

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5412301号  
(P5412301)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月15日(2013.11.15)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 1 1 B</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 1 B 3/00
<b>C 1 1 C</b>	<b>3/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 1 C 3/10
<b>A 2 3 D</b>	<b>9/02</b>	<b>(2006.01)</b>	A 2 3 D 9/02
<b>C 1 1 C</b>	<b>3/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 1 C 3/12

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-6499 (P2010-6499)	(73) 特許権者	000000918 花王株式会社
(22) 出願日	平成22年1月15日(2010.1.15)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(65) 公開番号	特開2010-215896 (P2010-215896A)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
(43) 公開日	平成22年9月30日(2010.9.30)		
審査請求日	平成24年12月5日(2012.12.5)	(74) 代理人	100076680 弁理士 溝部 孝彦
(31) 優先権主張番号	特願2009-33570 (P2009-33570)	(74) 代理人	100091845 弁理士 持田 信二
(32) 優先日	平成21年2月17日(2009.2.17)	(74) 代理人	100098408 弁理士 義経 和昌
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	安倍 裕 東京都中央区日本橋茅場町1-14-1〇 花王株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 植物油の精製・製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記工程1乃至工程3を含む植物油の精製・製造方法。

工程1：ステロール配糖体及びリン化合物を含有する植物油に、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれる1種以上の非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤を含む溶液を添加して混合物を得る工程

工程2：工程1で得られた混合物に、当該混合物中の水の含有量が、工程1で用いた植物油に対して0.1～80重量%となるように水を添加して、凝集物を含む混合物を得る工程

工程3：工程2で得られた混合物から、凝集物を分離することにより、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々60%以上である植物油を得る工程

【請求項2】

上記非リン系界面活性剤が、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート及びアルキルベンゼンスルホネートからなるアニオン性界面活性剤、並びにカルボベタイン及びスルホベタインからなる両性界面活性剤から選ばれる1種以上の非リン系界面活性剤である、請求項1記載の植物油の精製・製造方法。

【請求項3】

上記植物油が、ヤシ油、パーム核油、パーム核オレイン、パーム核ステアリン、パーム油、菜種油、ひまわり油、大豆油、ヤトロファ油及び藻油からなる群から選ばれる1種以上の植物油である、請求項1又は2記載の植物油の精製・製造方法。

10

20

## 【請求項 4】

工程 1 において、上記植物油に、上記非リン系界面活性剤又は該界面活性剤を含む溶液を添加後、30～90 で 1 分間～10 時間攪拌混合した後に、工程 2 の操作を行う、請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の植物油の精製・製造方法。

## 【請求項 5】

工程 1 における非リン系界面活性剤を含む溶液が、非リン系界面活性剤を有効分として 5 重量%以上、100 重量%未満含有する溶液である、請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の植物油の精製・製造方法。

## 【請求項 6】

工程 1 における非リン系界面活性剤を含む溶液が、非リン系界面活性剤を有効分として 20 重量%以上、100 重量%未満含有する溶液である、請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の植物油の精製・製造方法。

10

## 【請求項 7】

工程 1 において、上記非リン系界面活性剤又はそれを含む溶液を、上記非リン系界面活性剤の有効分として上記植物油に対して 0.01～10 重量%添加する、請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の植物油の精製・製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1～7 の何れか 1 項に記載の方法で得られた植物油に対して、工程 4 として、エステル反応を行うエステル化合物の製造方法。

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法で得られたエステル化合物に対して、工程 5 として、水素化反応を行うアルコール化合物の製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、植物油の精製・製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

植物油の搾油方法として、完全圧搾法、ヘキサン抽出法、或いは圧搾 - ヘキサン抽出組合せ法が主に用いられてきた。近年、安全性と環境への配慮からヘキサン抽出法については見直しが行われており、溶媒を用いない方法が多く採用されるようになってきている。得られた粗油には、搾油法によってその多少はあるものの、様々な不純物が含まれており、食用油用途、化学品用途等に用いるためには、精製工程を組み合わせる必要があった。

30

## 【0003】

植物油の精製方法には、大別して化学精製と物理精製の 2 つの方法がある。前者の工程は、脱ガム、アルカリ脱酸、脱色、脱臭に分けられ、後者は、脱ガム、脱色、脱臭工程に分けられる。脱ガム工程は、原油に含まれるガム質を取り除く工程で、化学精製と物理精製に共通する工程である。具体的には、酸を添加する方法、酵素を用いる方法、膜を用いる方法などが開発されている（非特許文献 1）。また、油脂に界面活性剤を脱ガム剤として添加し、油脂中の不純物を除去する技術（特許文献 1）、2 種類以上の酸と界面活性剤の混合物を脱ガム剤として添加する方法（特許文献 2）が報告されている。また、特許文献 3 の例 68～70 には、水 - 脱ガムした大豆油に、クエン酸溶液を加えた後、ラウリル硫酸ナトリウムを 0.5 重量%含有する溶液を添加する方法が記載されている。また、卵黄リン脂質を添加し脱ガムを行う技術（特許文献 4）、ラウリル硫酸ナトリウムと EDTA 塩を用いて大量の水（300 重量%対油）で脱ガムを行う技術（特許文献 5）、ラウリル硫酸ナトリウムとリン酸塩で脱ガム（ワックス除去）を行う技術（特許文献 6）が報告されている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

50

- 【特許文献1】米国特許第2,525,702号明細書  
 【特許文献2】国際公開第1995/000609号パンフレット  
 【特許文献3】特開昭51-112810号公報  
 【特許文献4】特開平2-255896号公報  
 【特許文献5】特開平9-501453号公報  
 【特許文献6】米国特許第3,994,943号明細書

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】オレオサイエンス、日本油化学会、2006年3月1日、第6巻3号、3～21頁

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

植物油中の不純物としては、リン脂質を主成分とするリン化合物、ステロール配糖体（糖ステロール）、ビタミンEなどが知られている。しかし、これらのすべて或いはある特定の物質を選択的に低減・除去して精製できる簡易な手段は見いだされていなかった。特許文献1の方法ではガム質であるリン化合物の低減はできるものの、他の不純物であるステロール配糖体（糖ステロール）を低減できるものではない。

【0007】

本発明は、植物油に不純物として含まれるリン脂質を主成分とするリン化合物、ステロール配糖体（糖ステロール）を効率的に植物油から低減・除去する方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、下記工程1乃至工程3を含む植物油の精製・製造方法に関する。  
 工程1：ステロール配糖体及びリン化合物を含有する植物油に、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれる1種以上の非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤を含む溶液を添加して混合物を得る工程  
 工程2：工程1で得られた混合物に、当該混合物中の水の含有量が、工程1で用いた植物油に対して0.1～80重量%となるように水を添加して、凝集物を含む混合物を得る工程  
 工程3：工程2で得られた混合物から、凝集物を分離することにより、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々60%以上である植物油を得る工程

30

【0009】

また、本発明は、上記本発明の方法で得られた植物油に対して、工程4として、エステル反応を行うエステル化合物の製造方法、及び該本発明の方法で得られたエステル化合物に対して、工程5として、水素化反応を行うアルコール化合物の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、植物油に不純物として含まれるリン脂質を主成分とするリン化合物、ステロール配糖体（糖ステロール）を効率的に植物油から低減・除去する方法が提供される。しかも、本発明の方法では、優れた抗酸化効果を有し、食油としてまた化学品原料として有用な物質であるビタミンEは、植物油中に保持できる。

40

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、ステロール配糖体及びリン化合物を含有する植物油の精製において、工程1として特定の非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤を含む溶液を添加し、工程2として工程1で用いた植物油に対して0.1～80重量%となるように水を添加して処理を行い凝集物を生成させ、工程3として、不純物を含有する凝集物を分離するものである。即ち、工程1で特定の非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤を含む溶液を添加

50

し、工程2で所定量の水を添加することにより、効率的に不溶成分を含有する凝集物を生成させ、その後工程3で遠心分離、濾過分離等を行うことにより、不溶成分を含有する凝集物を低減・除去して、植物油を精製、製造するものである。更に、本発明は、このようにして得られた植物油を用いるエステル化合物及びアルコール化合物の製造方法を提供するものである。

**【0012】**

<工程1>

工程1では、ステロール配糖体及びリン化合物を含有する植物油に、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれる1種以上の非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤を含む溶液を添加する。

10

**【0013】**

植物油としては、特に限定されるものではないが、ヤシ油、パーム油、パーム核油、パーム核オレイン、パーム核ステアリン、大豆油、菜種油、コーン油、ひまわり油、ヤトロファ油、藻油等が挙げられる。好ましくは、ヤシ油、パーム油、パーム核油、パーム核オレイン、菜種油、ひまわり油及び大豆油からなる群から選ばれる1種以上の植物油、より好ましくは、ヤシ油、パーム油、パーム核油、菜種油からなる群から選ばれる1種以上の植物油である。一般にこれらの植物油、なかでも完全圧搾法により得られる植物油は、精製前の状態でステロール配糖体を1~500ppm程度、リン化合物を1~1000ppm程度含んでいる。

**【0014】**

20

非リン系界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれる1種以上の非リン系界面活性剤が好ましく、両性界面活性剤から選ばれる1種以上の非リン系界面活性剤がより好ましい。

**【0015】**

アニオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルエーテルカルボキシレート、アルキルベンゼンスルホネート等が挙げられる。これらのアルキル基は炭素数8~18が好ましく、炭素数10~16がより好ましく、炭素数12~14が特に好ましい。また、エーテル系の化合物は、アルキレンオキシドの平均付加モル数が2~10であることが好ましく、アルキレンオキシドはエチレンオキシド、プロピレンオキサイドが挙げられる。好ましくは、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート及びアルキルベンゼンスルホネートから選ばれるアニオン性界面活性剤である。より好ましくは、アルキルサルフェート及びアルキルベンゼンスルホネートから選ばれるアニオン性界面活性剤である。

30

**【0016】**

カチオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、アルキル(好ましくは炭素数8~22、より好ましくは炭素数10~18、特に好ましくは炭素数12~14)トリメチルアンモニウムクロリド、アルキル(好ましくは炭素数8~22、より好ましくは炭素数10~18、特に好ましくは炭素数12~14)トリメチルアンモニウムブロミド、ジアルキル(好ましくは炭素数8~18、より好ましくは炭素数10~16、特に好ましくは炭素数12~14)ジメチルアンモニウムクロリド、アルキル(好ましくは炭素数8~18、より好ましくは炭素数10~16、特に好ましくは炭素数12~14)ベンジルジメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。より好ましくは、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド及びアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリドから選ばれるカチオン性界面活性剤である。

40

**【0017】**

両性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、アルキルアミドプロピルスルホベタイン、アルキルスルホベタイン、アルキルヒドロキシスルホベタイン等のスルホベタイン、アルキルアミドプロピルカルボベタイン、アルキルカルボベタイン等のカルボベタイン、アルキルアミンオキシド等が挙げられる。好ましくは、カルボベタイン及びスルホベタインから選ばれる両性界面活性剤である。これらのアルキル基は炭素数8~18

50

が好ましく、より好ましくは炭素数10～16、特に好ましくは炭素数12～14が好ましい。

【0018】

工程1では、非リン系界面活性剤又はそれを含む溶液を、非リン系界面活性剤の有効分として植物油に対して、0.01～10重量%、更に0.05～5重量%、より更に0.1～1重量%添加することが好ましい。なお、リン化合物及びステロール配糖体の低減、除去効果の観点から、工程1では、リン系界面活性剤を使用しないことが好ましい。従って、工程1で使用する界面活性剤中、非リン系界面活性剤の割合が50～100重量%、更に90～100重量%、更に100重量%であることが好ましい。

【0019】

非リン系界面活性剤は、そのまま、あるいは他の成分を含む溶液（以下、非リン系界面活性剤溶液、又は単に溶液ともいう）として植物油に添加することができる。溶液の場合、非リン系界面活性剤の含有量（有効分含有量）は5重量%以上、100重量%未満が好ましい。操作における物量の観点から、より好ましくは10重量%以上、より好ましくは15重量%以上、より好ましくは20重量%以上、より好ましくは25重量%以上である。一方、操作における作業性の観点から、より好ましくは100重量%未満、より好ましくは80重量%以下、より好ましくは65重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。実際の操作性の観点から、10～80重量%、より好ましくは20～65重量%、より好ましくは25～50重量%である。

【0020】

また、非リン系界面活性剤溶液が含有し得る成分としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、ヘキサンなどが挙げられる。

【0021】

また、非リン系界面活性剤をそのまま用いる場合の形態は、液体、固体の何れでも良い。また、非リン系界面活性剤の乳化物、懸濁物などの分散液（好ましくは水分散液）を使用することもできる。また、固体状の非リン系界面活性剤と、他の固体成分とを含有する、固体状の混合物を使用することもできる。また、固体の場合は、粉末組成物が好ましい。固体の場合に該混合物が含有し得る成分としては、食塩、水、アルコールなどが挙げられる。

【0022】

作業性の観点では、非リン系界面活性剤の溶液、なかでも水溶液を用いることが好ましい。非リン系界面活性剤の溶液を用いる場合、最終的に添加される全量を一度に添加してもよいし、分割して添加してもよい。また、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。又、界面活性剤水溶液の添加に伴って、添加される水の量は、用いる植物油に対して80重量%以下、更に10重量%以下、より更に1重量%以下であることが好ましい。

【0023】

工程1では、植物油を30～90℃に加熱した状態で非リン系界面活性剤又は非リン系界面活性剤溶液を添加することが好ましい。また、植物油を攪拌した状態で非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤溶液を添加することが好ましい。

【0024】

工程1では、上記植物油に、上記非リン系界面活性剤又は非リン系界面活性剤溶液を添加後、30～90℃、更に40～90℃、更に50～90℃で1分間～10時間攪拌混合した後に、工程2の操作を行うことが、操作性の観点から好ましい。ここで、攪拌混合時間に関しては、取扱性と操作性の観点から、好ましくは3分以上、より好ましくは5分以上であり、また、好ましくは5時間以内、より好ましくは1時間以内、より好ましくは30分以内である。

【0025】

なお、工程1での攪拌、混合には、バッチ式・連続式共に用いることができる。

【0026】

## &lt; 工程 2 &gt;

工程 2 では、工程 1 で得られた混合物に水を添加して凝集物を含む混合物を得る。工程 2 では、工程 1 で得られた混合物中の水の含有量が、工程 1 で用いた植物油に対して、0.1 ~ 80 重量%となるように水を添加する。ここで、下限値は、好ましくは 0.5 重量%以上、より好ましくは 1 重量%以上、更に好ましくは 2 重量%以上、より更に好ましくは 3 重量%以上、特に好ましくは 5 重量%以上である。一方、上限値は、好ましくは 75 重量%以下、より好ましくは 50 重量%以下、更に好ましくは 20 重量%以下である。実際の工程における作業性の観点から、工程 2 では、工程 1 で得られた混合物中の水の含有量が、工程 1 で用いた植物油に対して 0.1 ~ 80 重量%となるような量の水を添加する。水は、脱イオン水や水道水等を用いることができ、凝集に影響しない程度の量でその他の成分（殺菌成分等）を含んでいてもよい。

10

## 【 0 0 2 7 】

また、工程 2 での水の添加量は、工程 1 で用いた植物油に対して、0.1 ~ 80 重量%が好ましい。ここで、より好ましくは 2 重量%以上、より好ましくは 3 重量%以上、より好ましくは 5 重量%以上である一方、より好ましくは 50 重量%以下、より好ましくは 20 重量%以下である。

## 【 0 0 2 8 】

水を添加する際の工程 1 で得られた混合物の温度は、30 ~ 90、更に 50 ~ 90 が好ましく、また、水を添加した後、30 ~ 90、更に 40 ~ 90、更に 50 ~ 90 で、5 分間 ~ 5 時間拌混合することが好ましい。ここで、凝集性の観点から、該温度での攪拌混合時間は、好ましくは 10 分以上、より好ましくは 20 分以上である。また、経済性の観点から、該温度での攪拌混合時間は、好ましくは 3 時間以下、より好ましくは 1 時間以下、より好ましくは 30 分以下である。また、操作性の観点から、該温度で、5 ~ 30 分間、更に 10 ~ 30 分攪拌混合することが好ましい。その際の攪拌の条件は回分式又は連続式が好ましい。水の添加は、最終的に添加される全量を一度に添加してもよいし、分割して添加してもよい。また、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。なお、工程 2 での攪拌、混合には、工程 1 と同じ手段を用いることができる。

20

## 【 0 0 2 9 】

また、工程 1 で非リン系界面活性剤の水溶液や水分散液を用いる場合、該水溶液又は水分散液により工程 1 で添加される水の量 (W1) と、工程 2 で添加される水の量 (W2) との合計中、W2 の比率が 50 重量%以上 100 重量%未満、更に 70 重量%以上 100 重量%未満であることが好ましい。

30

## 【 0 0 3 0 】

本発明では、工程 1 で非リン系界面活性剤又は非リン系界面活性剤溶液を、植物油（好ましくは 40 ~ 90、より好ましくは 50 ~ 90 に加熱した状態の植物油）に対して、非リン系界面活性剤の有効分として、0.01 ~ 10 重量%添加し、工程 2 で水を植物油に対して 1 ~ 1000 重量%添加し、その後 30 ~ 90 で 5 分間 ~ 5 時間維持、好ましくは攪拌下に維持することは、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々 60%以上である植物油を得るために好ましい。工程 2 での攪拌の条件は回分式または連続式が好ましい。

40

## 【 0 0 3 1 】

## &lt; 工程 3 &gt;

工程 3 では、工程 2 で得られた混合物から、凝集物を分離することにより、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々 60%以上である植物油を得る。ここで、ステロール配糖体の除去率は 70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上がより好ましい。また、リン化合物の除去率は 70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上がより好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

なお、本発明において、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率 (%) は、以下のよ

50

うにして求めたものである。また、植物油（原油及び精製油）中のステロール配糖体及びリン化合物の含量は、後述の実施例の方法で測定したものである。

【0033】

ステロール配糖体の除去率（％）＝ $[1 - (\text{凝集物を分離した後の植物油中のステロール配糖体含量}) / (\text{植物油（原油）中のステロール配糖体含量})] \times 100$

【0034】

リン化合物の除去率（％）＝ $[1 - (\text{凝集物を分離した後の植物油中のリン化合物含量}) / (\text{植物油（原油）中のリン化合物含量})] \times 100$

【0035】

通常、工程1、2を経た植物油は、不溶成分を含有する凝集物を生成しており、ステロール配糖体及びリン化合物はこの凝集物中に含まれている。また、かかる凝集物は、植物油には難溶性であるが、本発明で選定した特定の非リン系界面活性剤は、かかる凝集物の水への分散性に優れることから、水相への分配が容易になるものと推察される。そのため、工程3では、固体-液体ないし液体-液体等の分離手段として知られている方法を採用して前記凝集物を除去すれば、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々60%以上である植物油を得ることができる。

10

【0036】

具体的な分離方法として、遠心分離、静置分離、濾過、或いはこれらの組合せが挙げられる。遠心分離の場合、40～100、好ましくは40～70、1,000～100,000Gの条件で、好ましくは5,000～50,000Gの条件で行うことができる。

20

【0037】

工程3を経た植物油は、通常の精製方法に従って、処理することができる。

【0038】

また、上記工程1～3を経た植物油であってビタミンEを含むものに関しては、通常の方法に比べて、ビタミンEを多く保持する（損失しない）ことができる。ここで、ビタミンEの保持率としては、80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上がより好ましい。

【0039】

なお、本発明において、ビタミンEの保持率（％）は、以下のようにして求めたものである。また、植物油（原油及び精製油）中のビタミンEの含量は、後述の実施例の方法で測定したものである。

30

【0040】

ビタミンEの保持率（％）＝ $[(\text{凝集物を分離した後の植物油中のビタミンE含量}) / (\text{植物油（原油）中のビタミンE含量})] \times 100$

【0041】

更に、本発明では、上記本発明の方法で得られた植物油に対して、工程4として、エステル反応を行うエステル化合物の製造方法が提供される。工程4のエステル反応は、公知の方法で実施することが可能である。反応は連続方式あるいはバッチ方式のいずれの反応形態も利用できるが、大量にエステルを製造する場合、連続反応が有利である。触媒としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、ナトリウムアルコラート等の均一系アルカリ触媒が一般に使用されるが、イオン交換樹脂や含水酸化ジルコニウム、リン酸アルミニウム、硫酸担持ジルコニア、チタノシリケート等の固体触媒も使用することが可能である。均一系アルカリ触媒を用いる場合、一般に以下の条件で反応が行われる。反応温度は30～90、好ましくは40～80、反応圧力は、常圧から0.5MPaの範囲、好ましくは常圧で行われる。

40

【0042】

更に、本発明では、上記本発明の方法で得られたエステル化合物に対して、工程5として、水素化反応を行うアルコール化合物の製造方法が提供される。工程5としては、脂肪酸エステル等のエステル化合物を原料として用い、水素化触媒を使用して水素化反応を行

50

う方法が挙げられる。水素化触媒としては、一般に知られている銅系、あるいは、パラジウムや白金等の貴金属系触媒などを使用する。銅系触媒としては、銅 - クロム、銅 - 亜鉛、銅 - 鉄 - アルミニウム、銅 - シリカ等を挙げることができる。上記何れかの触媒の存在下、液相懸濁床あるいは固定床方式等、一般に使用される何れの反応方式によっても、水素化反応を行うことが可能である。

【 0 0 4 3 】

液相懸濁床方式で反応を行う場合、触媒量は、脂肪酸エステル等のエステル化合物に対し 0 . 1 ~ 2 0 重量%が好ましいが、反応温度あるいは反応圧力に応じて、実用的な反応収率が得られる範囲内において任意に選択できる。反応温度は、好ましくは 1 6 0 ~ 3 5 0 、更に好ましくは 2 0 0 ~ 2 8 0 である。反応圧力は、好ましくは 0 . 1 ~ 3 5 M P a、更に好ましくは 3 ~ 3 0 M P aである。

10

【 0 0 4 4 】

固定床方式で連続的に反応を行う場合、触媒は、円柱状あるいはペレット状、球状等に成形されたものを使用する。反応温度は、好ましくは 1 3 0 ~ 3 0 0 、更に好ましくは 1 5 0 ~ 2 7 0 であり、反応圧力は、好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 M P aである。L H S V は、生産性及び反応性を考慮し、反応条件に応じて任意に決定される。

【実施例】

【 0 0 4 5 】

以下の実施例、比較例で用いた植物油（原油）に含まれるリン化合物（ppm）、ステロール配糖体（ppm）、ビタミンE（ppm）の量を下記表1に示す。なお、植物油（原油）及びその精製油のリン化合物含量は、基準油脂分析試験法2.4.11-2003（リン）〔（社）日本油化学会編、2003年版〕に基づいて測定した。また、植物油（原油）及びその精製油のステロール配糖体の含量は、Lipids, 34 (11), 1231 (1999)〔アメリカ油化学会（American Oil Chemists' Society）発行〕に記載されている手法で測定した。また、ビタミンEの含量は、基準油脂分析試験法2.4.10-2003（トコフェロール）〔（社）日本油化学会編、2003年版〕に基づいて測定した。

20

【 0 0 4 6 】

【表1】

	リン化合物 (ppm)	ステロール配糖体 (ppm)	ビタミンE* (ppm)
ヤシ原油	31	45	50未満
パーム原油	21	23	720
大豆原油	130	25	1330
菜種原油	206	54	850
ひまわり原油	43	26	772

30

40

\*ビタミンEは、トコフェロールとトコトリエノールの合計値を示した。

【 0 0 4 7 】

実施例 1

反応容器として縦長の500ccセパラブルフラスコを用いた。ヤシ原油 2 0 0 g を攪拌（攪拌はメカニカルスターラー、直径60mmの6枚羽ステンレス製翼を使用。回転数は580回転/分）しながら 6 0 に昇温し、3 0 %（重量%、以下、界面活性剤水溶液について同様）ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液 1 . 2 g を入れて 6 0 の条件下 5 分間

50

攪拌した。その後、水 20 g を添加し更に 60 の条件下 30 分間攪拌を続けて、凝集物を含む混合物を得た。得られた混合物を 15,000 G で 60 の条件下 10 分間遠心分離操作 (HITACHI himac CR22F) を行い、デカンテーションにより凝集物を含む水相を分離し、精製ヤシ油を得た。精製ヤシ油のリン化合物含量、ステロール配糖体含量を測定し、ヤシ原油のそれと比較して除去率を求めた。

【0048】

比較例 1

実施例 1 において、ヤシ原油の昇温温度を 40 とし、30%ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液 1.2 g と水 20 g との混合物を添加し、30 分間攪拌した。得られた混合物から、実施例 1 と同様にしてガム水を分離し、精製ヤシ油を得た。実施例 1 と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表 2 に示す。

10

【0049】

比較例 2

比較例 1 において、ヤシ原油の昇温温度を 60 とした以外は同様にして精製ヤシ油を得た。実施例 1 と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表 2 に示す。

【0050】

【表 2】

	実施例1	比較例1	比較例2
ステロール配糖体除去率(%)	80	42	46
リン化合物除去率(%)	98	95	95

20

【0051】

表 2 に示されるように、比較例 1 及び比較例 2 ではステロール配糖体を十分に除去できないが、実施例 1 では、ステロール配糖体及びリン化合物の両方について高い除去率が達成されている。

【0052】

実施例 2 ~ 4 及び比較例 3 ~ 5

実施例 1 において、界面活性剤として 30%ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液の代わりに、98%ドデシルサルフェートナトリウム水溶液 (実施例 2、比較例 3)、26%ドデシルベンゼンスルホネートナトリウム水溶液 (実施例 3、比較例 4)、50%ドデシルベンジルジメチルアンモニウムクロリド水溶液 (実施例 4、比較例 5) を用いた以外は、実施例 2 ~ 4 に関しては実施例 1 と同様に、比較例 3 ~ 5 に関しては比較例 1 と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例 1 と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表 3 に示す。

30

【0053】

【表 3】

表3a	実施例2	比較例3
ステロール配糖体除去率(%)	99超	36
リン化合物除去率(%)	93	92

表3b	実施例3	比較例4
ステロール配糖体除去率(%)	92	26
リン化合物除去率(%)	94	93

表3c	実施例4	比較例5
ステロール配糖体除去率(%)	82	34
リン化合物除去率(%)	88	77

## 【0054】

表3に示されるように、比較例3～5ではステロール配糖体を十分に除去できないが、実施例2～4では、ステロール配糖体及びリン化合物の両方について高い除去率が達成されている。

## 【0055】

実施例5～7

実施例1において、油脂原料としてパーム原油（実施例5）、又は菜種原油（実施例6）、又はひまわり原油（実施例7）を用いた以外は同様にして精製油を得た。実施例1と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。また、ビタミンEの保持率についても測定した。結果を表4に示す。

## 【0056】

## 【表4】

	実施例5	実施例6	実施例7
ステロール配糖体除去率(%)	99超	99超	99超
リン化合物除去率(%)	86	76	96
ビタミンE保持率(%)	96	98	99

## 【0057】

表4の結果から、本発明の方法は、パーム油、菜種油、及びひまわり油に対しても不純物除去に有効な操作であり、また有用成分であるビタミンEは極めて効率的に保持されることが分かる。

## 【0058】

実施例8

実施例1において、油脂原料として大豆原油を用い、界面活性剤の添加量を油に対して0.3重量%（有効分）、水の添加量を油に対して20重量%（40g）とした以外は同様にして精製油を得た。ステロール配糖体及びリン化合物除去率を実施例1と同様にして

、また、ビタミンE保持率を実施例5等と同様にして求めた。結果を表5に示す。

【0059】

【表5】

	実施例8
ステロール配糖体除去率(%)	71
リン化合物除去率(%)	71
ビタミンE保持率(%)	99超

10

【0060】

表5の結果から、本発明の方法は、大豆油に対しても不純物除去に有効な操作であり、また有用成分であるビタミンEは極めて効率的に保持されることが分かる。

【0061】

実施例9

ヤシ原油200gを攪拌しながら40℃に昇温し、30%ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液1.2gを入れて40℃の条件下5分間攪拌した。その後、水20gを添加し更に40℃の条件下3時間攪拌を続けた。得られた混合物を15,000Gで10分間遠心分離操作を行い、デカンテーションによりガム水を分離し、精製ヤシ油を得た。実施例1と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表6に示す。

20

【0062】

【表6】

	実施例9
ステロール配糖体除去率(%)	90
リン化合物除去率(%)	92

30

【0063】

表6の結果から、工程2において、40℃で、3時間の攪拌を行うことで、高いステロール配糖体及びリン化合物の除去率を示すことが分かる。

【0064】

実施例10

ヤシ原油200gを攪拌しながら90℃に昇温し、30%ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液1.2gを入れて90℃の条件下5分間攪拌した。その後、水20gを添加し更に90℃の条件下1時間攪拌を続けた。得られた混合物を15,000Gで10分間遠心分離操作を行い、デカンテーションによりガム水を分離し、精製ヤシ油を得た。実施例1と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表7に示す。

40

【0065】

【表 7】

	実施例10
ステロール配糖体除去率(%)	89
リン化合物除去率(%)	98

## 【0066】

表7の結果から、工程2において、90 で、1時間の攪拌を行うことで、高いステロール配糖体及びリン化合物の除去率を示すことが分かる。

10

## 【0067】

実施例11～16

実施例1において、界面活性剤として30%ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液の代わりに、30%ココアミドプロピルベタイン水溶液(実施例11)、26%ドデシルカルボベタイン水溶液(実施例12)、26%ステアリルカルボベタイン水溶液(実施例13)、40%2-ドデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン水溶液(実施例14)、30%ドデシルヒドロキシスルホベタイン水溶液(実施例15)、30%ココアミドプロピルアミノキシド水溶液(実施例16)を用いた以外は、実施例1と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例1と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。また、ビタミンE保持率を実施例5等と同様にして求めた。結果を表8、表9に示す。

20

## 【0068】

【表 8】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
ステロール配糖体除去率(%)	95	94	95	99超
リン化合物除去率(%)	99	98	98	99
ビタミンE保持率(%)	99超	99超	99超	99超

30

## 【0069】

【表 9】

	実施例15	実施例16
ステロール配糖体除去率(%)	88	92
リン化合物除去率(%)	98	94
ビタミンE保持率(%)	99超	99超

40

## 【0070】

表8、表9の結果から、両性界面活性剤を用いることで、高いステロール配糖体及びリン化合物の除去率を示すことが分かる。また有用成分であるビタミンEは極めて効率的に保持されることが分かる。

## 【0071】

比較例6

50

実施例 1 において、界面活性剤として 30% ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液の代わりに、99% ジパルミトイルホスファチジルコリン（比較例 6）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例 1 と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表 10 に示す。

【0072】

【表 10】

	比較例6
ステロール配糖体除去率(%)	55
リン化合物除去率(%)	80

10

【0073】

表 10 に示されるように、比較例 6 では、ステロール配糖体を十分に除去できない。

【0074】

比較例 7

実施例 1 において、界面活性剤として 30% ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液の代わりに、99% ジラウリルホスフェート（比較例 7）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例 1 と同様にしてステロール配糖体除去率を求めた。結果を表 11 に示す。また、表 11 には、リン化合物の含量も併せて示す。

20

【0075】

【表 11】

	ヤシ原油	比較例7
ステロール配糖体除去率(%)	/	49
リン化合物含量(ppm)	31	144

30

【0076】

表 11 に示されるように、比較例 7 では、ステロール配糖体を十分に除去できない。また、界面活性剤として使用したジラウリルホスフェートが精製油中に残存するため、リン化合物が十分に除去できない。

【0077】

比較例 8

実施例 1 において、添加する水の量を 100 重量% に増やした以外は、実施例 1 と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例 1 と同様にしてステロール配糖体除去率を求めた。結果を表 12 に示す。また表 12 には、リン化合物の除去率も併せて示す。

【0078】

【表 12】

	比較例8
ステロール配糖体除去率(%)	35
リン化合物除去率(%)	98

40

【0079】

表 12 に示されるように、水量が多い比較例 8 では、ステロール配糖体を十分に除去で

50

きない。

【0080】

実施例17

実施例1において、工程2で添加する水の量を0.2gにした以外は、実施例1と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例1と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表13に示す。

【0081】

【表13】

	実施例17
ステロール配糖体除去率(%)	88
リン化合物除去率(%)	97

10

【0082】

表13に示されるように、実施例17では、実施例1と同様にステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々60%以上である植物油を得ることができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 石倉 康寛  
栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 本間 里佳  
東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社研究所内

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特開2002-233398(JP,A)  
特表2002-543088(JP,A)  
特表2001-509836(JP,A)  
特表2000-502740(JP,A)  
J.Pharm.Sci., 1993年, 82(6), p.584-589  
Drug Dev.Ind.Pharm., 1990年, 16(10), p.1605-1618

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11B 3/00  
A23D 9/02  
C11C 3/10  
C11C 3/12  
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)  
Cinii