



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101730751 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200880023250. X

(22) 申请日 2008. 07. 02

(30) 优先权数据

175682/2007 2007. 07. 03 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/062367 2008. 07. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02009/005168 JA 2009. 01. 08

(73) 专利权人 川崎隆

地址 日本山形县

专利权人 大有建设株式会社

(72) 发明人 川崎隆

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

*C13K 1/02* (2006. 01)

*B09B 3/00* (2006. 01)

*C08J 11/16* (2006. 01)

*C12P 7/08* (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2006238728 A, 2006. 09. 14,

US 5804296 A, 1998. 09. 08,

WO 9957326 A1, 1999. 11. 11,

CN 1272587 A, 2000. 11. 08,

审查员 徐彦

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

由纤维素类物质生产单糖和乙醇的方法

(57) 摘要

公开一种新方法,其具有低的设备负担,需要降低量的能量,是高度安全的,并能够通过以下条件下分解纤维素类物质生产单糖例如葡萄糖和木糖,在所述条件中,能够将用于分解纤维素类物质的物质(例如溶剂、催化剂)容易地分离、回收和再利用。还公开一种用于通过乙醇发酵由单糖生产乙醇的新方法。具体公开用于生产单糖的方法,其包括解聚/细碎纤维素类物质,将所得材料与磷酸盐溶液混合,从而在磷酸盐溶液中分散所得材料,并在 100℃ 以下的温度下在所述溶液中分解纤维素,同时任选地在二氧化钛存在下用紫外线照射。

1. 一种生产单糖的方法,其特征在于,将纤维素类物质解聚和细碎,将所述解聚和细碎的纤维素类物质混合和分散于磷酸溶液中,并在等于或低于 100℃ 的温度下在用紫外线照射下分解所述纤维素。

2. 根据权利要求 1 所述的生产单糖的方法,其特征在于,在二氧化钛存在下分解所述纤维素类物质。

3. 根据权利要求 1 所述的生产单糖的方法,其特征在于,在金属存在下分解所述纤维素类物质。

4. 一种生产乙醇的方法,其特征在于,在根据权利要求 1 所述的生产单糖的方法之后,使所述单糖通过酶进行酒精发酵。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述单糖为葡萄糖和 / 或木糖。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述纤维素类物质为纸、木材、稻草、谷壳、枯叶。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述磷酸溶液的浓度为 50% 以上。

8. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述金属为不锈钢。

## 由纤维素类物质生产单糖和乙醇的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及以下领域：通过用酸和紫外线照射处理纤维素类物质生产单糖如葡萄糖和木糖的方法，和通过借助常规技术例如用酶处理所述单糖生产酒精的方法。

### 背景技术

[0002] （关注点）

[0003] 作为生产酒精的方法，长期已知通过酶的糖的酒精发酵。

[0004] 近来由于能源形势，酒精燃料引起大量关注，其中将 3% 乙醇与汽油混合的 E3 工程已在日本启动。长期听到使我们自己停止依赖矿物燃料的呼吁。

[0005] 为了用乙醇代替石油，需要确保大量作为原料的糖（葡萄糖、果糖和蔗糖等）的可获得性。然而，即使在甘蔗情况下，来自茎的糖产量为 10 至 20%，大部份的茎和叶由难以分解的木素纤维素组成，在没有其它改性的情况下在短时间内难以通过酶由甘蔗生产酒精。

[0006] （传统技术）

[0007] 近来，工业规模的通过分解木素纤维素生产葡萄糖和生产乙醇的方法已引起关注。该种典型方法公开于 JP-A-61-261358、JP-A-62-79230、JP-A-2-101093、JP-A-5-140322、JP-A-5-140323、JP-A-6-12277、JP-A-6-226711、JP-A-7-118293、JP-A-8-157666、JP-A-8-225653、JP-A-8-260231、JP-A-8-299000、JP-A-10-66594、JP-A-10-110001、JP-A-10-251522、JP-A-11-36191、JP-A-11-325921、JP-A-2002-85100、JP-A-2003-213584、JP-A-2003-342289、JP-A-2005-168335、JP-A-2005-239979、JP-A-2005-40106、JP-A-2005-263527、JP-A-2006-75007、JP-A-2006-281037 和国际专利申请公布 W000-53832 等。

[0008] 基本上，使用三种方法：(a) 由淀粉和糖原料生产乙醇的方法；(b) 通过用酸等水解纤维素类原料（包括超 / 亚临界状态）并转化为糖而生产乙醇的方法；和 (c) 通过将纤维素类原料通过酶法转化为糖而生产乙醇的方法。

[0009] JP-A-8-157644、JP-A-11-36191 和 JP-A-8-260231 以及 W000-53832 公开了用磷酸和钛处理纤维素以生物降解纤维素。在这些公布所描述的方法中，即使当将例如由乙酸纤维素等制成的香烟过滤嘴丢弃并使其保留在自然环境中时，环境污染的风险也低，而且这些方法在本质上也不同于根据本发明的方法，通过本发明的方法，有用的单糖通过借助紫外线的强烈照射分解来获得。

[0010] 因此，用磷酸和二氧化钛处理纤维素赋予纤维素以光解能力，但是纤维素不能在自然条件下以该方式完全分解，可以说前述技术仅适合作为对抗乱丢香烟垃圾的措施并用于促进用酶或微生物的分解。

[0011] 例如在 JP-A-8-299000 中公开了在高浓度磷酸中溶解植物纤维并与卤化氢催化剂接触的方法。该方法因为使用卤化物气体而非常危险。此外，关注的内容与气体回收和引入的气体腐蚀相关。

[0012] 迄今已知的溶解木素纤维素的方法公开于 JP-A-61-261358、JP-A-62-79230、

JP-A-2-101093、JP-A-5-140322、JP-A-5-140323、JP-A-6-12277、JP-A-6-226711、和 JP-A-7-118293 中，以及在随后公布的 JP-A-2000-273183、JP-A-2000-325921、JP-A-2003-342289、JP-A-2006-28040 等中。利用这些方法，将有机溶剂例如苯酚和醇添加至木素纤维素，并在 100℃ 至 300℃ 下进行加热。该处理在高压罐中进行，以防止有机溶剂蒸发和飞散，关注的内容与点火相关。

[0013] 关于 JP-A-10-110001、JP-A-10-251522 和 JP-A-10-66594，在 JP-A-10-110001 中描述的方法中，将纤维素酶（酶）用于分解成葡萄糖。

[0014] 在 JP-A-10-251522 中描述的方法中，将木素纤维素在 250℃ 至 300℃ 下加热和碳化，但木材的着火点通常为约 270℃，该方法不得不在无氧气氛中进行，在氧气存在下存在着火的危险。

[0015] JP-A-2002-85100 公开了在 200 至 270℃ 下用镧系元素源和加压蒸汽水解纤维素的方法，JP-A-2006-263527 公开了以超 / 亚临界状态水解纤维素的方法。

[0016] JP-A-2005-168335 还公开了通过水热处理和酶法将木素纤维素转化为糖的方法，JP-A-2006-2840 公开了在具有高沸点的有机溶剂中在 190℃ 至 300℃ 下进行加热并通过柱色谱法进行分离的方法。

[0017] JP-A-2005-40106、JP-A-2006-75007 和 JP-A-2006-281037 公开了用浓硫酸或稀硫酸由纤维素类物质生产葡萄糖导致随后的硫酸分离和设备腐蚀的问题。

[0018] [ 专利文献 1 ] (1) JP-A-61-261358, (2) JP-A-62-79230, (3) JP-A-2-101093, (4) JP-A-5-140322, (5) JP-A-5-140323, (6) JP-A-6-12277, (7) JP-A-6-226711, (8) JP-A-7-118293, (9) JP-A-8-157666, (10) JP-A-8-225653, (11) JP-A-8-260231, (12) JP-A-8-299000, (13) JP-A-10-66594, (14) JP-A-10-110001, (15) JP-A-10-251522, (16) JP-A-11-36191, (17) JP-A-11-325921, (18) JP-A-2002-85100, (19) JP-A-2003-213584, (20) JP-A-2003-342289, (21) JP-A-2005-168335, (22) JP-A-2005-239979, (23) JP-A-2005-40106, (24) JP-A-2005-263527, (25) JP-A-2006-75007, (26) JP-A-2006-281037, 和 (27) W000-53832。

## 发明内容

[0019] 发明要解决的问题

[0020] （本发明的目的）

[0021] 因此，本发明的目的在于提供在以下条件下通过纤维素类物质的分解生产单糖例如葡萄糖和木糖的方法，所述条件能够使导致纤维素类物质分解的物质（溶剂、催化剂等）易于分离、回收和再利用并确保小的设备负担、低的能量消耗和低的危险水平。本发明的另一目的是通过获得的葡萄糖或木糖的乙醇发酵生产乙醇的方法。

[0022] 再一目的是提供通过使用丢弃的旧纸和其它纤维素类物质例如枯叶、来自建筑废料的木材、来自森林间伐木材、和风倒木 (wind-fallen trees) 以及稻草和谷壳生产葡萄糖与乙醇的方法。又一目的在于提供易于通过液化和分解纤维素生产大量其它工业产品用原料和医药产品用原料的方法。

[0023] 用于解决问题的方案

[0024] 本发明人已进行广泛研究以达到上述目的，并且发现：葡萄糖等能够通过用磷酸

的水解和光解的组合作用分解纤维素类物质来生产。还发现,通过二氧化钛促进光解过程并能够因此增加生产的葡萄糖 / 木糖的量。这些发现使得创造本发明。

[0025] (本发明的特征)

[0026] 本发明具有以下特征。

[0027] (1) 一种生产单糖的方法,其具有作为其要旨的以下特征:解聚和细碎纤维素类物质,在磷酸溶液中混合和分散所述解聚和细碎的纤维素类物质,并在等于或低于 100°C 的温度下在用紫外线照射下分解所述纤维素。

[0028] (2) 根据项目 (1) 所述的生产单糖的方法,其特征在于在二氧化钛存在下分解所述纤维素类物质。

[0029] (3) 根据项目 (1) 或 (2) 所述的生产单糖的方法,其特征在于在金属存在下分解所述纤维素类物质。

[0030] (4) 一种生产乙醇的方法,所述方法在根据项目 (1) 至 (3) 任一项所述的生产单糖的方法之后,使所述单糖通过酶进行酒精发酵。

[0031] (5) 以上项目 (1) 至 (4) 任一项的方法,其中所述单糖为葡萄糖和 / 或木糖。

[0032] (6) 以上项目 (1) 至 (4) 任一项的方法,其中所述纤维素类物质为淀粉、纸、木材和稻草。

[0033] (7) 以上项目 (1) 至 (5) 任一项的方法,其中磷酸为 50% 以上。

[0034] (8) 以上项目 (3) 至 (6) 任一项的方法,其中所述金属为不锈钢。

[0035] 发明的效果

[0036] 利用根据具有上述特征的本发明的由纤维素类物质生产单糖和乙醇的方法,能够将所述纤维素类物质分解,并且能够利用简单设备而不是用高温、高压或能够不利地影响环境的材料,以良好的能量效率获得单糖如葡萄糖和木糖。此外,乙醇能够通过单糖的常规酶分解来生产。

[0037] 此外,本发明使得可以生产可用作化学试剂和药品用原料的多糖和单糖,还可以有效地利用通常作为废弃物焚烧的旧纸、枯叶、废木材和稻草作为纤维素类物质用于乙醇的生产。

### 具体实施方式

[0038] 以下将描述通过使用具有上述特征的纤维素类物质生产单糖和乙醇的方法的最佳或理想的实施方式。

[0039] 根据本发明的所使用的纤维素类物质实质上能够为任意天然物质或加工的物质,条件是物质包括纤维素。例如,能够使用淀粉、纸、木材、稻草、谷壳、旧纸以及其它纤维素类物质例如枯叶、来自建筑废料的木材、来自森林间伐的木材和风倒木。此外,所述纤维素类物质还可以包括与木素结合的木素纤维素和树皮。

[0040] 当此类纤维素类物质用磷酸处理或用紫外线照射时,优选将所述纤维素类物质解聚和细碎以有利于所述处理。出于该原因,用于根据本发明的方法的纤维素类物质优选细碎至尺寸为等于或小于 0.5mm。

[0041] 根据本发明,将这些纤维素类物质用磷酸处理和用紫外线照射。

[0042] 优选使用高浓度的磷酸。等于或高于 50% 的浓度对于实际使用是足够的,但优选

使用具有等于或高于 70%，更优选等于或高于 80% 浓度的高浓度磷酸。

[0043] 还可以使用具有低于 50% 浓度的磷酸，但在这种情况下，必须加热水分或必须在减压下在干燥气氛中进行处理。

[0044] 纤维素类物质的处理温度为在 30°C 至低于 100°C，优选 40°C 至 80°C，甚至更优选 40°C 至 60°C 的温度范围内。

[0045] 当温度为等于或高于 100°C 时，所述纤维素类物质碳化而不分解为左旋葡聚糖，并且不能分解为作为本发明目的的单糖。此外，优选在干燥气氛下进行纤维素类物质的分解反应。这将除去在磷酸中包含的水分并促进反应。例如，通过在干燥机中使用干燥剂或在减压下进行加热获得干燥气氛。

[0046] 在根据本发明的方法中，将纤维素类物质通过用磷酸处理和用紫外线照射而分解，能够将纤维素类物质分解为单糖例如葡萄糖和木糖，并且当在二氧化钛存在下进行时，能够加速该分解反应。

[0047] 通常能够将二氧化钛的晶体结构划分为金红石型和锐钛矿型。在光线例如紫外线下降锐钛矿型氧化钛的活性远高于金红石型氧化钛的活性。出于该原因，优选使用锐钛矿型氧化钛以增加光解能力，但是金红石型氧化钛不是不允许的，取决于紫外线灯照度的增加、紫外线灯（多种灯由 Phillips 生产）的不同波长的选择或照射方法，即使用金红石型氧化钛也能够增加反应性。

[0048] 此外，也已开发用于可见光线的二氧化钛催化剂，不仅灯，而且二氧化钛也能够改变。

[0049] 二氧化钛的比表面积和粒径也极大地影响在用紫外线照射下的分解能力。因此，随着氧化钛粒径减小和比表面积增大，能够增加每单位重量由光线例如紫外线引起的二氧化钛的活化度。

[0050] 这是因为光解反应仅在与纤维素类物质接触的二氧化钛表面上通过紫外线诱发，并且接触面积的增大影响反应速率。

[0051] 出于该原因，当使用具有小粒径和大比表面积的二氧化钛时，能够以小的添加量增加纤维素类物质的分解能力。

[0052] (1) 二氧化钛的比表面积为等于或大于 20m<sup>2</sup>/g，优选 60 至约 150m<sup>2</sup>/g，通过空气透过法测量 (Blaine 值)，商购试剂的比表面积最通常为 50m<sup>2</sup>/g 至约 150m<sup>2</sup>/g。

[0053] (2) 通过激光粒度仪 (laser microsizer) 测量的二氧化钛的一次颗粒平均粒径为 0.002 μm 至 0.07 μm，优选 0.01 μm 至约 0.05 μm；在大多数情况下该试剂具有 0.005 μm 至 0.05 μm 的一次颗粒平均粒径。

[0054] 根据本发明的所使用的二氧化钛可以具有上述 (1) 比表面积和 (2) 平均粒径中的任一性质，但优选使用的二氧化钛具有上述 (1) 比表面积和 (2) 平均粒径中的两种性质。

[0055] 此类二氧化钛具有

[0056] (3) 等于或大于 30m<sup>2</sup>/g 的比表面积和 0.002 μm 至 0.07 μm (例如 0.002 μm 至 0.05 μm) 的一次粒径，更优选 60m<sup>2</sup>/g 至 150m<sup>2</sup>/g 的比表面积和 0.01 μm 至 0.05 μm 的一次粒径。

[0057] 然而，与纤维素的接触表面积还可通过使用具有等于或大于 0.05 μm，例如约 0.1 μm 的粒径的颗粒，混合 20 份以上至磷酸，并在搅拌下用紫外线照射来增加，这种方法

也有利于在磷酸中的二氧化钛的分离和回收（过滤）。

[0058] 如上所述,在根据本发明的方法中,使用的磷酸优选具有高浓度,但当纤维素用低浓度磷酸处理（其中进行加热和蒸发水分的情况）时,二氧化钛优选用有机物质和/或无机物质进行表面处理,以提高其光解能力和分散能力。优选的处理剂包括选自磷化合物、多元醇和氨基酸中的至少一种组分。特别优选使用利用磷化合物和选自多元醇和氨基酸中的至少一种组分的组合表面处理的二氧化钛,但是排除能够通过磷酸溶液分解的组分。

[0059] 用此类表面处理剂进行表面处理的二氧化钛具有高分散性,每单位重量其有用的表面积增大,能够增加光解能力。

[0060] 使用采用上述组分进行表面处理的二氧化钛,能够有效地利用所述二氧化钛的活性。因此,通过与上述二氧化钛对比,一次颗粒的比表面积和/或平均粒径不需要在上述范围内。

[0061] 上述磷化合物的实例包括氧化磷,磷酸例如次磷酸(hypophosphorous acid)、亚磷酸、连二磷酸、正磷酸、焦磷酸、三磷酸、偏磷酸和多磷酸,其盐,磷盐,还有膦和磷酸脂。

[0062] 优选的磷化合物包括亲水性或水溶性化合物,例如,氧化磷例如五氧化二磷,磷酸,及其盐。磷酸盐包括碱金属盐例如钠盐和钾盐以及铵盐。这些磷化合物可单独或以其两种以上的组合使用。

[0063] 上述表面处理剂的大多数是相对于人类具有高安全性的化合物,例如,已被认证为食用添加剂的化合物。此类化合物的实例包括磷酸及其盐例如偏磷酸钠和焦磷酸钠。

[0064] 代表表面处理剂的组分可以单独或以其两种以上的组合使用,优选的表面处理剂包括通过磷化合物例如磷酸或其盐而亲水化的二氧化钛。此外,当分散二氧化钛时,可以使用表面活性剂或金属皂等。

[0065] 二氧化钛的表面处理可以通过常用方法例如以下方式进行:将二氧化钛浸渍于包含上述组分的溶液中,使用用于二氧化钛的由 Hosokawa Micron KK 制造的诺塔(Nauta)混合机,并喷雾,但当磷化合物的处理量相对于每 100 重量份氧化钛为约 0.5 至 5 重量份时,获得该效果。

[0066] 二氧化钛可以负载金属催化剂,以增加由光照射诱导的活性,并提高纤维素类物质的分解效率。过渡金属的实例包括 Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag 和 Au,优选 Pd、Pt 和 Au。这些金属可以以卤化物例如氯化物,还可以以氧化物和配合物等形式负载。

[0067] 在 100 重量份二氧化钛上的金属或其化合物的负载量为约 0.01 至 5 重量份,以金属换算。

[0068] 混合至纤维素类物质的二氧化钛的量最通常为 0.01 至 20 重量份,优选 0.25 至 5 重量份,基于每 100 重量份纤维素。

[0069] 这是因为二氧化钛的含有量小于 0.01 重量份时,光解能力不能充分地得到提高,当二氧化钛的含有量超过 20 重量份时,二氧化钛的隐蔽能力增加,能够降低紫外线的透射比。

[0070] 在某些情况下,可以通过常用方法在纤维素类物质中从最初起分散上述二氧化钛。例如,能够将纤维素类物质和二氧化钛的混合物溶解、混合并分散于磷酸的水溶液中,或将二氧化钛分散于干燥状态的纤维素类物质中。在该方法中可以使用多种混合分散机,

例如熔融混合机如捏合机,和分散机如球磨机、棒磨机和超声波分散机。

[0071] 当使用已进行上述亲水表面处理的二氧化钛时,二氧化钛可以容易地分散于纤维素类物质中并能够提高分散稳定性。

[0072] 在根据本发明的纤维素酯组合中优选包含上述锐钛矿型氧化钛,但也可以包含金红石型氧化钛。

[0073] 已将二氧化钛用作颜料以及用于食品和化妆品中,并且对于人体具有高水平的安全性。

[0074] 根据本发明的纤维素类物质的光解反应不仅能够通过二氧化钛催化剂,而且还能够通过金属的存在而得到促进。优选不锈钢作为金属,并且使用由不锈钢制成的反应容器使得可以利用其催化作用。

[0075] 此外,在二氧化钛存在下进行由紫外线照射诱导的分解反应的方法可以通过以下来实施:将二氧化钛附着至涂膜、赋予所述涂膜表面以凹凸、产生通过在磷酸中分散细碎的纤维素类物质制备的流体的细流,同时确保流体的位置在表面和内部区域之间在所有时候得以改变,用紫外线照射流体和均匀地增强通过二氧化钛促进的分解反应。

[0076] 也可以使用以下方法:使通过在磷酸中分散经细碎的纤维素类物质制备的流体通过具有牢固地附着氧化钛的网,并通过紫外线照射所述流体的方法,或者将纤维素物质细碎、连同磷酸溶液和二氧化钛一起分散,并将所得流体用紫外线从外部或内部照射的方法。

[0077] 此外,还能够使用以下方法:在反应槽中以分批模式,将纤维素类物质细碎,分散于磷酸和二氧化钛粉末中,并在搅拌下用紫外线从内部或表面或从内部和表面二者照射。

[0078] 另一种可行的方法包括以下步骤:在低浓度磷酸水溶液中分散粉碎的纤维素类物质与二氧化钛(也可以添加分散剂),在加热下用紫外线照射,蒸发水和浓缩磷酸,并进行反应,同时提高磷酸浓度。

[0079] 另一种可行的方法包括以下步骤:将纤维素类物质浸渍于高浓度磷酸中,引起凝胶化和溶胀,通过过滤来分离过量的磷酸,混合二氧化钛与获得的凝胶物质,产生糊剂,并在加热下用紫外线照射。

[0080] 根据本发明,不需要同时进行紫外线照射与在加热下脱水。因此,可以在用紫外线照射后接着干燥。此外,可以使用以下方法:将纤维素类物质细碎,与氧化钛细粉末混合,并在磷酸中分散,进行紫外线照射,同时将分散液喷射成雾,生产葡萄糖,同时通过吹热风浓缩磷酸和促进水解。

[0081] 以下将更详细地描述本发明。

[0082] [参考实验 1]

[0083] 将纤维素(JK Wipe:由 Juj o Kimberly 制造的实验纸巾)用通过将二氧化钛分散在 10%的磷酸铵水溶液中制备的溶液浸渍,在 100℃下进行蒸发和干燥,除去磷酸铵的氨,通过浓缩磷酸促进反应。结果,将纤维素转化为脆的碳化片。

[0084] [参考实验 2]

[0085] 将纤维素(JK Wipe:由 Juj o Kimberly 制造的实验纸巾)用通过将二氧化钛分散在 10%的磷酸水溶液中制备的溶液浸渍,并在 80℃下的干燥单元中进行反应。结果,将所述纤维素转化为碳化片。

[0086] [参考实验 3]

[0087] 将纤维素 (JK Wipe :由 Jujo Kimberly 制造的实验纸巾) 用通过将二氧化钛分散在 10% 的磷酸水溶液中制备的溶液浸渍, 放置在不锈钢筛网 (用于为了厨房设计的排水用筛网; 纵线之间的间隔为 1cm) 上, 并在 80°C 下的干燥单元中进行反应 12H。将纤维素部分碳化, 在下陷的四个角中呈现油脂状黑色液化状态, 在与 SUS 网接触的部分呈现油脂状形式, 剩余部分变成炭化片。因而, 切出具有宽度 1cm 的区域。

[0088] [参考实验 4]

[0089] 将 JK Wipe 浸渍于 85% 磷酸 (由 Kanto Kagaku KK 制造的高浓度磷酸; 下文相同) (20cc 磷酸对应于 1.12g) 并贴附至不锈钢托板 (palette) 上。在紫外线照射下整夜处理的 JK Wipe 呈现透明的半液体状 (糊状或油脂状的粘性形式)。在开始液化的 40°C 下干燥约 1h, 在 4 小时呈现流动状态, 在 6 小时获得浅褐色溶液, 然后进一步提高流动性。

[0090] [参考实验 5]

[0091] 将 JK Wipe (1.12g) 浸渍于 85% 磷酸 (20cc) 并贴附至不锈钢托板 (SUS) 上。将二氧化钛 (约 0.05g) 均匀地洒在整个托板上。在紫外线照射下整夜处理的 JK Wipe 呈现透明的溶液状 (非凝胶)。然后将其放置在 40°C 下的干燥单元中, 液化在约 30 分钟开始, 在 1 小时呈现流动状态, 在 2 小时获得浅褐色溶液, 然后进一步提高流动性。

[0092] [参考实验 6]

[0093] 将 JK Wipe (1.12g) 浸渍于 85% 磷酸 (20cc)。将均匀地散布着二氧化钛并在由 PP 材料制成的托板上在紫外线照射下整夜处理的 JK Wipe 胶凝化 (而不是液化), 与在所述 SUS 托板上处理的 JK Wipe 对比。然后, 将反应在 40°C 下的干燥单元中进行 12H, 全部样品呈现高粘性的褐色溶液状态。即使在加入水后也保持溶解的状态。

[0094] 当在由 PP 材料制成的托板上将 JK Wipe (1.12g) 浸渍于 85% 磷酸 (20cc) 中, 并且不进行紫外线照射时, 获得胶凝化状态。当将反应随后在 40°C 下的干燥单元中进行 12H 时, 全部样品呈现高粘性的褐色溶液状态。然而, 当加入水时, 能够看见凝胶状物质。

[0095] [参考实验 7]

[0096] 然后, 将稻草 (木素纤维素) 解聚, 将纤维经由具有 0.5mm 孔径的筛子过滤, 将所述筛子上的纤维干燥, 并放置在不锈钢托板上, 然后将干燥的纤维 (1.12g) 浸渍于 85% 磷酸 (20cc) 中, 使其放置整夜。第二天, 大约一半出现溶解, 剩余纤维也部分地溶解, 厚度减小。

[0097] 当半溶解的稻草在干燥单元中在 40°C 下处理整夜时, 其大部分溶解, 然而, 一些纤维的厚部分保持不溶解。

[0098] 然后, 将稻草解聚并经由具有 0.5mm 孔径的筛子过滤。将所述筛子上的纤维干燥, 放置在不锈钢托板上, 浸渍于在 85% 磷酸 (20cc 磷酸对应于 1.12g) 中。然后将二氧化钛洒在纤维上, 并使纤维在用紫外线照射下放置整夜。第二天, 大约 80% 溶解, 剩余纤维也部分地溶解, 厚度减小。

[0099] 当半溶解的稻草在干燥单元中在 40°C 下处理整夜时, 其完全溶解 (没有剩余的未溶解纤维)。

[0100] 然后, 将稻草解聚, 将纤维经由具有 0.5mm 孔径的筛子过滤。将在所述筛下具有 0.15mm 孔径的筛子上剩余的纤维干燥, 并将 2g 干燥的纤维分散于 250cc 的 85% 磷酸中, 在 40°C 下在干燥单元 (由 18-8SUS 制成) 中在搅拌下用紫外线照射。在 4h 完成溶解。

[0101] 此外,将稻草解聚,将纤维经由具有 0.5mm 孔径的筛子过滤。将在所述筛下具有 0.15mm 孔径的筛子上剩余的纤维干燥,并将 4g 干燥的纤维分散于 250cc 的 85% 磷酸和 0.5g 二氧化钛中,在 60℃ 下在干燥单元(由 18-8SUS 制成)中在搅拌下用紫外线照射。在 3h 完成溶解。

[0102] 上述结果证明:当将稻草精细解聚(0.5mm 以下的尺寸),高浓度磷酸的比例增加(1:40 以上),进行紫外线照射,同时将样品与不锈钢和二氧化钛接触,并在 40℃ 至 60℃ 下进行搅拌和干燥时,稻草在短时间内分解为葡萄糖、木糖等。

[0103] [实验 1]

[0104] 当将纤维素(纸:JK Wipe = 由 Jujo Kimberly 制造的实验纸巾;纯原浆)浸渍于高浓度磷酸中并使其在室内放置时,所述纤维素从空气中吸收水分并溶胀,由此形成凝胶。然而,用紫外线照射的样品(纸)转化为有些微黄的糊剂。

[0105] 当将总计 1.12g(干重)的纤维素(JK Wipe = 由 Jujo Kimberly 制造的实验纸巾;纯原浆)在低温(约 5℃)下浸渍于 20cc 的 85% 磷酸中,并用由 Toshiba 生产的 10W 抗菌灯照射 12h,所述纤维素呈现半透明状态,其部分液化(未转化成凝胶)。

[0106] 当在 40℃ 下的干燥单元中干燥处理的纤维素(将硅胶引入以获得干燥状态)时,在约 1h 开始液化,在 4h 呈现流动状态,在 6h 获得浅褐色溶液,然后进一步提高流动性。

[0107] [实验 2]

[0108] 当将 1.12g 纤维素(JK Wipe)类似地在低温下(约 5℃)浸渍于 20cc 的其中已分散 0.05g 锐钛矿型二氧化钛(一级试剂)的 85% 磷酸中并用由 Toshiba 生产的 10W 抗菌灯照射 12h,所述纤维素呈现半透明状态,与其中没有添加二氧化钛的情况相比,其中预先添加二氧化钛的方法中的液化进一步进行。

[0109] 当在 40℃ 下的干燥单元中干燥经处理的纤维素(将硅胶引入以获得干燥状态),在约 30min 开始液化,在约 1h 呈现流动状态,在 2h 获得浅褐色溶液,然后进一步提高流动性。

[0110] [实验 3]

[0111] 将木素纤维素(稻草)切成 2cm,在混合机中解聚和原纤化。用具有 0.5-mm 孔径的筛子获得网状构造,并将纤维干燥。然后将 1.5g 纤维浸渍于 20cc 的具有其中分散的 0.05g 锐钛矿型二氧化钛(一级试剂)的 85% 磷酸,并用由 Toshiba 生产的 10W 抗菌灯照射 12h。结果,稻草变为黄白色油脂(糊剂)状态,表面为黄色透明液体。

[0112] 在不将二氧化钛添加至木素纤维素的情况下,分解留下粘性表面,同时保留网状构造,并且不呈现能够由溶解或胶凝化代表的状态。

[0113] 当将已添加二氧化钛和已用紫外线照射的木素纤维素引入在 40℃ 下的干燥箱中并干燥 4h 时,将具有其中混合二氧化钛的样品液化,而其中没有添加二氧化钛的样品与其中剩余的纤维呈胶凝化状态。

[0114] 当其后将二氧化钛添加至没有添加二氧化钛的样品,进行紫外线照射 4h,然后在 40℃ 下进行干燥时,发生液化(即使通过紫外线照射,不同时进行加热也发生分解)。

[0115] 在干燥温度为 60℃ 的情况下,在 1 小时,即,约纤维素(JKWipe)处理时间的一半,获得褐色液体,并获得具有高流动性的状态。

[0116] 通过该试验揭示,确定分解是否完成,以使当将等量水添加至流动化磷酸处理液

中时,如果分解没有结束则获得凝胶,而在其中分解结束的溶液的情况下没有胶凝化出现。可以再加热其中反应没有结束的溶液,提高磷酸浓度,并通过混合二氧化钛和进行用紫外线照射促进反应,以完成该反应。

[0117] 然后,沉淀和分离能够通过以下进行:将熟石灰、氢氧化铝或氢氧化铁混合至其中反应已结束并且包括分解的纤维素(葡萄糖等)的磷酸溶液中,中和所述溶液,将磷酸组分转化为磷酸钙(磷酸铝、磷酸铁)。

[0118] 其后,可以通过公知技术将分离的磷酸钙转化为酸形式,将其再次溶解,通过使用二氧化碳分离成碳酸钙和磷酸,再利用磷酸,脱水和干燥分离的碳酸钙,由过热产生生石灰,通过与水反应产生熟石灰,再利用磷酸和所述石灰二者。

[0119] 磷酸和二氧化钛还能够通过利用反渗透膜分离,能够再利用以分解纤维素。

[0120] 此外,已知使用填充有特定阳离子交换树脂的柱的分离方法(JP-A-2005-239979)和其中使用柱色谱法例如硅胶色谱法并蒸馏掉脱水糖的溶出组分的洗脱液的方法(JP-A-2006-28040)。

[0121] 此外,在一些情况下将极少量的磷酸也混合至已通过反渗透膜等从其分离磷酸的葡萄糖溶液中。

[0122] 然而,由于磷酸起到在随后酒精发酵中酶的活化能的作用,因此磷酸不会像硫酸不利地影响酶活性。

[0123] 在保持未处理的残余物中也包含非常小量的磷酸,但该残余物能够作为植物的肥料再利用和处理。此外,当其后在等于或高于 100°C 的温度下以其中包含磷酸的状态进行加热时,纤维素类物质残余物碳化,并能够用于吸收剂,或当在 450°C 下处理 1 分钟时,可用作电磁波吸收材料。

[0124] 以下示出实施例,以更详细地说明本发明,但毋庸置疑,本发明的特征不限于这些实施例。

#### [0125] 实施例 1

[0126] 将总计 20cc 的 89% 磷酸(由 Rasa Kogyo KK 制造的高浓度磷酸;下文中相同)添加至 1.12g(干重)一片纸状的纤维素(JKWipe),然后用由 Toshiba 生产的 10W 抗菌灯在环境温度(5°C)下进行用紫外线照射 24h。

[0127] 然后,将样品放置于具有放置其中的硅胶的在 40°C 下的干燥器中,并通过加热干燥 24h。将该样品制备的步骤重复 5 次,生产总计 300cc(固体分数 30g)。以下表 1 中示出样品的分析结果。

#### [0128] 实施例 2

[0129] 将总计 20cc 的 85% 磷酸添加至 1.12g(干重)一片纸状的纤维素(JK Wipe),将约 0.05g 二氧化钛施涂至纸状纤维素的表面,用由 Toshiba 生产的 10W 抗菌灯在环境温度(5°C)下进行用紫外线照射 24h。

[0130] 然后将样品放置于具有其中放置硅胶的在 40°C 下的干燥器中,并通过加热干燥 24h。将该样品制备的步骤重复 5 次,生产总计 300cc(固体分数 30g)。以下表 1 中示出样品的分析结果。

#### [0131] 实施例 3

[0132] 将总计 2g 的稻草与水一起放置于混合机中并解聚。将解聚的纤维用筛子过滤并

干燥。将总计 20cc 的 85%磷酸添加至约 1.2g 解聚并干燥的纤维中,然后将约 0.05g 二氧化钛分散在磷酸溶液中并用由 Toshiba 生产的 10W 抗菌灯在环境温度 (5℃) 下进行用紫外线照射 24h。

[0133] 然后,将样品放置于具有其中放置硅胶的在 40℃ 下的干燥器中,并通过加热干燥 24h。将该样品制备的步骤重复 5 次,生产总计 300cc (固体分数 30g)。以下表 1 中示出样品的分析结果。

[0134] 在实施例 1-3 中获得的分析结果 [在日本食品分析中心 (Japan Food Analysis Center) 进行分析]

[0135] 关于以下样品,使在 40℃ 下处理 24h 的溶液 (在硅胶下的干燥状态) 放置几天,然后分析。

[0136] 括号中的百分比 (%) 表示通过从其中除去磷酸和水的纤维素分解生产的生成率。

[0137] (\* 纤维素 1.12g/85%磷酸样品 (20cc) 32.902g = 3.4%)

[0138] [表 1]

[0139]

组分	纸 +UV	纸 + 氧化钛 +UV	稻草 + 氧化钛 +UV
磷酸	67.0%	57.2%	64.2%
水	29.6%	33.3%	17.3%
纤维物质 (纤维素)	-	-	0.08% (2.3%)
葡萄糖 *	0.08% (2.35%)	0.15% (4.4%)	0.15% (4.4%)
木糖 *	0.39% (11.5%)	0.42% (12.4%)	0.40% (11.8%)
阿拉伯糖 *	-	-	0.07% (2.0%)

[0140] \* 将糖通过高效液相色谱法分析

[0141] 如从表 1 可知,在实施例 1-3 中,能够以约 15% 获得葡萄糖等。氧化钛的光催化反应将葡萄糖生成率提高至约 2 倍。

[0142] 在稻草的情况下,纤维解聚不完全,2.3% 的纤维素保持未分解。

[0143] 优选通过适当的方法例如 UF 过滤从包括单糖例如葡萄糖的所获产品中分离单糖,其后能够通过产生分离的单糖的水溶液并通过公知方法进行水溶液的乙醇发酵获得乙醇。