[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C11B 3/00 (2006.01)
C11B 7/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02829395.9

[43] 公开日 2006 年 2 月 8 日

[11] 公开号 CN 1732251A

[22] 申请日 2002.7.2 [21] 申请号 02829395.9

[30] 优先权

[32] 2002. 6.19 [33] HU [31] P0202024

[86] 国际申请 PCT/HU2002/000062 2002.7.2

[87] 国际公布 WO2004/000979 英 2003.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.28

[71] 申请人 邦奇公司

地址 匈牙利布达佩斯

[72] 发明人 T·祖邦 Z·凯默尼 E·科瓦里 K·里斯格

[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 郭建新

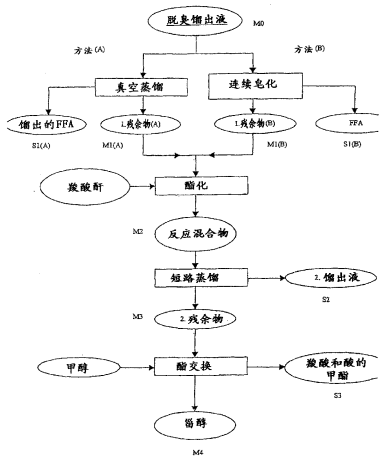
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

从植物油精制的副产物回收植物甾醇的方法

[57] 摘要

从植物油的化学或物理精制过程中形成的脱臭馏出液回收植物甾醇和生育酚的方法，它由如下步骤组成：通过真空蒸馏或通过连续溶剂皂化从脱臭馏出液中除去游离脂肪酸，除去游离脂肪酸以后，将收集的物质与芳族羧酸酐在 50 ~ 150℃ 的温度下、在减压下反应，用酸酐处理后，从混合物中除去生育酚，以及通过酯交换从含有甾醇酯、甘油二酯和甘油三酯的蒸馏残余物中回收晶态游离甾醇。



1.通过蒸馏或皂化存在的组分而从植物油的化学或物理精制过程中形成的脱臭馏出液回收植物甾醇和生育酚的方法，其特征在于:

i) 通过真空蒸馏或通过连续溶剂皂化从脱臭馏出液中除去游离脂肪酸，

ii) 除去游离脂肪酸以后，将由作为主要组分的甾醇、生育酚、烃、单酸甘油酯、甘油二酯和甘油三酯组成的收集的物质与具有至少7个碳原子的芳族羧酸酐在50～150℃的温度下、在减压下反应0.5～2小时，

iii) 用酸酐处理后，应用短路蒸馏从混合物中除去生育酚，

iv) 通过酯交换从含有甾醇酯、甘油二酯和甘油三酯的蒸馏残余物中回收晶态游离甾醇。

2.权利要求1的方法，其特征在于，所述原料是在葵花油、菜子油、豆油和玉米油的精制过程中收集的脱臭馏出液。

3.权利要求1 i)的方法，其特征在于，在蒸馏柱中或在薄膜蒸发器中在0.1～8毫巴的压力、180～250℃范围内的温度下蒸馏游离脂肪酸。

4.权利要求1 i)的方法，其中，在10～40℃温度下、极性/非极性溶剂介质中，在稍过量的碱存在下，在0.5～5分钟期间皂化游离脂肪酸，并且通过分离极性相除去游离脂肪酸。

5.权利要求1ii)的方法，其特征在于，将苯甲酸酐、苄基酸酐、苯氧基乙酸酐、邻苯二甲酸酐、取代的邻苯二甲酸酐用作羧酸酐。

6.权利要求1ii)和5的方法，其特征在于，相对于通过气相色谱分析测定的甾醇的量，使用过量的所述酸酐，所述过量被限制在5mol%。

7.权利要求1iii)的方法，其特征在于，在0.01～0.1巴的压力下、应用200～260℃的温度进行生育酚的短路蒸馏。

8.权利要求1iv)的方法，其特征在于，应用酯交换，优选在甲醇

钠催化剂存在下，从含有 20 ～ 60 重量%甾醇酯的生育酚蒸馏残余物中回收所述甾醇。

9.权利要求 8 的方法，其特征在于，在所述甾醇酯的酯交换过程中，将富含甾醇酯的蒸馏残余物连续地加到回流的甲醇钠溶液中并在 2 ～ 4 小时内使反应完毕。

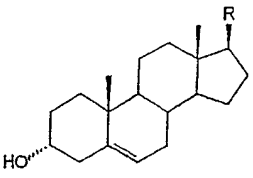
10.通过权利要求 1 ～ 9 任一项的方法获得的晶态植物甾醇在药物、化妆品或食品工业中的应用。

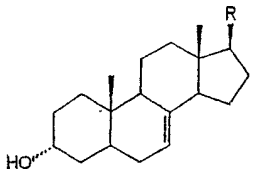
从植物油精制的副产物回收植物甾醇的方法

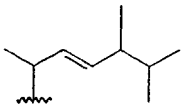
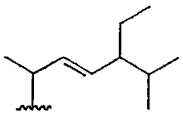
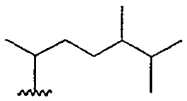
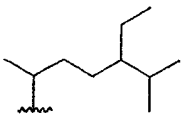
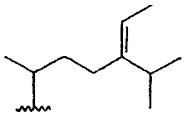
本发明涉及从植物油精制的副产物，包含甾醇、甾醇酯、生育酚、脂肪或油及其衍生物和脂肪酸的脱臭馏出液回收植物甾醇和其它有价值的组分例如生育酚。

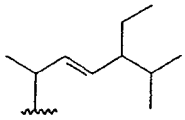
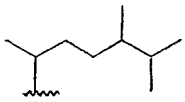
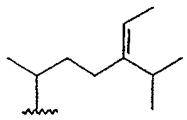
在植物和动物中都存在的甾醇是一类天然化合物，将它们中最重要的归纳于下表:

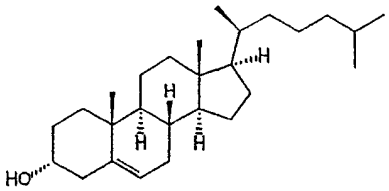
主要的植物甾醇





R	Δ5-
	菜子甾醇
	豆甾醇
	菜油甾醇
	谷甾醇
	燕麦甾醇

R	Δ7-
	Δ7-
	Δ7-
	Δ7-



胆固醇

营养学研究证实,植物甾醇降低血清的胆固醇水平和正面影响LDL和HDL胆固醇水平的比率(Westrate JA, Meijer GW, 富含植物甾醇的人造奶油与正常胆固醇血和轻度高胆固醇血患者中血浆总胆固醇和LDL 胆固醇浓度的降低, European Journal of Clinical Nutrition 1998 52:334 ~ 43; Miettinen TA, Puska P, Gylling H等, 用谷甾烷醇酯人造奶油减少轻度高胆固醇血群体中的血清胆固醇, New Engl. Journal of Medicine 1995; 333:1308 ~ 1312)。植物甾醇主要用于食品、药物和化妆品工业。

生育酚和生育三烯酚类(一般的母育酚化合物)具有维生素 E 活性, α-生育酚显示最高水平。

生育酚在人体中具有重要作用, 由于它们的抗氧化性质, 它们起自由基清除剂的作用而且它们还结合分子氧(A. Kamal-Eldin 和 L. A. Appleqvist: 生育酚和生育三烯酚的化学和抗氧化性质, Lipids 31. (1996)671 ~ 701)。

植物油中甾醇和生育酚的浓度太低而不能以经济方式实现它们的工业回收。在工业规模, 天然甾醇和生育酚得自在植物油精制过程中形成的所谓的脱臭馏出液。

植物油最广泛地是通过应用化学或物理精制方法精制的。在两种方法的最后步骤, 使该油经历真空蒸汽蒸馏以便除去有味、有臭的物质以及游离脂肪酸, 还为了改善油的氧化稳定性。脱臭通常是在210~270℃的温度下、在减压(1 ~ 8 毫巴)下进行的, 所述脱臭馏出液是通过操作过程中形成的蒸汽的冷凝而获得的, 除了主要组分以外, 根据它们的挥发性, 脱臭馏出液中还有各种其它物质, 其组分可表征如下:

游离脂肪酸	30 ~ 85%
不可皂化的物质	7 ~ 35%
生育酚	1 ~ 8%
游离甾醇	2 ~ 15%
甾醇酯	0 ~ 5%
甘油酯	5 ~ 30%
其它	0 ~ 5%

* %值是指重量%

描述了从脱臭馏出液回收甾醇和生育酚的很多方法。在几个专利中，优选应用蒸馏除去脂肪酸或脂肪酸甲酯(EP 0 333 472、USP 5,424,457、USP 5,627,289、USP 4,454,329)。下列专利中建议用皂化法除去游离脂肪酸:USP 3,335,154、USP 4,550,183 和 WO 99/42471。

根据 USP 5,512,691，在脂肪酸蒸馏前，使游离甾醇与脱臭馏出液中存在的脂肪酸酯化。该步骤的优点在于，形成的甾醇酯的沸点范围远远高于未反应的生育酚，它使利用短路蒸馏分离这两组化合物变得简单。

根据 USP 5,487,817，可从蒸馏残余物中浓缩的甾醇酯回收晶态游离甾醇。

游离甾醇与脱臭馏出液中存在的游离脂肪酸的酯化需要较高的温度(150 ~ 250℃)、长反应时间(1 ~ 12 小时)和减压(低于 50 毫巴)，在有些情况下需要应用酸型催化剂。由于不适宜的条件(高温、长反应时间)，发生不希望的副反应，例如生育酚的降解，甾醇以水的形式失去它们的-OH 官能团和 H 原子而转化为烃，并且焦油的形成增多了。

本发明通过蒸馏或皂化存在的组分而从植物油的化学或物理精制过程中形成的脱臭馏出液回收植物甾醇和生育酚的方法，可以如下步骤表征:

i) 通过真空蒸馏或通过连续溶剂皂化从脱臭馏出液中除去游离脂肪酸，

ii) 除去游离脂肪酸以后，将由作为主要组分的甾醇、生育酚、烃、单酸甘油酯、甘油二酯和甘油三酯组成的收集的物质与具有至少 7 个碳原子的芳族羧酸酐在 50～150℃的温度下、在减压下反应 0.5～2 小时，

iii) 用酸酐处理后，应用短路蒸馏从混合物中除去生育酚，

iv) 通过酯交换从含有甾醇酯、甘油二酯和甘油三酯的蒸馏残余物中回收晶态游离甾醇。

该方法的原料是葵花油、菜子油、豆油或玉米油的精制过程中获

得的脱臭馏出液，但还可利用其它油的脱臭馏出液。在蒸馏柱中或在薄膜蒸发器中在 0.1 ～ 8 毫巴压力、180 ～ 250℃温度下除去游离脂肪酸。

作为一个备选方案，可应用稍过量的碱液在非极性/极性溶剂介质中、在 10 ～ 40℃温度下 0.5 ～ 5 分钟期间将游离脂肪酸皂化，然后通过分离极性相除去呈皂形式的脂肪酸。

至于除去了脂肪酸的脱臭馏出液的酯化，我们应用羧酸酐例如苯甲酸酐、苄基酸酐、苯氧基乙酸酐、邻苯二甲酸酐、取代的邻苯二甲酸酐。

相对于通过气相色谱分析测定的游离甾醇的量，添加稍过量（最大 5 mol%）的所述酸酐。

酯化后，在 0.01 ～ 0.1 巴的压力下、在 200 ～ 260℃范围内的温度下进行生育酚的短路蒸馏。

在甲醇介质中，优选在甲醇钠催化剂存在下，利用酯交换，从含有 20 ～ 60 重量%甾醇酯的生育酚蒸馏残余物中释放甾醇。

在甾醇酯的酯交换过程中，优选将含有甾醇酯的蒸馏残余物连续导入沸腾的甲醇钠溶液中，在 2 ～ 4 小时内使反应完毕。

将按照本发明获得的晶态植物甾醇用于药物、化妆品或食品工业。在特定的情况下，可在应用前进一步纯化甾醇。

在本发明详述的方法中，原料是被普遍称为脱臭馏出液的植物油精制(脱臭)的副产物，它可来源于葵花油、菜子油、豆油或玉米油的真空蒸汽蒸馏。脱臭馏出液含有 2 ～ 15 重量%甾醇和 30 ～ 85 重量%游离脂肪酸。当脱臭馏出液是植物油的物理精制副产物时，原料的游离脂肪酸含量大于 50 重量%(通常 60 ～ 85 重量%)。首先从脱臭馏出液中除去游离脂肪酸，我们可减少至少一半的原料量。因此，我们可减小下一反应步骤所需的设备尺寸。

所述甾醇馏分主要由下列化合物组成：β-谷甾醇、菜油甾醇、豆甾醇、菜子甾醇(仅仅在菜子源的情况下)和燕麦甾醇。游离脂肪酸馏分包括 C14 ～ C24 饱和的和不饱和的脂肪酸(它们中有作为饱和脂肪

酸的肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸和二十四烷酸以及作为不饱和脂肪酸的肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、顺式 9-二十碳烯酸和神经酸)。除了上述组分以外，所述脱臭馏出液由单酸甘油酯、甘油二酯和甘油三酯以及生育酚(1 ～ 8 重量%)、生育三烯酚、烃、甾醇酯和一些其它的少量组分组成。

图 1 中阐释了本发明的方法。

方法的第一步是除去脱臭馏出液(M0)中存在的游离脂肪酸主要部分以便减少反应混合物的量。浓集因数在 1.5 ～ 5.0 范围内，它取决于游离脂肪酸含量和应用的蒸馏参数。在蒸馏柱或薄膜蒸发器中在 0.1 ～ 8 毫巴压力和 180 ～ 250℃温度下蒸出游离脂肪酸连同不可皂化的物质的低沸点组分。

有可能通过蒸汽的部分冷凝或隔离冷凝而分离蒸汽。前馏分（pre-cut fraction）包含大部分挥发性化合物，其中，浓缩了短链脂肪酸和脂肪酸降解产物。主要的馏出馏分(S1-A)主要包含不同的脂肪酸，而且它含有少量(1 ～ 9 重量%)的一些其它化合物，例如单酸甘油酯、烃、痕量生育酚和甾醇。

游离脂肪酸蒸馏的残余物(M1-A)含有甾醇、生育酚、烃、单酸甘油酯、甘油二酯和甘油三酯以及一些其它的高沸点化合物。甾醇和生育酚的降解和蒸发损失小于 1.0％。

也可通过在由极性和非极性溶剂组成的介质内的碱中和从脱臭器馏出液中除去游离脂肪酸。反应在温和的条件下进行：低温(10 ～ 40℃)、与碱短时间接触(0.5 ～ 5 分钟)、碱的稍微过量或没有过量(0 ～ 20％)。

在脂肪酸皂化后，可通过简单的滗析从皂中分离脱臭馏出液内可溶于非极性溶剂的组分。常规脂肪溶剂例如己烷可用作非极性溶剂。关于极性溶剂，应用短链醇例如甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇。以 40～300 g/l 水溶液的形式应用碱(氢氧化钠或氢氧化钾)。

溶剂皂化后，在滗析过程中形成两相，非极性相含有甘油三酯和不可皂化的物质，极性相含有溶解的皂。由于溶剂的交叉溶解性，必

须充分洗涤两个相。用非极性溶剂洗涤极性相以改善产率，用极性溶剂洗涤非极性相以除去残余的皂和痕量的碱。

最后，从非极性相蒸发溶剂产生产物(M1-B)，它含有小于 0.5 重量%游离脂肪酸。由于除去了几乎全部游离脂肪酸，所以对甾醇、甾醇酯和生育酚来说可达到 1.5 ～ 5 的理论浓集因数。

可应用强无机酸例如硫酸或盐酸在适度 pH 和室温下通过在溶剂混合油中分解皂而从极性相回收脂肪酸。通常，我们利用硫酸，将 pH 调节到 1 ～ 5。通过重力沉降分离脂肪酸相，然后用水将脂肪酸洗涤到中性，最后蒸发掉溶剂。形成的物质(S1-B)的游离脂肪酸含量是至少 95 重量%。

用酸酐例如苯甲酸酐、苄基酸酐、苯氧基乙酸酐、邻苯二甲酸酐、取代的邻苯二甲酸酐处理本发明的不含脂肪酸的反应混合物(M1-A 或 M1-B)而将游离甾醇转化为相应的甾醇酯。反应在 50 ～ 150℃的温度下、在减压(50 ～ 100 毫巴)下进行，酸酐的用量过量 0 ～ 5 重量%，而且反应持续大约 0.5 ～ 2 小时。通过气相色谱分析跟踪反应。

基于它们增大的挥发性差异可容易地通过蒸馏分离生育酚与甾醇酯。通过在短路(分子)蒸馏器中蒸馏(0.01 ～ 0.1 毫巴; 200 ～ 245℃)除去生育酚，它产生作为馏出液(S2)的富含生育酚(18 ～ 25 重量%)的浓缩物和具有高甾醇酯含量(20 ～ 60 重量%)的残余物(M3)。

本发明所述方法的下一步是从甾醇酯释放游离的甾醇。在 1～1.5 小时期间将主要含有甾醇酯、甘油二酯和甘油三酯的短路蒸馏残余物(M3)连续地加到甲醇和甲醇钠催化剂的溶液中，同时将反应混合物回流。酯交换进行 2 ～ 4 小时完毕。脂肪酸甲酯来自原来作为脂肪酸酯存在的甾醇酯和来自甘油酯，此外还根据应用的酸酐和游离甾醇形式来自羧酸甲酯。在反应结束时，用乙酸中和甲醇钠催化剂。

当甾醇完全释放后，在搅拌下将反应混合物冷却到室温(15 ～ 25℃)，然后利用真空滤器或压滤器滤出形成的甾醇晶体，优选利用离心机。过滤后的甾醇必须先用甲醇(2 ～ 3 次)再用己烷(也是 2 ～ 3 次)洗涤而除去有色物质和其它杂质。

通过本发明所述的方法，可达到用作药物原料所要求的 85 重量%纯度的甾醇。至于食品应用，要求高于 98 重量%的甾醇含量。

如果需要更高纯度的晶体甾醇，就应当增大各洗涤步骤中应用的溶剂量和/或延长各过滤步骤之间浸泡的时间。如果需要的话，结合进行重结晶和活性炭漂白。长链烃(己烷及其具有更高分子量的同系物)和醇(正辛醇及其具有更高沸点的同系物)以及它们的混合物可用作重结晶步骤中的溶剂。

第一个母液(S3)主要由脂肪酸甲酯、其它酸甲酯和过量的甲醇组成，而且它含有更少量的来自催化剂的钠盐。为了回收有用的物质，从混合物中蒸馏出甲醇，然后通过用水洗涤除去钠盐和甘油，最后通过干燥和真空蒸馏获得纯的甲酯。

第二个母液含有作为主要组分的甲醇，它是通过蒸馏回收的。

第三个母液主要由己烷组成，它是通过蒸馏回收的。

在合适的干燥器中在中度真空(50 ~ 100 毫巴)和在 60 ~ 120℃之间的温度下干燥白色甾醇晶体。

这样获得的晶体产物（M4）含有至少 92 重量%游离甾醇而且它几乎不含生育酚和溶剂。

通过该方法获得的晶体甾醇产物的典型组成如下:

β-谷甾醇	40 ~ 65%
菜油甾醇	10 ~ 35%
豆甾醇	2 ~ 25%
菜子甾醇	0 ~ 25%
Δ5-燕麦甾醇	0 ~ 3%
其它甾醇	0 ~ 9%

* %值是指重量%

将本发明所述方法的优点归纳如下:

它特别适合从物理精炼厂的脱臭馏出液回收甾醇，在这种情况下，甾醇含量通常低于 4 重量%，而且游离脂肪酸含量在 60 ~ 85 重量%范围

内。减小反应混合物的量可减小所需反应器的尺寸。降低操作温度有利于改善生育酚产率，减少焦油形成，还大为改善晶体甾醇终产物的质量。该方法中应用的溶剂的量也更少。不需用于甾醇酯化的催化剂，由于避免了使用高反应温度和高真空而减小了甾醇脱水引起的损失。可缩短甾醇回收的加工时间，高甾醇浓度和与游离脂肪酸相比酸酐的高反应性使得可能将间歇式系统转化成连续工艺。

通过后续实施例进一步阐述了本发明所述方法。

实施例 1

将混合的脱臭机馏出液(油菜和葵花，来自物理和化学精炼加工)用作原料。初始混合物(M0)的组成表征于表 I 。根据下文给出的方法进行了分析:

生育酚和游离甾醇: AOCS Ce 7-87 气相色谱(GC)法;

游离脂肪酸(FFA): ISO 660: 1996 滴定法;

其它组分(甾醇酯、甘油酯、角鲨烯): 常规设计的 GC 法(HP-1 交联甲基-硅氧烷毛细柱: 30 m/0.2 mm/0.11 μm，内标: 三十六烷 1 mg/ml，炉温程序: 以 5℃/min 从 170 到 320℃，以 4℃/min 从 320 到 355℃，10 min 保持，注射器温度: 350℃，检测器温度: 355℃，载气: 氢)。

图 1 中描述了该方法。在装有双层夹套剂量漏斗和受控针阀的薄膜蒸发器(0.075 m^2)中，在 1 毫巴和 180℃下将脱臭馏出液(1000 g M0)进行蒸馏。该操作产生 594 g 蒸馏的脂肪酸(S1-A)和 396 g 残余物(M1-A)。将这些蒸馏产物的组成归纳于表 I 。

表 I

物料代号	M0		S1-A		M1-A	
质量(克)	1000		594,0		396,0	
单位	%*	克	%*	克	%*	克
游离脂肪酸	62,34	623,40	92,25	547,97	18,76	74,29
总的生育酚	2,07	20,65	0,51	3,04	4,41	17,46
总的甾醇	3,29	32,86	0,51	3,05	7,42	29,37
甾醇酯	2,26	22,60	0,00	0,00	5,67	22,45
甘油酯	19,66	196,60	0,11	0,65	48,41	191,70

*%值是指重量%

实施例 2

将与实施例 1 中相同的脱臭馏出液（M0）用作连续溶剂皂化反应的原料。将原料(400 g)溶于 2400 ml 己烷。从 300 ml 氢氧化钠(浓度: 125 g/l)、400 ml 水和 800 ml 乙醇配制了碱溶液。然后将该碱溶液加到脱臭馏出液-己烷溶液中并在室温下将混合物剧烈搅拌 5 min。随后将全部混合物转入分液漏斗，将它澄析直到形成具有明显相边界的两相(4 小时)。然后分离这两相。上部的非极性相含有甘油酯和不可皂化的物质，下部的极性相含有溶解的皂。

两相都必须洗涤，这是由于溶剂的交叉溶解性。用非极性溶剂(3 × 100 ml 己烷)洗涤极性相以改善产率，用极性溶剂(3 × 100 ml 乙醇)洗涤非极性相以除去残余的皂。随后分别使极性相和非极性相一元化。

通过用 7 重量%柠檬酸溶液(100 ml)洗涤而从一元化极性相中除去痕量碱物质，然后用蒸馏水(100 ml)洗涤除去痕量的柠檬酸和形成的盐。

最后，从非极性相中蒸发溶剂而获得 148 g 产物(M1-B)，其中残余的游离脂肪酸含量低于 0.5 重量%。表 II 中描述了产物的组成。

表II

物料代号	M0		S1-B		M1-B	
质量(克)	400		245,4		148,0	
单位	%*	克	%*	克	%*	克
游离脂肪酸	62,34	249,36	98,74	242,31	0,49	0,73
总的生育酚	2,07	8,26	0,00	0,00	5,08	7,52
总的甾醇	3,29	13,14	0,41	1,01	7,63	11,29
甾醇酯	2,26	9,04	0,00	0,00	6,06	8,97
甘油酯	19,66	78,64	0,00	0,00	53,07	78,54

*%值是指重量%

实施例 3

用 11 g 苯甲酸酐(90%, technical, Aldrich)处理脱臭馏出液第一次蒸馏的残余物(250 g M1-A), 我们以这种方式从甾醇酯获得了游离甾醇。

首先将蒸馏残余物加热到 120℃, 然后, 在 10 毫巴剩余压力下将该温度保持 1 小时以除去痕量水分。随后将混合物冷却到 80℃并添加苯甲酸酐。酯化反应在 150℃温度、在 100 毫巴剩余压力下进行 2 小时。通过气相色谱(GC)分析跟踪该反应。最后, 我们获得 261 g 反应混合物(M2)。产物的组成示于表III。

表III

物料代号	M1-A		M2	
质量(克)	250,0		261,0	
单位	%*	克	%*	克
游离脂肪酸	18,76	46,90	15,83	41,32
总的生育酚	4,41	11,02	4,10	10,69
总的甾醇	7,42	18,54	0,00	0,00
甾醇酯	5,67	14,18	22,11	57,71
甘油酯	48,41	121,03	47,24	123,30

*%值是指重量%

实施例 4

在装有加热夹套的剂量漏斗和受控针阀的短路蒸馏器(0.075 m^2)中处理酯化的混合物(250 g M2)。

该操作产生第二个馏出液(44 g S2)和第二个蒸馏残余物(199 g M3)。该步骤中获得的馏出液是生育酚浓缩物。表IV中表征了蒸馏产物的组成。

表IV

物料代号	M2		S2		M3	
质量(克)	250,0		55,0		191,0	
单位	%*	克	%*	克	%*	克
游离脂肪酸	15,83	39,58	66,47	36,56	1,14	2,18
总的生育酚	4,10	10,25	18,56	10,21	0,00	0,00
总的甾醇	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
甾醇酯	22,11	55,28	0,20	0,11	28,72	54,86
甘油酯	47,24	118,10	9,87	5,43	58,65	112,02

*%值是指重量%

实施例 5

为了进行短路蒸馏步骤中收集的甾醇酯的酯交换,首先配制由 100 ml 甲醇(水含量: < 0.02 重量%)和 10 ml 甲醇钠(30%w/w)组成的溶液,然后,将该溶液加热至其沸点并在搅拌下回流。将第二个蒸馏残余物(100 g M3)加热到 60℃,然后在 1 小时内将它滴加到煮沸的甲醇钠溶液中。配料完毕后,在回流下将混合物搅拌 1 小时。

通过气相色谱(GC)分析跟踪该反应。反应结束时将 5 ml 冰醋酸加到混合物中以便中和甲醇钠催化剂。搅拌 5 分钟后,将混合物冷却到室温(20℃)。滤出形成的晶体,先后用甲醇(3 × 30 ml)和己烷(3 × 30 ml)洗涤直到获得白色甾醇晶体。

在 80℃的干燥箱中干燥过滤、洗涤后的晶体。表Ⅴ中给出了获得的 17g 晶体甾醇(M4)的组成。

第一个母液主要由甲酯和过量的甲醇组成,它还含有催化剂残余

物、甘油和少量其它杂质。

从混合物中蒸发溶剂后，收集了 77 g 中间产物和富含甲酯(S3)的母液，表Ⅴ中描述了它的组成。

表Ⅴ

物料代号	S3		物料代号	M4	
质量(克)	77,0		质量(克)	17,0	
单位	%*	克	单位	%*	克
甲酯**:	89,64	69,02	菜子甾醇	20,39	3,47
游离脂肪酸	0,45	0,35	菜油甾醇	26,13	4,44
总的生育酚	0,00	0,00	豆甾醇	3,30	0,56
总的甾醇	2,43	1,87	β-谷甾醇	42,92	7,30
甾醇酯	0,69	0,53	其它甾醇	2,77	0,47
甘油酯	0,76	0,59	总的甾醇	95,51	16,24

*%值是指重量%

** 脂肪酸甲酯和其它羧酸甲酯

为进一步纯化甲酯，首先用水洗涤除去痕量的催化剂和甘油以及其它水溶性组分，然后将洗涤过的物料干燥，最后通过真空蒸馏获得纯的甲酯。

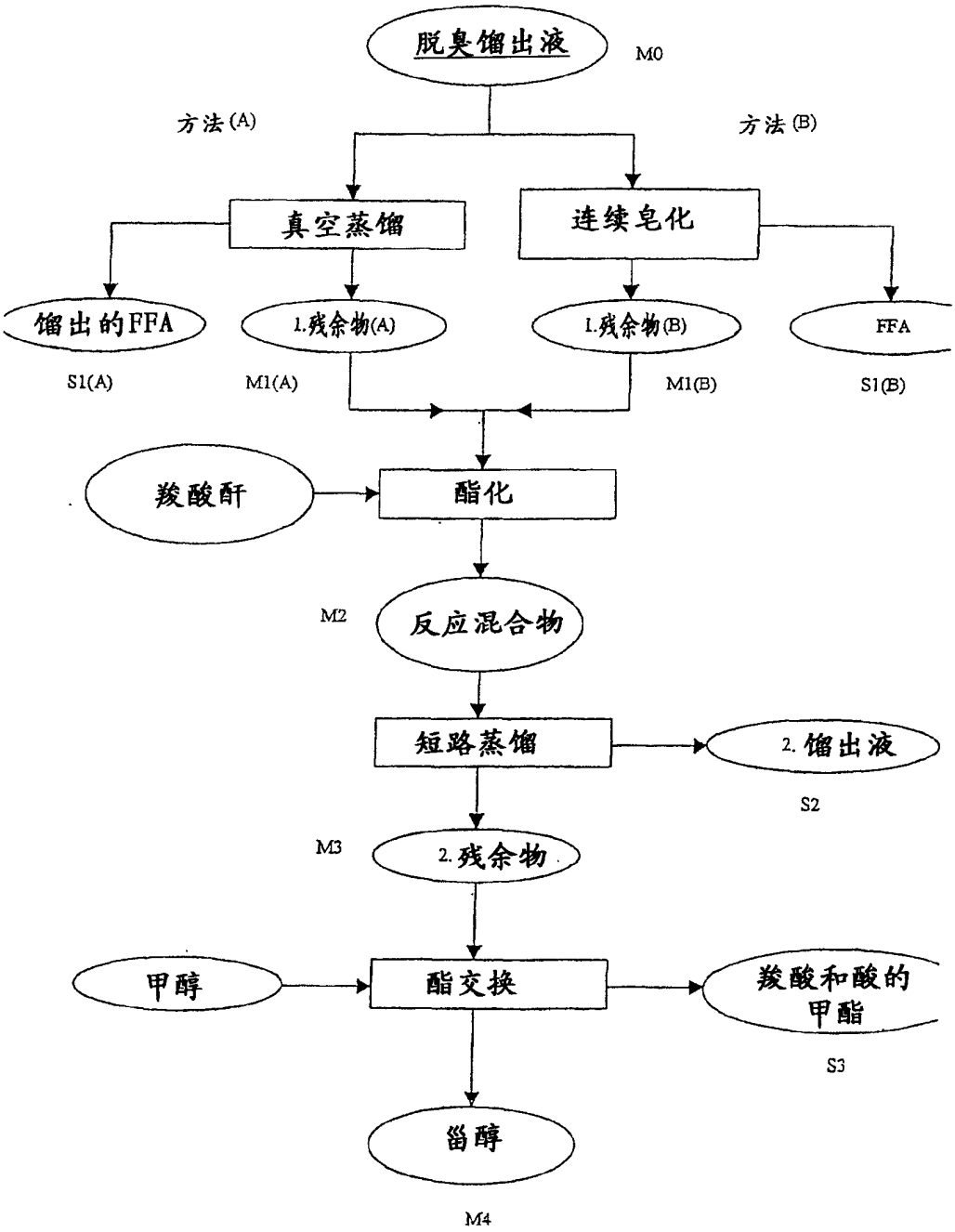

脱臭馏出液
M0
方法(A)
方法(B)
真空蒸馏
连续皂化
馏出的FFA
1.残余物(A)
1.残余物(B)
FFA
S1(A)
M1(A)
M1(B)
S1(B)
羧酸酐
酯化
M2
反应混合物
短路蒸馏
2. 馏出液
S2
M3
2. 残余物
甲醇
酯交换
羧酸和酸的甲酯
S3
甾醇
M4

图1