



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101809133 A

(43) 申请公布日 2010.08.18

---

(21) 申请号 200880108493.3 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2008.07.24 C11C 3/00(2006.01)  
(30) 优先权数据 A23K 1/14(2006.01)  
0756716 2007.07.24 FR C10L 1/02(2006.01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2010.03.24  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2008/059757 2008.07.24  
(87) PCT申请的公布数据  
W02009/013349 FR 2009.01.29  
(71) 申请人 阿尔杰布雷公司  
地址 法国拉罗谢尔  
(72) 发明人 勒·C·霍安 让·P·埃斯特雷兹  
朱利恩·马格尼  
(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105  
代理人 史悦

权利要求书 2 页 说明书 33 页

---

(54) 发明名称

用于从压平的含油谷物产生脂肪酸酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于从含油谷物制备特别地用作生物柴油燃料的脂肪酸酯的方法,其特征在于该方法包括以下的连续步骤:预热完整未去壳的谷物;压平所述含油谷物;干燥压平的谷物以获得 0.5-2.5%,并优选 1.5%-2%的含水量和挥发性物质含量;通过将干燥的、压平的谷物在催化剂存在下与醇介质接触进行转酯作用;分离从转酯作用产生的液相和固相;中和液相;和去除醇并将甘油与脂肪酸酯分开。

1. 从完整油料种子制备能够特别地用作生物柴油的脂肪酸酯的方法,其特征在于该方法包括以下连续的步骤:

- a. 预热完整的、未去壳的种子;
- b. 压平所述带壳的油料种子;
- c. 干燥所述压平的种子,以获得 0.5-2.5%,优选 1.5% -2%的水和挥发性物质含量;
- d. 通过将所述压平的、干燥的种子在催化剂存在下与醇介质接触来进行转酯作用;
- e. 分离从转酯作用产生的液相和固相;
- f. 中和源自步骤 e) 的液相;和
- g. 去除醇,并将甘油与脂肪酸酯分离。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述压平的种子的厚度为  $10\ \mu\text{m}$ -1mm,优选 0.1-0.3mm,并进一步优选小于 0.2mm。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于所述压平的种子的大小为 3-5mm。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其特征在于所述干燥步骤 c) 是在压平步骤 b) 之后即刻进行的,不晚于压平步骤 b) 之后 24 小时,优选在压平步骤 b) 之后 2 小时内。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其特征在于所述干燥步骤 c) 是在 50-100°C,优选 70°C -90°C 的温度进行的。

6. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于在进行压平步骤 b) 之前,将所述油料种子预热至 50-55°C 的温度 5-20 分钟,任选地在水蒸汽条件下进行。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其特征在于压平油料种子是使用间隔距离小于 0.2mm,优选小于 0.1mm 的辊子进行的。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其特征在于压平油料种子是使用光滑的辊子实现的,优选在一次通过中实现。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法,其特征在于所述转酯步骤 d) 的醇介质包含一种或多种选自 C1-C6 醇的醇,如甲醇或乙醇,任选地与一种或多种脂族烃混合。

10. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于所述醇介质是含水量小于 5000ppm 的乙醇。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法,其特征在于转酯步骤 d) 的催化剂是选自氢氧化钠、钾碱、碳酸钠或碳酸钾或碳酸氢钠或碳酸氢钾、碳酸钠或碳酸钾、甲醇钠或乙醇钠或乙醇钾的碱性催化剂。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项的方法,其特征在于,在非连续模式中,在以催化剂进行转酯之前将压平的种子与醇介质接触,优选在 40-60°C 的温度接触 10-30 分钟的时间,或其特征在于,在连续模式中,将压平的种子与催化溶液在 40-60°C 的温度直接接触 10-120 分钟的时间。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项的方法,其特征在于转酯步骤 c) 的催化剂 / 压平的种子的重量比为 0.5/100-2/100,且转酯步骤 d) 的醇 / 压平的种子的重量比为 100/100-500/100。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项的方法,其特征在于,在非连续模式中,在 45-55°C,优选约 50°C 的温度进行转酯反应,反应时间为 10 分钟至 2 小时,优选 20-40 分钟。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项的方法,其特征在于,在转酯步骤 d) 将压平的种子与醇介质接触是在缓慢搅拌下进行的或是通过喷洒或渗滤进行的。

16. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法,其特征在于还进行以下步骤:

h. 从源自步骤 e) 的所述固相提取醇;

i. 任选地收集所述固相;

j. 过滤源自步骤 e) 和 h) 的液相并组合在一起。

17. 根据权利要求 1-16 中任一项的方法,其特征在于提取步骤 h) 是通过渗滤,优选逆流渗滤,优选用乙醇,优选以 100/100-200/100 的醇 / 压平的种子重量比进行。

18. 根据权利要求 1-17 中任一项的方法,其特征在于在提取步骤 h) 使用的醇选自 C1-C6 醇。

19. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于所述醇是含水量小于 5000ppm 的乙醇。

20. 根据权利要求 1-19 中任一项的方法,其特征在于所述中和步骤 f) 是使用选自硫酸、盐酸、磷酸、柠檬酸或乙酸的酸进行的。

21. 根据权利要求 20 的方法,其特征在于所述中和步骤 f) 的酸是以使 pH 为约 10 的量加入的。

22. 根据权利要求 20 或 21 的方法,其特征在于向源自步骤 e) 或 i) 的液相以低于所述液相中存在的脂肪酸酯总量的 0.04% 的量加入中和步骤 f) 的酸。

23. 根据权利要求 1-22 中任一项的方法,其特征在于去除醇的步骤 g) 是通过在 50-100°C 的温度,在 200-1000mbar 的压力下,优选在约 80°C 在大气压下蒸发来进行,直到获得残余醇含量低于 1%。

24. 根据权利要求 1-23 中任一项的方法,其特征在于在步骤 g) 将甘油与脂肪酸酯分离是通过在 60-80°C 的温度离心来进行的。

25. 根据权利要求 1-24 中任一项的方法,其特征在于在步骤 g) 之后,将脂肪酸酯在水中洗涤,优选在约 80°C,从洗涤水中分离,特别地为倾析或离心,优选在约 80°C,然后优选通过在 90-100°C 的温度在 200mbar 数量级的压力下蒸发来进行干燥,直到相对于总干物质获得残余水含量小于 500ppm。

26. 根据权利要求 1-25 中任一项的方法,其特征在于所述种子选自油菜、落花生、麻风树属、蓖麻子、芝麻、橄榄、向日葵、红花、大豆、羽扇豆、山茶、棉花、糠麸、稻的种子,并且优选选自油菜籽、向日葵子和麻风树籽。

27. 从源自根据前述权利要求中任一项的方法的步骤 e) 或 i) 的固相制备意图用于动物饲料的油料种子饼的方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 从所述固相去除醇;和

2) 加入在根据前述权利要求中任一项的方法的步骤 g) 获得的甘油。

28. 根据权利要求 27 的制备油料种子饼的方法,其特征在于还为从步骤 1) 产生的固相补充根据权利要求 26 的洗涤水。

29. 根据权利要求 27 或 28 制备油料种子饼的方法,其特征在于从所述固相去除醇是以机械方法进行的,特别是通过挤压或旋转,然后以加热的方式通过用水蒸汽将其夹带出直到获得相对于总干物质的残余水含量小于 500ppm。

## 用于从压平的含油谷物产生脂肪酸酯的方法

[0001] 本申请要求法国申请 FR0756716 的优先权,将所述申请完整并入本文。

[0002] 本发明涉及一种用于制备脂肪酸酯的新方法,所述脂肪酸酯可特别地 (notably) 用作生物柴油,其是从油料种子制备的。

[0003] 生物柴油是从植物油或动物脂肪使用称为转酯作用 (transesterification) 的化学方法进行转化而获得的燃料,所述转酯作用的目的是获得植物油甲酯 (VOME) (当使用甲醇时) 或植物油乙酯 (VOEE) (当使用乙醇时)。生物柴油与粗制态使用的植物油和石油柴油 (petrodiesel) (即常规化石柴油) 竞争。生物柴油能够在发动机中单独使用或与石油柴油混合。

[0004] 在获得 VOME 或 VOEE 的现有技术方法中,或者是对压碎的种子直接进行转酯反应,或者是首先从种子提取油,这种油是半精制的,然后再对这种中性半精制油进行转酯作用步骤。然而,这些现有技术方法不完全令人满意。在第一种情况下,在工业水平,必须将种子粉碎得很细以获得可能的最佳产率,但是粉碎越细相分离步骤越困难。在第二种情况下,油的提取和在先的处理使得该方法的工业应用复杂而昂贵。

[0005] 近来描述过其它制备方法,特别是由 Khalil 等 (US2005/0011112) 和 Haas 等 (US2006/0155138)。这些技术使用从去壳种子 (hulled seed) 获得的“薄片 (flake)”代替种子。这些薄片在农业生产中大量制造,但是将它们用于生物柴油的制造有几个缺点:第一,薄片比完整种子更易碎,这导致不得不对形成的细碎物质进行过滤从而使油能够用作生物柴油;第二,由于缺少种壳 (seed shell) 而使 VOME 和 VOEE 产率不那么高;最后是这些薄片的形成需要昂贵的包装设备 (packaging unit)。

[0006] 本发明的主题是以卓越的产率从油料种子制备脂肪酸酯的方法,同时该方法克服了现有技术中描述的方法的缺点。

[0007] 本发明的第一个主题是制备能够用作生物柴油的脂肪酸酯的方法,其是从完整油料种子制备的,其特征在于该方法包括以下连续步骤:

[0008] a. 预热完整的未去壳种子;

[0009] b. 将带壳种子压平 (flattening);

[0010] c. 对压平的油料种子进行干燥从而获得 0.5-2.5%, 优选 1.5% -2% 的水和挥发性物质含量;

[0011] d. 通过使所述压平的、干燥的种子与醇介质在催化剂存在下接触来进行转酯作用;

[0012] e. 分离从转酯作用产生的液相和固相;

[0013] f. 对源自步骤 e) 的液相进行中和;和

[0014] g. 去除醇并分离甘油与脂肪酸酯。

[0015] “油料种子”是指任何含脂肪的植物种子,优选富含甘油三酯的植物种子。因此胚 (germ)、种子 (pip)、谷粒 (kernel) 和坚果 (nut) 也属于此类。所述油料种子也含蛋白质、纤维和矿质。

[0016] 所述种子优选选自能够栽培的植物种子。例如可以使用油菜籽 (rapeseed)、麻

风树籽 (jatropha seed)、落花生 (groundnut)、蓖麻子 (castor bean)、芝麻子 (sesame seed)、向日葵子 (sunflower seed)、红花籽 (safflower seed)、大豆 (soybean)、羽扇豆籽 (lupin seed)、山茶籽 (camelina seed)、棉籽 (cotton seed)。优选的种子是油菜籽、向日葵籽和麻风树籽。更优选地,所述种子是油菜籽。

[0017] 此外,也可以使用选自油菜籽、落花生、蓖麻子、芝麻、向日葵、红花、大豆、羽扇豆、山茶、棉花的种子。

[0018] 在本发明的方法主题中,可以将所述种子与它们的全部或大部分外壳一起使用。在本发明的含义中,“油料种子”是指完整种子或去除其部分外壳的种子。例如,对于油菜籽、向日葵子和麻风树籽,优选将所述种子基本上完整地使用,即带有其外壳的至少 80%。这形成有利的纤维支持,能够避免压平的种子在转酯作用步骤 d) 的过程中与醇介质接触时碎裂 (disintegration)。

[0019] 然而,如果外壳与果实相比体积过大 (例如澳大利亚坚果 (macadamianut)、巴西坚果 (Brazil nut)、安地罗巴果 (andiroba nut)、椰子 (coconut)、酪脂树果 (shea nut) 或古朴阿苏坚果 (cupuacu nut),那么优选去掉种子的部分外壳,从而不干扰转酯反应。如果种子是大尺寸的 (例如对于澳大利亚坚果、巴西坚果、安地罗巴果、椰子、酪脂树坚果或古朴阿苏坚果,那么对它们进行在先的粉碎也可能是有利的。

[0020] 根据本发明的方法主题的步骤 b),将油料种子压平。则它们通常是长而薄的片、薄片或碎片 (a thin elongate sheet, flake or chip) 的形式。

[0021] 在压平步骤之前,种子优选是经过清洁的,即去掉它们的固体杂质如石 (stone)、屑 (rag)、枝 (stick)、金属颗粒、尘 (dust)。

[0022] 压平的种子的厚度优选为  $10\ \mu\text{m}$ –1mm。根据一个特别优选的实施方案,压平的种子的厚度为 0.1–0.3mm,并且进一步优选压平的种子的厚度小于 0.2mm,特别是对与油菜籽来说。

[0023] 同样,压平的种子的大小,即它们的长或宽优选为 3–5mm,特别是对于油菜籽和大小相似的其它种子来说,其中长或宽为大约 4mm。

[0024] 根据一个具体的实施方案,可以将油料种子在进行压平步骤 b) 之前在  $40^{\circ}\text{C}$ – $60^{\circ}\text{C}$ ,优选  $50^{\circ}\text{C}$  的温度预热从而增加它们的可塑性。然而,使种子达到这种温度的时间刚好是达到期望的可塑性所必需的时间。实际上优选 (it is effectively preferable) 避免使种子干燥,种子干燥导致它们在压平的过程中碎裂 (fraction)。种子在被压平之前不能处于任何被焙烤或干燥的环境中。

[0025] 为此目的,优选可以将油料种子在进行压平步骤 b) 之前在  $50$ – $55^{\circ}\text{C}$  的温度加热 5–60 分钟,优选 30 分钟,任选地在水蒸汽条件下进行。

[0026] 根据本发明,使用辊子 (roller) 有利地实现油料种子的压平,所述辊子可以是任何类型,特别是光滑或有凹槽的 (fluted),优选是光滑的。它们的直径尺寸可大到 80cm。辊子之间的距离优选小于 0.2mm,进一步优选小于 0.1mm。

[0027] 测定辊子的速度从而避免使种子在它们被压平时碎裂。辊子的直径和速度优选相同以避免撕扯 (avulsion) 现象并因此使种子碎裂。

[0028] 根据一个具体实施方案,压平油料种子是使用光滑辊子实现的,优选在一次通过中实现。

[0029] 压平步骤 b) 是所述方法中的关键步骤, 因为其使得与不进行任何压平相比能够获得显著更高的产率, 即更好的转酯作用产率和更好的乙酯提取产率。

[0030] 在压平步骤之后, 必须尽可能快地干燥种子以终止酶活性并由此避免它们的内容物的降解。因此在压平步骤 b) 之后不晚于压平步骤 b) 之后 24 小时, 优选在压平步骤 b) 之后少于 2 小时, 并且最好在压平之后 1 小时内, 立即进行干燥步骤 c)。另外, 依靠所述干燥步骤, 有可能在对压平的种子进行转酯作用步骤 d) 之前将它们储存起来。进行对压平的种子的干燥从而获得 0.5-2.5%, 优选 1.5% -2% 的水和挥发性物质含量。

[0031] 干燥种子的水和挥发性物质含量是使用方法 NF V 03-909 测定的。

[0032] 根据一个具体的实施方案, 干燥步骤 c) 在 50-100°C, 优选 70-90°C 的温度进行。

[0033] 在干燥步骤 c) 之后, 通过将压平的、干燥的种子在催化剂存在下与醇介质接触来进行转酯作用步骤。所述催化剂可以是碱性的或酸性的, 优选碱性的。

[0034] 所述醇介质可以包含一种或多种选自 C1-C6 醇如甲醇或乙醇的醇, 任选地与一种或多种脂族烃如己烷混合。醇介质优选是含水量低于 5000ppm, 优选 3000ppm 的乙醇。

[0035] 碱性催化剂优选是无水且均质的, 并且可以选自: 氢氧化钠、钾碱 (potash)、碳酸钠或碳酸钾或碳酸氢钠或碳酸氢钾、碳酸钠或碳酸钾、甲醇钠或甲醇钾或乙醇钠或乙醇钾 (sodium or potassium methylate or ethanolate)。

[0036] 酸性催化剂可以是例如硫酸。

[0037] 在开始转酯作用步骤之前, 在非连续性的时间安排 (schedule) 下, 可能有利的是使压平的种子先与醇介质接触, 从而使它们浸渍这种醇介质并促进后续的转酯作用。预浸渍可以在 40-80°C, 优选 75°C 的温度进行 10-30 分钟, 优选 30 分钟的时间。若反应按照连续时间安排进行, 则省略这个步骤。

[0038] 为了优化转酯反应的产率, 催化剂 / 压平的种子的重量比优选为 0.5/100-2/100 和 / 或醇 / 压平的种子的重量比优选为 100/100-500/100。

[0039] 如果所述方法以不连续的模式进行, 有利的是转酯反应在 45-55°C, 优选在约 50°C 进行 10 分钟至 2 小时, 优选 20-40 分钟。

[0040] 根据一个具体实施方案, 在转酯作用步骤将压平的种子与醇介质的接触在缓慢搅拌下或通过喷洒和渗滤 (percolation) 进行。优选通过将含有催化剂的醇介质渗滤通过压平的种子来进行。在实践中, 渗滤可以通过喷洒高度优选为大约 80cm 的压平种子的床层 (a bed of flattened seeds) 来进行。

[0041] 在转酯作用步骤之后, 将从所述转酯作用产生的液相和固相分离, 优选通过排干进行。收集的液相富含通过所述转酯反应产生的脂肪酸酯。

[0042] 优选固相 (即饼) 中脂肪的残余含量低于按重量计总干物质的 1%。

[0043] 为了收集固相中存在的脂肪酸酯残余物, 可以进行以下的附加步骤:

[0044] h) 对源自步骤 d) 的所述固相进行醇提取;

[0045] i) 收集固相;

[0046] j) 过滤源自转酯作用步骤 e) 和提取步骤 h) 的液相并将其组合在一起。

[0047] 可以将组合的源自步骤 e) 的液相过滤, 例如通过孔径 10-50  $\mu\text{m}$  的布, 以去除所有细颗粒。

[0048] 提取步骤 h) 优选通过使用乙醇的逆流渗滤进行, 其中醇 / 压平的种子的重量比为

100/100-200/100。

[0049] 另外,在提取步骤 h) 使用的醇可以选自 C1-C6 醇,如水含量低于 5000ppm,优选低于 3000ppm 的乙醇。

[0050] 如果反应催化剂是碱性的,则使用酸来中和源自转酯作用步骤 e) 的液相(任选地补充有源自提取步骤 h) 的液相),或者如果反应催化剂是酸性的,则使用碱来中和。

[0051] 酸优选选自硫酸、盐酸、磷酸、柠檬酸或乙酸。

[0052] 碱可以是例如氢氧化钠。

[0053] 测定向液相添加的酸的量从而使脂肪酸乙酯的脂肪酸含量保持低于 0.25% (相当于酸值 (acid number) < 0.5mg KOH/g)。

[0054] 部分地 (in part) 进行液相的中和从而不增加其中的肥皂量。

[0055] 根据一个具体的实施方案,以使 pH 接近 10 的量,特别是低于所述液相中存在的脂肪酸酯总量的 0.04% 的量加入中和用的酸。

[0056] 在中和步骤 f) 之后,接着将醇从液相中去除并将甘油与脂肪酸酯分离。

[0057] 醇的去除优选在 50-100°C 的温度在 200-1000mbar 的压力下,优选在大约 80°C 在大气压下通过蒸发来进行,直到获得残余醇的含量低于 1%。

[0058] 将甘油与脂肪酸酯分离优选在 60-80°C 的温度通过离心来进行。其也可以通过静态倾析 (static decanting) 来进行。甘油携带大部分的杂质如催化剂、肥皂、磷酸衍生物或硫酸钠。

[0059] 然后有利地用水洗涤脂肪酸酯,优选在约 80°C 进行以完全去除所述杂质,然后将脂肪酸酯与洗涤水分开,特别是通过倾析或离心(优选在约 80°C) 进行,然后干燥,优选在 90-100°C 的温度在 200mbar 数量级的压力下通过蒸发进行,直到获得残余水含量相对于总干物质低于 500ppm。然后将由此获得的脂肪酸酯在冷却之后在氮气条件下包装 (be packaged under nitrogen)。

[0060] 本发明的第二个主题是使用源自制备脂肪酸酯的方法(例如前文所述)中的步骤 e) 或 i) 的固相制备意图用于动物饲料的油料种子饼的方法,该方法包括如下步骤:

[0061] 1) 从所述固相去除醇;和

[0062] 2) 加入在所述方法步骤 g) 获得的甘油以制备脂肪酸酯。

[0063] 也可以为得自步骤 1) 的固相补充先前在制备脂肪酸酯的方法中描述的洗涤水。

[0064] 源自所述制备脂肪酸酯的方法的步骤 e) 或 i) 的固相按重量计含有 50-65% 醇。从这种固相去除醇可以以机械方法实现,特别是通过挤压或旋转,然后以加热的方式通过随水蒸汽带出 (entrain) 直到获得残余水含量相对于总干物质低于 500ppm。

[0065] 然后可以将步骤 2) 获得的最终的油料种子饼以粉末形式包装或挤出。

[0066] 可以收集去除的醇然后将其脱水,用于在制备脂肪酸酯的方法中再次使用。

[0067] 通过以下实施例说明本发明及其优点。

[0068] 实施例中使用的缩写在下表中说明:

[0069]

参数	单位	意义	测量方法
RMC	重量%	残余湿含量	热平衡 RMC 95 :在 95℃测定 RMC105 :在 105℃测定
AN	mg KOH/g	酸值 (游离脂肪酸含量的量度)	NF EN 14104 (T60-702)
PN	meq O <sub>2</sub> /kg	过氧化值 (过氧化物-氧化的脂肪的量度)	NF T 60-220
SFC	%干物质	脂肪含量 (使用己烷的 Soxhlet 提取)	V 03-908
VMC	%	水和挥发物含量  (103℃)	NF V 03-909
己烷提取的 FC	%干物质	脂肪含量	除了一次提取之外与 SFC 相同的方法

[0070] 1) 压平之前的油料种子的准备

[0071] 这第一系列试验的目的是证明在将种子压平之前对未经干燥的种子进行的预热步骤的重要性。

[0072] 为了这个目的,从农场获得了在塑料袋中的完整的、未经干燥的油菜籽,并通过使烘箱预热温度在 25、35、50 和 75℃之间变化(温度 T)进行处理,然后进行常规的压平和干燥步骤(90℃, 12 小时)。最终将压平的、干燥的种子与无水乙醇(anhydrous alcohol)接触,通过渗滤使无水乙醇经过种子床层并在该固定床层的下游收集无水乙醇,渗滤以较快或较慢的速率进行,其依赖于种子的初始预处理条件(预热和压平)。在这些试验的过程中,测量了提取的脂肪量和渗滤速率。

[0073] 更精确地,所述操作模式包括以下步骤:

[0074] (1) 在烘箱中预热完整的、未经干燥的油菜籽 60 分钟,将所述烘箱的温度调节为变量 T℃(25、35、50 和 75℃);

[0075] (2) 将完整的、预热的种子压平;

[0076] (3) 将压平的种子置于温度调节为 25℃的固定床层反应器(fixed bed reactor)中;

[0077] (4) 然后加入在 25℃保温的乙醇至醇/种子的重量比为 1.9/1;

[0078] (5) 在固定床层下游在玻璃接受器中收集经过种子床层的乙醇。测量了提取的脂肪量和渗滤时间。

[0079] 将这些测试的结果归纳在表 1 中。

[0080] 表 1: 预热温度对从压平的种子提取的脂肪量和渗滤速率的影响

[0081]

预热温度, °C	25	35	50	75
预热时间, 分钟	60	60	60	60
渗滤之后提取的脂肪%	32	31	31	30
渗滤速率 $\text{m}^3/\text{h} \times \text{m}^2$	12.7	14.6	17.5	16.5

[0082] 醇浸渍温度: 25°C, 15 分钟 (醇 / 薄片重量比 = 1.9/1)。

[0083] 显然, 按照表 1 中的结果, 在 50°C 的种子预热温度获得了渗滤速率和提取的脂肪的百分比之间的最好的折衷结果 (compromise)。事实上, 在 50°C, 所有其它条件相同, 乙醇在薄片扩散更快, 且油提取产率与其它种子预热条件下的情况相当。在工业水平, 这允许实现高转化速率, 因为提取的脂肪在催化剂存在下迅速转化为酯。基于这些结果, 通过计算能够估计通过与未经预热的种子 (25°C) 相比得到的、在这个步骤生产力增加为 +38%。在压平之前在 70°C 预热种子对方法的生产力没有带来任何改进, 因为就几乎相当的提取产率 (约 30%) 而言, 渗滤速率非常轻微地降低 (相对于在 50°C 对种子进行预热)。

[0084] 在高于 70°C 的温度, 种子可能在压平之前变干, 其后果会是使它们变得更硬, 这会导致在压平步骤产生细碎的物质。

[0085] 2) 压平的、干燥的油料种子的制备

[0086] 压平的、干燥的种子的制备是本发明的方法主题中非常重要的步骤。其组成为:

[0087] - 压平种子, 以促进它们的干燥, 和脂肪的提取和脂肪到酯的转化,

[0088] - 干燥压平的种子从而将水从种子去除。

[0089] 制备并检验了三组油菜籽:

[0090] - 根据方法 1 制备的种子,

[0091] - 根据方法 2 制备的种子,

[0092] - 根据方法 3 制备的种子。

[0093] 2.1) 根据方法 1 制备的压平的油菜籽

[0094] 根据方法 1, 在如下条件下实现油菜籽的压平:

[0095] - 使用辊子类型: 光滑辊子或有凹槽的辊子;

[0096] - 对新鲜种子或对干燥种子。

[0097] 当压平新鲜形式的种子时, 将它们在压平之后干燥 48 小时。

[0098] 然后通过测量以下参数来表征压平的种子:

[0099] - 通过己烷提取 (Soxhlet) 可获得 (accessible) 的脂肪含量

[0100] - RMC 105-105°C 的残余湿含量

[0101] - AN, 酸值, 以 mg 的 KOH/g 为单位 (NF T 60-204)

[0102] - 在 80°C 干燥后的 RMC (105°C 残余湿含量)

[0103] - 体密度, kg/L

[0104] - 渗滤速率, m<sup>3</sup>/h/m<sup>2</sup>

[0105] 用于这些测量的条件和操作条件归纳在表 2a 和 2b 中。

[0106]

**表 2a: 在压平之前或之后进行干燥以及压平条件的影响**

参考号	辊子间距 (mm)	种子质量	种子类型	每 cm 的凹槽数	辊子的转动速度	可获得 <sup>3</sup> 的脂肪 <sup>2</sup> 的含量	RMC 105	AN (mg KOH/g)	在 80°C 干燥之后的 RMC(%)	体密度 (g/L)	渗滤速率 (L/h/m <sup>2</sup> ) <sup>4</sup>
1	0.05	新鲜	有凹槽	8	525 向前 525 向后	43.42	9.48	2.86	2.92	410	10264.5
1bis	0.05	干燥 <sup>1</sup>	有凹槽	8	525 向前 525 向后	38.81	3.42	0.86	-	-	-
2	0.05	新鲜	有凹槽	6	525 向前 525 向后	41.90	7.71	1.81	1.79	401	21239.7
3	0.05	干燥 <sup>1</sup>	有凹槽	6	525 向前 525 向后	42.15	3.76	1.12	1.67	463	2495.8 1752.1
4	0.05	新鲜	光滑的	-	525 向前 525 向后	40.08	7.67	3.49	-	-	-
5	0.05	干燥 <sup>1</sup>	光滑的	-	525 向前 525 向后	37.30	2.93	0.72	-	-	-
6	0.1	新鲜	有凹槽	10	500 向前 500 向后	42.26	7.53	2.10	1.68	421	14520.7

[0107]

**表 2b: 在压平之前或之后进行干燥以及压平条件的影响**

参 考 号	碾 子 间 距 (mm)	种 子 质 量	碾 子 类 型	每 cm 的 凹 槽 数	碾 子 的 转 动 速 度	可 获 得 <sup>3</sup> 的 脂 肪 <sup>2</sup> 的 含 量	RMC	AN (mg KOH/g)	在 80°C 干 燥 之 后 的 RMC (%)	体 密 度 (g/L)	渗 滤 速 率 (L/h/m <sup>2</sup> ) <sup>4</sup>
7	0.1	新鲜	有凹槽	10	530 向前 700 向后	45.48	7.42	3.04	1.76	420	4016.5
8	0.1	新鲜	有凹槽	10	525 向前 525 向后	43.06	7.82	2.18	1.88	424	12396.7
9	0.1	干燥 <sup>1</sup>	有凹槽	10	525 向前 525 向后	41.78	4.05	1.03	1.36	473	1239.7
10	0.1	新鲜	有凹槽	8	500 向前 525 向后	42.28	7.79	1.82	1.54	419	19198.3
11	0.1	干燥 <sup>1</sup>	有凹槽	8	525 向前 525 向后	39.32	3.97	0.91	-	-	-
12	0.1	新鲜	有凹槽	6	525 向前 525 向后	38.65	7.59	1.71	-	-	-
13	0.1	干燥 <sup>1</sup>	有凹槽	6	525 向前 525 向后	39.20	3.07	0.74	-	-	-
14	0.1	新鲜	光滑的	-	500 向前 500 向后	31.54	7.51	2.58	-	-	-
15	0.1	干燥 <sup>1</sup>	光滑的	-	500 向前 500 向后	39.62	3.24	0.91	-	-	-

[0108]

表 2c: 在压平之前或之后进行干燥以及压平条件的影响(续)

参考号	辊子间距 (mm)	种子质量	辊子类型	每 cm 的凹槽数	辊子的转动速度	可获得 <sup>3</sup> 的脂肪 <sup>2</sup> 的含量	RMC 105	AN (mg KOH/g)	在 80°C 干燥之后的 RMC(%)	体密度 (g/L)	渗透速率 (L/h/m <sup>2</sup> ) <sup>4</sup>
16	0.1	干燥 <sup>1</sup>	光滑的	-	525 向前 525 向后	34.33	3.33	0.91	-	-	-
17	0.2	干燥 <sup>1</sup>	有凹槽	10 (65/45)	700 rpm	35.72	3.69	0.92	-	-	-
18	0.2	干燥 <sup>1</sup>	光滑的	-	500 向前 600 向后	41.19	3.32	0.90	1.98	535	3338.8
19	0.2	干燥 <sup>1</sup>	光滑的	-	700 rpm	37.02	3.48	0.88	-	-	-

<sup>1</sup> 干燥种子是在 80-100°C 的温度干燥的:

<sup>2</sup> 油菜籽的总脂肪含量  $T_H = 47\%$  干物质(DM)

<sup>3</sup> 用己烷直接提取 10 小时(8 + 2h) (Soxhlet 法)

<sup>4</sup> 使用的柱的特征:  $L = 295\text{mm}$ ,  $d_{\text{int}} = 39.3\text{ mm}$ ,  $S_c = 1,21.10^{-3}\text{ m}^2$ , 烧结物大小(Sinter size) =  $n^\circ 0$ , 阀大小

5 (Tap size) = 4 mm, 床层高 = 约 40 mm,

使用的醇的特征: 醇含量 =  $96.2^\circ$ ,  $d_{\text{am,b}} = 0.807$ ,  $d_{\text{渗透}} = 28330.6\text{ L/h/m}^2$ ; 操作条件:  $h_{\text{床层}} = 4\text{ cm}$   $T = \text{室温}$ ,

$t_{\text{rep s}} = 10\text{ min}$ .

[0109] 结论:

[0110] - 干燥种子勉强地耐受压平 (ill withstand flattening), 且这些种子由于细碎

而乙醇渗滤较慢，

[0111] - 种子的干燥防止脂肪的降解。在干燥种子中脂肪的酸值远低于新鲜种子中脂肪的酸值，

[0112] - 有凹槽的辊子比光滑的辊子产生的更细，

[0113] - 辊子之间的理想距离不超过 0.1mm。

[0114] 2.2) 根据方法 2 制备的油菜籽

[0115] 压平在如下条件下进行：

[0116] - 压平机 :DAMMAN-CROES 压平机

[0117] - 辊子 :光滑的,直径 14cm,长度 24cm

[0118] - 辊子间距 :0.1mm

[0119] - 转动速度 :60rpm

[0120] 种子的总含油量是 50%。压碎亏损 (crushing deficiency) 的计算：

[0121]

$$\text{亏损} = \frac{50 - \text{提取的物质}}{50 + (50 - \text{提取的物质})}$$

[0122] 表 3 :油菜籽的特征

[0123]

参考号	1	2	3	4
辊子间距	0.05	0.1	0.2	0.3
包装	塑料袋	塑料袋	塑料袋	塑料袋
压平之后的储藏时间	2 个月	2 个月	2 个月	2 个月
挥发物质含量 VMC%	6.59	6.34	6.73	6.67
用己烷提取的脂肪 % DM	49.37	49.82	48.87	46.96
压碎亏损, % DM	1.24	0.36	2.21	5.73
酸度 mg KOH/g	3.33	2.98	2.80	2.30

[0124] 结论：

[0125] 压平的、未经干燥的种子保存得不好。脂肪的酸值在储藏 6 周之后非常显著地增加（从 1 到 3.3mg KOH/g）。种子压的越细，脂肪的降解越多。使用 0.05mm 至 0.1mm 的辊子间距，（用己烷）提取的脂肪的含量没有变化。该含量在间距为 0.2mm 时和超过 0.2mm 时，并且尤其是在间距 0.3mm 时降低。

[0126] 因此绝对有必要在压平之后干燥种子。辊子间距的范围可以为 0.05mm 至 0.1mm。同样，看起来如果最终的油料种子饼具有的脂肪含量低于 2%，那么压平的种子的厚度必须低于 0.2mm。

[0127] 2.3) 根据方法 3 制备的油菜籽

[0128] 2.3.1) 目的

[0129] 压平的湿种子的脂肪可能在储藏时间内经由酶水解而变质。其酸值增加。在本部分中进行的工作的目的是测定用于储藏压平的油菜籽的合适条件。

[0130] 将油菜籽压平并立即在原地 (on site) 进行处理。

[0131] 2.3.2) 试验方案

[0132] 2.3.2.1) 压平

[0133] 将油菜籽 (6-7%水) 在以下条件下压平而不预热:

[0134] - 压平机: HENRY 压平机

[0135] - 功率: 2HP

[0136] - 辊子: 光滑的, 直径 14cm, 长度 24cm,

[0137] - 辊子间距: 0.1mm

[0138] - 转动速度: 60rpm

[0139] - 每次试验处理的种子量: 20kg

[0140] - 种子流速: 25kg/h

[0141] 2.3.2.2.) 干燥

[0142] 然后将压平的种子在 Turbétuve 干燥烘箱中在 80°C 或在 90°C 干燥以达到 1-2% 的残余水含量。干燥条件为:

[0143] - 设备: CERCO SEMIP Turbétuve 烘箱, TE 75T104 型

[0144] - 功率: 6.35W

[0145] - 干燥篮: 均分为 4 部分, 底部多孔 (4quarters with perforated base)

[0146] - 薄片量: 4x 5kg

[0147] - 床层高: 30cm

[0148] - 气体流速: 热对流

[0149] 将干燥种子包装在密封的塑料袋中并在室温储藏。种子的质量通过测量以下内容来监控:

[0150] - 挥发性物质含量 VMC (%)

[0151] - 可获得的脂肪的含量 (% DM), 产率 - 用己烷进行 10 小时 Soxhlet 提取

[0152] - 提取的脂肪的酸值 (mg KOH/g) - NFT 60-204

[0153] - 过氧化值

[0154] - 渗滤

[0155] 2.3.3.) 储藏结果

[0156]

表 4: 种子储藏时间对脂肪质量的影响												
第几天(Date)	D	D+1	D+3	D+7	D+10	D+14	D+21	D+28	D+35			
未经干燥的种子												
残余湿含量 95 (RMC 95), %	6.5	-	6.5	6.5	-	-	-	-	-			
可获得的脂肪(SFC), %干物质(DM)	49.0	-	48.9	48.9	-	-	-	-	-			
酸值(AN), mg KOH/g	0.8	-	3.5	17.0	-	-	-	-	-			
在 80°C 干燥的种子												
RMC 95, %	1.84	2.01	1.67	1.74	1.98	1.73	2.10	2.31	2.05			
可获得的脂肪含量(SFC), % DM	48.5	47.8	47.7	45.8	46.6	48.4	47.5	44.6	47.2			
AN, mg KOH/g	0.89	0.91	0.77	0.76	0.77	0.78	0.90	0.73	0.88			
PN 过氧化值 meq O <sub>2</sub> /kg	1.43	-	-	-	-	-	-	-	1.70			
在 90°C 干燥的种子												
RMC 95, %	1.57	1.69	1.48	1.87	1.81	1.76	1.87	1.88	1.94			
可获得的脂肪含量(SFC), % DM	48.9	48.2	49.6	46.5	45.8	48.6	48.4	48.1	48.8			
AN, mg KOH/g	0.94	0.96	0.70	0.91	0.87	0.82	0.85	0.85	0.92			
PN meq O <sub>2</sub> /kg	0.73	-	-	-	-	-	-	-	0.80			

[0157] 在储藏期间薄片的水摄入非常缓慢。关于脂肪质量的其它参数在 35 天的储藏之后没有显示实际变化。

[0158] 对于压平的、未干燥的种子,它们的油的酸度上升非常迅速:例如,在一周之后,酸度可以达到 17mg KOH/g 的值。这种酸度相当于 10% 的油水解成游离脂肪酸。由此产生的游离脂肪酸将对碱性介质中的反应具有负面影响:它们将被皂化(消耗 NaOH 催化剂)。因此水解程度越大酯产率越低。另一方面,制造之后立即干燥的种子具有随时间稳定的油酸度。

[0159] 我们得出结论,压平的、干燥的油菜籽在密封的塑料袋中至少可以储藏 35 天。

[0160] 受到进行的实验的启发,优选以如下顺序进行种子的制备操作:

[0161] - 清除杂质,

[0162] - 预热以增加可塑性 ( $< 60^{\circ}\text{C}$ ),加上水蒸汽可能是有益的,

[0163] - 用光滑的辊子在一次经过中进行压平,

[0164] - 压平之后立即在范围在  $70\text{--}90^{\circ}\text{C}$  的温度干燥。

[0165] 3) 反应条件和对产物的处理

[0166] 3.1) 经调理的种子的醇浸渍温度的影响

[0167] 这系列的试验的目的是为了证明对之前压平并干燥的种子进行的醇浸渍步骤的重要性,并且特别是它对提取和乙醇与油性脂肪 (oily fat) 有关的反应性质的影响。为了这个目的,我们使醇浸渍的温度在  $25\text{、}50$  和  $75^{\circ}\text{C}$  之间变化(温度 T)。

[0168] 从实验的角度看,该操作模式包括以下关键步骤:

[0169] (1) 压平在  $50^{\circ}\text{C}$  预热 60 分钟的完整的油菜籽;

[0170] (2) 在  $90^{\circ}\text{C}$  将所述压平的种子干燥 12 小时(薄片的残余含水量 (residualmoisture):2%)

[0171] (3) 在配有机械搅拌和冷却剂的温度可调节的封闭反应器中,在无水乙醇存在下以温度 T 将种子浸渍 15 分钟,其中乙醇/薄片的重量比为 1.9/1。在此时 (at this point), 15 分钟之后测量提取的脂肪含量。此含量说明了 (translate) 在所述试验条件下醇的提取能力,因此也说明了其在催化剂存在下在提取的油的转酯反应中的后续反应性。

[0172] 在这种类型的植物方法中 (in planta method),由于介质由液相和固相组成,所以反应主要受到种子中醇扩散的控制。醇起到两方面的作用,是脂肪的溶剂,也是反应剂。因此,提取的脂肪的产率提高越多,目标酯的产率越高。在存在催化剂的反应条件下,提取的脂肪迅速转化为酯。事实上,用醇从种子提取脂肪是所述方法的关键因素。试验结果在表 5 中给出。

[0173] 表 5:醇浸渍温度对经调理的种子的影响

[0174]

醇浸渍温度, $^{\circ}\text{C}$	25	50	75
浸渍时间, min.	15	15	15
15 分钟后提取的脂肪 %	33	41	59

[0175] 条件:薄片/醇浸渍比:1/1.9

[0176] 薄片:预热  $50^{\circ}\text{C}$ ,压平 0.05mm,干燥 2% 含水量

[0177] 显然,根据表 5 的结果,醇浸渍温度越高,脂肪提取产率越高,因而其后续转化成

目标酯也越多。

[0178] 在以不连续的模式操作时可以使用这个步骤来改进脂肪提取和由此转化的酯的纯度。

[0179] 另一方面,当以连续的模式操作时,不建议使用这个步骤,原因是当在 30 分钟的浸渍时间之后并且甚至是在 5 分钟的浸渍时间之后加入催化剂时,床层的顶部观察到了沉淀。这种沉淀导致渗滤非常迅速且非常严重的降低。在工业水平,不能以如此低的渗滤率运作,因为存在堵塞提取器的风险。

[0180] 表 5bis :在连续模式操作条件下预浸渍对渗滤和对转化的影响

[0181]

试验	1	2	3
浸渍时间, min	5	30	0
浸渍的渗滤率 m <sup>3</sup> /hm <sup>2</sup>	10	10	-
反应时间, min.	30	30	30
反应的渗滤率, m <sup>3</sup> /hm <sup>2</sup>	5	1	13
提取产率, %	90	92	85
酯纯度, %酯	100	100	100

[0182] 条件 :压平的种子厚度 0.35mm,在 80℃干燥,温度 50℃ NaOH/EtOH/ 种子比 :1.5%/2/1

[0183] 预浸渍对提取具有正面的影响 (90-92%),另一方面在加入催化剂时渗滤率大幅降低。然后流速从 10 降至 5 甚至是 1m<sup>3</sup>/hm<sup>2</sup>,这依赖于预浸渍时间。

[0184] 预浸渍时间越长,流速的降低越多。这种现象可以解释如下。在中性醇介质中,糖是可溶的。提取越久,可溶性糖的量增加越多。由于醛醇缩合反应,糖在碱性介质中不再是可溶的。然后沉淀形成,其浓集在床层的顶部,干扰渗滤的正是这些沉淀。

[0185] 在不连续的模式下,此反应也是可能的,区别在于由此形成的沉淀在全部种子中得到稀释,因而对过滤几乎没有影响。

[0186] 3.2) 使用 EtONa 作为催化剂的反应

[0187] 这一系列试验的目的是确认在反应之前对压平的、干燥的种子进行调理。我们使用了 EtONa 作为催化剂。根据上述的方法 2 制备种子 :

[0188] - 在 60℃干燥,

[0189] - 用两个辊子距离压平 (flattening with two roll distance)

[0190] - 在无水乙醇中储藏

[0191] 我们回顾了所述方法的主要操作。

[0192] 表 6 :辊子间距的影响

[0193]

参考	ET7	ET8
预浸渍	在 T <sub>室温</sub> 进行 24h	在 T <sub>室温</sub> 进行 72h
反应 T°C 时间, h	50 2	50 2
乙醇, g 含水量 ppm	1400 450	1400 450
催化剂 99% EtONa, g 乙醇, g	23.7 89.3	23.7 89.3
压平的油菜籽, g 辊子间距, mm 水, % SFC 脂肪含量 <sup>1</sup> , % DM 脂肪的 AN, mg KOH/g	1000 0.05 2.12 46.1 0.9	1000 0.10 2.12 46.1 0.9
种子制备方法  在进行压平之前用协同干燥器在 90-100°C 干燥种子	方法 2 - 压平机 :DAMMAN-CROES - 辊子类型 :光滑的 - 间距 :0.05mm -T 第二干燥 :60°C - 干燥时间 :1h	方法 2 - 压平机 :DAMMAN-CROES - 辊子类型 :光滑的 - 间距 :0.10mm -T 第二干燥 :60°C - 干燥时间 :1h
乙醇 / 薄片, m/m	1.5	1.5
焙烤之后的处理	在 0.5bar 氮气条件下过滤。	在 0.5bar 氮气条件下过滤。
	用无水乙醇提取饼三次 (乙醇 / 固体 = 1/1)	用无水乙醇提取饼三次 (乙醇 / 固体 = 1/1)
反应之后最终的饼内的脂肪含量, % DM: 其中 :乙酯 (EE) % 甘油一酯 (MG) % 甘油二酯 (DG) % 甘油三酯 (TG) %	4.1 55.3 0.33 1.86 42.07	8.1 25.4 0.9 1.9 70.8

参考	ET7	ET8
液相的处理	80°C蒸发乙醇,最大真空 100 mbars (R5) 倾析 (80°C 15min) 4 次酯清洗 (80°C ) 干燥 (90°C, 20mbar, 30min)	80°C蒸发乙醇,最大真空 100 mbars (R5) 倾析 (80°C 15min) 4 次酯清洗 (80°C ) 干燥 (90°C, 20mbar, 30min)
粗制甘油, g	74	68.2
最终的酯, g	424	392
乙酯 (EE) %	98.8	98.0
甘油一酯 (MG) %	0.47	0.78
甘油二酯 (DG) %	0.2	0.31
甘油三酯 (TG) %	0	0

[0194]

[0195] <sup>1</sup> 按照标准 V03-908 测定

[0196] 最终的酯代表了开始的种子的大约 40%。它们具有非常高的纯度。

[0197] 0.05mm 的辊子间距与 0.1mm 的距离相比允许产生更大量的酯。因此用 0.05mm 的辊子间距比用 0.1mm 的间距的转酯反应产率更好。

[0198] 3.3) 用 NaOH 作为催化剂的反应条件的优化

[0199] 作为催化剂, EtONa 提供比氢氧化钠 (NaOH) 更好的性能。另一方面, 氢氧化钠比 EtONa 便宜得多。因此这一系列试验的目的是限定使用 NaOH 作为催化剂将甘油三酯转化成乙酯的最佳反应条件 (催化剂和乙醇的最低消耗)。

[0200] 检验的主要参数是:

[0201] - “催化剂 / 种子”重量比和预浸渍效果,

[0202] - “乙醇 / 种子”重量比

[0203] - 乙醇的含水量,

[0204] - 薄片的厚度。

[0205] 操作模式:

[0206] 反应在带有温和搅拌的双夹套反应器中进行。操作模式如下:

[0207] - 在室温 (ambient temperature) 在氮气条件下向反应器加入全部乙醇,

[0208] - 在中度搅拌下向反应器加入全部催化剂,

[0209] - 将反应器的温度升高至 50°C,

[0210] -30 分钟之后, 在中度搅拌下向反应器加入全部压平的种子并将温度维持在 50°C,

[0211] - 取得反应混合物的样品并对其进行过滤以获得液相 (L0) 和固相 (S0),

[0212] - 用己烷进行 L0 提取 (液-液), 洗涤, 干燥并使用 HPLC 分析获得的脂肪,

[0213] - 用己烷进行 S0 提取 (在 Soxhlet 中 10 小时); 在通风橱内在结晶皿中干燥低脂肪饼; 洗涤, 干燥并使用 HPLC 分析获得的脂肪。

[0214] 3.3.1) “催化剂 / 种子”重量比和预浸渍对非连续操作模式下的反应的影响

[0215]

表 7a: “催化剂/种子”比和预浸渍对非连续模式的甘油三酯转化的影响

参数	F1bis	F2	F3	F4	F5	F6
预浸渍 T, °C 时间, min.	无	无	无	有 50 30	有 50 30	有 50 30
反应 T, °C 时间, h	50 2-4	50 2-4	50 2-4	50 2-4	50 2-4	50 2-4
乙醇, g 含水量 ppm	1500 465	1500 434	1500 361	1350 361	1350 402	1350 402
催化剂 99% NaOH, g 乙醇, g	15 0	17.5 0	17.5 0	17.5 150	17.5 150	17.5 150
菜籽薄片, g 干燥温度, °C 水, % 脂肪含量 <sup>1</sup> , % DM 脂肪的 AN, mg KOH/g	1000 90 1.78 48.9 0.9	1000 90 1.78 48.9 0.9	1000 60 1.87 48.9 0.9	1000 60 0.96 48.9 0.9	1000 80 0.96 48.9 0.9	1000 60 0.96 48.9 0.9
种子制备方法	方法 3 -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 0.1 mm -干燥 T: 90°C -干燥时间: 4h	方法 3 -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 0.1 mm -干燥 T: 90°C -干燥时间: 4h	方法 3 -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 0.05 mm -干燥 T: 60°C -干燥时间: 8h30	方法 3 -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 0.05 mm -干燥 T: 60°C -干燥时间: 8h30	方法 3 -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 0.05 mm -干燥 T: 80°C -干燥时间: 5h15	方法 3 -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 0.05 mm -干燥 T: 60°C -干燥时间: 8h30

[0216]

表 7a: “催化剂/种子”比和预浸渍对非连续模式的甘油三酯转化的影响(续)						
参数	F1bis	F2	F3	F4	F5	F6
L0 反应之后的脂肪浓度 <sup>1</sup> , % (m/m)						
2h	-	16.2	20.0	22.6	23.0	23.8
4h	16.5	19.3	17.7	22.7	23.6	24.5
L0 甘油三酯(%脂肪)						
2h		0	0	0	0	0
4h		0.84	0.61	0	0	0
S0 甘油三酯(%脂肪)						
2h		19.1	12.59	6.16	4.31	3.38
4h	24.76	33.74	-	1.85	1.40	3.26
理论甘油三酯/酯%						
2h				2.25	1.78	1.35
4h				0.80	0.62	1.32

<sup>1</sup> 按照标准 V03-908 测定

[0217] 表 7b: “催化剂 / 种子”比和预浸渍对非连续模式的甘油三酯转化的影响 (续)

[0218]

参数	F7	F8	F9
预浸渍 T, °C 时间, min.	有 50 30	有 50 30	有 50 30
反应 T, °C 时间, h	50 2-4	60 2-4	60 2-4
乙醇, g 含水量, ppm	1350 440	1350 400-450	1350 400-450
催化剂 99% NaOH, g 乙醇, g	17.5 150	17.5 150	17.5 150
油菜籽薄片, g 水, % 脂肪含量 <sup>1</sup> % DM 脂肪的 AN, mg KOH/g	1000 0.91 48.9 0.9	1000 0.91 48.9 0.9	1000 4.46 48.9 0.9
种子制备方法	方法 3 - 压平机 :HENRY - 辊子类型 :光滑的 - 间距 :0.05mm - 干燥 T :80°C - 干燥时间 :5h15	方法 3 - 压平机 :HENRY - 辊子类型 :光滑的 - 间距 :0.05mm - 干燥 T :80°C - 干燥时间 :5h15	方法 1 - 压平机 :STOLZ - 辊子类型 :光滑的 - 间距 :0.1mm - 干燥 T :80°C - 干燥时间 :5h15
L0 反应之后的脂肪浓度 <sup>1</sup> , % (m/m) 2h 4h	 23.0 2.9	 20.7 23.3	 19.0 19.0
L0 甘油三酯 (%脂肪) 2h 4h	 0 0	 0 0	 0.2 0.2
S0 甘油三酯 (%脂肪) 2h 4h	 4.63 3.54	 6.1 3.95	 12.66 9.54

参数	F7	F8	F9
甘油三酯 / 酯理论 %			
2h	2.25	2.95	4.6
4h	1.48	1.65	3.51

[0219] <sup>1</sup> 按照标准 V03-908 测定。

[0220] 在非连续模式下, 预浸渍对于良好的脂肪提取和转化是优选的。可将 30 分钟的浸渍时间缩短以增加装置的生产力。在非连续模式下, “催化剂 / 乙醇 / 种子” 比可以设定为 “17.5g/1500g/1000g”。我们注意到压平的种子的质量对脂肪提取有重要影响。试验条件 F4、F5、F6 是最好的。

[0221] 3.3.2) 非连续模式中 “乙醇 / 种子” 重量比的影响

[0222] 表 8a : “乙醇 / 种子” 重量比的影响

[0223]

参数	F10	F11	F12	F13
预浸渍	有	有	有	有
反应 T <sup>o</sup> C 时间, h	50 2-4	50 2-4	50 2-4	50 2-4
乙醇, g 含水量 ppm	1350 441	1350 443	1350 443	1350 451
催化剂 99% NaOH, g 乙醇, g	17.5 150	17.5 150	17.5 100	17.5 150
油菜籽薄片 g 水, % 脂肪含量 <sup>1</sup> % DM 脂肪的 AN mg KOH/h	1000 1.77 48.9 0.9	1000 1.64 48.9 0.9	1000 1.95 48.9 0.9	1000 1.23 48.9 0.9

参数	F10	F11	F12	F13
种子制备方法	方法 3 压平机:HENRY 辊子类型:光滑的 间距:0.1mm 干燥 T:80°C 干燥时间:5h15	方法 3 压平机:HENRY 辊子类型:光滑的 间距:0.15mm 干燥 T:80°C 干燥时间:5h15	方法 3 压平机:HENRY 辊子类型:光滑的 间距:0.05mm 干燥 T:80°C 干燥时间:5h15	方法 3b(两次压平) 压平机:HENRY 辊子类型:光滑的 间距: 第一次压平:0.5mm 2nd 压平:0.05mm 干燥 T:80°C 干燥时间:5h15
乙醇/油菜籽薄片	1.5	1.5	1.5	1.5
L0 反应之后的脂肪浓度 <sup>1</sup> , % (m/m)				
2h	17	15.2	18.4	21.5
4h	19	18.1	20.4	25.1
L0 甘油三酯, %脂肪				
2h	0	0	0	0
4h	0.04	0.06	0.08	0

参数	F10	F11	F12	F13
S0 甘油三酯 %脂肪				
2h	36.17	65.1	33.8	1.1
4h	25.2	65.0	21.9	0.8
理论 TG/酯				
2h	13.5	30.0	14.7	0.42
4h	6.5	28.4	8.18	0.28

[0224]

[0225] <sup>1</sup> 按照标准 V03-908 测定。

[0226]

表 8b: 非连续模式中“乙醇/种子”重量比的影响(续)								
参数	F14	F15	F16	F17	F18	F19		
预浸渍	有	有	有	有	有	有		
反应 T, °C 时间, h	50 2-4	50 2-4	50 2-4	50 2-4	50 2-4	50 2-4		
乙醇, g 含水量 ppm	1115 438	1115 3397	1115 3343	1115 3517	1115 3618	1115 3516		
催化剂 99%NaOH, g 乙醇, g	17.5 150	17.5 150	15.2 150	15.2 150	15.2 150	15.2 150		
菜籽薄片, g 水, % 脂肪含量 <sup>1</sup> , % DM 脂肪的 AN, mg KOH/g	1000 1.05 48.9 0.9	1000 1.17 48.9 0.9	1000 1.26 48.9 0.9	1000 1.20	1000 1.17 48.9 0.9	1000 1.22 48.9 0.9		
种子制备方法	方法 3b (两次压平) -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 第一次压平: 0.5 mm 第二次压平: 0.05 mm -干燥 T: 80 °C -干燥时间: 5h15	方法 3b (两次压平) -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 第一次压平: 0.5 mm 第二次压平: 0.05 mm -干燥 T: 80 °C -干燥时间: 5h15	方法 3b (两次压平) -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 第一次压平: 0.5 mm 第二次压平: 0.05 mm -干燥 T: 80 °C -干燥时间: 5h15	方法 3b (两次压平) -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 第一次压平: 0.5 mm 第二次压平: 0.07-0.09 mm -干燥 T: 80 °C -干燥时间: 5h15	方法 3b (两次压平) -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 第一次压平: 0.4 mm 第二次压平: 0.04 mm -干燥 T: 80 °C -干燥时间: 5h15	方法 3b (两次压平) -压机: HENRY -辊子类型: 光滑的 -间距: 第一次压平: 0.5 mm 第二次压平: 0.04 mm -干燥 T: 80 °C -干燥时间: 5h15		

[0227]

表 8b: 非连续模式中“乙醇/种子”重量比的影响(续)

乙醇/油菜籽薄片	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
L0 反应之后的脂肪浓度 <sup>1</sup> , (m/m)								
2h	26.7	27.4	27.8	20.0	26.5	26.5	26.5	26.5
4h	27.3	27.2	27.3	-	28.5	28.5	27.4	27.4
L0 甘油三酯 %脂肪								
2h	0	0	0.1	0.04	0.2	0.2	0.1	0.1
4h	0	0	0	-	0.2	0.2	0	0
S0 甘油三酯 %脂肪								
2h	2.0	1.0	2.04	46.8	4.92	4.92	4.09	4.09
4h	0.9	1.1	1.22	-	3.55	3.55	3.31	3.31
理论 TG/酯								
2h	0.83	0.37	0.85	21.6	2.32	2.32	2.00	2.00
4h	0.37	0.46	0.51	-	1.39	1.39	1.61	1.61

<sup>1</sup> 按照标准 V03-908 测定。

[0228] 在搅拌的、非连续的反应进程中“乙醇 / 种子”比可为 1.3/1。对于连续的进程和固定床,这个比例必须调整。

[0229] 3.3.3) 乙醇中含水量的影响

[0230] 表 9 :乙醇中含水量的影响

[0231]

参数	F14	F15
日期	06 年 2 月 27 日	06 年 2 月 28 日
预浸渍	有	有
反应 温度 °C 时间, h	50 2-4	50 2-4
乙醇, g 含水量, ppm	1115 438	1115 3397
催化剂 99% NaOH, g 乙醇, g	17.5 150	17.5 150
油菜籽薄片, g 水, % 脂肪含量, % DM 酸度, mg KOH/g	1000 1.05 48.9 0.9	1000 1.17 48.9 0.9
方法	3B 辊子间距 0.05mm 干燥 80°C	3B 辊子间距 0.05mm 干燥 80°C
乙醇 / 种子比	1.3	1.3
L0 中的脂肪浓度, %	27.3	27.2
L0 甘油三酯	0	0
S0 甘油三酯	0.88	1.1

[0232] 对于所述反应乙醇的含水量可以为大约 3000ppm。

[0233] 3.4) 对反应之后的产品的处理条件的限定

[0234] 3.4.1) 反应之后的液 - 固萃取 (liquid-solid extraction)

[0235] 操作模式：

[0236] 在相同反应条件下进行两项试验：

[0237] - 在 50℃用乙醇将压平的、干燥的种子浸渍 30 分钟（乙醇 / 种子 = 115/100 重量比）；

[0238] - 在 50℃以“NaOH/ 乙醇 / 压平的干燥种子 = 1.5/130/100”的重量比进行 1 小时转酯作用（非连续模式 -1kg 压平的干燥种子）；

[0239] - 在 0.5bar N<sub>2</sub> 条件下将反应混合物过滤经过 11 微米孔径的滤纸。

[0240] 使源自第一次过滤的油料种子 - 饼历经 4 次使用含水量不同的乙醇的并流提取。

[0241] 表 10 :乙醇含水量对种子 - 饼提取的影响

[0242]

参数	FET2	FET4
预浸渍 T, °C 时间, min.	50 30	50 30
反应 温度 °C 时间, h	50 1	50 1
反应乙醇, g 含水量, ppm	1150 3464	1150 3550
催化剂 99% NaOH, g 乙醇, g	15.2 150	15.2 150
油菜籽薄片, g 薄片大小, mm 水, % 脂肪含量 <sup>1</sup> , % DM 脂肪的 AN, mg KOH/g	1000 0.04 2.11 48 0.9	1000 0.05 1.75 48.7 0.8

参数	FET2	FET4
种子制备方法	方法 3b (两次压平) - 压平机 : HENRY - 辊子类型 : 光滑的 - 辊子间距 : 第一次压平 : 0.4mm 第二次压平 : 0.04mm 干燥 T : 80°C 干燥时间 : 5h15	方法 2 压平机 : DAMMAN-CROES - 辊子类型 : 光滑的 - 辊子间距 0.05mm - 干燥 T : 90°C - 干燥时间 : (16-20h)
乙醇 / 种子比	1.3	1.3
种子 - 饼提取的 N° 搅拌时间, min T, °C	4 30 50	4 30 50
提取乙醇的纯度, %	97	99.7
最终的种子 - 饼 挥发性物质含量, % 反应之后的脂肪 <sup>1</sup> , % DM 其中 : 乙酯, % 甘油三酯, %	60.0 5.9 0.64 98.7	58.5 4.7 94.1 4.9

[0243]

[0244] <sup>1</sup> 按照标准 V03-908 测定。

[0245] 乙醇含水量越低, 种子 - 饼提取越好。对于使用压平的种子的提取, 无水乙醇似乎是最好的溶剂。

[0246] 3.4.2) 用于液相的处理条件的限定

[0247] 操作模式 :

[0248] 在以下条件下制备源自转酯作用的液体 :

[0249] - 按照方法 3a 制备的种子 (两次压平 : 第一辊子距离 : 0.4mm, 第二距离 : 0.04mm)

[0250] - 在 80°C 干燥种子 5h15 使挥发性物质含量为 1.3%

[0251] - 用乙醇在 50°C 浸渍压平的、干燥的种子 30 分钟 (乙醇 / 种子 = 115/100 重量比)

[0252] - 在 50°C 以“NaOH / 乙醇 / 压平的干燥种子 = 1.5/130/100”的重量比进行 2 小时转酯作用 (对 4kg 压平的干燥种子进行的不连续进程)

[0253] - 在 0.5bar N<sub>2</sub> 下将反应混合物过滤经过 11 微米孔径滤纸以获得母液 (mother

liquor), 即 L0。

[0254] 用 97% 乙醇中不同浓度的硫酸溶液中和液相 (L0)。

[0255] 表 11 显示, 不进行中和所获得的酯酸值最低。另一方面, 收集的酯的量也最低。部分中和允许获得更多的酯。我们能够用 10% 硫酸溶液中和液相。

[0256] 表 11a : 用于液体 L0 的制备条件

[0257]

参数	FET1
预浸渍 T, °C 时间 min.	50 30
反应 T, °C 时间, h	50 2
反应乙醇, g 含水量, ppm	4600 3345
催化剂 99% NaOH, g 乙醇, g	60.8 600
油菜籽薄片, g 薄片大小, mm 水, % 脂肪含量 <sup>1</sup> , % DM 脂肪的酸值, mg KOH/g	4000 0.04 1.35 48.9 0.9
“乙醇 / 种子”比	1.3

[0258]

[0259] <sup>1</sup> 按照标准 V03-908 测定

[0260]

表 11b: 硫酸浓度对中和液体 L0 的影响					
参数	N2	N1bis	N2bis	N3	N4
中和 (50°C 20 分钟)	Rotavap	Rotavap (1)	Rotavap (1)	Rotavap (1)	Rotavap (1)
L0, g	501.5	250.0	250.0	250.0	250.0
pH	9.90 (20°C)	同前	同前	同前	同前
脂肪 <sup>1</sup> , %	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6
相等碱度, mmol	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 的理论浓度(conc) %	2.5	0	2.5	5	10
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 的实际浓度, %	2.38	0	2.38	4.80	9.55
相等酸度	-	-	1.27	0.63	0.32
酸溶液的量, g	2.54	-	9.93	9.90	(9.32)
初始 pH	9.43	-	9.63	-	9.82
最终 pH	9.53	-	-	-	-
蒸发	Rotavap	Rotavap	Rotavap	Rotavap	Rotavap
T, °C	80	80	80	80	80
压力, mbar	20 (1h30)	23 (20 min)	28 (30 min)	21 (30 min)	21 (30 min)
收集的乙醇, g	333.3	167.7	168.6	167.9	166.1
倾析	烧瓶	离心	烧瓶	烧瓶	烧瓶
T, °C	室温	室温	室温	室温	室温
时间, min	5	5 (4500 rpm)	5	5	5
甘油, g	28.5	13.3	11.9	16.2	15.9
RMC (95°C) 甘油, %	4.04	20.11	8.44	8.22	3.64
粗制酯, g	132.3	66.1	66.7	66.2	67.6
RMC (95°C) 粗制酯, %	1.56	1.68	0.44	1.50	2.34

[0261]

表 11b: 硫酸浓度对液体 L0 中和的影响(续)						
参数	N2	N1bis	N2bis	N3	N4	
洗涤	烧瓶	离心	烧瓶(3)	烧瓶(3)	烧瓶(3)	
用于洗涤的酯重量, g	124.8	58.0	60.7	60.2	61.6	
T, °C	90	室温	室温	室温	室温	
搅拌	手动	手动	手动	手动	手动	
倾析, min	15	5 (4500 rpm)	慢	快	快	
洗涤次数	4	3	6	6	4	
脱矿物质水/洗涤, g	约 25	约 11.6	约 12.2	约 12.0	约 12.3	
干燥	Rotavap	Rotavap	Rotavap	Rotavap	Rotavap	
T, °C	80	80	80	80	80	
压力, mbar	26	20	27	26	20	
时间, min	30	20	30-40	30	30-40	
最终的酯, g	121.8	55.6	59.3 (6)	59.5 (6)	60.7 (6)	
酸值, mg KOH/g	0.48	0.27	0.48	0.45 (7)	0.46	

[0262]

4) 基于欧洲标准对酯的分析

[0263]

油菜籽油的乙酯产自 20kg 完整种子。用于非连续模式（封闭反应器）的方法的

实施条件如下：

- [0264] - 压平之前的预热温度 :50°C
- [0265] - 在辊式压平机上压平 :辊子间距为 0.2mm
- [0266] - 压平的种子的干燥温度 / 时间 :70°C /12 小时
- [0267] - 干燥之后压平的种子的残余含水量 :1.9%
- [0268] - 醇 / 种子 / 催化剂 (NaOH) 的重量比 :160/100/1.7%
- [0269] - 反应期温度和时间 :50°C /30 分钟
- [0270] - 用新鲜乙醇洗涤种子饼 :3 次,100g 乙醇
- [0271] - 乙酯的纯化 :
- [0272] • 在 90°C 真空蒸馏乙醇 (20mbar) 30 分钟
- [0273] • 倾析并分离所述甘油
- [0274] • 用 1500g 蒸馏水洗涤酯 4 次
- [0275] • 在 110°C 真空干燥乙酯 (20mbar) 30 分钟
- [0276] 收集的乙酯的重量为 7600g, 即 82% 的乙酯产率。

[0277] 基于可应用于供燃料应用的甲酯的欧洲标准 NF EN 14214 的主要标准分析由此制备的酯。获得的结果显示产生的乙酯具有高纯度 (> 97%), 不含污染物和其他副产物 (sub-product) 在标准限值以下 (总甘油 (total glycerol), 水, 乙醇, 磷, 游离脂肪酸, 甘油一酯、甘油二酯和甘油三酯)。它们也具有超过标准规格很多的十六烷值 (Indice de cétane) (> 51), 全部这些结果证实这些乙酯能够用作燃料。

[0278] 表 12 :对使用本发明的方法从油菜籽获得的酯的组成的分析

[0279]

酯特征	单位	最小值	最大值	方法	产生的乙酯
酯含量	% (m/m)	96.5		EN 14103	97.7
甘油一酯含量	% (m/m)		0.80	EN 14105	0.56
甘油二酯含量	% (m/m)		0.20	EN 14105	0.09
甘油三酯含量	% (m/m)		0.20	EN 14105	0.11
游离甘油	% (m/m)		0.02	EN 14105 EN 14106	< 0.01
总甘油	% (m/m)		0.25	EN 14105	0.17
15°C 的质量密度	Kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675	870
				EN ISO 12185	
40°C 的粘度	mm <sup>2</sup> /s	3.50	5.00	EN ISO 3104	4.73

酯特征	单位	最小值	最大值	方法	产生的乙酯
十六烷值		51.0		EN ISO 10370	55
含水量	mg/kg		500	EN ISO 12937	108
酸值	mg KOH/g		0.50	EN 14104	0.21
碘值	g 碘/100g		120	EN 14111	110.1
亚麻酸的 甲酯含量	% (m/m) 纯 的 (Absolute)		12.0	EN 14103	10.2
乙醇含量	% (m/m)		0.2		< 0.01
磷含量	mg/kg		10.0	EN 14107	< 10

[0280]