

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4330839号
(P4330839)

(45) 発行日 平成21年9月16日 (2009. 9. 16)

(24) 登録日 平成21年6月26日 (2009. 6. 26)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 3 K 1/02 (2006. 01)
C 0 7 H 3/02 (2006. 01)
B 0 1 J 3/00 (2006. 01)
C 0 7 H 3/06 (2006. 01)
C 0 8 B 1/00 (2006. 01)

C 1 3 K 1/02
 C 0 7 H 3/02
 B 0 1 J 3/00
 C 0 7 H 3/06
 C 0 8 B 1/00

B

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-9745 (P2002-9745)
 (22) 出願日 平成14年1月18日 (2002. 1. 18)
 (65) 公開番号 特開2003-212888 (P2003-212888A)
 (43) 公開日 平成15年7月30日 (2003. 7. 30)
 審査請求日 平成17年1月12日 (2005. 1. 12)

前置審査

(73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番
 地

(73) 特許権者 599006203
 坂 志朗
 滋賀県大津市木の岡町33-14

(74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫

(74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫

(74) 代理人 100151965
 弁理士 松井 佳章

(72) 発明者 坂 志朗
 滋賀県大津市木の岡町33-14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均重合度100以上のセルロースを、温度374℃以上450℃以下、圧力22.1 MPa以上450 MPa以下の超臨界水と0.01秒以上0.10秒以下接触反応させ、その後冷却して、圧力15 MPa以上450 MPa以下、温度250℃以上350℃以下の亜臨界水と10秒以上1分以下接触反応させて加水分解することを特徴とするグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロースを含有する材料からグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖を効率よく製造し得る新規なグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

セルロースの構成糖はグルコースであり、セルロースを加水分解することにより、セロオリゴ糖更にはグルコースを得ることができる。グルコースは、それ自身で重要な食品素材であり、また醗酵することによりエタノールが得られ、あるいは微生物若しくは酵素または化学変換することによってフラクトース等の糖類、クエン酸等の有機酸、ソルビトール等の糖アルコール類等の素材を得ることができる。また、水溶性セロオリゴ糖は、各種オ

リゴ糖と同様に、生理機能が明らかとなりつつあり、機能性食品素材として期待されている。ここで、水溶性セロオリゴ糖とは、グルコースの2～12程度の重合体を意味する。

【0003】

従来、セルロースから水溶性セロオリゴ糖やグルコースを得るために多くの研究がなされてきた。当初は酸による加水分解が試みられ、例えば、濃硫酸を用いる方法では、前処理によってヘミセルロースを分離・分解後、80%硫酸でセルロースを加水分解し、その後希硫酸で後処理をしてグルコースを得るものである。しかしながら、この方法は、酸によって設備が腐食する、硫酸回収にコストがかかる、酸によりグルコースがさらに分解される等の欠点が明らかとなり、それらの改善が試みられているが、いまだ実用化には至っていない。

10

【0004】

特開平5-31000号公報では、超臨界また亜臨界状態の水を溶媒として用いて、セルロースのほか、天然または合成高分子を加水分解及び／又は熱分解する方法が開示されている。しかしながら該方法では、グルコースの収率は20%～30%にとどまっている。その理由は、加水分解を進めるため反応条件を過酷にするとグルコースそのものの熱分解が進んでしまう、一方熱分解を抑制するために反応条件を穏和にすると不溶解セルロースが残存するためである。

【0005】

これらの問題点を解決するため、特開2001-95594号公報には、セルロースを超臨界水または亜臨界水で一時的に可溶化し、セルロースの分解物が反応液中に溶解している間にセルラーゼによる酵素処理を行ってグルコースおよび水溶性セロオリゴ糖を得る方法が開示されている。この方法によるグルコースおよび水溶性セロオリゴ糖収率は75～85%であり、有用な方法であるが、酵素処理時間に30分～20時間程度を要しており、生産性はきわめて低い。

20

【0006】

特開平10-327900号公報には、温度が200～300℃の亜臨界水にセルロースを接触させて水溶性オリゴ糖を製造し、その後、酵素により糖化分解してグルコースを製造する方法が開示されている。しかし、水溶性セロオリゴ糖を80%以上の収率で得るための反応時間は15分以上を要し、さらにグルコースを得るためには、酵素反応によって1～2時間必要とするなど、実用上生産性に問題があった。

30

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、セルロースを含有する材料から効率よくグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖を製造する方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、セルロースを含有する材料から効率よくグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖を製造する方法について鋭意研究した結果、短時間の滞留で超臨界水反応を行わせて、一旦ある程度セルロースを低分子化した後、そのまま、亜臨界水でマイルドに加水分解反応を数分以内で行わせることにより、グルコースの二次分解反応を抑制し、かつ効率よくグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖が生成することを見出し、本発明を完成した。

40

【0009】

すなわち、本発明は、平均重合度100以上のセルロースを、温度374℃以上450℃以下、圧力22.1MPa以上450MPa以下の超臨界水と0.01秒以上0.10秒以下接触反応させ、その後冷却して、圧力15MPa以上450MPa以下、温度250℃以上350℃以下の亜臨界水と10秒以上1分以下接触反応させて加水分解することを特徴とするグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

50

本発明で用いるセルロース原料は平均重合度100以上のセルロースを含む素材であるならその種類を問わない。例えば、製紙用パルプ、化学用溶解パルプ、精製リントー、粉末セルロース、結晶セルロース、麦わら、稲わら、古紙、木材チップ、再生セルロース繊維等が挙げられる。これらの中でも、粉体である粉末セルロース、結晶セルロースが取り扱い上好ましい。パルプ古紙、稲わら、麦わら、木材チップ、再生セルロース繊維のような板状、紙状、線状の素材はあらかじめ切断、粉碎等の前処理をしてから、酸加水分解、爆砕等処理を行ってもかまわない。

【0011】

本発明における超臨界水とは、374℃以上、22.1MPa（臨界点）以上の状態にある水と定義する。また、亜臨界水とは、臨界点近傍のの状態にある熱水のことであり、250℃以上374℃以下、15MPa以上22.1MPa以下の水と定義する。

10

本発明では、セルロース素材を、第一段階として、温度250℃以上450℃以下、圧力15MPa以上450MPaの超臨界水または亜臨界水と0.01秒以上5秒以下接触、反応させ、その後、第二段階として、圧力15MPa以上450MPa以下、温度250℃以上374℃以下の亜臨界水と1分以上10分以下接触反応させて、セルロース素材を加水分解し、溶解し、冷却する。

【0012】

温度条件はセルロースの収率および物性に大きく影響する。第一段階で温度が250℃未満の場合には、生成物中に原料が大部分残存するため、グルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖は収率よく得られず、一方、450℃を越えると、加水分解および熱分解が過度に進行し、グルコースの二次分解生成物が生成するようになりグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖の収率は低下する。好ましくは、温度350℃以上400℃以下、圧力25MPa以上である。

20

第二段階での亜臨界水との接触・反応時間も最終製品であるグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖の収率に大きく影響する。接触時間が1秒未満の場合、反応が充分進行せず、生成物中に水不溶性セルロースが残存する。10分を越えると加水分解および熱分解が過度に進行し、グルコース分解物が多くなってやはり収率が低下する。好ましくは10秒以上1分以下である。

【0013】

超臨界水または亜臨界水処理を行う装置は特に限定されないが、反応時間を自由に制御できる流通式のものが好ましい。第一段階の反応の後、そのまま配管で冷却し、第二段階の反応機にて反応させる方式がよい。

30

図1に本発明で好ましく用いられる反応装置の一例を概略系統図で示す。水容器1中の水を水ポンプ2で所定の圧力に昇圧する。その後、ヒーター3で加熱し、所定の温度に昇温させる。これを加熱水Aとする。一方、原料セルロースは水と混合してスラリー状態として容器4に入れる。スラリーポンプ5で昇圧する。これを原料スラリーBとする。加熱水Aと原料スラリーBは混合して超臨界水反応管6を通し第一段階の反応をさせる。その後、冷却水Cを混合して第二段階の反応温度にまで冷却し、亜臨界水反応管9で第二段階の反応をさせる。その後、冷却器10で50℃以下まで冷却し、フィルター11で未溶解固形分を除去し、背圧弁12を通して処理水を容器13に集める。

40

反応器から流出したグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖は、常法にしたがい分離し精製することにより、グルコース精製品やセロオリゴ糖精製品を得ることができる。

また、第二段階の反応器から流出した水溶液をさらにセルラーゼ等の酵素により処理を行ってもよい。

次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

【0014】

【実施例1】

結晶セルロース（旭化成株式会社製、アビセル（登録商標）PH-101）を水に分散し、固形分4.8重量%のスラリーとした。図1に示す流通式超臨界水反応装置を用い、

50

原料スラリー 1 部に対して、あらかじめ加熱・加圧しておいた超臨界水 5 部を混合した。0.8 重量%原料の原料スラリーを 400℃、40MPa の条件で 0.10 秒間滞留させ、反応させた。その後、40MPa のまま室温の水を反応後のスラリーに混合して 280℃まで冷却後、45 秒間反応させた。その後、冷却器で室温まで冷却、フィルターでろ過して固形分を除去した後、背圧弁で常圧に戻し、処理水溶液を容器に集めた。得られた処理水溶液を高速液体クロマトグラフィーを用いて成分分析を行った。また、この処理水溶液を 12 時間静置し、析出物を観察したが、析出物は全く認められなかった。これらの結果を表 1 に示す。グルコース収率は仕込み原料に対して 19.9 重量%、水溶性セルロースオリゴマーは同じく 34.0 重量%で、合計 53.9 重量%であった。また、図 2 に処理水溶液の MALDI-TOFMS 分析結果を示す。

10

MALDI-TOFMS とは、レーザーイオン化・飛行時間型質量分析計 (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight Mass Spectrometer) である。

図 2 は左から、分子量 366.0、528.0、690.5、852.6、1015.1、1177.1、1339.5、1501.1、1663.7、1825.6、1998.8 に対応し、グルコース 2 量体 (セロビオース) から規則的にセロデカオース (グルコースの 12 量体) まで検出された。

【0015】

【実施例 2】

結晶セルロース (旭化成株式会社製、アビセル PH-101) を水に分散し、固形分 4 重量%のスラリーとした。図 1 に示す流通式超臨界水反応装置を用い、原料スラリー 1 部に対して、あらかじめ加熱・加圧しておいた超臨界水 5 部を混合した。0.67 重量%原料の原料スラリーを 400℃、40MPa の条件で 0.05 秒間滞留させ反応させた。その後、40MPa のまま室温の水を反応後のスラリーに混合して 280℃まで冷却後、30 秒間反応させた。その後、冷却器で室温まで冷却、フィルターでろ過して固形分を除去した後、背圧弁で常圧に戻し、処理溶液を容器に集めた。得られた処理水溶液を高速液体クロマトグラフィーを用いて成分分析を行った。また、この処理水溶液を 12 時間静置し、析出物を観察したところ、11.8 重量%の白色沈殿が認められ、これは比較的重合度の大きい不溶性のセルロース II 型凝集物であった。これらの結果を表 1 に示す。グルコース収率は仕込み原料に対して 9.5 重量%、水溶性セルロースオリゴマーは同じく 55.4 重量%で、合計 64.9 重量%であった。また、図 2 に処理水溶液の MALDI-TOFMS 分析結果を示す。

20

30

【0016】

【比較例 1】

結晶セルロース (旭化成株式会社製、アビセル PH-101) を水に分散し、固形分 4 重量%のスラリーとした。図 1 に示す流通式超臨界水反応装置を用い、原料スラリー 1 部に対して、あらかじめ加熱・加圧しておいた超臨界水 5 部を混合した。0.67 重量%原料の原料スラリーを 400℃、40MPa の条件で 0.20 秒間滞留させ反応させた。その後、室温の水を反応後のスラリーに混合して室温まで冷却し、フィルターでろ過して固形分を除去した後、背圧弁で常圧に戻し、処理水溶液を容器に集めた。得られた処理水溶液を高速液体クロマトグラフィーを用いて成分分析を行った。また、この処理水溶液を 12 時間静置し、析出物を観察したが、析出物は全く認められなかった。これらの結果を表 1 に示す。グルコース収率は仕込み原料に対して 10.5 重量%、水溶性セルロースオリゴマーは同じく 32.2 重量%で、合計 42.7 重量%であった。また、図 2 に処理水溶液の MALDI-TOFMS 分析結果を示す。実施例 1 と比較して、*部 (グルコース環) の断片化が進行しており、セロオクタオース (グルコースの 8 量体) までしか検出されなかった。

40

【0017】

【比較例 2】

結晶セルロース (旭化成株式会社製、アビセル PH-101) を水に分散し、固形分 4 重量%のスラリーとした。図 1 に示す流通式超臨界水反応装置を用い、原料スラリー 1 部

50

対して、あらかじめ加熱・加圧しておいた亜臨界水 5 部を混合した。0.67 重量%原料の原料スラリーを 280℃、40 MPa の条件で 6 分滞留させた。その後、室温の水を反応後のスラリーに混合して室温まで冷却、フィルターでろ過して固形分を除去した後、背圧弁で常圧に戻し、処理水溶液を容器に集めた。得られた処理水溶液を高速液体クロマトグラフィーを用いて成分分析を行った。また、この処理水溶液を 12 時間静置し、析出物を観察したが、析出物は全く認められなかった。これらの結果を表 1 に示す。グルコース収率は仕込み原料に対して 14.8 重量%、水溶性セルロースオリゴマーは同じく 5.6 重量%で、合計 20.4 重量%であった。一方、フィルターでろ過した固形分（不溶物）は 17.3 重量%あった。また、図 2 に処理水溶液の MALDI-TOFMS 分析結果を示す。セロペンタオース（グルコースの 5 量体）までしか検出されなかった。

【 0 0 1 8 】

【表 1】

対仕込み原料収率 (重量%)

	第一段 反応条件	第二段 反応条件	水溶性 セロース オリゴマー	グロース	グロース 分解物他	12 時間静 置後析出 物	不溶物 (反応器 出口フィルター 捕捉)
実施例 1	0.1 秒 400℃ 40MPa	45 秒 280℃ 40MPa	34.0	19.9	46.1	0	0
実施例 2	0.05 秒 400℃ 40MPa	30 秒 280℃ 40MPa	55.4	9.5	23.3	11.8	0
比較例 1	0.2 秒 400℃ 40MPa	なし	32.2	10.5	57.3	0	0
比較例 2	240 秒 280℃ 40MPa	なし	5.6	14.8	62.3	0	17.3

表 1

【 0 0 1 9 】

【発明の効果】

10

20

30

40

50

本発明により、セルロースを含有する材料から、効率良くグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖を製造する方法が提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明で使用する超臨界水および亜臨界水反応装置の一例を概略系統図で示す。

【図 2】 本発明の実施例 1、2、比較例 1、2 での処理水溶液の MALDI-TOFMS 分析結果である。

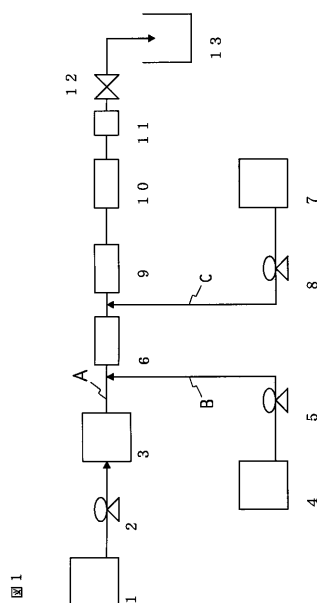
【符号の説明】

- 1 水容器
- 2 水ポンプ
- 3 ヒーター
- 4 セルローススラリー容器
- 5 セルローススラリーポンプ
- 6 超臨界水反応管
- 7 水容器
- 8 水ポンプ
- 9 亜臨界水反応管
- 10 冷却器
- 11 フィルター
- 12 背圧弁
- 13 処理水容器
- A 加熱水
- B 原料スラリー
- C 冷却水

10

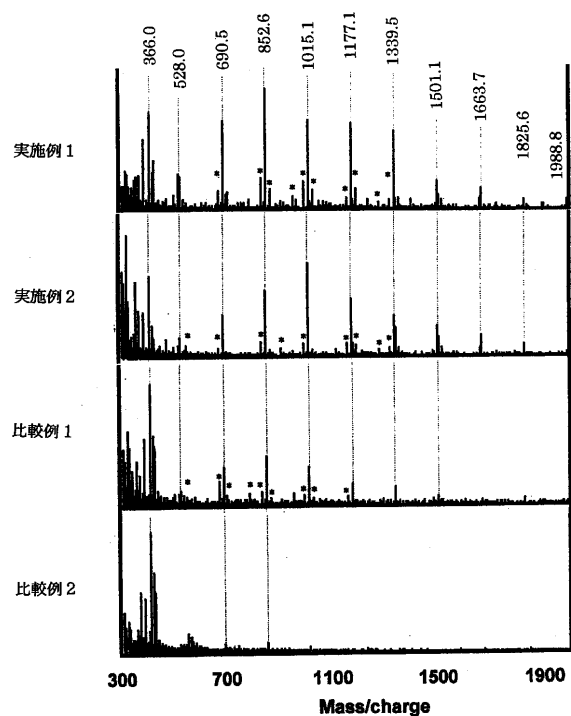
20

【図 1】



【図 2】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 江原 克信

京都府京都市左京区北白川西町8番7

(72)発明者 松江 雄二

宮崎県延岡市旭町6丁目4番地 旭化成株式会社内

審査官 三木 寛

(56)参考文献 特開平07-095900 (JP, A)

特開2001-086957 (JP, A)

特開平11-302448 (JP, A)

特開平05-031000 (JP, A)

特開2000-103901 (JP, A)

特開平10-298192 (JP, A)

特開平10-327900 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C13K 13/00

B01J 3/00

C07H 3/02

C07H 3/04

C07H 3/06

C08B 1/00

C08B 37/00