

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5153347号
(P5153347)

(45) 発行日 平成25年2月27日 (2013. 2. 27)

(24) 登録日 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 17/90 (2006. 01)

C O 1 B 17/90 E

B O 1 D 61/24 (2006. 01)

B O 1 D 61/24 Z A B

B O 9 B 3/00 (2006. 01)

B O 9 B 3/00 3 O 4 Z

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2007-555043 (P2007-555043)
(86) (22) 出願日 平成18年2月13日 (2006. 2. 13)
(65) 公表番号 特表2008-529946 (P2008-529946A)
(43) 公表日 平成20年8月7日 (2008. 8. 7)
(86) 国際出願番号 PCT/NL2006/000074
(87) 国際公開番号 W02006/085763
(87) 国際公開日 平成18年8月17日 (2006. 8. 17)
審査請求日 平成21年2月10日 (2009. 2. 10)
(31) 優先権主張番号 05075350.8
(32) 優先日 平成17年2月11日 (2005. 2. 11)
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 502015784
ネーデルランドセ オルガニサティエ フ
ォール トエゲパストーナートルヴェテン
シャッペリク オンデルゾエク ティエヌ
オー
オランダ国, 2 6 2 8 ブイケー デルフ
ト, ショエマケルストラート 9 7
(73) 特許権者 507272289
テクノ インベント インゲニユールスビ
ュロー フォール ミリユーテクニーク
ビー. ブイ.
オランダ国, 2 7 2 3 ビージー ゴエタ
ーメーア, ミスベルガーデ 1 2
(74) 代理人 100085545
弁理士 松井 光夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫酸の回収

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫酸及び有機物質を含む混合物を陰イオン選択性膜と接触させる段階を含み、これにより硫酸に富むる液の流れ及び硫酸を減少された流れを製造する、該混合物からの硫酸の回収のための方法において、該混合物はバイオマスが硫酸の流れと接触させられる接触段階から発生し、かつ該硫酸の流れは該混合物を該陰イオン選択性膜と接触させる該段階により得られるる液から少なくとも部分的に得られ、かつ該硫酸の流れはさらに、 H_2S を燃焼することにより得られる硫酸を含む、上記方法。

【請求項 2】

該膜が、(平行)平板、又は一の流体が内腔側を通過し、他が外側を通過する、管、キャピラリー、若しくはらせん状に巻かれた管の形状である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

該膜を横切っての硫酸の輸送が、受け取り液体を膜のろ液側に通すことによりもたらされる、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4】

リグノセルロースを発酵産物に転化するための方法の部分である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

該混合物が、ブルックフィールド粘度計モデルRVFを用いて3スピンドル及びスピンドル速度20 rpmで25 の温度で測定されて、1000 ~ 5 000 mPa・sの粘度を有する、請求項 1

10

20

～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

該硫酸を減少された流れの加水分解後に得られる流れから硫酸を分離するために第 2 の膜が用いられ、これにより弱い硫酸の流れを製造し、その後該硫酸を減少された流れの加水分解後に得られる流れは発酵器に送られ、該弱い硫酸の流れは嫌気性酸性化および硫酸塩還元段階へ送られる、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

該 H_2S が、該硫酸が減少された流れから得られる流れに適用される硫酸塩還元段階から得られるものである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

該受け取り液体が水である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 9】

該発酵産物がエタノールである、請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫酸及びバイオマスからの有機物質を含有する混合物から、硫酸を回収する方法に向けられている。

【背景技術】

【0002】

硫酸は、多数の様々な工業的用途に用いられる。硫酸の 1 つの応用は木又は草のような未加工のバイオマスの処理のためであり、その後の段階で、それは、炭化水素、特にヘキソース及びペントースのような炭水化物（糖）を遊離した状態にするための加水分解を受け、その後、例えば発酵段階において有用な産物に転化されうる。

【0003】

セルロースは、全ての植物バイオマスの主要部分を構成する。全てのセルロースの出所は植物の構造的組織である。それは、植物繊維細胞の主要構成要素と一緒に構成するヘミセルロース及びリグニンとの緊密な連携で生じる。セルロース、ヘミセルロース及びリグニンのこの複合体は、通例リグノセルロースと呼ばれる。セルロースは、1、4位置を通じて結合された β グルコシド残基の長い鎖から成る。これらの結合は、高い結晶性及び従って酵素又は酸触媒への低い接近可能性をセルロースが有することをもたらす。ヘミセルロースは、容易に加水分解される非結晶性のヘテロポリマーである。芳香族化合物の三次元的ポリマーであるリグニンは、植物繊維細胞中でセルロースとヘミセルロースの間に散在されている。

【0004】

酵素的な方法及び押出又は蒸気爆発を用いた方法のような、リグノセルロースの遊離及び加水分解を生じさせるための代替法はあるが、そのような方法は一般的に高価である。

【0005】

本発明の一つの目的は、未加工のバイオマスを炭水化物の流れに転化するための費用効率の良い方法を提供することである。

【0006】

米国特許第 5 562 777 号明細書及び米国特許第 5 580 389 号明細書は、濃硫酸加水分解により糖を製造するため、バイオマスを加水分解するための方法を記述する。これら既知の方法では、クロマトグラフ法が硫酸を他の化合物から分離するために用いられ、従って他の化合物がさらに処理されうる。この技術により、希釈した硫酸の流れが得られる。

【0007】

米国特許第 3 244 620 号明細書は、陰イオン性の膜によりポリマーとの混合物から強酸を分離するための透析方法を記述する。

【0008】

米国特許出願公開第 2004/222157 号明細書は、ポリマー膜により、使用された酸を再生

10

20

30

40

50

するための方法を記述する。膜は好ましくは陰イオン基を有する。

【0009】

米国特許第2 276 210号明細書は、有機的な汚染物質により汚染された無機性オキソ酸を精製するための透析方法を記述する。透析は半透過性の拡散膜により行われる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

なかんずく、高濃度の硫酸の流れを製造することが望まれ、なぜならばそのような流れはより容易に再利用されうるからである。

【0011】

さらに、従来技術の方法よりもより費用効率の良い、未加工のバイオマスを炭水化物の流れに転化するための方法を提供することが望ましいだろう。

【課題を解決するための手段】

【0012】

驚くべきことに、硫酸がそれから除去されるべきスラリーはかなり粘性でありうるという事実にも関わらず、硫酸塩イオンを及びまたある程度までプロトンをも、陰イオン選択性膜を通して拡散により十分に高い輸送速度で輸送することが可能であることが発見された。従って、本発明は、硫酸と有機物質の混合物を含む流れから陰イオン選択性膜により硫酸を除去するための方法に向けられる。

【0013】

有機物質は、炭化水素（すなわち、H及びC、及び任意的にO、N、P及び/又はS等を含む化合物）、特に、リグノセルロース；タンパク質；アミノ酸；リグニン；脂質；及び/又は樹脂の加水分解から生じる炭水化物を含みうる。

【0014】

本発明の方法の費用対効果は、高濃度、すなわち通常は65重量%より高く、典型的には約70重量%の濃度を有する硫酸の使用の結果として、先行技術の方法と比較して相当改善されている。この濃度を用いることで、比較的低い温度、すなわち100 未満での遊離/加水分解を実行することが可能である。追加的な利点は、フルフラールのような望まれない副産物が全く形成されないか、又は少量のみ形成されるということである。フルフラールは発酵工程における阻害剤であることが知られている。

【0015】

本発明に従い陰イオン選択性膜を用いることにより、炭水化物は膜を通過しないか、又は少量だけ通過し、そしてこれにより2つの別々の流れ；硫酸に富む流れ及び炭水化物に富む流れ、が得られる。炭水化物の流れは、次の段階で、典型的には発酵段階で処理されうる。硫酸の流れは濃度を増加させるためにさらに処理されうる。

【0016】

本発明によれば、得られた硫酸の流れは少なくとも部分的に再利用され、すなわち、得られた硫酸の流れの少なくとも一部がバイオマスと接触させられる。そのような再利用の流れはさらに費用を減少させ、未加工のバイオマスの炭水化物への転化工程の効率が増加する。

【0017】

さらに、バイオマスと接触させられる硫酸の流れの少なくとも一部は、 H_2S を燃焼することにより得られる。これは、硫酸濃度の増加を生じ、次にこのことはより低い加水分解温度を可能とする。さらに、燃焼段階の間に放出される熱は、例えば湿ったバイオマスを乾燥させるために、有効に用いられうる。

【0018】

好ましくは、 H_2S は、陰イオン選択性膜の下流の硫酸に富む流れから得られる流れに適用される硫酸塩還元段階から得られる。それ故に、より少量の硫酸が必要とされ、これはさらに硫黄サイクルの効率を増加させる。そのうえ、硫酸塩廃棄物の量が減少される。

【0019】

10

20

30

40

50

本発明で用いられる分離の間の駆動力は拡散である。膜を横切る硫酸の輸送は、膜のろ液側に受け取り液体 (receiving liquid) (通常は水) を通すことによりもたらされうる。濃度の違いの故に硫酸は膜を通過する。好ましくは、両方の流れ、すなわち、硫酸及び炭水化物を含む混合物の流れ及び受け取り液体の流れは向流で操作される。もし向流の流れが用いられるならば、受け取り液体 (特に水) の流れが上から下に流れるようにしておくことが好ましい。なぜならば硫酸をより多く与えられるにつれて受け取り液体の密度は増加し、そして下方に流れたときにより重い液体が軽い液体と混ぜ戻ることが回避されるからである。このようにして、硫酸の流れは入ってくる混合物の流速とほぼ同じ流速で製造されうるが、一方で製造された流れの硫酸の濃度は入ってくるスラリーのそれに近い。

【0020】

10

膜分離工程で製造された硫酸の流れは、例えばリグノセルロースから単糖を製造するためのリグノセルロースの処理において、直接に再循環することを許すべく十分高い濃度を有しうる。しかしながら、濃度を増加させることも望ましい。これは、それ自体は既知の手段により、例えば SO_3 及び/又は濃硫酸の添加により、硫酸からの水の蒸発により、なされうる。好ましい実施態様では、硫酸塩還元段階から有利に得られる H_2S の燃焼 (下流に位置されうる) から得られる SO_3 及び/又は濃硫酸が添加される。

【0021】

陰イオン選択性膜は硫酸塩イオンの通過を許す。膜の受け取り側に負の電荷が形成され得ないため、プロトンの共移行 (co-migration) が起こり、そしてこれにより実際に硫酸が輸送される。このプロトンの共移行は、その小さな寸法の故である。他の化合物と同様に、より大きな陽イオン、特に炭水化物は膜を通過できない。

20

【0022】

本発明に従い、スラリー、例えばリグノセルロースが硫酸に接触させられる段階からのスラリーが、膜分離段階に送られうる。上記スラリーの粘度は高くあってよく、これは、比較的高い濃度で発明が働くことを許すので、本発明の注目すべき特徴でありかつ利点でもある。典型的には、上記スラリーの粘度は約1 000から5 000 mPa・s、典型的には約1 500 mPa・sである。これらの値は特に、第1の膜に接触されるとき、スラリーの初期粘度を云う。もし第2又は更なる膜が用いられるならば、粘度は通常はより低いであろう。別記なき限り、本明細書中で表わされる全ての粘度の値は、3スピンドルを持つブルックフィールド粘度計モデルRVFを用いて及びスピンドル速度20 rpmで25 の温度で得られる

30

【0023】

適当な膜は、電気透析に用いられるそれであり、例えばTokuyamaが提供しているNeosepta (商標) AFN拡散膜である。膜分離ユニットの適当な形状は、(平行) 平板、又は一の流体が内腔側を通過し、他が外側を通過する、管、キャピラリー、若しくはらせん状に巻かれた管である。

【0024】

バイオマスの処理に用いられるときは、膜は好ましくは濃硫酸との第1の接触段階の後に配置されることが望ましい。なぜならば、すると硫酸の濃度は比較的高いからである。

【0025】

40

もし次の段階で加水分解を改善するために水が添加されるならば、この段階の流出物から硫酸を分離するために、本発明に従い有利に膜がなお利用されうるが、硫酸濃度がより低い故に利点は比較的小さい。

【0026】

他の実施態様では、2つの膜がリグノセルロースから発酵産物を製造するための方法に用いられる。第2の膜は、バイオマスの加水分解後に得られる流れ、すなわち典型的には単糖に富む流れから硫酸を分離するために用いられる。これにより得られる利点は2要素ある。まず第1に、もし硫酸濃度が低いならば、発酵器に供給される単糖がその中でより容易に転化される。第2に、硫酸の流れ (本明細書中では、第1の膜分離段階で得られる流れよりも低い濃度を有するため、“弱い硫酸の流れ” と呼ばれる) が嫌気性酸性化及び

50

硫酸塩還元段階で有利に用いられることができ、この段階には H_2S ストリッパーが含まれてよく、ここでは通常はより低いpHが H_2S のストリッピングを促進するために必要とされる。第2の膜のための材料及び運転条件は原則として、第1の膜のために本明細書中で言及されたものと同じであってよい。

【0027】

通常は、第1の膜分離段階の産物硫酸の流れは、-0.5及び-1.5の間、典型的には約-1のpHを有するだろう。

【0028】

第2の膜モジュールからの弱い硫酸の流れは、もし存在するならば、通常は、廃水処理段階からの水を含有し、かつ典型的には1から6のpHを有するだろう。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

図1に示されているように、2つの膜分離段階を用いた実施態様は、例えば以下のように設計されうる。バイオマスは浸漬（impregnation）反応器1に供給され、ここに濃硫酸（約70重量%）の流れが供給される。これは、多糖、単糖及び硫酸を含むスラリー状の生成物の流れを生じる。このスラリーは、第1の膜分離ユニット2に送られる。硫酸は膜を通過する。通常は、それは水のような受け取り流体により吸収される（図示されていない）。このように製造された硫酸の流れは、燃焼的/触媒的転化器ユニット7中での H_2S の燃焼から得られる補助の流れとともに、浸漬反応器1に再循環されうる。 H_2S は反応器6中で行われる硫酸塩還元段階から得られる。膜ユニット2からのスラリーは、加水分解反応器3に送られ、ここに水も送られる。従って、相当量の単糖を含む流れが製造される。図1中で発酵器/分離器（例えば、蒸留カラム）の組合せ5として描かれる発酵器に、この単糖の流れを送る前に、膜ろ過ユニット4でもう一つの膜ろ過段階を適用することが有利である。発酵器/エタノール分離器5からの発酵産物（例えばエタノール）の除去後に得られる廃水は、その後反応器6に送られる。このようにして得られる硫酸の流れは、嫌気性酸性化及び反応器6で行われる硫酸塩還元段階で十分に低いpHを得るために用いられうる。さらに、発酵段階は、低い硫酸濃度により明確に影響される。例えばエタノールを含む発酵器からの産物は反応器6にその後送られ、そこで残存する硫黄化合物が除去される。任意的に、反応器6からの流出物が、例えば嫌気性後処理段階により後処理される（図示されていない）。脱硫された産物の流れはその後、蒸留のような従来手段（図示されていない）を用いて処理されうる。

20

30

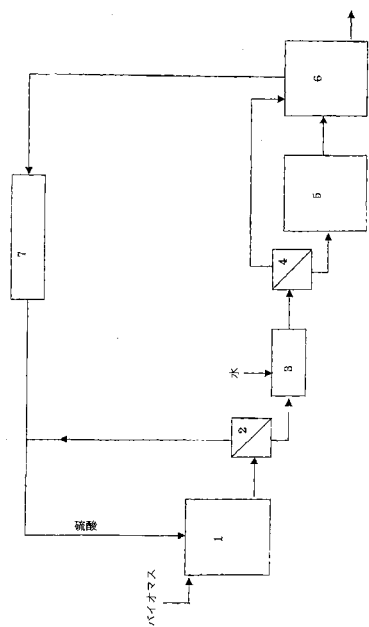
【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】2つの膜分離段階を用いた実施態様を示すフロー図である。

【図1】

図1



フロントページの続き

- (72)発明者 ファン グロエネスティーン, ヨハネス, ウォウテルス
オランダ国, 7 3 2 5 ブイエイチ アペルドーン, デ ホベンラーン 9 4
- (72)発明者 ハゼウインケル, ヤコブ, ヘンドリク, オブボ
オランダ国, 2 7 2 3 ビージー ゴエターメーア, ミスペルガーデ 1 2
- (72)発明者 クレウセン, ライモンド, ヨハネス, マリア
オランダ国, 3 8 2 2 ブイイー アメルスフォールト, パラディオストラート 1 4
- (72)発明者 メーステース, コエン, ペーター, ヘンリ
オランダ国, 3 8 1 1 イーエイチ アメルスフォールト, ムールフィゼン 2 2 1

審査官 磯部 香

- (56)参考文献 国際公開第2004/074811(WO, A1)
特表平11-506934(JP, A)
米国特許第3244620(US, A)
米国特許第2276210(US, A)
特開平09-010558(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 17/90
B01D 61/24
B09B 3/00