(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3550727号
(P3550727)
(45)発行日　平成16年8月4日(2004.8.4)　(24)登録日　平成16年5月14日(2004.5.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C07K 1/12	C07K 1/12
A23J 3/32	A23J 3/32
C07K 1/36	C07K 1/36

請求項の数 2　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平6-125339
(22)出願日　平成6年6月7日(1994.6.7)
(65)公開番号　特開平7-330793
(43)公開日　平成7年12月19日(1995.12.19)
審査請求日　平成13年5月28日(2001.5.28)

(73)特許権者　000000066
味の素株式会社
東京都中央区京橋１丁目１５番１号
(72)発明者　安部　聡
神奈川県川崎市川崎区鈴木町１－１　味の素株式会社　川崎工場内
(72)発明者　国田　佳津彦
神奈川県川崎市川崎区鈴木町１－１　味の素株式会社　川崎工場内
(72)発明者　丸山　昭吾
神奈川県川崎市川崎区鈴木町１－１　味の素株式会社　川崎工場内
(72)発明者　豊吉　誠治
神奈川県川崎市川崎区鈴木町１－１　味の素株式会社　川崎工場内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】蛋白質塩酸加水分解物よりの改良されたクロロヒドリン加水分解法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
蛋白質塩酸加水分解物とアルカリを温度が７０℃～１００℃、ｐＨが８以上になるように同時に滴下混合することにより、蛋白質塩酸加水分解物中に含まれるクロロヒドリン化合物を分解し、次に得られた混合液中に含まれる未分解のクロロヒドリン化合物が減少するまで、得られた混合液の温度を７０℃以上、ｐＨを８以上に保つことを特徴とする、蛋白質塩酸加水分解物中のクロロヒドリン化合物の加水分解方法。
【請求項２】
蛋白質塩酸加水分解物とアルカリを温度が９０℃～１００℃、ｐＨが８～９になるように同時に滴下混合することにより、蛋白質塩酸加水分解物中に含まれるクロロヒドリン化合物を分解し、次に得られた混合液中に含まれる未分解のクロロヒドリン化合物が減少するまで、得られた混合液の温度を９０℃～１００℃、ｐＨを８～９に保つことを特徴とする、蛋白質塩酸加水分解物中のクロロヒドリン化合物の加水分解方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、蛋白質塩酸加水分解物に含まれるクロロヒドリン化合物を加水分解する方法に関する。更に詳しくは、蛋白質塩酸分解物とアルカリを、一定の温度とｐＨになるように同時に滴下混合し、滴下に引続き混合液の温度を保持する、クロロヒドリンの加水分解法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
従来、蛋白塩酸加水分解物は、蛋白原料の濃塩酸による高温加水分解、アルカリでのｐＨ５付近までの中和、ヒューマス等の不溶物濾過、濃縮という工程を経て製造される。また、これらの工程の間に、水蒸気蒸留、樹脂や活性炭での吸着処理、分解液の高温処理（ｐＨ４～９）等を行うこともある（特公昭４７－２４７４８）。
【０００３】
蛋白原料を塩酸で加水分解する際に、モノクロロプロパンジオール等のクロロヒドリン化合物が生成することが知られている。ところが近年、これらクロロヒドリン化合物には好ましくない物質が含まれていることが判明した。
【０００４】
クロロヒドリン化合物が水酸化ナトリウム等のアルカリで分解されることは古くから知られている。例えば、１９６８年に出版された「Ａｌｃｏｈｏｌｅｓ」（Ｒｅｉｎｈｏｌｄ　Ｂｏｏｋ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）という教科書の３８９頁に、モノクロロプロパンジオール（ＭＣＰ）から水酸化ナトリウム等のアルカリにより２，３－エポキシプロパノールが生成すること、およびジクロロプロパノール（ＤＣＰ）よりエピクロロヒドリンが生成することが記載されている。また、１９５７年に出版された有機化学の教科書「ＩＮＴＲＯＤＵＣＴＩＯＮ　ＴＯ　ＯＲＧＡＮＩＣ　ＣＨＥＭＩＳＴＲＹ」（丸善）の９５頁にも、グリセロールの製法として、ＭＣＰにアルカリとしてソーダライムを用いて２，３－エポキシプロパノールを生成させ、加水分解してグリセロールを生成する反応が示されている。また、特公昭６２－２２４２５６の本文中に「３０～５０ｐｐｍのＤＣＰは過剰中和、特に苛性ソーダの添加により破壊できる」ことも示されている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
工業生産設備規模で実施するには、反応槽の滞留時間を短縮すること、即ち送液、反応時間を短くすることが生産性向上につながる。例えば、１００ｍ^{3}程度のタンクであればタンク内液を送液するのに通常数時間要す。また、酸分解液とアルカリを混合すると発熱するが、発熱により突沸することがある。工業プラントにおいては、タンク内に一定量送り込まれるまでポンプで送液するのが通常の方法であり、突沸を防ぐためには、熟練した作業者に常時監視させねばならない。このような問題から、滞留時間を短縮する方法、反応液の温度管理を容易にする方法が望まれていた。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、蛋白質塩酸加水分解物とアルカリを同時に、温度とｐＨを一定範囲内に保つように反応槽に送液し、送液終了後に引続き混合液の温度を保持することにより上記の問題点を解決出来ることを見いだしたのである。
さらに詳しくは、本発明の方法は、蛋白質塩酸加水分解物とアルカリを同時に送液し、混合することにより反応槽への原料液の送液時間を短縮しつつ、さらに送液並びに混合中に温度とｐＨを一定範囲内に保ち、送液並びに混合時間中にもクロロヒドリン化合物の分解を行い、混合終了後に引続き混合液の温度を保持することにより、クロロヒドリン化合物をさらに分解することを特徴とする、蛋白質塩酸加水分解物中のクロロヒドリン化合物の加水分解方法に関するものである。
【０００７】
蛋白質塩酸加水分解物とアルカリを送液するには、ラインミキサーのような混合手段で混合して反応槽へ送液するか、または別々の導入口から反応槽へ送液する。その際、混合液のｐＨが所望の範囲内に収まるように、蛋白塩酸加水分解物およびアルカリの比率を設定する。また、蛋白塩酸加水分解物（本発明の方法に於て用いられるものは酸分解直後の未中和の液でも、中和後の液でも可能だが、未中和液を用いることの方が多い）とアルカリを混合すると中和熱、希釈熱により発熱するが、混合時に突沸しなければ、混合前の蛋白塩酸加水分解物、アルカリの液温、混合比率は任意に設定可能である。また、必要に応じ

て冷却、加熱を組み合せて所望の温度にすることも可能である。このようにして反応槽へ蛋白塩酸加水分解物とアルカリを張り込み終ったら、必要に応じてｐＨの再調整や微調整、加熱、冷却等を行い混合液を所定のｐＨおよび温度に保持する。

【０００８】

クロロヒドリン化合物の分解促進のためには、混合液を、高温、高ｐＨに保つことが好ましく、温度を７０℃以上に、ｐＨを８以上に保つことがより好ましい。

【０００９】

混合液は、上述したように発熱により温度が上昇するが、所望の温度に達しない場合は加熱することができる。蛋白塩酸加水分解物、アルカリを片方のみ、両方、またはミキサーで混合してから加熱することも可能である。加熱には、ジャケット、コイル、蒸気吹き込み、外部循環式熱交換機、等あらゆる手段を用いることが可能である。また、温度が上昇しすぎる場合は、冷却することもできる。

【００１０】

本発明で用いられる蛋白質塩酸加水分解物としては、酵母蛋白、動物蛋白、植物蛋白などあらゆる蛋白源を原料とした塩酸加水分解物が使用可能である。

【００１１】

蛋白質塩酸加水分解物の中和に用いられるアルカリとしては、有機アミン類等の有機アルカリ化合物、アンモニア、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等の無機アルカリ化合物などあらゆるものが単独で、または組み合せて使用可能である。通常、蛋白加水分解物の最終製品に食塩が含まれたものを望むことが多いので、そのような場合は無機アルカリナトリウム塩が用いられる。

【００１２】

混合液の反応槽内への張り込み終了後に、この混合液を必要に応じて所定の時間保持することができるが、保持される温度、時間は、クロロヒドリン化合物が所望の濃度になるように任意に決めることが可能である。クロロヒドリン化合物は、一般に検出されないことが好ましいので、上記混合液に含まれるクロロヒドリン化合物が１ｐｐｍ以下になるまで、混合液を７０℃以上、ｐＨを８以上に保つことが望ましい。一般に分解速度は高温程大きくなる為、７０℃以上の温度で保持することが好ましい。クロロヒドリン化合物の分解という観点からすると長時間の分解がよいのであるが、弱アルカリ性より高いｐＨ域では通常２０時間以下で実施可能である。

【００１３】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。

【００１４】

実施例１

大豆フレーク２６２０ｇ、グルテンミール３７５ｇに３５％塩酸２０７０ｇと水を、６Ｌになるまで添加混合した。この混合液をオートクレーブで１０５℃、３０時間加熱して加水分解反応を行った。この加水分解物を濾過して以後の実験に用いた。（以後分解濾液と略す）分解濾液は3－モノクロロプロパンジオール（３ＭＣＰ）を４７．５ｐｐｍ、ＴＮを４．３６ｇ／ｄｌ、アミノ酸を２３．９ｇ／ｄｌの濃度で含んでいた。

湯浴で加温した１Ｌセパラブルフラスコ（攪拌機、コンデンサーを備えている）に、分解濾液と３１％ＮａＯＨ水溶液を２時間かけて連続的に滴下混合した。滴下量はそれぞれ５００ｍｌ、２３５ｍｌであった。滴下中の反応槽内温は９５℃であり、突沸はなかった。滴下終了時のｐＨは９．２（３０℃まで冷却して測定）で、３ＭＣＰは０．４ｐｐｍまで低減されていた。滴下後に、引続き９８℃で保持したところ、３０分後（滴下開始より２時間半）には３ＭＣＰは検出されなかった。３ＭＣＰの減少曲線を図１に示した。（３ＭＣＰの検出限界は０．０５ｐｐｍである。）

【００１５】

実施例２

湯浴で加温した１Ｌセパラブルフラスコ（攪拌機、コンデンサーを備えている）に、分解

濾液と３１％ＮａＯＨ水溶液を２時間かけて連続的に滴下混合した。滴下量はそれぞれ５００ｍｌ、２２０ｍｌであった。滴下中の反応槽内温は９８℃であり、突沸はなかった。滴下終了時のｐＨは８．３（３０℃まで冷却して測定）で、３ＭＣＰは５．３ｐｐｍまで低減されていた。滴下後に、引続き９８℃で保持したところ、３ＭＣＰ濃度は２時間後には０．２ｐｐｍで、３時間後（滴下開始より５時間）には検出されなかった。３ＭＣＰの減少曲線を図１に示した。

【００１６】

比較例１

湯浴で加温した１Ｌセパラブルフラスコ（攪拌機、コンデンサーを備えている）に、分解濾液を５００ｍｌ入れ、３１％ＮａＯＨ水溶液２２０ｍｌを２時間かけて連続的に滴下した。滴下中の反応槽内温は９８℃であり、突沸はなかった。滴下終了時のｐＨは８．３（３０℃まで冷却して測定）で、３ＭＣＰ濃度はあまり減少しておらず、３０ｐｐｍであった。滴下後に、引続き９８℃で保持したところ、２時間後の３ＭＣＰ濃度は０．５ｐｐｍで、３時間後（滴下開始より７時間）でも０．１ｐｐｍ検出された。３ＭＣＰの減少曲線を図１に示した。

【００１７】

実施例３

実施例１と同様の方法で調製した蛋白質塩酸加水分解物を分解液として用いた。分解液２７．６ＫＬ、３１％ＮａＯＨ１１．１ＫＬをそれぞれ３５m^3／Ｈｒ、１４．２m^3／Ｈｒの流速で５０ｍ３の反応槽にポンプで給液した。給液中のｐＨは８．６、温度は９８℃で一定であった。給液に要した時間は４７分であった。さらにその温度を維持したところ、給液終了より３３分経過した時点での３ＭＣＰ濃度は３．５７ｐｐｍで、０．１ｐｐｍまで濃度低下したのは、給液終了より１３３分目（張り込み開始より１８０分経過）であった。

【００１８】

実施例４

実施例１と同様の方法で調製した蛋白質塩酸加水分解物を分解液として用いた。分解液２７．６ＫＬ、３１％ＮａＯＨ１１．１ＫＬをそれぞれ３５m^3／Ｈｒ、１４．７m^3／Ｈｒの流速で５０ｍ３の反応槽にポンプで給液した。給液中のｐＨは８．９、温度は９８℃で一定であった。給液に要した時間は分解液は４７分、３１％ＮａＯＨは４５分であった。さらにその温度を維持したところ、給液終了より３３分経過した時点での３ＭＣＰ濃度は１．６７ｐｐｍで、０．１ｐｐｍまで濃度低下したのは、給液終了より１０８分目（張り込み開始より１５５分経過）であった。

【００１９】

比較例２

実施例１と同様の方法で調製した蛋白質塩酸加水分解物を分解液として用いた。分解液２７．６ＫＬを３５ｍ３／Ｈｒで４７分かけて張り込み、分解液の張り込み開始から３１分目より、３１％ＮａＯＨ１１．１ＫＬを１８m^3／Ｈｒの流速で５０m^3の反応槽にポンプで給液した。給液中のｐＨと温度は３１％ＮａＯＨを添加しはじめてから徐々に上昇し、最終的にｐＨ８．６、９８℃となった。給液に要した時間は７２分であった。さらにその温度を維持したところ、給液終了より３３分経過した時点での３ＭＣＰ濃度は３．７４ｐｐｍで、０．１ｐｐｍまで濃度低下したのは、給液終了より１３８分目（張り込み開始より２１０分経過）であった。

【００２０】

【発明の効果】

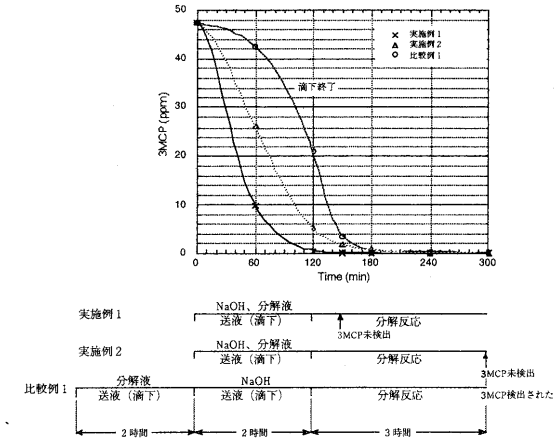
本発明の方法を用いれば、従来より反応槽への送液時間、クロロヒドリン化合物の分解反応時間共に短縮され、生産性向上が可能である。また、混合液の温度が容易にコントロールでき、工程管理も容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図１】実施例１、実施例２および比較例１の３ＭＣＰの減少曲線と操作時間について表

したものである。

【図１】


50
40
30
20
10
0
3MCP (ppm)
0
60
120
180
240
300
Time (min)
実施例1
実施例2
比較例1
滴下終了
実施例１
NaOH、分解液
送液（滴下）
分解反応
3MCP未検出
実施例２
NaOH、分解液
送液（滴下）
分解反応
3MCP未検出
比較例１
分解液
送液（滴下）
NaOH
送液（滴下）
分解反応
3MCP検出された
２時間
２時間
３時間

フロントページの続き

審査官　鈴木　恵理子

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)

C07K 1/12～36
A23J 3/30～32
BIOSIS(DIALOG)
CA(STN)