



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 102459307 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201080027594. 5

(22) 申请日 2010. 06. 28

(30) 优先权数据

2009-155423 2009. 06. 30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/061359 2010. 06. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/002090 JA 2011. 01. 06

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 片山孝信 山本胜敏

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

C07J 75/00 (2006. 01)

C07C 29/128 (2006. 01)

C07C 31/22 (2006. 01)

C07C 67/03 (2006. 01)

C07C 69/24 (2006. 01)

C07J 9/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 20070151146 A1, 2007. 07. 05, 说明书第 1-15 页, 尤其实施例 3、8、12.

CN 101029251 A, 2007. 09. 05, 说明书第 1-8 页, 尤其第 3-4 页.

CN 101029251 A, 2007. 09. 05, 说明书第 1-8 页, 尤其第 3-4 页.

CN 101341238 A, 2009. 01. 07, 说明书第 1-11 页, 尤其实施例 1.

US 20070151146 A1, 2007. 07. 05, 说明书第 1-15 页, 尤其实施例 3、8、12.

W0 2009066539 A1, 2009. 05. 28, 说明书第 1-38 页.

JP 特开 2001-199992 A, 2001. 07. 24, 说明书第 1-6 页.

W0 2009081836 A1, 2009. 07. 02, 说明书第 1-22 页.

W0 2009057810 A1, 2009. 05. 07, 说明书第 60-83 页.

审查员 蒋薇薇

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

脂肪酸低级烷基酯、甘油以及甾醇糖苷的制造法

(57) 摘要

本发明涉及脂肪酸低级烷基酯、甘油以及甾醇糖苷的制造法, 其中, 所述制造法具有: 使含有溶解状态的甾醇糖苷的油脂和低级醇进行酯交换反应, 从而得到甾醇糖苷析出的反应混合物的工序; 和从该反应混合物中分离甾醇糖苷的工序。

1. 一种脂肪酸低级烷基酯、甘油以及甾醇糖苷的制造法,其具有:

使含有溶解状态的甾醇糖苷的油脂和低级醇进行酯交换反应,从而得到甾醇糖苷析出的反应混合物的工序;和

通过从所述酯交换反应工序所得到的反应混合物中除去低级醇直至反应混合物中的低级醇浓度为 8 质量%以下,将反应混合物的温度调节为 30 ~ 55℃,将甾醇糖苷已经析出的温度为 30 ~ 55℃的反应混合物过滤,从该反应混合物中分离甾醇糖苷的工序,

并且,在弱酸性固体酸催化剂的存在下,进行该酯交换反应直至来源于油脂的脂肪酸变为脂肪酸低级烷基酯的变换率为 90%以上。

2. 如权利要求 1 所述的脂肪酸低级烷基酯、甘油以及甾醇糖苷的制造法,其中,包括以下工序:

工序(a):使油脂和低级醇进行酯交换的工序、

工序(b):将由工序(a)得到的反应混合物进行油水分离的工序、

工序(c):将由工序(b)得到的油相和低级醇进行酯交换反应的工序、

工序(d):使由工序(c)得到的反应混合物中析出甾醇糖苷的工序、

工序(e):从由工序(d)得到的反应混合物中分离甾醇糖苷的工序、

工序(f):将由工序(e)分离的反应混合物进行油水分离,得到脂肪酸烷基酯和甘油的工序。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的脂肪酸低级烷基酯、甘油以及甾醇糖苷的制造法,其中,

所述酯交换反应工序中得到的反应混合物为包含脂肪酸低级烷基酯、未反应油脂、甘油、低级醇以及甾醇糖苷的混合物,并且所述反应混合物是分离为 2 相的状态,

使反应混合物中析出甾醇糖苷的工序是使所述 2 相中间析出甾醇糖苷的白色析出物的工序。

4. 如权利要求 3 所述的脂肪酸低级烷基酯、甘油以及甾醇糖苷的制造法,其中,

所述 2 相为甲酯相和甘油相。

脂肪酸低级烷基酯、甘油以及甾醇糖苷的制造法

技术领域

[0001] 本发明涉及从油脂来制造脂肪酸低级烷基酯、甘油以及甾醇糖苷的制造法。

背景技术

[0002] 作为天然油脂成分在油脂中含有甾醇糖苷 (steryl glucoside) 和酰基甾醇糖苷等的甾醇糖苷 (sterol glycoside) 以及甾醇糖苷酯, 关于其生理活性的有用性被指出。例如, 公开了生发·育发 (日本特开平 7-101835)、降低血中脂质 (日本特开平 7-118159)、预防肥胖 (日本特开平 7-107939) 等的各种用途。

[0003] 作为从天然物质中取得甾醇糖苷的技术, 公开了从油渣中进行有机溶剂提取 (日本特开昭 62-238299)、将在大豆油、芝麻油等的食用油脂的精制工序中产生的副产物作为原料的甾醇糖苷的制造方法 (日本特开 2001-199992 号公报、日本特开平 7-062384 号公报)。此外, 也已知有使甾醇糖苷积蓄于特定的酶中来对甾醇糖苷进行分离、精制的方法 (日本特开 2007-295848 号公报)。

[0004] 在 2009 年 7 月 16 日颁布的日本特开 2009-155476 号公报 (2009 年 7 月 2 日颁布的 W0-A2009/081836 的同族) 中, 公开了在使油脂和醇进行反应从而得到烷基酯和甘油的工序中, 从反应物中除去醇, 通过过滤器分离固体的甾醇类的工序。

发明内容

[0005] 本发明涉及甾醇糖苷、脂肪酸低级烷基酯以及甘油的制造法, 该制造法具有: 使含有溶解状态的甾醇糖苷的油脂和低级醇进行酯交换反应, 从而得到甾醇糖苷析出的反应混合物的工序 (以下称为工序 1); 和从该反应混合物中分离甾醇糖苷的工序 (以下称为工序 2)。

[0006] 另外, 在本发明中, 甾醇糖苷的情况也有指甾醇糖苷以及酰基甾醇糖苷的情况。

具体实施方式

[0007] 油脂中的甾醇糖苷的存在量是极其微量的, 如日本特开昭 62-238299、日本特开 2001-199992 号公报、日本特开平 7-062384 号公报那样用溶剂的提取方法不适合作为稳定供给大量甾醇糖苷的方法。此外, 为了分离甾醇糖苷而需要繁杂的工序。另一方面, 日本特开 2007-295848 号公报只能使用受到限制的酵母, 而且, 作为从酵母菌体中分离甾醇糖苷的步骤, 有必要例如通过有机溶剂进行提取。此外, 在专利文献 8 中没有记载得到包含甾醇糖苷的反应生成物的内容、或者与脂肪酸低级烷基酯和甘油同时制造甾醇糖苷的内容。

[0008] 本发明提供可以简便并且稳定地分离油脂中作为有用的生理活性物质的甾醇糖苷, 进而可以同时制造脂肪酸低级烷基酯和甘油的方法。

[0009] 根据本发明, 提供简便并且稳定地分离·制造油脂中所含有的微量的甾醇糖苷的方法, 同时提供制造脂肪酸低级烷基酯以及甘油的方法。在本发明中, 除去醇以后, 可以通过固液分离来回收甾醇糖苷。根据酯交换的反应率、未反应醇的残留浓度、分离温度的优选

条件,可以更有效地回收甾醇糖苷。

[0010] 本发明是从油脂制造甾醇糖苷以及酰基甾醇糖苷的方法、或者是从油脂制造甾醇糖苷和酰基甾醇糖苷、脂肪酸低级烷基酯以及甘油的方法,其进行以下工序:(I)使含有溶解状态的甾醇糖苷的油脂和低级醇进行酯交换反应,从而得到包含对应于低级醇的脂肪酸低级烷基酯和甘油的反应混合物的工序,(II)在该反应混合物中析出甾醇糖苷,(III)从甾醇糖苷析出的反应混合物中分离甾醇糖苷。在工序1中进行该(I)和(II)。

[0011] 本发明的工序1中使用的油脂只要是含有溶解状态的甾醇糖苷的油脂,对其种类没有限定,优选使用含有较多甾醇糖苷以及酰基甾醇糖苷的植物油脂。更具体来说,优选使用椰子油、棕榈油、棕榈核油等。通常,在油脂中以常温(25~40℃)下甾醇糖苷溶解的状态存在。

[0012] 作为本发明的工序1中使用的低级醇,为碳原子数为1~5的低级醇,具体来说,可使用甲醇、乙醇、丙醇等。特别优选易于除去且分离能量的使用量少的甲醇。

[0013] 工序1的酯交换反应在催化剂的存在下进行。作为催化剂,如果是供给酯交换反应以及酯化反应的催化剂即可,虽然可以使用均相类催化剂、非均相类催化剂(例如,粉末催化剂或其成型体、或者离子交换树脂),但是从没有皂副生的观点出发,优选即使在较高的反应温度下也能够使用的粉末催化剂或其成型体。作为非均相类催化剂,优选固体酸催化剂,更优选具有下述定义的强酸点为0.2mmol/g-cat以下、并且下述定义的弱酸点为0.3mmol/g-cat以上的弱酸性固体酸催化剂。

[0014] 弱酸点:在TPD(Temperature Programmed Desorption:氨吸附脱离法)中,在100~250℃的范围内发生NH₃的脱离的点

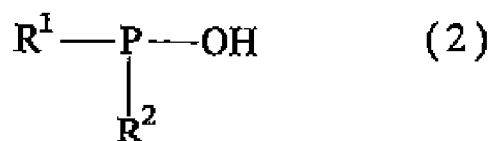
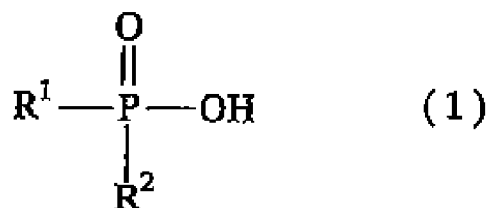
[0015] 强酸点:在TPD中,在比250℃高的温度下发生NH₃的脱离的点

[0016] 作为这些弱酸性固体酸催化剂中优选的一组,可以列举具有下述结构(A)、结构(B)以及金属原子(C)的固体催化剂的成型体。

[0017] 结构(A):从无机磷酸所具有的OH基中除去至少一个氢原子的结构

[0018] 结构(B):从以通式(1)或(2)表示的有机磷酸所具有的OH基中除去至少一个氢原子的结构

[0019]



[0020] (式中,-R¹以及-R²分别表示选自-R、-OR、-OH、-H的基团,-R¹以及-R²中的至少

一个为 -R 或 -OR。但是, R 为碳原子数为 1 ~ 22 的有机基团。)

[0021] 金属原子 (C): 选自铝、镓、铁中的至少一种以上的金属原子

[0022] 在上述结构 (A) 中, 作为无机磷酸, 可以列举正磷酸、偏磷酸、焦磷酸等的缩合磷酸等, 从性能的观点出发, 优选为正磷酸。此外, 在结构 (B) 中, 作为以通式 (1) 或 (2) 表示的有机磷酸, 可以列举膦酸 (phosphonic acid)、膦酸单酯、次膦酸 (phosphinic acid)、磷酸单酯、磷酸二酯、亚磷酸单酯、亚磷酸二酯等, 也可以是上述化合物的混合物, 优选为膦酸。

[0023] 作为有机磷酸中的有机基团 R, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正己基、2-乙基己基、辛基、十二烷基、十八烷基等的烷基、苯基、3-甲基苯基等的芳基, 此外, 在上述基团中, 也可以使用结合了氨基、烷氧基、羰基、烷氧基羰基、羧酸基、氯基等的卤素基团、膦酸基、磺酸基等的基团。

[0024] 作为金属原子 (C), 从性能和 / 或成本的观点来看, 优选为铝。另外, 以改良选择性其它性能为目的, 也可以具有少量铝、镓、铁以外的金属原子。此外, 催化剂中所含全部金属原子 (C) 不一定需要与结构 (A) 或结构 (B) 结合, 也可以金属原子 (C) 的一部分以金属氧化物或金属氢氧化物等的形态存在。

[0025] 作为本发明中使用的弱酸性固体酸催化剂优选的其它组, 可以列举含有正磷酸铝的非均相类催化剂的成形体, 特别优选细孔直径为 6 ~ 100nm 且细孔容量为 0.46ml/g 以上、并且具有 0.40mmol/g 以上的酸量的催化剂。

[0026] 作为本发明中使用的弱酸性固体酸催化剂的制备法, 可以使用沉淀法、或将无机磷酸以及有机磷酸含浸于金属氧化物或氢氧化物的方法、将无机磷酸铝凝胶中的无机磷酸基团置换为有机磷酸基团的方法等, 优选为沉淀法。

[0027] 此外, 制备本发明中使用的弱酸性固体酸催化剂时, 使高表面积为载体共存, 也能够得到担载催化剂。作为载体, 可以使用二氧化硅、氧化铝、硅铝、二氧化钛、氧化锆、硅藻土、活性碳等。如果使用过量载体, 则活性成分的含量降低, 使活性降低, 因此催化剂中的载体所占比例优选为 90 质量% 以下。

[0028] 作为上述弱酸性固体酸催化剂以外的催化剂, 可以使用公知的均相类或非均相类催化剂。作为均相类催化剂可以使用 NaOH 等的碱催化剂。此外, 作为非均相类催化剂, 如果是具有醇解反应活性的催化剂则没有特别限定, 例如可以列举如日本特开昭 61-254255 号公报中记载的碳酸钠、碳酸氢钠, 如欧洲专利第 0623581 号说明书中记载的结晶性硅酸钛、结晶性硅酸钛铝、非晶态硅酸钛以及对应的锆化合物等。

[0029] 工序 1 的反应形式可以是具有搅拌机的槽型反应器以及填充了催化剂的固定床反应器中的任意一种, 从不需要催化剂分离的观点出发, 优选为固定床反应器。

[0030] 在工序 1 的酯交换反应中, 生成来源于油脂的脂肪酸和低级醇的酯以及甘油。工序 1 中优选的反应方式为液状油脂和低级醇的固体催化反应, 根据取决于使用的催化剂的活性的反应压力和反应温度而可以以气体状供给、也可以以液状供给。此外, 也可以以多个阶段进行反应。例如, 在使用固定床反应器的情况下, 进行了第一阶段的反应后除去低级醇, 以已知的方法使包含脂肪酸低级烷基酯的油相和甘油相的混合物进行油水分离 (以下将油相和甘油相的分离称为油水分离), 通过将分离的油相再次供给第二阶段的反应, 使脂肪酸低级烷基酯的浓度进行至规定值的方法是有效的。只在第一阶段的反应中回收留醇糖

苷的情况下,有必要使反应进行至脂肪酸低级烷基酯的浓度变为甾醇糖苷的析出浓度。反应的进行依赖于使用的催化剂的活性。在催化剂活性较高的情况下,在一段反应中甾醇糖苷可能析出,在使用活性比较低的现有的催化剂的情况下,考虑到经济性,多段反应的方法是有效的。

[0031] 在本发明中,优选在工序 1 得到的反应混合物的油相中脂肪酸低级烷基酯的浓度为 88 质量%以上。该浓度通过气相色谱等的分析方法进行测定。这里油相是指在酯交换后的反应混合物中添加离子交换水或离子交换水的温水,除去反应混合物中的甘油以及低级醇后,包含除去了残留的水分的油脂以及脂肪酸低级烷基酯的混合物。反应混合物如果是包含 88 质量%以上浓度的脂肪酸低级烷基酯的油相以及甘油的混合物,则由于甾醇糖苷的析出变得容易,分离、浓缩也变得容易,所以优选。

[0032] 此外,在工序 1 中,优选酯交换反应进行至来源于油脂的脂肪酸变换为脂肪酸低级烷基酯的变换率为 88%以上、优选为 90%以上、更优选为 92%以上、特别优选为 95%以上。这里,变换率是指以从油相的甲酯浓度算出的皂化值 / 原料油脂的皂化值 $\times 100$ 所定义的值。如果该变换率为 88%以上,则如上所述可以容易地得到油相中脂肪酸低级烷基酯的浓度为 88 质量%以上的反应混合物。油相的脂肪酸低级烷基酯例如甲酯浓度的测定可以以公知的方法进行。例如,可以通过使用气相色谱的方法进行测定。此外,原料油脂的皂化值的测定也可以以公知的方法进行。例如,可以以如 JIS K0070 的方法进行测定。

[0033] 在工序 1 中,相对于油脂的低级醇的摩尔比(油脂全部换算为甘油三酯)也依赖于催化剂活性,但是从得到良好的反应速度的观点出发,优选为 5 以上、进一步优选为 8 以上。此外,从抑制低级醇的回收量、经济地进行反应的观点出发,优选为 50 以下、进一步优选为 40 以下、更优选为 30 以下。

[0034] 反应温度也依赖于催化剂活性,优选为 100℃以上、进一步优选为 130℃以上、更优选为 150℃以上、特别优选为 160℃以上。此外,为了抑制作为副产物的甲氧基丙二醇等的甘油和低级醇的醚体的生成,优选为 250℃以下、进一步优选为 220℃以下。

[0035] 反应压力也依赖于反应形式、使用的催化剂的种类和温度,进一步优选为 0.1 ~ 10MPa-G(这里,G 是指表压)、更优选为 0.5 ~ 8MPa-G、特别优选为 1.5 ~ 8MPa-G。

[0036] 工序 1 中的反应时间根据反应条件(反应形式、催化剂量、温度等)而不同,在使用槽型反应器的反应中通常可以为 2 ~ 10 小时。此外,在使用固定床反应器的连续反应中,从提高每单位体积的反应器的生产效率、经济地进行反应的观点出发,油脂基准的液时空速(LHSV)优选为 0.02/hr 以上、进一步优选为 0.1/hr 以上。此外,从得到充分的反应率的观点出发,优选为 2.0/hr 以下、进一步优选为 1.0/hr 以下。

[0037] 工序 1 中得到的反应混合物为包含脂肪酸低级烷基酯、未反应油脂、甘油、低级醇以及甾醇糖苷的混合物,依赖于反应摩尔比而形成均匀的液相或 2 相的状态。考虑到由于酯交换反应前的油脂和低级醇的混合物与酯交换反应后的反应混合物的组成的变动,所以成为甾醇糖苷析出或者容易析出的状态。通过充分地进行酯交换反应等,如果得到的反应混合物中甾醇糖苷析出,则可以直接供给于工序 2。在本发明中,优选实施使反应生成物中甾醇糖苷析出的操作,优选除去反应混合物中的低级醇(未反应低级醇)而使甾醇糖苷析出。

[0038] 低级醇的除去方法没有特别限定,可以以通常所用的闪蒸馏或精馏操作来进行。

优选除去低级醇直至反应混合物中的低级醇含量变为 8 质量%以下、优选为 6 质量%以下、更优选为 4 质量%以下。

[0039] 作为除去低级醇的方法没有特别限定,可以使用公知的方法。例如,通过在蒸发器中通入反应混合物,可以进行分离直至存在的低级醇变为 8 质量%以下。这里,作为蒸发条件,在使反应混合物的液体反应物中的低级醇含量变为 8 质量%以下、更优选为 5 质量%以下、更优选为 2 质量%以下的压力、温度下进行。具体来说,常压下进行闪蒸馏的情况下,也可以根据情况预先加热反应混合物后进行闪蒸馏。此外,将蒸发场作为减压条件等而能够适当调整。优选可以在压力为 $-0.993\text{MPa-G} \sim 0.2\text{MPa-G}$ 、分离温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 的范围内进行。

[0040] 此外,通过使反应混合物的温度降低,可以得到甾醇糖苷已经析出的反应混合物。作为冷却温度为甾醇糖苷以及酰基甾醇糖苷析出的温度,如果工序 2 的分离中使用的装置的耐热性没有问题,则没有特别限定,可以优选为 55°C 以下、进一步优选为 53°C 以下、更优选为 50°C 以下。此外,由于可以抑制反应混合物的粘度上升、过滤需要的时间恰当,因而优选为 30°C 以上、更优选为 35°C 以上。因此,优选通过将反应混合物的温度调节为 $30 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 从而得到甾醇糖苷已经析出的反应混合物。此外,如上所述,优选将低级醇浓度降低了的反应混合物冷却至上述温度范围从而得到甾醇糖苷已经析出的反应混合物。

[0041] 工序 2 是从工序 1 中得到的甾醇糖苷已经析出的反应混合物中分离甾醇糖苷的工序。此外,是从工序 1 中得到的甾醇糖苷已经析出的反应混合物中分别分离脂肪酸低级烷基酯、甘油、甾醇糖苷的工序。如上所述,工序 1 的反应混合物是包含油相和甘油相的混合物,甾醇糖苷通常作为包含甾醇糖苷和酰基甾醇糖苷等的白色析出物析出。在本发明中,因为将这样的甾醇糖苷已经析出的反应混合物与油相、水相同时直接供给分离操作,所以可以极其有效率。在本发明中,优选从甾醇糖苷已经析出的温度为 $30 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 的反应混合物中分离甾醇糖苷。

[0042] 从反应混合物中分离甾醇糖苷优选通过过滤进行。过滤可以使用利用过滤装置的公知的方法进行。过滤装置没有特别限定,在连续处理的情况下,可以采用通过例如筒式过滤器(cartridge filter)过滤的方法。作为供给过滤的滤材,由于反应混合物是包含脂肪酸低级烷基酯、油脂、甘油的混合物,如果是这些物质可以通过的滤材即可,适合使用例如聚乙烯、聚丙烯、聚酯等。此外,关于滤材的筛目的大小,可以是已经析出的甾醇糖苷无法通过的程度的大小,可以使用优选 $100\mu\text{m}$ 以下、进一步优选 $50\mu\text{m}$ 以下、更优选 $20\mu\text{m}$ 以下的大小。在筒式过滤器中,适合使用 Chisso Filter Co.,Ltd. 生产的 CP-01、CPH-01 等。此外,在使用筛目的大小过于小的过滤器的情况下,由于每单位过滤面积的处理量减少而变得没有效率,因此,适宜使用优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $2\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上的过滤器。

[0043] 过滤后,根据需从过滤残渣中精制、分离甾醇糖苷即可。此外,通过将滤液进行油水分离,可以分离脂肪酸低级烷基酯和甘油。

[0044] 本发明的分离法可以加入从油脂和低级醇制造脂肪酸低级烷基酯的工序,并且,由于不需要用于使甾醇糖苷析出的烦杂的操作和装置,所以工业上极其有用。本发明的分离法可以作为从油脂制造脂肪酸低级烷基酯和甾醇糖苷这两种成分、还可以作为从油脂制造脂肪酸低级烷基酯、甘油和甾醇糖苷这三种成分的方法进行实施。作为其具体例子,可以

列举包括以下的工序 (a) ~ (f) 的脂肪酸低级烷基酯、甘油和甾醇糖苷的制造法。

[0045] 工序 (a) :使油脂和低级醇进行酯交换的工序

[0046] 工序 (b) :将由工序 (a) 得到的反应混合物进行油水分离的工序 (也可以包括低级醇除去工序)

[0047] 工序 (c) :将由工序 (b) 得到的油相和低级醇进行酯交换反应的工序

[0048] 工序 (d) :在由工序 (c) 得到的反应混合物中使甾醇糖苷析出的工序 (也可以包括低级醇除去工序)

[0049] 工序 (e) :从由工序 (d) 得到的反应混合物中分离甾醇糖苷的工序

[0050] 工序 (f) :将由工序 (e) 分离的反应混合物进行油水分离,得到脂肪酸烷基酯和甘油的工序

[0051] 在上述制造法中,各工序中的反应物品和操作可以按照上述优选的方式以及公知的方法进行。另外,在上述制造法中,工序 (b) 中可以一并回收甘油。

[0052] 本发明是脂肪酸低级烷基酯、甘油以及甾醇糖苷的制造法,其具有:使含有已经溶解状态的甾醇糖苷的油脂和低级醇进行酯交换反应,从而得到含有脂肪酸低级烷基酯、甘油以及甾醇糖苷的反应混合物的工序;和从该反应混合物中分别分离脂肪酸低级烷基酯、甘油以及甾醇糖苷的工序。上述反应混合物以分离成为包含脂肪酸低级烷基酯的油相、包含甘油的水相、包含甾醇糖苷的固相的状态而得到。

[0053] 此外,本发明还提供甾醇糖苷的制造法,其具有使含有溶解状态的甾醇糖苷的油脂和低级醇进行酯交换反应,从而得到甾醇糖苷析出的反应混合物的工序;和从该反应混合物中分离甾醇糖苷的工序。该制造法的优选方式也可以参照上述情况。

[0054] 实施例

[0055] 以下的实施例是对本发明的实施进行说明。实施例是对本发明的例示的说明,并没有限定本发明。

[0056] 催化剂制造例 1

[0057] 使 9.9g 乙基膦酸、27.7g85% 的正磷酸、112.5g 硝酸铝 (9 水合物) 溶解于 1000g 水中。在室温下,在该混合溶液中滴加氨水溶液,使 pH 值上升至 5。中途生成凝胶状的白色沉淀。过滤沉淀,水洗后,在 110℃ 下干燥 15 小时,粉碎成 60 目以下。对于粉碎后的催化剂,添加 10% 氧化铝溶胶,进行 2.5mm ϕ 的挤压成形。将其在 250℃ 下烧成 3 小时,得到固体酸催化剂的成形催化剂 (以下,称为催化剂 1)。得到的催化剂的弱酸点为 1mmol/g-cat、强酸点为检测限以下。

[0058] 比较例 1

[0059] 将 2 根在轴方向具有温度测定用的内径为 6mm 的管并且内径为 35.5mm ϕ 、长度为 800mm 的反应管串联连接,分别每根管填充 500cc 的催化剂 1。作为油脂使用以 45mg/kg 的浓度含有甾醇糖苷的酸值为 8.5 的精制椰子油。从反应器上部供给该精制椰子油与液状甲醇,在反应温度为 170℃、LHSV 为 0.4、反应压力为 3.0MPa-G 下进行反应。甲醇以相对于油脂 10 摩尔倍 (油脂全部换算为甘油三酯) 进料。油脂的通液量相对于催化剂 1 的体积为 112 倍进行通液。反应结束液使用蒸发器,在压力 -0.9867MPa-G (100mmHg)、100℃ 下使甲醇蒸发。油相中的甲醇含量为 1.0 质量% 以下。其后,使反应结束液冷却静置至 50℃,分离为甲酯相和甘油相。在该反应混合物中甾醇糖苷没有析出。得到的甲酯相的甲酯浓度用气

相色谱进行测定,为 85.3%。此外,得到的甘油相对于理论生成量为 76%。另外,甘油的理论生成量通过原料椰子油通液量 $[g]/654[g/mol-椰子油] \times 92.04[g/mol-甘油]$ 求得,相对于理论生成量的甘油生成比率通过甘油生成量 $[g]/理论生成量[g] \times 100$ 求得。

[0060] 实施例 1

[0061] 用与比较例 1 相同的反应管,使比较例 1 中得到的甲酯相再次与甲醇进行反应。在反应温度为 170℃、LHSV 为 0.8、反应压力为 3.0MPa-G 下进行反应。甲醇以相对于油脂为 10 摩尔倍(油脂全部换算为甘油三酯)进料。甲酯相的通液量相对于催化剂 1 的体积为 102 倍进行通液。得到的反应结束液使用蒸发器,在压力 -0.9867MPa-G(100mmHg)、100℃下使甲醇蒸发。油相中的甲醇含量为 1.0 质量%以下。其后,使反应结束液冷却至 50℃。此时为甲酯相和甘油相的中间浮游甾醇糖苷的白色析出物的状态。将全部该混合物使用滤纸(ADVANTECH 公司生产 No2 滤纸)减压过滤,在滤纸上得到作为残渣的甾醇糖苷的浓缩物。作为甾醇糖苷得到 78 质量%的浓缩组合物。此外,此时的甲酯浓度为 98.0%,得到的甘油相对于理论生成量为 90.7%。

[0062] 比较例 2

[0063] 以与实施例 1 同样的操作进行反应,除了在 2 次反应后不进行甲醇的除去以外全部进行同样的操作。过滤前的反应混合物中的甲醇浓度为 31.5%。50℃下使之静置分离,甾醇糖苷没有析出,过滤后滤纸上也没有得到残渣。

[0064] 比较例 3

[0065] 在填充了催化剂 1 的管型反应器中,以 LHSV 为 0.5、反应温度为 175℃、反应压力为 4.0MPa-G、液状甲醇的摩尔比为 10 摩尔倍供给以 45mg/kg 的浓度含有甾醇糖苷的酸值为 8.5 的精制椰子油进行反应。此时相对于催化剂体积,通液倍数为 738 倍。反应后的反应混合物使用闪蒸馏罐,在压力为 0MPa-G、130℃下连续地进行甲醇除去。甲醇除去后,反应混合物中的甲醇浓度为 1.8 质量%。将甲醇除去后的反应混合物连续地冷却至 60℃后,通入筒式过滤器(Chisso Filter Co., Ltd. 生产的 CP-01)中进行过滤,没有得到析出物。

[0066] 实施例 2

[0067] 从比较例 3 得到的过滤后的反应混合物中分离了甲酯相后,再次以 LHSV 为 1.1、反应温度为 173℃、反应压力为 4.0MPa-G、甲醇的摩尔比为 10 摩尔倍的条件用管型反应器进行反应,得到甲酯相的甲酯浓度为 98.1%、甘油生成量相对于理论生成量为 90.7%的反应混合物。相对于催化剂体积,通液倍数为 1616 倍。将该混合物连续地导入闪蒸馏罐中,在 120℃、0MPa-G 下进行闪分离,得到甲醇浓度为 2.1%的反应混合物。再连续地冷却至 45℃后,使之通液至筒式过滤器(Chisso Filter Co., Ltd. 生产的 CP-01)中,得到包含 82 质量%的甾醇糖苷的白色浓缩组合物。

[0068] 比较例 4

[0069] 在填充了催化剂 1 的管型反应器中,以 LHSV 为 0.4、反应温度为 166℃、反应压力为 4.0MPa-G、液状甲醇的摩尔比为 10 摩尔倍供给以 45mg/kg 的浓度含有甾醇糖苷的酸值为 8.5 的精制椰子油进行反应。此时相对于催化剂体积,通液倍数为 38 倍。反应后的反应混合物使用闪蒸馏罐,在压力为 0MPa-G、130℃下连续地进行甲醇除去。甲醇除去后,反应混合物中的甲醇浓度为 1.8 质量%。将甲醇除去后的反应混合物连续地冷却至 40℃后,通入筒式过滤器(Chisso Filter Co., Ltd. 生产的 CP-01)中进行过滤,没有得到析出物。

[0070] 比较例 5

[0071] 从比较例 4 得到的过滤后的反应混合物中分离了甲酯相后,再次以 LHSV 为 1.5、反应温度为 182℃、反应压力为 4.0MPa-G、甲醇的摩尔比为 10 摩尔倍的条件用管型反应器进行反应,得到甲酯相的甲酯浓度为 97.9%的反应混合物。相对于催化剂体积,通液倍数为 392 倍。将该混合物连续地导入闪蒸馏罐中,在 120℃、0MPa-G 下进行闪分离,得到甲醇浓度为 2.2%的反应混合物。再连续地冷却至 60℃后,通入筒式过滤器 (Chisso Filter Co., Ltd. 生产的 CP-01) 中进行过滤,没有得到析出物。

[0072] 上述实施例以及比较例的反应条件、甾醇糖苷的分离结果等表示于表 1 中。

[0073] 表 1

[0074]

	比较例 1	实施例 1	比较例 2	比较例 3	实施例 2	比较例 4	比较例 5
原料椰子油中的甾醇糖苷浓度[mg/kg]	45	45	45	45	45	45	45
催化剂	催化剂 1	催化剂 1	催化剂 1	催化剂 1	催化剂 1	催化剂 1	催化剂 1
反应形式	固定床	固定床	固定床	固定床	固定床	固定床	固定床
反应温度 [°C]	170	170	170	175	173	166	182
反应压力 [MPa-G]	3	3	3	4	4	4	4
甲醇摩尔比 [相对于油脂]	10	10	10	10	10	10	10
LHSV [1/hr]	0.4	0.8	0.8	0.5	1.1	0.4	1.5
通液倍数 [ml/ml]	112	102	102	738	1616	38	392
反应混合物的油相中的甲酯浓度[质量%]	85.3	98.0	98.0	87.0	98.1	85.5	97.9
甘油生成比率 (相对于理论生成量) [%]	76	90.7	90.7	77.9	90.7	76.0	90.7
变换率 [%]	84.8	97.4	97.4	86.5	97.5	85	97.3
甲醇除去温度 [°C]	100	100	-	130	120	130	120
甲醇除去压力 [MPa-G]	-0.9867	-0.9867	-	0	0	0	0
甲醇除去后的甲醇浓度 [质量%]	1.0 以下	1.0 以下	31.5	1.8	2.1	1.8	2.2
过滤温度 [°C]	50	50	50	60	45	40	60
分离装置	减压过滤	减压过滤	减压过滤	筒式过滤器	筒式过滤器	筒式过滤器	筒式过滤器
含有甾醇糖苷析出物的量 [g]	无	1.42	无	无	55.2	无	无
析出物中的甾醇糖苷浓度 [质量%]	-	65	-	-	51	-	-