

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4045463号
(P4045463)

(45) 発行日 平成20年2月13日 (2008. 2. 13)

(24) 登録日 平成19年11月30日 (2007. 11. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 3 K 13/00 (2006. 01)
B 0 1 D 9/02 (2006. 01)
C 1 3 F 1/02 (2006. 01)

C 1 3 K 13/00
B 0 1 D 9/02 6 0 1 G
B 0 1 D 9/02 6 0 2 B
B 0 1 D 9/02 6 1 5 A
B 0 1 D 9/02 6 2 5 A

請求項の数 34 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-526047
(86) (22) 出願日 平成8年3月1日 (1996. 3. 1)
(65) 公表番号 特表平11-500913
(43) 公表日 平成11年1月26日 (1999. 1. 26)
(86) 国際出願番号 PCT/FI1996/000124
(87) 国際公開番号 W01996/027029
(87) 国際公開日 平成8年9月6日 (1996. 9. 6)
審査請求日 平成15年1月15日 (2003. 1. 15)
(31) 優先権主張番号 950957
(32) 優先日 平成7年3月1日 (1995. 3. 1)
(33) 優先権主張国 フィンランド (FI)
(31) 優先権主張番号 952065
(32) 優先日 平成7年4月28日 (1995. 4. 28)
(33) 優先権主張国 フィンランド (FI)

(73) 特許権者
キシロフィン オイ
フィンランド国、エフアイエヌー 0 0 2 4
O ヘルシンキ、キリキンボルッチ 2
(74) 代理人
弁理士 粁 経夫
(74) 代理人
弁理士 中村 壽夫
(72) 発明者
ヌルミ、 ユーハ
フィンランド国、エフアイエヌー 1 0 3 3
O ピンヤイネン、バサラセパンチエ 4
ディー 6
(72) 発明者
エロマ、 オッリーベッカ
フィンランド国、エフアイエヌー 4 8 1 0
O コトカ、メリカツ 8
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶液からの有機化合物の回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶化可能な有機化合物を含む溶液から該有機化合物を回収する方法であって、該有機化合物が糖、糖アルコール、糖アルコール無水物、炭水化物、またはアミノ酸もしくはその塩から選択される方法であって、

回収される前記化合物に関して少なくとも 1 0 0 P a s の粘度および 4 以下の過飽和度 s を有する溶液から核発生によって該化合物を実質的に結晶化し、そして形成された結晶を回収すること、

前記過飽和度 s が下記式：

$$s = \frac{\text{前記溶液中の有機化合物の含有率 (化合物 g / 溶媒 1 0 0 g)}}{\text{前記溶液の温度における有機化合物の溶解度 (化合物 g / 溶媒 1 0 0 g)}}$$

10

から計算されること

を特徴とする方法。

【請求項 2】

溶液を蒸発により 4 以下の過飽和度 s を有する過飽和化した状態にしおよび冷却により少なくとも 1 0 0 P a s の粘度が達成されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

冷却を 1 0 - 1 0 0 時間の間行うことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

20

冷却を95－20℃の温度範囲で行うこと特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】

核発生を有効な攪拌によって行うことを特徴とする請求項1ないし4の何れか一項記載の方法。

【請求項6】

核発生を開始させるため、蒸発または冷却の間過飽和化した溶液に回収される化合物の種晶を添加することを特徴とする請求項1ないし5の何れか一項記載の方法。

【請求項7】

種晶が十分なシーディングに関し少なくとも10倍量で使用される請求項6に記載の方法。

10

【請求項8】

回収される化合物の過飽和化した溶液および結晶を含む懸濁液の粘度を結晶の回収の直前に減少させることを特徴とする請求項1ないし7の何れか一項に記載の方法。

【請求項9】

粘度を懸濁液の加熱および／または希釈によって減少させることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】

粘度を結晶の著しい溶解なしに溶媒で懸濁液を希釈することによって減少させる請求項8に記載の方法。

【請求項11】

粘度を懸濁液中へ蒸気を混合することによって減少させる請求項8に記載の方法。

20

【請求項12】

結晶をろ過によって回収することを特徴とする請求項1ないし11の何れか一項記載の方法。

【請求項13】

結晶を加圧ろ過によって回収することを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項14】

処理される溶液が回収される有機化合物の水溶液であることを特徴とする請求項1ないし13の何れか一項記載の方法。

【請求項15】

回収される有機化合物が糖、糖アルコール、または糖アルコール無水物であることを特徴とする請求項1ないし14の何れか一項記載の方法。

30

【請求項16】

回収される有機化合物が炭水化物、またはアミノ酸もしくはその塩であることを特徴とする請求項1ないし14の何れか一項記載の方法。

【請求項17】

回収される有機化合物がキシロース、マンノース、キシリトール、マンニトール、ラクトース、ラクチトール、スクロース、グルコース、フルクトース、マルトース、マルチトール、イソマルトース、イソマルツロース、ラクツロース、 α -D-グルコピラノシル(1→6)マンニトール、 α -D-グルコピラノシル(1→6)ソルビトール、 β -シクロデキストリン、イノシトール、乳酸、1,4-無水グルチトールおよびグルタメートから選択されることを特徴とする請求項15または16に記載の方法。

40

【請求項18】

回収される有機化合物がキシロースであることを特徴とする請求項17に記載の方法。

【請求項19】

結晶化の間、キシロースに関して溶液の過飽和度sが1.4－4.0の範囲であることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項20】

核発生の間、過飽和化した溶液の粘度が100ないし1000Pa sの範囲にあることを特徴とする請求項18または請求項19に記載の方法。

50

【請求項 21】

結晶の回収の前に懸濁液の粘度を $5 - 100 \text{ Pa s}$ の範囲に減少させることを特徴とする請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

回収される有機化合物がキシリトールであることを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

【請求項 23】

回収される有機化合物がスクロースであることを特徴とする請求項 17 に記載の方法。

【請求項 24】

回収される有機化合物がベタインであることを特徴とする請求項 1 ないし 14 の何れか一項に記載の方法。

10

【請求項 25】

結晶化の間、回収される物質に関する溶液の過飽和度 s が 1.3 を超えることを特徴とする請求項 18, 22, 23 もしくは 24 に記載の方法。

【請求項 26】

核発生の間、過飽和化した溶液の粘度が 100 Pa s を超えることを特徴とする請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

粘度を結晶の回収の前に 100 Pa s 未満の値をもつように減少させることを特徴とする請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

冷却時間が 100 時間未満であることを特徴とする請求項 25 ないし 27 の何れか一項に記載の方法。

20

【請求項 29】

結晶分離の開始までの総時間が 300 時間未満であることを特徴とする請求項 25 ないし 28 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 30】

有機化合物を含む溶液がバイオマスから誘導された水溶液または醗酵溶液であることを特徴とする請求項 1 ないし 29 に記載の方法。

【請求項 31】

バイオマスから誘導された水溶液が糖蜜、ビナス、バイオマス加水分解物およびその一部ならびにそれらから得られる濃縮物であることを特徴とする請求項 30 に記載の方法。

30

【請求項 32】

結晶の回収において分離された流出分を、主に核発生に基づく結晶化のための新しい過飽和化した溶液を製造するのに使用することを特徴とする請求項 1 ないし 31 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 33】

得られた結晶を再結晶化させることを特徴とする請求項 1 ないし 32 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 34】

請求項 1 ないし 32 の何れか一項に記載の方法であって、得られた結晶を前記方法を繰り返すことにより再結晶化させることを特徴とする方法。

40

【発明の詳細な説明】

本発明は、結晶性有機化合物を含む溶液から前記化合物を回収することができる方法に関するものである。特に、本発明は、水溶性の有機化合物を非常に高い粘度を有する過飽和水溶液から結晶化し、次いで前記溶液から回収することができる方法に関するものである。

結晶化の二つの主要な工程は、結晶種の形成（核形成）及び結晶生長である。大部分の工業プロセスにおいて、結晶化は主に結晶生長に基づく。結晶化に関する到達水準は、例えば、マスロウチ、エム．（Mathlouthi, M.）及びライサー、ピー．（Reiser, P.）（編者）、「スクロース、性質及び用途（Sucrose, Properties and Applications）」、ブラッキ

50

ー アカデミック アンド プロフェッショナル (Blackie Academic & Professional) , サフォーク, グレートブリテン, 1995年, 第49頁以降に記載されている。この記載は、核形成及び結晶生長の両方に関して結晶化メカニズムを説明している。スクロースの工業的結晶化に関して、前記刊行物には、例えば、下記の事が記載されている: 核形成領域まで、すなわち、自発的な核形成が容易に起こる領域まで、その溶液を濃縮することを避けなければならない (第58頁) ; 制御されない数の種の生成を避けなければならない (第59頁) ; 結晶対母液の比率は、一定値を越えて増加させることはできない (第59~60頁) ; 並びに、結晶化は核形成領域及び飽和曲線に近づき過ぎない準安定領域の中で実行すべきである (第60~61頁、及び第63~64頁)。前記の準安定領域は、結晶が存在する場合にのみ、自発的結晶生成が起こる領域である。前記領域中では、種がない場合、新しい結晶は生成しないことが判っている。更に、前記刊行物 (例えば、第57頁及び第58頁参照) によると、不純物は結晶の生長速度を減少させ、且つ更にその生長を完全に阻止し得る。

10

過飽和度の増加及び前記溶液の温度の低下に伴い、前記溶液の粘度も増加し、その結果、結晶を囲んでいる液体の層を通る分子の、又は結晶表面への結晶核の拡散は遅くなり、結局完全に阻止され、そして、それ故に、結晶生長に基づく従来技術の方法はもはや行なうことができない。従来技術によると、又、高い粘度は、母液からの結晶の分離にとって多くの障害とみなされた。

スクロースの結晶化に関して、又、前記問題は、上記の刊行物マスロウチ, エム. (Math louthi, M.) 及びライサー, ピー. (Reiser, P.) (編者), 「スクロース, 性質及び用途 (Sucrose, Properties and Applications)」の中で論議された。

20

砂糖工業において用いられるスクロースの回収方法は、典型的には、三つの連続した結晶化工程を含む。最後の工程 (これは、'C' 結晶化として知られている) において、出発原料シロップのスクロース含有率は、乾燥物質の約73~75%である; この結晶化方法は遅くて難しく、そして又、流出物のスクロース純度 (乾燥物質に対するスクロース%)、すなわち流出物から得られる糖蜜は、典型的には高く約58%ほどである。スクロース収率を改善するために、すなわち糖蜜のスクロース純度を減らすために考えられた幾つかの方法がある。前記の方法は、クエンチン及びシュテフェン法 (Quentin and Steffen methods)、及びフィンランド国特許第77845号 [スオメン ソケリ オイ (Suomen Sokeri Oy) ; ヘイッキレ (Heikkilae), メラジャ (Melaja), ミルナー (Millner), ヴィルタネン (virtanen) ; 国際特許願WO 81/02420に相当する] 明細書に記載された種類の糖蜜分画法を包含する。そのような分画法は、フラクションがベタインで富化されることを可能にし、前記フラクションから、糖蜜より得るべきベタインを回収することができる。

30

従来法においては、キシロース純度が乾燥物質に対して少くとも約70重量%であった場合に、キシロースを結晶化させることが可能であるのみであった。この事に関連して、例えば、野菜から誘導された原料の加水分解の結果として得られたキシロース含有溶液を、種々の限外濾過法、イオン交換法、脱色法、イオン除去法又はクロマトグラフ分離法又はこれらの組み合わせにより、所望の純度に精製することが最初に必要であった; 更に、キシロースの溶解度を減少させる補助溶媒が、キシロースを結晶化させるために使用された。

40

上記のキシロース分離法、精製法及び結晶化法は、例えば、アメリカ合衆国特許第4631129号 [ヘイッキレ, エイチ. (Heikkilae, H) ; スオメン ソケリ オイ (Suomen Sokeri Oy)] , 第4075406号 [メラジャ, エイ. ジェイ. (Melaja, A.J.) 及びヘメレイネン, エル. (Haemaelaeninen, L.) ; スオメン ソケリ オイ (Suomen Sokeri Oy)] , 第5084104号 [ヘイッキレ, エイチ. (Heikkilae, H) 及びヒエキ, ジー (Hyoekey, G.) ; カルター, リミテッド (Cultor, Ltd) 、並びに第4168988号 [リーム, ティー. (Riehm, T.) 及びホフェンク, ジー. (Hofenk, G.) ; インスティテュート フォール ベヴァリング エン ファーヴェルキング ファン ランドボウプロダクテン (Institut voor Bewaring en Verwerking van Landbouwprodukten)] の各明細書、並び

50

にその中で言及された刊行物に記載された。

キシロースがキシランの加水分解によって製造される場合、上記の方法に代わる方法は、十分な純度のキシロース溶液を得るために、キシロースへの加水分解に先立って、キシランを精製することである。この手順も又、非常に複雑で面倒であり、この事は、ブラウニング、ビー．エル．（Browning,B.L.）,「木材化学の方法（Methods of wood chemistry）, II, インターサイエンス パブリッシャーズ（Interscience Publishers）, ニューヨーク, 1967年、及びフライ, エス．シー．（Fry,S.C.）,「生長する植物細胞壁：化学及び代謝の解析（The growing plant cell wall:chemical and metabolic analysis）, ロングマン サイエンティフィック アンド テクニカル（Longman Scientific & Technical）, 英国, 1988年、から明らかであろう。

10

ドイツ国特許公開公報第1643940号〔アイッケンマイヤー, アール．及びショラー, エイチ,（Eickenmeyer, R. & Scholler,H）〕に従って、結晶性キシロースは、少なくとも約70%のキシロースを含むシロップからの結晶化によって、ペントサン（pentosan）-及びセルロース含有自然物質の加水分解物より回収される。前記シロップを60～70℃で晶析装置に導入し、次いで、前記晶析装置に供給されたキシロースの量に対して、キシロース15～33%を含む結晶化マスを48～52℃で前記晶析装置から取り出す。結晶を、遠心によって結晶化マスから分離し、次いで母液（この量は、前記系に供給された新鮮なシロップの300～100%である）を、出発原料加水分解物と混合する。得られた母液と加水分解物との混合物を、カチオン交換剤及びアニオン交換剤で処理し、そして、続く混合物の脱色処理の後、前記晶析装置に供給すべきシロップを得るために、前記混合物を蒸発させる。面倒な精製処理に加えて、このように、前記方法は、非常に大規模なリサイクリングを含む。前記刊行物に従って、一つの結晶化で得られるキシロースが少量（前記晶析装置に供給されたキシロースと比べて少ない収量）であるのは、前記温度が約48℃以下に低下する場合、結晶化割合は、前記温度が降下するときは前記溶液の粘度が実質的に増加するという事実により、非常に小さいであろう、という事実起因するものである。

20

アメリカ合衆国特許第3981739号〔ドミトロフスキー（Dmitrovsky）ほか；アムスター コーポレーション（Amstar Corporation）は、連続的に糖類（スクロース、デキストロース、フルクトース、ラクトース、炭水化物）を結晶化させる方法に関するものである。前記方法は、小さいサイズの種結晶から出発する二段階蒸発結晶化（two-stage evaporative crystallization）における制御された結晶生長を含む。第一段階における結晶は種結晶より実質的に大きく、そして、増加されたサイズの結晶は第二段階で生じる。アメリカ合衆国特許第4199373号〔ドウィヴェディ（Dwivedi）ほか；ヒミカッサ社（Chimicassa GmbH）〕は、以前の方法の不具合（例えば、洗練された機械類と慎重な制御が必要であること、高いエネルギーコスト及び低い低い収率）を回避した、フラクトース及びグルコースの流動性混合物の製造方法に関するものである。前記方法は、凝固法である；それは、結晶と母液との分離を全く含まない。非常に濃縮された溶液は、種をまかれ、次いで、特定の温度及び相対湿度で放置され、（それ故、結晶化を起こし）、回収され、乾燥され、次いで粉碎される。低過ぎる濃度は、糊のようなマスを生じさせ、高過ぎる濃度は、ガラス状混合物を生じさせる。周囲の空気が50%以下の相対湿度及び50～90°F（10～32℃）の間の温度を有することが必須である。

30

40

他の全凝固法は、例えば、アメリカ合衆国特許第4297146号〔マイズ（Mise）ほか；シーピーシー インターナショナル インコーポレーテッド（CPC International Inc.）〕, 第4595418号〔ヨシノ（Yoshino）；三和興産株式会社〕及び第4640717号〔シュクラShukla）ほか；テート アンド ライル パブリック リミテッド カンパニー（Tate & Lyle Public Limited Company）〕の各明細書に記載されている。

アメリカ合衆国特許4634472号〔ニーカンブ（Niekamp）ほか；エイ．イー．ステーリイ マニュファクチュアリング カンパニー（A.E.Staley Manufacturing Company）〕は、富化されたフラクトース・シロップの製造方法を提供する。この方法の中で、フィード・シロップ（75～89%乾燥固形分濃度）温度は、グルコースの結晶化に好適に設

50

定される。例えば、ハチ蜜（乾燥固体に対して、典型的には、固形分濃度 81～85%，約 40% のグルコース及び約 30% のフラクトース）の場合の如く、グルコースが（低い純度でさえも）容易に結晶化することがしばしば問題であることは、従来技術において周知である。グルコースの結晶化は、10000～100000 cP（10～100 Pa s）の粘度で、ますます阻止されることも知られている〔ハロルド，イー．ホルン（Harold E.Horn），「デキストロース：パンされた糖菓におけるサクロースの代替物（Dextrose: An Alternative to Sucrose in Panned Confections）」，ザ マニュファクチュアリング コンフェクショナー フォー 1977（The Manufacturing Confectioner for 1977）〕。アメリカ合衆国特許第 4634472 号明細書の実施例 1 から計算して、結晶化粘度は約 2000 cP のみであり、これは非常に低い粘度の溶液を示す。前記結晶が溶解するであろうから、アメリカ合衆国特許第 4634472 号明細書（第 5 章，第 20～25 行）に基づいて、前記方法の中で、水は希釈剤として全く使用することができない。

10

アメリカ合衆国特許第 4816079 号〔アーレンス Ahrens）ほか；フリード クルップ社（Fried Krupp GmbH）〕は、デキストロース・一水塩の連続結晶化方法に関するものである。前記方法は、原則として、結晶生長に基づいた伝統的な冷却結晶化法である。シロップを供給する部分は、前記方法用の種結晶を生産するための核形成を開始するために、0.01～2 秒の期間の剪断工程を付する。

それゆえに、同じものを含む溶液から、特に、同じ収率を得るための相当する条件下で直接加工し得るものよりも一層低い結晶性生成物の濃度を有するソースから、結晶性生成物を多く回収するための経済的で効率的な方法に対する要求が存在する。

20

それから、同じものを含む溶液から回収される結晶性有機化合物の全収率の改善を成し遂げることは、本発明の主要な目的である。

前記方法において、粗原料ストリームに含まれる結晶性有機化合物に関して、粗原料ストリームを経済的に利用することが別の目的である。

前記化合物を良好な収率で効率的に回収するために、結晶性有機化合物を含む工業的プロセスからの流出物又は回収ストリームをソースとして使用することも目的である。

過飽和度が十分に高い場合、及び結晶化が実質的に核形成を経由して行なわれる場合、すなわち、前記結晶生長がプロセス中で充分でない場合は、高い粘度を有する溶液を形成する結晶性有機化合物は、結晶化によって前記溶液から回収され得ることが今や判った。それ故、前記化合物は、従来はそれらが結晶化し得なかった比較的不純な溶液からでさえも結晶化し得る。本明細書及び請求項の範囲内において、高い粘度は、結晶生長が実質的に遅延する粘度を示す。特に、本発明では、溶液は、その粘度が 10^5 cP ないし 10^6 cP（100～1000 Pa s）の範囲にあるならば、高い粘度を有するように考慮される。このように、本発明は、結晶性化合物を、回収すべき前記化合物に関して高い粘度及び高い過飽和度を有する溶液から実質的に核形成を経由して結晶化し、次いで生成した結晶を回収することを特徴とする、結晶性有機化合物を前記化合物を含む溶液から回収するための方法を提供する。

30

本発明の結晶化は、準安定領域の外で、すなわち、マスロウチ，エム．（Mathlouthi, M.）及びライサー，ピー．（Reiser, P.）（編者），「スクロース，性質及び用途（Sucrose, Properties and Applications）」の専門用語を使用すると、例えば、前記刊行物に従って、例えば、スクロースの結晶化を避けなければならない核形成領域の中で、行なうことが好ましい。

40

本発明の方法において、核形成は効果的な攪拌によって増加し、それ故、前記核形成が自発的に起こることを可能にする。前記攪拌は、高い粘度においても、結晶化マスの部分のより高い剪断領域（ここで、核形成は、前記マスを經由する結晶化が最大となるように適合される）内への、及びより高い剪断領域からの効果的な連続的混合が行なわれるように激しく行なう。

この様にして、結晶化マスの凝固が避けられ、そして、核は、結晶形を発展させ、結晶生長が阻止されるまで生長させることが可能であり、それによって、最も高い収率が得られ

50

る。核形成を誘発するために、種結晶を過飽和溶液に加えてもよい。最終的な結晶サイズは、典型的には約10～120 μmに限定される。本発明により行なわれる結晶性化合物の回収における改善は、基本的には、連続的混合（これにより、全結晶化収率は最大となる）下での非常に粘稠な溶液中の核形成メカニズムに基づく。

核形成が始まった後、得られる懸濁物（すなわち結晶化マス）の母液の高い粘度は、過飽和状態の結晶の生長と消失を実質的に妨げる；それでも、核形成は効果的な攪拌のために継続する。本発明の核形成過程の第一の期間の間、前記懸濁物は、母液の高い過飽和度を達成し且つ維持するために冷却される。その後、結晶化マスの温度と全固形物の濃度は、事実上一定である。前記母液の過飽和度は、全結晶化相の間で高く維持される、すなわち、前記系は、準安定範囲より上に実質的に継続的に維持される。

本明細書及び請求項の記載において、溶液の過飽和度は、回収すべき有機化合物に関する明らかな過飽和度を示すもの、すなわち、前記化合物の測定された含有率と溶解度との無単位の比率であり、これは、下記式から計算される：

試料溶液中の化合物の含有率

$s =$

試料溶液の温度における化合物の溶解度

前記式中、 s が過飽和度であり、そして、前記化合物の含有率と溶解度の測定単位は、純粋化合物g／溶媒100gである。又、用語「過飽和された」と用語「過飽和度」は、単に、回収すべき化合物に関する溶液の飽和度に関するものである。前記物質の純度は、乾燥物質中の前記物質の百分率を示す。

高い過飽和度とは、核形成過程が優位で且つ結晶生長が阻止される過飽和度を意味する。典型的には、本発明において、 s が1.4と4との間にあるとき、溶液は、高い過飽和度を有すると考えられる。

従来技術において、比較的高い過飽和度が核形成のために必要であり、そして、比較的高い過飽和度は、強い混合を用いることによって、低い粘度で最も効果的に保持されることが知られている。このような核形成が好ましいのであれば、明らかな操作条件は、比較的低い粘度と激しい混合であるであろう。それとは逆に、本発明において高い粘度が使用されるのであれば、それによって、結晶性化合物の優れた回収を得ることができる。

従来技術によると、又、結晶化マスの高粘度の母液からの小結晶生成物の分離に関する問題は、主に核形成に基づく結晶化の工業的応用を妨げた。強い核形成（自発的結晶生成）は、それ故、伝統的な結晶化方法においては、典型的には失敗であると見なされた。本発明の更なる観点に従って、結晶化マスの粘度が結晶の回収の直前に、又は結晶の回収に伴って減少する場合は、前記核形成において生産された小結晶生成物は、それでもなお結晶化マスから分離することができる。粘度は、例えば、結晶化マスを加熱することにより、及び／又は、出発原料溶液若しくはそこに含まれる溶媒の何れかを用いて結晶化マスを希釈することにより、減少させることができる。又、前記結晶が実質的に溶解しない別の溶媒の添加も可能である；例えば、スクロースの回収において、グリセリンは、このような溶媒として使用することができた。

本発明の特別な態様は、核形成によって得られた小結晶フラクションの濾過による回収である。

典型的な従来技術の結晶化方法においては、生成物のかなりの量が、最終的な母液の中で消失する。本発明は、母液からの所望生成物の回収において、著しい追加を与える。回収された原料は、伝統的な結晶化方法によって更に精製することができる。本発明によって全収率に関して成し遂げられた典型的な改善は、従来技術の方法と比較して5～30%、又は更にそれを越えるものであり、そして、最高80%の全収率を、伝統的な結晶化が無効な水溶液から得ることができる。

本発明の方法は、炭水化物、好ましくは容易に結晶化し得る炭水化物、例えば、アルドース及びアルジトール、例えば砂糖及び糖アルコール、並びにヒドロキシ酸及びアミノ酸、及びペタインの、それらの水溶液からの回収に特に適する。本文中で使用される用語「水溶液」は、結晶性化合物が初めに溶解され、それによって、前記溶液が過飽和状態に濃縮

10

20

30

40

50

された場合に核形成が容易に起こるように、結晶性化合物を十分な濃度で含む単一で均質な連続相が得られる媒体を意味する。前記水溶液は、それとともに混和可能な、或いは、供給物中の不純物として、又は、更なる加工を容易にするための助剤として、他の物質を含み得ると理解されたい。

本方法は、かなり不純な溶液から前記化合物を回収することができるので、本方法は、バイオマスから派生した水溶液から有機化合物を回収することに使用するのが適している。このような溶液は、糖蜜及び蒸溜残渣、バイオマス加水分解物又はその一部又はそれから得られる濃厚物、例えば、パルプ工業の蒸解液を包含する。このような水溶液は、原材料溶液中の回収すべき化合物の純度が比較的高く且つ不純物が流出物中に排出される、現代の工業的結晶化方法で得られた流出物（そこから結晶が分離された母液）を包含する。更に、本方法は、発酵を経由して製造された生成物、例えば、グルコナート、グルタメート及び乳酸の、それらの発酵溶液からの回収に適している。本発明の方法は、例えば下記の化合物の回収に適している：キシロース、マンノース、キシリトール、マンニトール、ラクトース、ラクチトール、スクロース、グルコース、フラクトース、マルトース、マルチトール、イソマルトース、イソマルツロース、ラクツロース、 α -D-グルコピラノシル（1 $\rightarrow$ 6）マンニトール、 α -D-グルコピラノシル（1 $\rightarrow$ 6）ソルビトール、 β -シクロデシストリン、イタコン酸、クエン酸、ベタイン、イノシトール、1, 4-アンヒドログルシトール。

本発明の方法は、技術的に可能であるか又は経済的に実行可能な範囲で、公知の方法により結晶化によって、溶液から結晶性物質が回収された場合に、特に有利である。言い換えると、本方法は、結晶性物質を、前記物質の低い純度を有する溶液から回収する際に特に有利である。

前記の有機化合物が本発明の方法によって回収される溶液は、核形成を行なわしめるために、最初に、十分な過飽和度の状態にされる。典型的には、これは濃縮及び／又は冷却によって行なわれる。好ましい濃縮方法は、減圧下での蒸発である。前記溶液は、例えば、75～98重量%の乾燥物質含有率に濃縮され得る；好ましい乾燥物質含有率は、扱うべき溶液に依存し、そして、例えば、82～95重量%であってよい。前記過飽和度は、実行可能な粘度の制限範囲内で得ることができる条件下で最大となる。

過飽和溶液から結晶を形成するために、冷却が最もしばしば使用され、処理すべき溶液の性質及び結晶化傾向は冷却時間及び冷却速度に影響を及ぼす。核形成工程において、過飽和溶液の冷却速度と、混合工程に対するワーキング・エネルギーの使用とは、実際、結晶化マスの凝固を避け、そして、例えば、通常10～100 μ mを越えない範囲内の結晶を提供し、そして結晶化マスの更なる核形成を促進するように結晶生長を制限するために、相互に関係がある。一般に、効果的な混合を用いない高過ぎる局部的剪断速度は、結晶化マスの凝固をもたらすので、避けられなければならない。与えられた粘度と投入動力において、結晶粒度分布は、冷却速度によって制御される。より高い純度のソースは、より速く冷却されてよく、他方、より多くの不純物又は天然の阻害剤を有するソースは、より遅い速度を必要とするかもしれない。

冷却の開始に先立ち、回収すべき化合物の細かく粉碎された種結晶を、前記溶液に添加することが好ましい；しかしながら、結晶化は、自発的な種添加（seeding）によっても開始され得る。以下に種添加と関連して使用される用語「充分な種添加（full seeding）」は、従来技術で周知であり〔甜菜—砂糖技術「Beet-Sugar Technology」，第3版，アール．エイ．マックギニス（R.A.McGinnis（1982年）第371～481頁参照〕、そして、種結晶のサイズ、所望の最終生成物の結晶サイズ、及び収率（但し、結晶の数は不変である）から計算される。

溶液は、核形成により必要とされる過飽和状態にされ、そして、前記溶液により形成された懸濁物及びその中に含まれる結晶も、下記において結晶化マスと呼ばれるであろう。

本発明の方法は特に有利であり、そして、乾燥物質に関して比較的低いキシロース含有率（すなわち、溶解された乾燥物質に関して約30～50重量%）を有する溶液からキシロースを回収する際に、個々に記述される。前記の場合において、従来技術の方法に含まれ

10

20

30

40

50

る分離工程はかなり少なくされる得るか、又は全く削除され得、そして、補助の溶媒の使用も削除され得、それ故、従来技術の方法に比べて本方法は基本的により費用がかからず、そして、キシロースを結晶性生成物の形で、例えば、クロマトグラフ分離によって精製するのが難しいキシロース溶液から回収することができ、この事は、それ故、従来技術の結晶化方法において必要とされるようなキシロース純度を要求しない。特に、本発明の対象は、バイオマスの加水分解生成物からのキシロースの回収のための前記方法であり、バイオマスの加水分解生成物は、木材加工工業から得られるキシロース含有副生成物フラクション、例えば、スルファイト蒸解液又はその一部又はそれから得られる濃厚液、例えば、スルファイト蒸解液、或いは、蒸解液の予備加水分解物の部分、又は蒸解液の後加水分解物若しくは限外濾過浸透物からクロマトグラフ的に製造された濃厚液であってもよい。10
処理すべき溶液がキシロースの水溶液（キシロース純度約30～50%）の場合には、本発明の好ましい態様に従って、使用すべき種結晶の量は多く、十分な種添加に比べて少なくとも10倍である。それ故、前記結晶化の間の過飽和度は、1.4～3.0、好ましくは1.5～2.5である。得られる結晶サイズ（結晶の長さ）は、典型的には10～100 μm である。

本発明に従ってキシロースに対して結晶化を実行する好ましい方法は、比較的高い速度、約10～50時間又はそれより少ない時間、核形成により要求される過飽和度で、種をまかれた結晶化マスで冷却することである。ここで、結晶化マスの温度は、結晶化マスの乾燥物質含有率に依存するが、典型的には20～50℃であり、そして、結晶化マスの粘度は、100～600 Pa sの範囲内にある。20

前記懸濁物は、十分な結晶化度（収率、母液のキシロース純度の減少）が達成されるまで攪拌される。例えば、高い剪断領域を有する1.3～1.7 m長（シャフトから先端部まで）のミキサー羽根板を備えた結晶化容器は、初期には3～6 rpm、そして高い粘度の期間には0.5～3 rpmの回転速度で、典型的に用いられる。混合効率に対する剪断速度は、結晶化マスの凝固を避け、そして、核形成を維持するために制御される。典型的には、前記ミキサーに適用される出力は、約100 W/m³と約800 W/m³との間である。前記範囲は効果的な混合を提供し、それによって、核形成された原料は、結晶化マスの内部に移送される。1～4日又はそれより少ない沈澱期間は、母液中のキシロース濃度を約20%又はそれより低く減収させ得る。

それ以後、結晶化マスの粘度が結晶化された物質を効果的に分離するために十分な程度に減少するまで、結晶化マスの過飽和度は、温度の増加及び／又は目に見える程結晶が溶解することなく結晶化マスを水又はキシロース含有溶液で希釈することによって、減らされる。結晶化マスの典型的な粘度は、粘度を減少させた後、5～100 Pa sである。前記結晶を、濾過、傾瀉、遠心等、好ましくは濾過によって分離することができる。その結果分離された母液（すなわち、流出物）は、非常に低いキシロース含有率（乾燥物質に対して16%程度と低い）に減少された。得られた結晶フラクションのキシロース純度は、結晶化マスのキシロース純度と前記工程の実施に依存するが、典型的には、乾燥物質に対して60～90%であり、そして、前記フラクションは、必要であるならば、例えば、通常の結晶化技術によって、容易に精製することができる。本発明の方法によって得られた結晶フラクションの純度は、溶媒で又は空気母液の容量を置換することによって、改善されることができる。30
40

前記溶液を面倒な精製処理に付することなく、従来技術の方法によって約70%未満の純度を有する溶液からキシロースを結晶化させることは可能でなかった。今や開発された本新規方法によると、乾燥物質に対して約30%程度と低いキシロース純度を用いて結晶化を行なうことができる。

本発明の別の好ましい態様によると、スクロースは、その水溶液から、例えば、砂糖工業で得られた糖蜜から、結晶化することができる。この場合、少量のグリセリン（又は、最終的な糖蜜中に存在するかもしれない幾つかの他の有機溶媒）を、結晶化工程に供給する前に、原材料の糖蜜に添加することができる。

この結果得られた溶液は、減圧下で約90～95 g/100 gの乾燥物質含有率（DS）

に蒸発され、次いで、 $80\sim90^{\circ}\text{C}$ で得られた結晶化マスは、晶析装置に移送される。結晶化マスは、 $70\sim90^{\circ}\text{C}$ で、粉碎スクロース（ $5\sim10\mu\text{m}$ の平均結晶サイズ）の種をまかれる。種結晶は、結晶化が主に結晶生長に基づく場合と比較して100倍までの量使用される。種結晶量は、効果的な混合の間に多くの新しい結晶が核形成によって作られるから、非常に本質的なものではない。

結晶化は、晶析装置の中で約10日間行なわれる。結晶化マスは、2～3日で約 50°C まで冷却され、次いで、濾過のための調製の前に、前記温度で約7日間攪拌される。結晶化マスの粘度は、最も高くても $800\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、そして、結晶化マスの粘度は、結晶化が進むにつれて減少する。

濾過の前に、結晶化マスの粘度は、温度を $5\sim15^{\circ}\text{C}$ 増加させることにより、及び／又は所望によりグリセリン及び／又は水を、約10重量%までの量増加させることにより、低下される。得られる結晶サイズは、典型的には約 $10\sim50\mu\text{m}$ である。

結晶フラクションは、加圧濾過によって回収されることが好ましい。今までのところ行なわれた実験で濾過後に得られた有効スクロース収率は、乾燥物質含有率（DS）に対して40～60%のスクロース純度を有する出発糖蜜に含まれるスクロースの約30%であった。前記収率は、工程条件を更に最適化することによって、改善することができる。

結晶性生成物を回収するための前記濾過は、圧力濾過器、例えば、適度な気孔率の繊維布を使用した、10～20プレートのラロックス（Larox）フィルターを用いて、2～16バル及び0.5ないし1.0時間の加圧時間で分離することにより行なうことが好都合であろう。

本発明の方法の特別な態様は、下記実施例により一層詳細に説明するが、下記実施例は、本発明の範囲を制限するものではない。

実施例の幾つかにおいて、結晶性化合物の濃度は、異なる純度での本発明の実行可能性を示すために、純粋な化合物の添加によって増加された。

乾燥物質含有率は、カール・フィッシャー滴定法（DS）によって又は屈折率的方法（RDS）によって決定された。

炭水化物は、イオン交換樹脂が Na^{+} 及び Pb^{2+} 形で存在するカラムを使用する液体クロマトグラフィー（HPLC）によって、又はPEDLC（すなわち、パルス電気化学検出器を使用するHPLC）を用いて分析された。色は、アダプテッドICUMSA法（adapted ICUMSA method）〔砂糖分析（Sugar Analysis）；砂糖分析の規格法のための国際委員会（ICUMSA）により推奨された公的且つ試験的方法〔Official and Tentative Methods Recommended by the International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis（ICUMSA）〕、編者シュナイダー、エフ（Schneider, F），ICUMSA，ペータボロー（Peterborough），英国，（1979年），第125～128頁参照〕によって、pH5（キシロース結晶化の例）及びpH7（他の例）で、そして、濾過された溶液（ $0.45\mu\text{m}$ ）から、 4.20nm で測定を行なうことによって、決定された。

実施例1

キシロースの結晶化

ブナノキ材のマグネシウム塩基・亜硫酸蒸解液からのクロマトグラフ分離（米国特許第4631129号に記載の方法の第一段階に実質的に合致）により得られたキシロースフラクション1501（約105kgの固形分を含み、キシロース純度が39.3%である。）を減圧下約 60°C で蒸発して約80lの容積にした。このキシロースフラクションに過飽和値2.24で粉碎キシロース25gを 58°C で種付けした。そして結晶化マスを100lの結晶化器に移した。

結晶化マスを約25時間内に 58°C から約 20°C まで同時攪拌（simultaneous stirring）（RVDV-I型Brookfield粘度計で測定して粘度 $190\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）による直線冷却に処し、その間に過飽和は初めは3.7時間内に1.66まで減少し、その後1.93（種付けから20.9時間、温度 30.7°C ）に増加しそしてその後再び次第に減少した（ 20°C で過飽和は約1.70であった）。結晶化マスを更に約 20°C で攪拌した。ラロックス（Larox）型PF0.1H2の加圧ろ過器を使用し

て結晶化マスから結晶を分離した。試料（20～200 g）を結晶化マスから異なる時間に採取し母液を分離し、残った結晶化マスの攪拌を続けた。結晶化マスのろ過の前に、その温度を約30℃に上げ、そして粘度を減少させた。

種付けから74.3時間後に、結晶化マスの試料の粘度は約30℃で66 Pa sであった。結晶化マスの試料を上記のラロックス（Larox）加圧ろ過器を使用して、初めはろ過圧13バールで15分間ろ過し、そしてその後ろ過圧14.5バールで5分間ろ過した。得られた結晶ケーキの厚みは約2.5 cmであった。ろ過前の結晶化マスの乾物収率は20.2%でありそしてキシロース収量は50.4%であった。分析結果を下記の第1表に示してあり、表中述語と略語は下記の意味を持つ：

開始＝冷却開始前の結晶化マスの試料

pH 5%＝RDS 5%まで水で希釈した試料から決められたpH

電導度＝RDS 5%まで水で希釈した試料から決められた電導度

灰分＝硫酸塩灰分についてのスクロース係数を使用することにより電導度から計算される灰分

ろ過量＝ろ過器に供給される結晶化マス

実施された試験は、キシロース収率と純度は結晶化ゾーンにおける結晶化マスの攪拌時間に影響されたことを示している（この場合、約20～30℃の温度範囲内）。

ろ過された結晶分のキシロース純度は最高83.8%（種付けからの時間は76.2 hrであった；結晶化マスの粘度は29.8℃で66 Pa sであった；14.5バールにおける約5分間のろ過）であった。ろ液即ち流出分のキシロース純度は最低18.1%であった（種付けから時間は220 hr；29.2℃における結晶化マスの粘度は59 Pa s；13～14バールにおける15分間にわたるろ過）。結晶化マスの結晶へのキシロース収率は最高63.2%であった（種付けからの時間49.3 hr）。

実施例 2

キシロースの結晶化

他に記述のない限り手順は実施例1と同様である。処理されるキシロース含有溶液（20.5 kg）は、ブナノキ材のマグネシウム塩基・亜硫酸蒸解液からのクロマトグラフ分離により得られたキシロースフラクションと前回の核結晶化試験から得られた結晶ケーキの水溶液を合わせることににより得られた。溶液は62.7%の乾物含量（DS）と53.0%のキシロース純度を持っていた。

溶液を89.7%の乾物含量（DS）になるまで蒸発した。13.4 kgの結晶化マスを101の結晶化器に移した。65℃で5 gの粉碎キシロース（結晶径50 μm）を使用して、過飽和1.96にて種付けし、約17時間内に65℃から約20℃へ直線的に冷却した。その時間の間に、過飽和は1.71へ減少し、そして結晶化マスを核化範囲（温度約20～22℃で）内で攪拌した時、過飽和は1.70～1.76の範囲内に維持されていた。種付けから21.5時間後（22℃における粘度183 Pa s）に、結晶化マスを32℃に加熱し、加圧ろ過器でろ過した（15分間、ろ過圧13.5バール）。

ろ過に先立つ結晶化マスの結晶への乾物収率は38.1%でありそしてキシロース収率は72.1%であった。分析結果を下記の表2に示してあり、表中の述語と略語は実施例1中と同じ意味を持つ。

実施例 3

ベタインの結晶化

処理される溶液は、糖蜜のクロマトグラフ分離のベタインフラクションからベタインを結晶化することにより得られたろ液であった（参照；上記のフィンランド特許第77 845号；国際出願WO 81/02420）。この溶液の乾物含量（DS）は63.4 g/100 gであり、その分析結果を下記の表3に示した。

この溶液12.3 kgをロータリエバポレータ中、減圧下80℃以上の温度で蒸発して乾物含量（DS）90.2 g/100 g（分析結果を表3に示してある）にした。かくして得られた濃縮液の直線冷却プログラムを61の結晶化器中で95℃から開始した；その時溶液の過飽和は1.74であった。全部の結晶化の間結晶化マスを急激に攪拌していた。

6.2時間後に、温度は76.5℃であり、過飽和は3.18であり、そして結晶化は起こらなかった。その点で、0.6gの粉碎ベタインー水和物を添加し、そして核化が開始した。結晶化マスから試料(20-200g)を異なる時点で採取し母液を分離し、そして結晶化マスの攪拌を継続した。冷却を直線的に30℃まで継続した(ベタインー水和物による種付けからの時間は31.1時間)、その時の過飽和は2.43であった。結晶化マスをこの温度で3.8hr攪拌し、その後温度を0.8時間内に35℃まで上げ(その時の粘度は113Pasであった)次いで更に0.9時間内に37℃まで上げた。その点で粘度は84Pasであり、そして結晶フラクションを結晶化マスから実施例1のラロックス加圧ろ過器を使用してろ過圧14-15バールで30分間にわたり分離した。厚み8mmの乾燥結晶ケーキを得た。

10

分析結果は下記の表3に示してあり、表中述語と略語は前出の意味と同じであるが、色をpH7で測定した。更に、第1欄で使用される術語「溶液」は蒸発前の原料溶液である。結晶フラクションへのベタイン収率は、原溶液に含まれるベタインの37.7%であり、結晶フラクションへのイノシトール収率は原溶液に含まれるイノシトールの55.5%であった。

実施した試験は、ベタインとイノシトール収率と純度が核化範囲における攪拌時間により影響されることを示した。ろ過した結晶フラクションのベタインとイノシトールを合わせた純度は最高で87.1%であった(種付けからの時間は37hr)。結晶化マスから分離したろ液即ち流出分のベタイン純度は最低で33.3%そしてイノシトール純度は7.0であった(種付けから31hr)。

20

実施例4

ベタインの結晶化

処理される溶液は、実施例3のそれであった。この溶液13.6kgを減圧下ロータリエバポレータ中、80℃より僅かに低い温度で蒸発して乾物含量(DS)97.6g/100gにした。その状態で、種付けは自然発生し、過飽和は3.69であった。結晶化マス7kgを6lの結晶化器に移し95℃にし、次いでそれに約90℃の水150mlを添加した。かくして調製した結晶化マスを激しく攪拌しながら10時間内に95℃から70℃に冷却した。結晶化マスをこの温度で約9時間(一夜)攪拌し、その後それを約5時間で定常温度36℃に冷却し、その温度で結晶化マスを約62時間にわたり攪拌した。結晶化マスの粘度は70℃で15.6Pas、45℃で55Pasであった。そして(種付けから)90時間の攪拌の後36℃で347Pasであった。上述の攪拌時間の後、結晶化マスの温度を初めは48℃に上げ(粘度75Pas)、そしてその後結晶フラクションを45℃で結晶化マス(粘度116Pas、過飽和17.87)から、実施例1のラロックス加圧ろ過器を使用して、ろ過圧14.5バールで30分間にわたり分離した。厚み8mmの十分に乾燥した結晶ケーキが得られた。

30

分析結果を下記の表4に示したが、表中、術語と略語は実施例3のそれらに相当する。結晶フラクション中へのベタインの収率は原溶液に含有されるベタインの47.0%であり、そして同じくイノシトールの収率は原溶液に含有されるイノシトールの60.5%であった。

ベタインとイノシトールのろ過した結晶フラクションの合わせた純度は、最高で77.3%であり、そして流出分のベタインの純度は最低で30.9%であり、そしてイノシトールの純度は最低で6.5%であった。

40

実施例5

キシリトールの結晶化

処理される溶液は、キシリトール結晶化から得られた流出分である。それをロータリエバポレータを使用して圧40ミリバール、70℃で蒸発して、93.8g/100gの乾物含量(キシリトール表の読出しにより決めたRDS)にした。

得られた結晶化マス12.3kgを10lの結晶化器に移して温度50℃(s=1.5)にし、粉碎キシリトール10gで種付けし、そして10時間内に25℃へ冷却した。25℃に到達してから約3時間後に、結晶化マスの粘度は61.5Pas(s=3.9)であった

50

。その結晶化マスをこの温度で合計 8 時間攪拌し、その後更に温度を下げた（冷却水の温度は 15℃）。約 3 時間後に、結晶化マスの温度は 16℃（ $s = 4.9$ ）であった。結晶化マスをこの浴温で 18 時間攪拌し、その後、結晶化マスの温度が 18℃である時、その粘度は 250 Pa s（ $s = 3.0$ ）であった。

その後、結晶化マスの温度を 3 時間内に約 25℃に上げ（粘度はその時、81.5 Pa s（ $s = 2.1$ ）であった）、更に 28℃に約 2 時間内で上げた。

その時点で、結晶化マスの粘度は約 59.5 Pa s（ $s = 2.0$ ）であり、そして結晶フラクションを結晶化マスから、ラロックス加圧ろ過器を使用して、12 パールのろ過圧で 15 分間にわたり分離した。適当な結晶ケーキが形成される前に圧縮を解除した。

分析結果を下記の表 5 に示したが、表中、術語と略語は実施例 3 中と同じ意味を持つ。

結晶フラクション中へのキシリトールの収率は開始溶液に含有されるキシリトールの 67 %であった。

実施例 6

スクロースの結晶化

処理される溶液は、ビート糖工場から得られた糖蜜であった。溶液をロータリエバポレータ中で蒸発して、乾物含量（スクロース表の読み取りにより決められた R D s）90.3 g / 100 g にした。

得られた結晶化マス 14.5 kg を 10 l の結晶化器に移し温度 62℃にしそして粉碎スクロース 10 g で種付けし、そして同時の激しい攪拌（*simultaneous vigorous stirring*）により 40℃に 40 時間内に冷却した。温度が 40℃に到達してから約 25 時間後に、結晶化マスの粘度は 550 Pa s であった。結晶化マスの温度を約 5 時間内に 53℃に上げ、その時の粘度は 111 Pa s であった。そして結晶フラクションをラロックス加圧ろ過器を使用して、ろ過圧 112 パールで 15 分間にわたり分離した。十分に乾燥した結晶フラクションが形成される前に圧縮を解除した。

分析結果を下記の表 6 に示したが、表中、術語と略語は実施例 3 中と同意味である。

実施例 7

キシリトールの結晶化

出発物質は、前出のキシリトールの結晶化から得られた流出分であった。それを実験室用減圧ろ過器でろ過した。得られた溶液中の乾物基準（R D s）のキシリトールの純度は、純粋なキシリトール結晶を添加することにより約 46 %に増加した。その溶液を実験室用エバポレータを使用して、浴温 60 – 70℃で 6 時間にわたり蒸発して、乾物含量（R D s）94.1 g / 100 g にした。

かくして得られた結晶化マス 13.58 g を 10 l の結晶化器に移して浴温 50℃にし、20 分間攪拌した。その時点で、結晶化マスの温度は 51℃であり、過飽和は 1.7 であった。次いでその結晶化マスを 10 g の粉碎キシリトールで種付けし、15 時間内の（冷却水の温度）50℃から 23℃への直線的な冷却に処した。この冷却期間の終点で、結晶化マスの温度は 24℃であり、粘度は 110 Pa s でありそして過飽和は 3.2 であった。

その結晶化マスを更にこの温度で約 2 時間にわたり攪拌し、その後その温度を約 3 時間の間に 20℃に冷却し（その時の粘度は 200 Pa s であり、過飽和は 3.5 であった）、更に 16℃に約 3 時間内に冷却した。その時の結晶化マスの粘度は 345 Pa s であった。大体この温度（15℃の温度における冷却水）における結晶化マスの攪拌を 42 時間継続した。この温度における 17 時間の攪拌の後に採取した試料の粘度は 400 Pa s でありそして過飽和は 4.0 であった。この攪拌期間の終点にいて、結晶化マスの粘度は 407 Pa s であった。

その後、結晶化マスの温度を半時間内に 20℃に上げ（その時の粘度は 256 Pa s であった）、更に 23℃に 3 時間内に上げた。その時点で結晶化マスの粘度は 198 Pa s であった。結晶化マスの試料はこの時点で採取し、そしてその試料から流出試料を実験室的遠心分離機により分離した。

次いで、結晶化マスを結晶化器から取り出し、水を結晶化マスの 5 重量%の量添加して粘

10

20

30

40

50

度を下げ、そして結晶フラクションを、前記のラロックス加圧ろ過器を使用して、ろ過圧 15 バールで 30 分間にわたり分離した。

分析結果を下記の表 7 に示したが、表中、術語と略語は実施例 5 と同じ意味を持つ。

ラロックスろ過の間の結晶ケーキ中へのキシリトールの収率は、開始溶液中に含有されるキシリトールの 57 % であった。

実施例 8

キシリトールの結晶化

実施例 7 と同じ出発材料を使用した。ろ過溶液中のキシリトールの純度を、純結晶キシリトールを添加することにより約 47 % に増加した。その溶液をロータリエバポレータを使用して、浴温 70 °C で蒸発して、乾物含量 (R D s) 94.4 g / 100 g にした。

かくして得た結晶化マス 13.52 g を 10 l の結晶化器中に移した。実施例 7 中と同じに、結晶化マスを全工程で有効に攪拌した。結晶化マスを温度 56 °C (s = 1.4) で粉碎キシリトール 10 g を使用して種付けし、直線冷却に処した。約 26 時間内に結晶化マスは約 20.5 °C の温度に到達した。結晶化マスをこの温度で 42 時間攪拌し、その後過飽和は 3.6 であった。この攪拌の終点における結晶化マスの粘度は、280 Pa s であった。

その後、結晶化マスの温度を約 2 時間内に 25 °C に上げ (その時の粘度は 176 Pa s であった ; s = 3.1) そしてこの温度における攪拌を 1 時間継続した。結晶化マスの試料をこの点で採取し、その試料から流出試料を実験室用遠心分離機により分離した。

次いで結晶化マスの一部分を結晶化器から取り出し、それに水を 5 重量 % の量で添加して粘度を低下した所、粘度は水の添加後 28 Pa s であった。結晶フラクションをこの部分から、前実施例のラロックス加圧ろ過器を使用して、16 バールのろ過圧で 1 時間 15 分にわたり分離した。

エタノールを結晶化器中の結晶化マスの残部に結晶化マスの 5 重量 % の量で添加し、その結晶化マスを 25 °C で約半時間にわたり攪拌した。次いで結晶化マスを結晶化器から取り出し、結晶化マスの一番目の部分についての上記方法と同じようにしてろ過した。

分析結果を下記の表 8 に示してあるが、表中、術語と略語は実施例 5 のそれらに相当し、ろ過 I は水添加によるラロックスろ過に相当し、ろ過 II はエタノール添加によるラロックスろ過に相当する。

(水の添加による) 一番目のろ過からの結晶ケーキ中へのキシリトール収率は初期溶液中に含有されるキシリトールの 68 %、そして (エタノールの添加による) 二番目のろ過からのそれは 74 % であった。

実施例 9

スクロースの結晶化

処理される原料はビート糖工場から得られる糖蜜であった。糖蜜をろ過し、ろ液を減圧下蒸発して、B x 93.0 の乾物含量になるまで蒸発した。得られた結晶化マス 100 l を 100 l 結晶化器中へ移し、100 g の粉碎スクロースを使用して 78.5 °C で種付けしそして同時有効攪拌 (s i m u l t a n e o u s e f f e c t i v e s t i r r i n g) で約 60 時間内に 50 °C まで冷却した。その時の結晶化マスの粘度は約 800 Pa s であった。そして温度を実質的に変更しないで攪拌を連続した。50 °C の温度に到達した後約 170 時間で、結晶化マスは約 670 Pa s の粘度を持っていた。約 50 °C での 172 時間後に、結晶化マスの温度を約 60 °C に約 5 時間内に上げ、そしてこの温度で約 24 時間後に、結晶化マスは約 280 Pa s の粘度を持っていた。60 °C の温度に到達した後約 60 時間で、結晶化マスは 241 Pa s の粘度を持っていた。

粘度を水 (2 重量 %) の添加により更に下げ、そして結晶化フラクションをラロックス加圧ろ過器を使用して、ろ過圧 16 バールで 60 分間にわたり分離した。ラロックスへの導入 (ろ過) の温度をろ過直前に急激に 69 °C に上げた。

分析結果は下記の表 9 に示してあり、表中、術語と略語は、他に記述のない限り前出の実施例中と同じ意味を持つ。

実施例 10

スクロースの結晶化

処理される原料は実施例 9 中と同じ糖蜜であった。そしてそれを初めに、蒸発前のろ過した溶液へ若干量のグリセリンを添加した点以外は、実施例 9 に記載の通りに処理した。蒸留残渣のクロマトグラフフラクションから得られたグリセリンフラクションがグリセリン添加のために使用され、そしてグリセリンの添加量はろ過溶液に含まれる乾物の 10% であった。

かくして得られた結晶化マス (B x 92.0) を 100 l の結晶化器に入れ、そしてその結晶化マスを粉碎スルコース 100 g を 76°C で種付けした。その結晶化マスを同時有効攪拌で約 50°C に約 60 時間内に冷却した。その時の結晶化マスの粘度は約 210 Pa s でありそして攪拌をこの温度で 11 時間継続した。その後、温度を 46.5°C に冷却し、

10

それによりこの温度で 145 時間内に粘度は初めは約 280 Pa s に増加しそして次第に約 220 Pa s に減少した。

次いで温度を次第に 53°C に上げ (粘度 120 Pa s) そしてこの温度で約 30 時間後に、結晶フラクションをラロックス加圧ろ過器を使用して、16.2 バールのろ過圧で 65 分間にわたり分離した。

分析結果は下記の表 10 に示してあり、表中、術語と略語は、前出の実施例中と同じ意味を持つ。

実施例 11

20

スクロースの結晶化

処理される原料は、砂糖工場から得られた糖蜜である。糖蜜を減圧下蒸発して乾物含量 DS 88.1 (カールーフィシャー法により決定) にした。

得られた結晶化マス 12.3 kg を 10 l の結晶化器に移し、粉碎砂糖 10 g で種付けしそして同時有効攪拌により 50°C へ約 60 時間内に冷却した。その時の結晶化マスの粘度は約 860 Pa s であり、次いで攪拌を温度を実質的に変えないで継続した。温度が 50°C に到達した 11 日後に、結晶化マスの粘度は約 800 Pa s であり、初めの流出試料を結晶化マスから実験室用遠心分離器で分離し、水 50 ml をそのマス中に混合して粘度を減少させた。

水添加の 4 日後、結晶化マスの粘度は約 510 Pa s であり、温度は 50°C であった。第二番目の流出試料を結晶化マスから実験室用遠心分離器で分離し、水 200 ml をそのマス中に混合して粘度を減少させた。

30

200 ml の水添加後、結晶化マスの温度を約 60°C へ約 5 時間内に上げることににより、粘度を更に低めた。この温度で約 1 時間後に、結晶化マスの粘度は約 75 Pa s であった。そして結晶フラクションをラロックス加圧ろ過器を使用して 16 バールのろ過圧で 60 分間にわたり分離した。ろ過速度は遅かった。ろ布は孔径約 17 μ m の Tamfelt 71-2209-L1 であった。分析結果は下記の表 11 に示してあり、表中、他に記述のない限り、術語と略語は、前出の実施例中と同じ意味を持つ。

実施例 12

スクロースの結晶化

40

処理される原料は、フィード (feed) シロップの純度を約 58% / DS に上げるために若干量のスクロースを添加した以外は、実施例 11 と同じ糖蜜であった。シロップを減圧下蒸発して DS 89.7 の乾物含量にした。

得られた結晶化マス 8.4 kg を 6 l の結晶化器に移し、8 g の粉碎スクロース 8 g を使用して約 75°C で種付けしそして同時有効攪拌により約 60 時間内に 50°C へ冷却した。その時の結晶化マスの粘度は約 900 Pa s であり、次いで水 60 ml をその結晶化マス中に混和して粘度を下げた。そして攪拌を、実質的に温度を変えないで継続した。温度 50°C に到達してから 8 日後に、結晶化マスの粘度は約 720 Pa s であった。一番目の流出液を結晶化マスから実験室用遠心分離器を使用して分離しそしてその結晶化マス中に水 20 ml を添加した。

50

水添加4日後に、結晶化マスの粘度は約610 Pa sでありそして温度は50℃であった。そして63%グリセリン／水・溶液1 kgを結晶化マスに混合して粘度を下げた。

グリセリン添加5日後に、結晶化マスの粘度は17 Pa sでありそして温度は50℃であった。この温度での1日にわたる混合後に、結晶フラクションをラロックス加圧ろ過器を使用してろ過圧16バールで60分間にわたり分離した。ろ布は実施例11中のそれと同じであった。

分析結果は下記の表12に示してあり、表中、他に記述のない限り、術語と略語は、前出の実施例中と同じ意味を持つ。

上記の実施例で得られた乾物の収率（w/w %で表現）は下記の式により計算される：

$$\left[\text{乾物収率} \right] = \left[\text{結晶化性化合物の収率} \right] \times \left[\frac{Q_{\text{mass}}}{Q_{\text{crystal}}} \right] \quad 10$$

（式中、 Q_{mass} は結晶化マスの純度を表しそして Q_{crystal} は結晶ケーキの純度を表す。）。

実施例1-12で得られた収率並びに各々の場合のフィード（feed）純度、即ち乾物基準のフィード中の回収される化合物の濃度を下記の表13に纏めた。

表13では、下記の式を使用して、ろ過の総収率が、結晶化マス、ろ過流出分と結晶ケーキ純度から計算されている：

ろ過総収率＝

$$\left[\frac{Q_{\text{mass}} - Q_{\text{run-off}}}{Q_{\text{crystal}} - Q_{\text{run-off}}} \right] \times \left[\frac{Q_{\text{crystal}}}{Q_{\text{mass}}} \right] \times 100\% \quad 20$$

（式中、 Q_{mass} と Q_{crystal} は上述と同じに定義され、そして $Q_{\text{run-off}}$ はろ過流出分の純度を表す。）。

例えば、実施例1のキシロースの収率は、表1のデータを使用して、下記のように計算される：

$$\begin{aligned} \text{キシロースの収率} &= \frac{40.1 - 22.4}{74.5 - 22.4} \times \frac{74.5}{40.1} \times 100\% \\ &= 63.1\% \end{aligned} \quad 30$$

ろ過の有効収率は結晶ケーキ純度100%を使用して計算される。これらは、どれだけの量の純粋な化合物が、低純度の結晶ケーキから精製され得るかを示している。

表 1
キシロース結晶化の分析

	開始	ろ過量	結晶ケーキ	流出分
乾物含量 (DS), g/100 g	89.2	88.0	93.3	79.2
pH (溶液30-50%)	2.5	2.6	2.6	2.6
pH 5 %	2.9	2.9	3.0	3.0
導電度(乾物5 %を有する溶液より), mS/cm	2.22	2.20	1.16	2.64
灰分 %	3.99	3.96	2.08	4.39
色度 (colour), ICUMSA	14000	15000	6800	19600
乾物 (DS) に基づく炭水化物含量				
グルコース	2.7	2.6	1.8	3.2
キシロース	40.1	40.5	74.5	22.4
ガラクトース+ラムノース(galact.+rhamn.)	3.7	3.8	1.8	4.6
アラビノース	0	0	0	0
マンノース	3.6	0.7	0.3	4.5

表 2
キシロース結晶化の分析

	開始	ろ過量	結晶ケーキ	流出分
乾物含量 (DS), g/100 g	89.7	89.9	94.8	83.7
pH 5 %	3.1	3.1	3.2	3.0
導電度(乾物5 %を有する溶液より), mS/cm	2.22	2.22	1.23	3.02
灰分 %	4.00	4.00	2.22	5.44
色度 (colour), ICUMSA	13000	13400	700	20000
乾物 (DS) に基づく炭水化物含量				
グルコース	2.2	2.3	1.2	3.1
キシロース	52.5	52.8	78.0	29.2
ガラクトース+ラムノース(galact.+rhamm.)	3.2	3.2	1.5	4.3
アラビノース	0	0	0	0
マンノース	2.6	2.6	1.23	3.8

表 3
ベタイン結晶化の分析

	溶液	開始	ろ過量	結晶ケーキ	流出分
乾物含量 (DS), g/100 g	63.4	90.2	91.9	91.1	89.8
pH (溶液30-50%)	9.9	10.0	10.0	10.0	10.0
pH 5 %	9.8	9.8	9.8	9.6	9.7
導電度(乾物5 %を有する溶液より), mS/cm	2.50	2.49	2.49	1.00	3.00
灰分 %	4.50	4.48	4.48	1.81	5.40
色度 (colour), ICUMSA	127500	139400	132500	42400	165000
乾物 (DS) に基づく炭水化物含量					
ラフィノース	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
スクロース	1.8	1.8	1.8	0.7	2.2
他の二糖類	0.5	0.7	0.7	0.0	0.4
グルコース	5.4	5.5	5.6	1.7	6.6
フルクトース	7.9	7.9	8.3	2.7	9.7
イノシトール	11.1	11.2	11.2	21.6	7.0
グリセロール	8.1	8.3	8.8	3.5	9.7
ベタイン	46.8	47.4	47.3	65.5	40.5

(19)

JP 4045463 B2 2008.2.13

10

20

30

40

表 4
ベタイン結晶化の分析

	開始	ろ過量	結晶ケーキ	流出分
乾物含量 (DS), g/100 g	97.6	95.5	96.9	93.6
pH 5 %	9.9	9.9	9.7	9.9
導電度(乾物5 %を有する溶液より), mS/cm	2.50	2.54	1.32	3.34
灰分 %	4.50	4.57	2.38	6.01
色度 (colour), ICUMSA	130000	135000	30900	183000
乾物 (DS) に基づく炭水化物含量				
ラフィノース	0.0	0.0	0.0	0.0
スクロース	1.6	1.7	0.7	2.3
他の二糖類	0.4	0.0	0.0	0.6
グルコース	5.8	6.2	2.3	8.2
フルクトース	7.6	9.3	3.6	11.6
イノシトール	10.4	11.6	17.1	6.5
グリセロール	7.0	7.7	3.3	9.7
ベタイン	43.6	48.9	60.2	35.1

表 5
キシリトール結晶化の分析

乾物含量 (RDs), g/100 g	開始	ろ過量	結晶ケーク	流出分 ¹⁾
乾物 (RDs) に基づく炭水化物含量	93.8	92.9	92.5	17.2 ²⁾
単糖類	4.4	4.5	3.5	5.8
グリセロール	4.0	4.1	3.4	4.8
マンニトール	12.0	12.0	10.7	14.3
ラムニトール	0.9	0.9	0.9	1.1
キシリトール	38.0	38.1	44.12	29.7
ソルビトール	8.5	7.6	7.8	9.8
その他 (検知されない物質)	32.2	32.9	29.6	34.5

- 1) 流出分試料はフィルターに供給される結晶マスから実験室用遠心分離機(4500rpm)により分離される。
 2) 試料は水で希釈され、および初期の乾物含量は測定されない。

表 6
スクロース結晶化の分析

乾物含量 (R D s) , g/100 g	開始	ろ過量	流出分	流出分 ²⁾
乾物 (R D s) に基づく炭水化物含量	90.3	91.0	81.9	--
ラフィノース	2.2	2.2	2.3	2.3
スクロース	60.0	57.8	55.1	54.0
ベタイン	5.6	5.9	6.2	6.4

2) 流出分試料はろ過によって結晶マスから実験室用遠心分離機(4500rpm)により分離される。

10

20

30

40

表 7
キシリトール結晶化の分析

乾燥量 (R D s) , g/100 g	終了	ろ過量	結晶ケーク	流出分 ¹⁾	流出分 ²⁾
乾燥 (R D s) に基づく炭水化物含量	93.9	89.4	94.3	77.7	--
グリセロール	5.1	4.2	2.3	5.3	6.3
マンニトール	10.8	10.2	5.5	14.4	16.8
ラムニトール	0.9	0.9	0.4	1.3	1.4
キシリトール	45.4	46.3	71.8	30.4	23.1
ソルビトール	7.0	7.8	4.6	10.2	11.6
他のもの (単糖類および非検知物質)	30.8	30.6	15.1	38.4	42.2

(23)

終了 = 結晶化の終了における結晶マス

1) ラロックス加圧フィルター(Larox pressure filter) からの流出分

2) 結晶マスから実験室用遠心分離機(4500rpm) により分離される流出分試料。

表 8

キシリトール結晶化の分析

乾燥物 (R D s) に基づく炭水化物含量 ろ過 I	開始	ろ過量	結晶ケーク	流出分 ¹⁾	流出分 ²⁾
乾燥物含量 (R D s) , g/100 g	94.0	89.9	94.2	82.4	--
グリセロール	2.1	3.7	3.0	3.4	2.3
マンニトール	8.7	9.4	4.3	13.4	15.1
ラムニトール	0.7	0.5	1.1	0.7	0.9
キシリトール	49.5	46.7	75.2	28.4	22.9
ソルビトール	5.2	7.4	10.1	10.4	10.6
他のもの (単糖類および非検知物質)	33.8	32.3	6.3	43.7	48.2
ろ過 II	開始	ろ過量	結晶ケーク	流出分 ¹⁾	流出分 ²⁾
乾燥物含量 (R D s) , g/100 g	94.0	89.4	94.7	79.5	--
グリセロール	2.1	3.3	--	--	--
マンニトール	9.7	9.1	4.1	12.6	--
ラムニトール	0.7	0.5	0.0	0.8	--
キシリトール	49.5	45.2	74.5	24.9	--
ソルビトール	5.2	7.2	3.5	9.5	--
他のもの (単糖類および非検知物質)	32.8	34.7	17.9	52.2	--

1) ラロックス加圧フィルター(Larox pressure filter) からの流出分

2) 結晶マスから実験室用遠心分離機(4500rpm)により分離される流出分試料。

表 9

スクロース結晶化の分析

	フィードシロップ	開始	ろ過量	結晶ケーキ	流出分 ¹⁾
乾物含量 (Brix計による)	77.0	92.7	90.8	93.6	--
乾物 (R D s) に基づく炭水化物含量					
ラフィノース	2.5	2.6	3.5	1.8	3.7
スクロース	60.9	61.5	61.0	70.8	52.9
ベタイン	5.2	5.3	5.4	3.2	5.8

1) 結晶マスから実験室用遠心分離機(4500rpm)により分離される流出分試料。

表 10
スクロース結晶化の分析

乾物含量 (Brix計による)	開始	ろ過量	結晶ケーク	流出分 ¹⁾	流出分 ²⁾
乾物 (RDS) に基づく炭水化物含量	92.0	92.2	95.2	90.0	--
ラフィノース	2.6	2.6	1.1	3.2	3.1
スクロース	54.8	52.2	80.5	46.7	44.1
グルコース	2.8	2.8	1.9	3.2	3.2
フルクトース	0.6	0.5	0.9	0.5	0.6
イノシトール	0.4	0.3	0.1	0.3	0.4
グリセロール	8.3	8.2	2.9	9.8	9.5
ベタイン	5.1	5.0	1.8	6.1	5.8

(26)

- 1) ラロックス加圧フィルター(Larox pressure filter) からの流出分
 2) 結晶マスから実験室用遠心分離機(4500rpm) により分離される流出分試料。

10

20

30

40

表 1 1
スクロース結晶化の分析

	開始	第 1 流出分 ¹⁾	第 2 流出分 ¹⁾	流出分 ²⁾
乾物含量 (DS), g/100 g	88.1	39.6 ³⁾	45.7 ³⁾	25.7 ³⁾
乾物 (RDS) に基づく炭水化物含量				
ラフィノース	1.2	1.4	1.3	1.4
スクロース	43.0	36.0	38.8	41.4
グルコース	3.6	2.2	2.2	2.1
フルクトース				

- 1) 結晶マスから実験室用遠心分離機(4500rpm)により分離される流出分試料。
- 2) ラロックス加圧フィルター(Larox pressure filter)からの流出分
- 3) DSは試料の希釈後に測定される。

表 1 2

スクロース結晶化の分析

	開始	ろ過物	ろ過ケーク	流出分 ¹⁾	第 1 流出分 ²⁾
乾物含量 (D S), g/100 g	89.7	86.3	45.5 ³⁾	34.5 ³⁾	47.9 ³⁾
乾物 (R D s) に基づく炭水化物含量					
ラフィノース	1.0	1.1	0.6	1.1	1.4
スクロース	57.3	50.2	66.3	41.8	37.5
グルコース	2.7	1.5	1.0	1.9	2.3
フルクトース	6.3	5.3	3.2	0.3	7.1
グリセロール	0	11.7	7.2	13.4	0

1) ラロックス加圧フィルター(Larox pressure filter) からの流出分

2) 結晶マスから実験室用遠心分離機(4500rpm) により分離される流出分試料。

3) D Sは試料の希釈後に測定される。

表 13

実施例	フィード 純度	ろ過による総収量	ろ過による有効収量
1	40 %	キシロース 63-76 %	57-67 %
2	52.5%	キシロース 71 %	63 %
3	11.2% 47.3%	イノシトール ベタイン 55 % 38 %	40 % 24 %
4	10.4% 43.6%	イノシトール ベタイン 60.5% 47 %	40 % 30 %
5	38 %	キシリトール 67 %	31 %
6	60 %	スクロース --	18 %
7	45.4%	キシリトール 57 %	47 %
8	49.5%	キシリトール 68 %	60 %
9	61 %	スクロース 52 %	28 %
10	55 %	スクロース 35 %	28 %
11	43 %	スクロース --	25 %
12	57.3%	スクロース 45 %	29 %

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 9/02 6 2 5 F
C 1 3 F 1/02

(72)発明者 エリクソン, クリスティアン
フィンランド国, エフアイエヌ-20740 ツルク ウンデンツバンカツ 6 アー 14

審査官 長谷川 茜

(56)参考文献 特開昭49-001738 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C13F 1/00 - 1/14
C13K 13/00