管形瓶

一次性移液管

再移液分配器

注解

HP-1090, 装有 DR5 系、可变体积的注射器、自动取样器、加热的柱室、柱转换阀

Hewlett-Packard

应用色谱系统#750/14

Zorbax Reliance, DuPont
#820662-931

Zorbax Reliance, DuPont
820674-931

Zorbax Reliance, DuPont
820678-901

Rheodyne #7335RV

Rheodyne #7335-010

Burdick & Jackson(#216) 或
J.T.Baker (HPLC 级) 9304-03

Burdick & Jackson (#242)

干燥和过滤过

Fisher Scientific

(Repipet dispenser)(5 mL)

一次性 0.45 μ m 滤片

Gelman Acrodisc 或等同物

热板

5-mL 一次性注射器

带盖的 GC 管形瓶(1.5mL)

Supelco, Fisher Scientific

和折皱钳

HPLC 条件

梯度程序

<u>流动相</u>	<u>时间</u>	<u>% B</u>
A = 己烷	0 分钟	4.8
B = 甲基·叔丁基醚	4.8	4.8
	5.1	16
流动 2.0 ml/分	8	16
最大压力 = 400	8.1	25
最小压力 = 0	10	25
烘箱温度 = 37 $^{\circ}$ C	10.0	50
注射体积=20 μ l	12	50
慢降(slowdown) = 5	12.1	100
停止时间 = 15.5 分钟	15	100
补充时间(post time) = 8 分钟	15.5	0
柱转换 = 0		

检测器条件

积分仪条件

压力=15-20psi

衰减 = 6

温度 = 59 $^{\circ}$ C

记录纸速 = 0.5

范围 = 8

峰宽 = 0.3

光电倍增管 = 2

阈值 = 3

时间常数 = 5 秒

面积排除=1000

时间 0.1

Intg#=9

时间 0.1

Intg#=15

时间 1.25

Intg#=-9

时间 15.00

停止

试样的制备

1. 如果需要，熔化要分析的蔗糖聚酯试样，慢慢地摇动，并将 0.17 克试样移入 4 英钱的管形瓶中。加入 10ml 己烷，盖上管形瓶、摇动至溶解。如果蔗糖聚酯是固体的，慢慢地加热试样以帮助它溶解。

2. 安装 0.45 μ m 的过滤器和 5ml 的注射器，将约 2ml 溶液过滤到 GC 管形瓶中。

3. 用折波钳稳固住管形瓶，并将它装到自动取样器的单管形瓶注射器臂中并注射试样。

计算

八酯 % 结果是基于蔗糖聚酯峰的归一化面积百分数。

实施例

实施例 I

合成甲酯

在搅拌釜反应器中在 65 °C 下将花生油甘油三酯 (4026 磅) 与甲醇 (650 磅) 和甲醇钠溶液 (73 磅的 25 % 甲醇钠浓度的甲醇溶液) 混合约 1 小时。在这 1 小时的终点时停止搅拌并使甘油层沉降 1 小时。从反应器的底部排出甘油 (723 磅)。在搅拌釜反应器中加入 60 磅甲醇和 11.3 磅甲醇钠溶液，在 65 °C 下混合 1 小时，进行第二次酯化反应。停止搅拌并按上述方法沉降和除去甘油层 (33 磅)。通过分析方法 #2 确定，第二次萃取后的酯层混合物含有 0.48 % 单酸甘油酯、 0.08 % 甘油二酯和 1.45 % 甘油三酯。

用 1505 磅去离子水在 65 % 下洗涤酯层 10 分钟，采用低速搅拌以使油包水型乳液的形成减少到最低限度。停止搅拌后，使水层沉降 1 小时，从反应器底部排出水层 (1692 磅)。用同样的加工条件和水量进行第二次水洗、搅拌、沉降和排出。根据用分析方法 #2 的测定，第二次水洗后的粗酯混合物含有 0.487 % 单酸甘油酯、

0.08%甘油二酯和 222ppm 甘油三酯。

用一级间歇蒸馏法蒸馏这种酯。反应釜中采用了 1mmHg 真空，并且缓慢地升温到 160 °C (320 ° F)。初馏出液是富含甘油的，将初馏出液泵回蒸馏釜中以使甘油在间歇蒸馏过程中转变为单酸甘油酯、甘油二酯和三酯。如果馏出液好象有水的，就将它泵到一个单独的储存容器中。在 21 小时的时间里从 160 °C (320 ° F) 使反应器温度缓慢升到 182.2 °C (360 ° F)，以获得最大的馏出液得率。总共获得了 3555 磅馏出液以及 140 磅馏出液残余物。这种残余物含 4 % 重量的结合的馏出液和残余物。蒸馏后的甲酯混合物根据分析方法#1 的测定含有 430ppm 的单酸甘油酯、<50ppm 的甘油二酯和三酯以及 70ppm 的甘油。

多元醇聚酯的合成

在 750 加仑的反应器中在 135 °C 温度和 1 - 10mmHg 压力下将甲酯 (1317 磅) 与 200 磅硬脂酸钾、300 磅粒状的蔗糖和 12 磅粒状的碳酸钾混合 7.5 小时。向反应器中加入另外的甲酯 (2095 磅) 和粒状的碳酸钾 (12 磅)，并且在 135 °C 和 1 - 4mmHg 压力下混合另外的 5 小时，直到多元醇聚酯的混合物含有 74.9% 八酯、24.8% 七酯、0.25% 六酯以及六酯以下的酯。

在 750 加仑的搅拌釜反应器中加入 77 °C 的 211 磅去离子水并进行离心分离，由此除去皂。在搅拌釜反应器中在低 rpm 下用 77 °C 的 629 磅去离子水水洗 10 分钟，由此除去颜色和较低含量的皂。借助于重力使水沉降 1 小时，然后将水从反应器底部排出。减压至 <10mmHg 并保温在 65 至 80 °C，使产物干燥。在 77 °C 将硅胶 (35 磅) 与干燥的产物混合 30 分钟。用压滤机除去硅胶，然后在 235 °C (455 ° F) 温度在 1.0mmHg 压力下蒸发产物，最后在 235 °C (455 ° F) 温度和 2mmHg 压力下在填充柱中用 10 % 的蒸汽汽提蒸汽。

根据分析方法#1 的测定，成品中甘油三酯的含量为 0.37 %。

实施例 II

甲酯的合成

在搅拌釜反应器中在 65 °C 下将摸上去是硬的豆油的甘油三酯 (47310 磅) 与甲醇 (10400 磅) 和甲醇钠溶液 (662 磅浓度为 25 % 的

甲醇钠的甲醇溶液)混合约 1 小时。停止搅拌,使甘油层沉降 1 小时,从反应器底部排出甘油。在搅拌釜反应器中在 65 °C 下加入另外的 213 磅甲醇钠溶液并混合 1 小时,进行第二次酯化。象上述的那样,停止搅拌,使甘油层沉降并除去甘油层。

在 65 °C 下用 2365 磅软化水分两次洗涤酯层,每次 10 分钟,采用低速搅拌以使油包水型乳液的形成减少到最低限度。在每次水洗后都停止搅拌并使混合物沉降 1.5 小时,然后从反应器底部排出水层。

用多级间歇蒸馏法蒸馏酯。反应器中采用 10mmHg 的真空,温度缓慢地升至 232.2 °C (450 ° F)。使蒸发的甲酯通过具有 10 个实际分离段的填充柱,然后使其冷凝。柱中所用的回流比为 5 : 1 或更小,以防止馏出液中夹带高分子量重组分。初馏出液富含甘油,因此除去 1100 磅的顶馏份并将其废弃。在顶馏份以后,馏出液外表看起来是水白色的。在 12 小时内使反应器温度从 232.2 °C (450 ° F) 缓慢地升到 260 °C (500 ° F),以完成蒸馏。得到了约 43000 磅馏出液以及约 1000 磅馏出液残余物。这种残余物是 2.3% 重量的结合的馏出液和残余物的混合物。蒸馏后的甲酯混合物根据分析方法#1 的测定含有 160ppm 单酸甘油酯、不易发现的甘油二酯和三酯以及 55ppm 甘油。

多元醇聚酯的合成

在 750 加仑的反应器中用实施例 III 中所述的甲酯制成 5 批多元醇聚酯。在 135 °C 温度和 1 - 20mmHg 压力下将甲酯 (1522 磅) 与 200 磅硬脂酸钾、350 磅粒状的蔗糖和 2.8 磅粉末状碳酸钾混合 4 - 5.5 小时。在反应器中加入另外的甲酯 (1827 磅) 和粉末状碳酸钾 (2.8 磅),在 135 °C 和 1 - 5mmHg 压力下混合 4.5-7 小时,直到多元醇聚酯混合物含有 72 至 77 % 的八酯,其余的主要是七酯。

将 5 批反应混合物合并,用 1275 磅去离子水水合和离心分离,以除去皂。用 2775 磅加有柠檬酸三钾螯合剂的去离子水以低 rpm 水洗该混合物 10 分钟。停止搅拌,使混合物沉降 1 小时。然后从反应器底部排掉水。用 2770 磅去离子水和螯合剂进行第二次水洗,再次使混合物沉降并除去水。在釜内压力 < 10mmHg 和 65 - 80 °C 温度下干燥产物。在 82 °C 温度使硅胶 (150 磅) 与干燥的产物混合两小时,用压滤机除去硅胶,在 215.5

℃ (425 ° F) 温度和 <1mmHg 压力下蒸发产物, 最后在 215.5 ℃ (425 ° F) 和 4mmHg 压力下在填充柱中用 10 % 的蒸汽蒸汽汽提。

根据分析方法#1 的测定, 成品中甘油三酯含量为 0.18%ppm .