



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103392010 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 25

(21) 申请号 201280009180. 9

B01D 65/02(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 02. 17

C13B 20/16(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07H 3/02(2006. 01)

033398/2011 2011. 02. 18 JP

C07H 3/04(2006. 01)

C07H 3/06(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 16

(56) 对比文件

WO 2010067785 A1, 2010. 06. 17, 说明书第
[0013]、[0020] 段 .

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/053771 2012. 02. 17

JP 2003259900 A, 2003. 09. 16,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/111794 JA 2012. 08. 23

CN 101255453 A, 2008. 09. 03, 全文 .

CN 1524607 A, 2004. 09. 01, 全文 .

(73) 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

审查员 孔倩

(72) 发明人 岸本淳平 栗原宏征 南野淳

山田胜成

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

(51) Int. Cl.

C13K 1/02(2006. 01)

B01D 61/02(2006. 01)

B01D 61/14(2006. 01)

B01D 61/58(2006. 01)

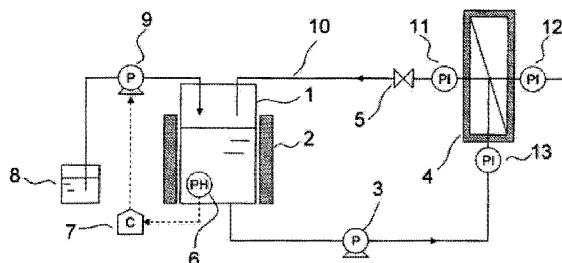
权利要求书1页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

糖液的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种糖液的制造方法, 其为用超滤膜、纳米过滤膜、反渗透膜中任1种以上分离膜对源自纤维素的糖液进行处理而制造糖液的方法, 其中, 可通过用 50℃ 以上的温水洗涤因过滤而污染的分离膜从而将所污染的分离膜有效地洗涤。



1. 一种糖液的制造方法,其特征在于,是包含使源自纤维素的糖液通过选自由超滤膜、纳米过滤膜以及反渗透膜组成的组中的 1 种以上分离膜而过滤的工序的糖液的制造方法,其包含用 50℃以上的温水洗涤过滤后的分离膜的工序,

所述温水包含选自由 HMF、糠醛、香豆酸、阿魏酸、香豆酰胺、阿魏酰胺、香草醛组成的组中的 1 种以上化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的糖液的制造方法,其特征在于,温水是使源自纤维素的糖液通过纳米过滤膜和 / 或反渗透膜而获得的滤液。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的糖液的制造方法,其特征在于,温水为 75～90℃的范围。

4. 根据权利要求 1 所述的糖液的制造方法,其特征在于,源自纤维素的糖液是由精密过滤膜过滤得到的糖液。

5. 根据权利要求 1 所述的糖液的制造方法,其特征在于,温水的 pH 为 9～12 的范围。

6. 根据权利要求 1 所述的糖液的制造方法,其特征在于,用分离膜将温水进行交叉流过滤而洗涤分离膜。

7. 根据权利要求 6 所述的糖液的制造方法,其特征在于,温水的膜面线速度为 5～50cm/sec。

糖液的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由纤维素制造糖液的方法。

背景技术

[0002] 近年,出于对石油资源枯竭和地球温室化的担心,因而作为石油代替原料的生物质的利用受到人们的注目。特别是正在活跃地研究着将包含淀粉和 / 或纤维素等多糖的生物物质进行水解而获得糖的方法。其理由在于,可通过以糖为原料的微生物发酵而生产各种各样的化学品。

[0003] 在源自纤维素的糖液中包含有木质素、单宁、二氧化硅、钙以及未分解的纤维素等的微粒、寡糖、多糖、单宁以及酶等水溶性高分子、以及低分子的发酵抑制物质作为杂质,作为这些杂质的去除方法,已知有如下方法:微粒通过精密过滤膜而过滤分离到非透过侧,水溶性高分子通过超滤膜而过滤分离到非透过侧,发酵抑制物质通过纳米过滤膜和 / 或反渗透膜从透过侧去除(专利文献 1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1:W02010/067785 号

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 本发明人发现了,在利用分离膜从源自纤维素的糖液去除杂质的工序中,伴随着长期运转而在分离膜中发生堵眼。因此本发明的课题在于提供一种方法,其为利用分离膜制造源自纤维素的糖液的方法,其中,通过提供对由源自纤维素的糖液的杂质特别是水溶性高分子引起的分离膜的堵眼进行洗涤的方法,从源自纤维素的糖液中有效率地去除杂质。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明包含以下的(1)~(8)。

[0011] (1) 一种糖液的制造方法,其特征在于,是包含使源自纤维素的糖液通过选自超滤膜、纳米过滤膜以及反渗透膜组成的组中的 1 种以上分离膜而过滤的工序的糖液的制造方法,其包含用 50℃ 以上的温水洗涤过滤后的分离膜的工序。

[0012] (2) 根据(1)所述的糖液的制造方法,其特征在于,温水包含选自 HMF、糠醛、香豆酸、阿魏酸、香豆酰胺、阿魏酰胺、香草醛组成的组中的 1 种以上化合物。

[0013] (3) 根据(1)或(2)所述的糖液的制造方法,其特征在于,温水是使源自纤维素的糖液通过纳米过滤膜或者反渗透膜而获得的滤液。

[0014] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的糖液的制造方法,其特征在于,温水为 75~90℃ 的范围。

[0015] (5) 根据(1)~(4)中任一项所述的糖液的制造方法,其特征在于,源自纤维素的

糖液是由精密过滤膜过滤得到的糖液。

[0016] (6) 根据 (1) ~ (5) 中任一项所述的糖液的制造方法, 其特征在于, 温水的 pH 为 9 ~ 12 的范围。

[0017] (7) 根据 (1) ~ (6) 中任一项所述的糖液的制造方法, 其特征在于, 用分离膜将温水进行交叉流过滤而洗涤分离膜。

[0018] (8) 根据 (7) 所述的糖液的制造方法, 其特征在于, 温水的膜面线速度为 5 ~ 50cm/sec。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明, 可一边抑制膜劣化一边以低成本将由源自纤维素的糖液所特有的杂质导致的分离膜的堵眼进行去除, 因而可将堵眼的了的分离膜再利用于源自纤维素的糖液的制造工序。

附图说明

[0021] 图 1 为分离膜洗涤装置的基本结构的概略图。

[0022] 图 2 为兼用进行糖液的膜处理的功能以及进行分离膜的洗涤的功能的分离膜洗涤装置结构的概略图。

[0023] 图 3 为进行糖液的膜处理的功能以及进行分离膜的洗涤的功能独立了的分离膜洗涤装置结构的概略图。

[0024] 图 4 为由含纤维素的生物质的前处理物制造源自纤维素的糖液的系统整体的概略图。

[0025] 图 5 为显示洗涤水中所含的各低分子芳香族化合物的浓度与膜洗涤后的膜过滤率的关系的图。

[0026] 附图标记说明

[0027] 1 洗涤水保持罐

[0028] 2 保温装置

[0029] 3 循环泵

[0030] 4 交叉流式膜组件

[0031] 5 阀

[0032] 6 pH 计

[0033] 7 控制器

[0034] 8 酸・碱罐

[0035] 9 pH 调节用泵

[0036] 10 循环管线

[0037] 11 压力计

[0038] 12 压力计

[0039] 13 压力计

[0040] 14 糖液供给罐

[0041] 15 糖液送液泵

[0042] 16 三通阀

- [0043] 17 三通阀
- [0044] 21 糖化反应槽
- [0045] 22 浆料移送手段
- [0046] 23 保温装置
- [0047] 24 固液分离装置
- [0048] 25 固体残渣
- [0049] 26 保温装置
- [0050] 27 超滤膜供给槽
- [0051] 28 超滤膜供给泵
- [0052] 29 保温装置
- [0053] 30 超滤膜组件
- [0054] 31 纳米过滤膜供给槽
- [0055] 32 纳米过滤膜供给泵
- [0056] 33 保温装置
- [0057] 34 纳米过滤膜组件
- [0058] 35 反渗透膜供给槽
- [0059] 36 反渗透膜供给泵
- [0060] 37 保温装置
- [0061] 38 pH 调节机构
- [0062] 39 反渗透膜组件
- [0063] 40 膜洗涤泵
- [0064] 41 反渗透膜滤液槽
- [0065] 42 反渗透膜滤液槽泵
- [0066] 43 保温装置
- [0067] 44 pH 调节机构

具体实施方式

[0068] 在本发明中所说的源自纤维素的糖液是指,将作为含纤维素的生物质的木质或者草本系的生物质水解,作为其结果而获得的糖液。含纤维素的生物质的水解方法没有特别限定,但优选为适当组合了酸、碱、糖化酶等的方法。在源自纤维素的糖液中,包含有葡萄糖、木糖、甘露糖等单糖,纤维二糖、纤维寡糖、低聚木糖等水溶性多糖,可将这样的糖类用作微生物的发酵原料(碳源),可通过微生物而转换为乙醇、乳酸、氨基酸。

[0069] 另外,在源自纤维素的糖液中,作为这样的糖类以外的成分,包含有在水解的过程中没有分解的木质素、单宁、二氧化硅、钙以及未分解的纤维素等的微粒,寡糖、多糖、单宁以及酶等水溶性高分子,以及低分子的发酵抑制物质等多种常用的杂质。这样的杂质可分类为水溶性成分和水不溶性成分这2种,水不溶性成分优选预先通过源自纤维素的糖液的固液分离而以固形物的方式去除。

[0070] 作为源自纤维素的糖液的固液分离的方法,存在有离心分离、基于精密过滤膜而进行的过滤等方法,但是基于精密过滤膜而进行的过滤,连微米级的水不溶性成分也可去

除,因而本发明中的源自纤维素的糖液优选在后阶段的基于分离膜而进行的过滤之外还利用精密过滤膜进行预先过滤。予以说明,精密过滤膜可使用 W02010/067785 号中记载的精密过滤膜。

[0071] 本发明的特征在于,使前述的源自纤维素的糖液通过超滤膜、纳米过滤膜、反渗透膜中任 1 种以上分离膜而过滤。关于源自纤维素的糖液的基于分离膜而进行的过滤,可按照 W02010/067785 号中记载的方法而实施。另外,关于在本发明中使用的分离膜,也可使用 W02010/067785 号中记载内容中的分离膜。

[0072] 使源自纤维素的糖液通过前述的分离膜而过滤的情况下,伴随着其长期使用而引起了分离膜的堵眼。本发明的特征在于利用温水(以下亦称为洗涤水。)洗涤分离膜的堵眼。以下,对基于温水而进行的分离膜的洗涤工序(以下亦称为膜洗涤工序。)进行说明。

[0073] 本发明的膜洗涤工序的特征在于,用 50℃ 以上的温水洗涤分离膜。其原因是,只要在用 50℃ 以上的温水洗涤的情况下,就可有效率地去除附着于分离膜表面及内部并且诱发了膜堵眼的成分,可显著地恢复分离膜的过滤速度。予以说明,越使温水的温度变高则其效果越进一步提高,大概在 75℃ 以上时可获得最大的洗涤效果。但是,超过 90℃ 时,则有时会在热的作用下分离膜本身引起损伤,反过来降低膜的过滤性能。因此,温水的优选的温度范围为 75 ~ 90℃。另外,膜洗涤实施中,温水的温度优选通过温度调节机构而保持为目标的温度范围。

[0074] 在前述基于温水而进行的膜洗涤工序中,通过使温水包含 1 种以上选自 HMF、糠醛、香豆酸、阿魏酸、香豆酰胺、阿魏酰胺、香草醛组成的组中的低分子芳香族化合物,可进一步提高洗涤效果。可认为这是因为,分离膜的堵眼成分中的源自木质素的芳香族化合物与前述低分子芳香族化合物具有亲和性,但是其机理不明确。温水中的低分子芳香族化合物的浓度范围按照合计优选为 50 ~ 10000ppm,更优选为 5000 ~ 10000ppm。

[0075] 包含前述低分子芳香族化合物的温水可通过将该低分子芳香族化合物添加于温水而制备,但优选使用预先包含该低分子芳香族化合物的温水,作为具体例子,已知在使源自纤维素的糖液通过纳米过滤膜和 / 或反渗透膜而获得的滤液(以下称为 NF 滤液等。)中包含前述低分子芳香族化合物,列举出将 NF 滤液等加温为 50℃ 以上而得到的温水。在源自纤维素的糖液的制造工艺中通常将 NF 滤液等作为废液进行处理,但是将其以分离膜的洗涤水的方式再利用从而可节约水,因而经济性上有利。

[0076] 在分离膜的长期使用中,存在有仅通过上述的基于温水而进行的洗涤则过滤速度的恢复缓慢变差的情况。在这样的情况下,前述的温水洗涤之时,将温水的 pH 设为 9 以上,优选设为 11 以上的碱性,从而可进一步提高洗涤效果。推定为这是因为,作为分离膜的堵眼成分的对羟基苯甲酸、阿魏酸、香豆酸、愈创木酚等芳香族化合物,肽、蛋白质等在前述 pH 时易溶,但是其理由并不明确。这样的基于 pH9 以上的温水而进行的膜洗涤不需要定期地每次进行,例如设定如下洗涤条件并且实施即可:进行 10 次通常的基于 50℃ 以上的温水而进行的洗涤,接着实施 1 次 pH9 以上的温水洗涤等。通过这样做,可一边抑制碱的使用以及碱废液量一边获得高的洗涤效果。予以说明,在 pH12 以上的温水中存在有将膜损伤并且降低膜的过滤性能的可能性,因此温水的更优选的 pH 的范围为 11 ~ 12。另外,在膜洗涤实施中,优选洗涤水的 pH 通过 pH 调节机构而保持为目标的范围。

[0077] 作为基于温水而进行的分离膜的洗涤方法,存在有将分离膜浸没于温水的方法、

用分离膜将温水进行死端过滤的方法、用分离膜将温水进行交叉流过滤的方法等,但是它们之中用分离膜将温水进行交叉流过滤的方法,可通过制作平行于膜面的流路从而一边将由温水去除的堵眼成分冲走一边进行洗涤,因而优选。

[0078] 基于用分离膜将温水进行交叉流过滤而进行的膜洗涤中,洗涤水的膜面线速度优选为 $5 \sim 50\text{cm/sec}$,更优选为 $30 \sim 50\text{cm/sec}$ 。其理由在于,小于 5cm/sec 的情况下分离膜表面的洗涤效果变得不充分,另外在超过 50cm/sec 的情况下,即使在其以上增加膜面线速度,对洗涤的效果也大体上不变化。予以说明,洗涤水的膜面线速度可通过增减洗涤水送液泵流量而调节。

[0079] 另外,用分离膜将温水进行交叉流过滤的膜洗涤方法中的膜间压差没有特别限定,但是为了洗涤分离膜的细孔内而优选一边施加膜间压差一边洗涤,在超滤膜中优选施加 $5\text{kPa} \sim 2\text{MPa}$,在纳米过滤膜或者反渗透膜中优选施加 $0.5 \sim 7\text{MPa}$ 的膜间压差。膜间压差是指在膜处理中夹着膜在膜前后生成的压力的差,即,原液(浓缩液)侧与滤液侧的压差。在本发明中,洗涤时的膜间压差小于上述范围的情况下,通过膜的细孔的洗涤水极端变少,细孔内的洗涤变得不充分因而不优选。另外洗涤时的膜间压差为上述范围以上的情况下,通过膜的细孔的液体变为过量,洗涤水的消费量增大,因而经济性上不利。予以说明,虽然也与膜的种类有关,但是上述膜面线速度以及膜间压差的范围的洗涤水的过滤通量通常为 $0.05 \sim 0.5\text{m/day}$ 左右。

[0080] 关于基于膜洗涤工序而得到的膜洗涤效果,根据因堵眼而比未使用时降低了的膜过滤通量通过洗涤而得到的何种程度的恢复从而进行评价。即,将洗涤前的堵眼膜以及洗涤后的堵眼膜的过滤通量除以未使用膜的过滤通量而得到的值定义为过滤率(%),根据洗涤前后的过滤率的差、或者洗涤后的过滤率的大小对洗涤效果进行了评价。予以说明,过滤率在理论上 100% 为最大值。在本发明中,关于源自纤维素的糖液的膜处理,过滤率降低为小于 70% 的膜由于处理速度低而不适于实用,因而视为不能使用,另外,如果是过滤率为 70% 以上的膜,那么从处理速度的观点出发是充分实用的,因而视为可适用于糖液的膜处理。即,在本发明中的膜洗涤工序中,关于过滤率降低为小于 70% 的分离膜,通过将过滤率恢复至 70% 以上,从而可再使用于源自纤维素的糖液的过滤。

[0081] 下面,对本发明的装置实施形态进行说明。用于实施本发明的装置至少具备具有洗涤水的调温功能的洗涤水保持罐、以及用于将洗涤水送液于膜的送液泵。另外,优选具备用于使洗涤水循环的循环泵以及循环管线、用于调节洗涤水对膜面的压力的阀、将洗涤水的温度控制为目标温度的温度调节机构。另外,优选具备将洗涤水的 pH 控制为目标值的 pH 调节机构。以下,使用附图说明用于实施本发明的装置。予以说明,本发明的附图中,实线的箭头表示液体或者固体的流路以及配管,虚线的箭头表示电信号的流路以及布线。

[0082] 图 1 是用于实施本发明的装置的最基本的结构例的概略图。图 2 是,在图 1 中所含的必需技术特征的基础上,使洗涤水保持罐兼备有作为糖液的膜处理中所使用的糖液供给罐 14 的功能的应用例的概略图。图 3 是在图 1 中所含的必需技术特征的基础上独立具有糖液的膜处理系统,可通过阀的操作而将这些膜处理工序、膜洗涤工序进行切换的应用例的概略图。图 4 是由含纤维素的生物质的前处理物制造源自纤维素的糖液的系统整体的概略图。

[0083] 对图 1 的装置进行详细说明。保持洗涤水的洗涤水保持罐 1 具备将洗涤水保温的

保温装置 2 以及对洗涤水的 pH 进行控制的 pH 调节机构。pH 调节机构包含：测定洗涤水的 pH 并且将测定的 pH 值输出为电信号的 pH 计 6、根据 pH 值信号的输入而算出预先输入的 pH 设定值与 pH 目前值的差并且按照其值而输出控制 pH 调节用泵 9 的驱动电信号的控制器 7、根据信号输入而驱动的 pH 调节用泵 9、保持 pH 调节用的酸或者碱的酸·碱罐 8。保持于洗涤水保持罐 1 的洗涤水通过可调节送液流量的循环泵 3 而供给于交叉流式膜组件 4，经由循环管线 10 而再次返回到洗涤水保持罐。另外，通过阀 5 的开闭度以及循环泵的流量操作，可调节膜间压差。予以说明，膜间压差可通过使用压力计 11～13 而算出。即，将压力计 11 和压力计 13 的测定值的平均值与压力计 12 的测定值的差视为膜间压差。

[0084] 对图 2 的装置进行详细说明。图 2 所示的装置兼用进行糖液的膜处理的功能以及进行膜的洗涤的功能。在糖液的膜处理之时，关于保持糖液的糖液供给罐 14，在进行膜的洗涤时也用作洗涤水保持罐，具备将洗涤水保温的保温装置 2 和控制洗涤水的 pH 的 pH 调节机构。pH 调节机构包含：测定洗涤水的 pH 并且将测定的 pH 值输出为电信号的 pH 计 6、根据 pH 值信号的输入而算出预先输入的 pH 设定值与 pH 目前值的差并且根据其值而输出控制 pH 调节用泵 9 的驱动电信号的控制器 7、根据信号输入而驱动的 pH 调节用泵 9、保持 pH 调节用的酸或者碱的酸·碱罐 8。洗涤时，保持于糖液供给罐 14 的洗涤水通过可调节送液流量的循环泵 3 而供给于交叉流式膜组件 4，经由循环管线 10 而再次返回到洗涤水保持罐。另外，通过阀 5 的开闭度以及循环泵的流量操作，可调节膜间压差。予以说明，膜间压差可通过使用压力计 11～13 而算出。即，将压力计 11 和压力计 13 的测定值的平均值与压力计 12 的测定值的差视为膜间压差。

[0085] 对图 3 的装置进行详细说明。图 3 所示的装置分别具备有进行糖的膜处理的功能以及进行膜的洗涤的功能，通过三通阀 16、17 的操作而切换其功能。在糖液的膜处理中，投入于糖液供给罐 14 的糖液通过糖液送液泵 15 而供给到交叉流式膜组件 4。关于膜的洗涤，保持洗涤水的洗涤水保持罐 1 具备将洗涤水保温的保温装置 2 和控制洗涤水的 pH 的 pH 调节机构。pH 调节机构包含：测定洗涤水的 pH 并且将测定的 pH 值输出为电信号的 pH 计 6、根据 pH 值信号的输入而算出预先输入的 pH 设定值与 pH 目前值的差并且根据其值而输出控制 pH 调节用泵 9 的驱动电信号的控制器 7、根据信号输入而驱动的 pH 调节用泵 9、保持 pH 调节用的酸或者碱的酸·碱罐 8。保持于洗涤水保持罐 1 的洗涤水通过可调节送液流量的循环泵 3 而供给于交叉流式膜组件 4，经由循环管线 10 而再次返回到洗涤液保持罐。另外，通过阀 5 的开闭度以及循环泵的流量操作，可调节膜间压差。予以说明，膜间压差可通过使用压力计 11～13 而算出。即，将压力计 11 和压力计 13 的测定值的平均值与压力计 12 的测定值的差视为膜间压差。

[0086] 对图 4 的装置进行详细说明。含纤维素的生物质在糖化反应槽 21 内与糖化酶混合，进行水解。糖化反应后的浆料通过浆料移送手段 22 而移送到固液分离装置 24，分离为固体残渣 25 和 1 次糖液。1 次糖液保持于超滤膜供给槽 27，然后通过超滤膜供给泵 28 而供给于超滤膜组件 30，分离为高分子浓缩液和 2 次糖液（滤液）。高分子浓缩液通过超滤膜供给槽 27 以及超滤膜供给泵 28 而循环，进一步被浓缩。2 次糖液保持于纳米过滤膜供给槽 31，然后通过纳米过滤膜供给泵 32 而供给于纳米过滤膜组件 34，分离为浓缩糖液和 NF 滤液。浓缩糖液通过纳米过滤膜供给槽 31 以及纳米过滤膜供给泵 32 而循环，进一步被浓缩。NF 滤液保持于反渗透膜供给槽 35，然后通过反渗透膜供给泵 36 而供给于反渗透膜

组件 39, 分离为 RO 浓缩液和 RO 滤液。RO 浓缩液通过反渗透膜供给槽 35 以及反渗透膜供给泵 36 而循环, 进一步被浓缩。关于 RO 浓缩液, 从反渗透膜供给槽 35 利用膜洗涤泵 40 而返送到超滤膜组件 30 和 / 或纳米过滤膜组件 34, 再利用于膜组件洗涤中。予以说明, 反渗透膜供给槽 35 具备将槽内的液体保温的保温装置 37 以及进行槽内的液体的 pH 调节的 pH 调节机构 38。RO 滤液保持于反渗透膜滤液槽 41, 根据需要通过反渗透膜滤液槽泵 42 而返送到糖化反应槽 21 和 / 或超滤膜组件 30、纳米过滤膜组件 34, 再利用于糖化反应的固形物浓度调整和 / 或膜组件洗涤中。予以说明, 反渗透膜滤液槽 41 具备将槽内的液体保温的保温装置 43 以及进行槽内的液体的 pH 调节的 pH 调节机构 44。另外, 糖化反应槽 21、固液分离装置 24、超滤膜供给槽 27、纳米过滤膜供给槽 31 都具备有保温装置 (分别为 23、26、29、33), 可一边将糖液的温度保温一边进行各工序的处理。

[0087] 实施例

[0088] 以下列举出本发明的实施例, 但本发明不受限于它们。

[0089] (参考例 1) 堵眼膜制作方法

[0090] 为了准确评价本发明的膜洗涤的效果, 需要准备多个污染状态相同的膜。以下说明其制作方法。

[0091] 作为含纤维素的生物质, 使用了粉碎至 2mm 尺寸的稻秸。将前述含纤维素的生物质浸于水, 一边搅拌一边在 180℃ 进行了 5 分钟高压釜处理 (日东高压株式会社制)。此时的压力为 10MPa。在处理后的, 使用离心分离 (3000G) 而固液分离为处理生物质成分。向该溶液成分添加 “Accellerase • DUET” (Genencor 协和株式会社制) 在 50℃ 反应 24 小时, 获得了源自溶液成分的糖液。其后, 进行压滤处理 (藪田产业制, MO-4), 获得了将未分解纤维素或者木质素分离去除了的源自生物质的糖液。进一步, 将该糖液供给于细孔径 0.22 μm 的精密过滤膜, 去除了微米级的不溶性颗粒。将通过这样操作而获得的糖液约 40L 供给于包含超滤膜、纳米过滤膜或者反渗透膜的螺旋膜组件。在使用了任一个膜的情况下都将操作温度设为 50℃, 将膜面线速度设为 20cm/sec, 关于操作压力, 在超滤膜的情况下以 0.1MPa 进行了过滤, 在纳米过滤膜的情况下以 2MPa 进行了过滤, 在反渗透膜的情况下以 4MPa 进行了过滤。在过滤通量降低为 0.05m/day 以下的时间点停止了运转。将通过这样操作而使过滤通量降低了的螺旋膜组件进行分解, 将膜部分裁剪为 190mm×140mm 的片状。

[0092] 在其后的实施例中, 关于通过这样操作而获得的片状的膜, 通过使用可用作螺旋膜组件的过滤小型试验的小型平膜单元 “SEPA CF-II” (GE Osmonics Inc. 制: 有效膜面积 140cm²) 而进行了膜的洗涤试验以及透过试验。

[0093] (参考例 2) 过滤通量测定方法以及膜洗涤效果的评价方法

[0094] 过滤通量测定中的超滤膜、反渗透膜的共通的条件为操作温度 25℃、膜面线速度 20cm/sec。关于操作压力, 在超滤膜的情况下设为 0.1MPa, 在纳米过滤膜的情况下设为 2MPa, 在反渗透膜的情况下设为 4MPa。在本条件下进行 1 分钟纯水的过滤, 测定出其间的平均过滤通量 (m/day)。予以说明, 此时不进行交叉流的循环, 直接排水掉。另外, 膜分离装置使用了参考例 1 中记载的设想为螺旋组件的小型平膜单元。

[0095] 在其后的实施例中, 分别对于未使用膜、洗涤前的堵眼膜、洗涤后的堵眼膜, 通过上述操作测定出过滤通量。然后, 将洗涤前的堵眼膜以及洗涤后的堵眼膜的过滤通量测定值除以未使用膜的过滤通量测定值而得到的值定义为过滤率 (%), 根据膜洗涤前后的过

滤率的恢复、或者洗涤后的过滤率的大小对膜洗涤效果进行了评价。予以说明,过滤率在理论上 100% 为最大值。

[0096] (参考例 3) 基于 HPLC 而进行的低分子芳香族化合物分析

[0097] 关于水溶液中的 HMF、糠醛、香豆酸、阿魏酸、香豆酰胺、阿魏酰胺、香草醛的浓度,在下述所示的 HPLC 条件下,通过与标准品进行比较来定量。予以说明,香豆酰胺、阿魏酰胺没有流通市售的标准品,因而通过委托合成(被委托方:VSN 公司)而取得了标准品。

[0098] 仪器:高效液相色谱仪“Lachrom elite”(Hitachi 公司制)

[0099] 色谱柱:“Synergi 2.5 μ m Hydro-RP 100A”(Phenomenex 公司制)

[0100] 检测方法:Diode Array 检测器

[0101] 流速:0.6mL/min

[0102] 温度:40℃。

[0103] (实施例 1) 超滤膜的温水洗涤

[0104] 对于通过参考例 1 的方法获得的过滤通量降低了的耐热性超滤膜(DESAL 公司制,“HWS UF”系列),将温水温度条件设定为 25℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃这 8 组,进一步分别设定为 pH5、7、9、11 这 4 组,即,在合计 32 组的条件下实施了膜洗涤。使用 2L 的纯水作为温水,以操作压力 0.1MPa、膜面线速度 30cm/sec 进行 20 分钟膜洗涤,将交叉流进行了循环。膜分离装置使用了参考例 1 中记载的设想为螺旋组件的小型平膜单元。按照参考例 2 的方法在膜洗涤前后测定了过滤通量。其中,膜洗涤前的过滤流速在全部条件下视为共通,将在 1 个条件下进行测定得到的值设为全部条件下共通的膜洗涤前过滤通量。按照参考例 2,将过滤通量换算为过滤率而得到的值示于表 1。予以说明,未使用膜的过滤通量测定值为 0.258m/day。根据表 1 也可知,在用 50℃以上的温水进行膜洗涤的情况下膜过滤性能显著地恢复了。另外,在 50℃以上时,按照 pH9 以上的碱性条件,膜过滤性能进一步恢复了。

[0105] 表 1

洗涤温度 (℃)	洗涤后过滤率(%)			
	pH5	pH7	pH9	pH11
25	51	53	57	58
30	51	52	56	59
40	52	55	58	65
50	71	72	79	89
60	82	85	93	96
70	94	96	98	97
80	95	96	99	97
90	94	96	98	97
洗涤前过滤率(%)				27

[0107] (实施例 2) 纳米过滤膜的温水洗涤

[0108] 对于通过参考例 1 的方法获得的过滤通量降低了的耐热性纳米过滤膜(DESAL 公司制“HWS NF”系列),将操作压力设为 2MPa,除此以外,在与实施例 1 同样的条件下实施了

膜洗涤。按照参考例 2, 将过滤通量换算为过滤率而得到的值示于表 2。予以说明, 未使用膜的过滤通量测定值为 0.246m/day。其结果, 根据表 2 也可知, 用 50℃ 以上的热水进行膜洗涤的情况下膜过滤性能显著地恢复了。另外, 在 50℃ 以上时, 按照 pH9 以上的碱性条件, 从而膜过滤性能进一步恢复了。

[0109] 表 2

洗涤温度 (℃)	洗涤后过滤率(%)			
	pH5	pH7	pH9	pH11
25	50	50	54	57
30	51	51	54	57
40	52	52	55	62
50	71	71	77	86
60	85	86	94	96
70	95	96	99	99
80	98	98	99	99
90	98	98	99	99
洗涤前过滤率(%)				30

[0111] (实施例 3) 反渗透膜的温水洗涤

[0112] 对于通过参考例 1 的方法获得的过滤通量降低了的耐热性反渗透膜 (DESAL 公司制“HWS RO”系列), 将操作压力设为 4MPa, 除此以外, 在与实施例 1 同样的条件下实施了膜洗涤。按照参考例 2, 将过滤通量换算为过滤率而得到的值示于表 3。予以说明, 未使用膜的过滤通量测定值为 0.245m/day。其结果, 根据表 3 也可知, 在用 50℃ 以上的热水进行膜洗涤的情况下膜过滤性能显著地恢复了。另外, 在 50℃ 以上时, 按照 pH9 以上的碱性条件, 从而膜过滤性能进一步恢复了。

[0113] 表 3

洗涤温度 (℃)	洗涤后过滤率(%)			
	pH5	pH7	pH9	pH11
25	50	51	55	57
30	50	51	56	58
40	51	53	56	64
50	68	71	79	89
60	85	87	95	97
70	95	97	99	99
80	97	98	100	100
90	97	98	99	99
洗涤前过滤率(%)				28

[0115] (实施例 4) 膜面线速度对于膜洗涤效果的影响

[0116] 对于通过参考例 1 的方法获得的过滤通量降低了的耐热性纳米过滤膜 (DESAL 公

司制“HWS NF”系列),将膜面线速度条件设定为 5cm/sec、10cm/sec、30cm/sec、50cm/sec、70cm/sec、90cm/sec 的合计 6 组,关于其它的条件,在与实施例 2 同样的条件下实施了膜洗涤。按照参考例 2,将过滤通量换算为过滤率而得到的值示于表 4。予以说明,未使用膜的过滤通量测定值为 0.246m/day。其结果,根据表 4 也可知,在膜面线速度为 30cm/sec 以上的范围膜过滤性能显著地恢复了,在 50cm/sec 以上时达到上限。另一方面,在膜面线速度 5cm/sec 时膜过滤性能的恢复也良好,获得了过滤率 88%,但是与 10cm/sec 以上的情况的差距大,因而推测出在小于 5cm/sec 的膜面线速度时膜过滤性能显著地变差。

[0117] 表 4

膜面线速度 (cm/sec)	洗涤后过滤率 (%)
5	88
10	93
30	97
50	98
70	98
90	98
洗涤前过滤率 (%)	30

[0118]

[0119] (实施例 5) 基于包含低分子芳香族化合物的温水而进行的膜洗涤

[0120] 对于通过参考例 1 的方法获得的过滤通量降低了的耐热性纳米过滤膜 (DESAL 公司制“HWS NF”系列),设定如下合计 7 组条件,实施了膜洗涤,所述合计 7 组的条件为:将在 50℃、pH7 (使用氢氧化钠而调整) 的纯水中以 0.5g/L 的浓度包含选自 HMF、糠醛、香豆酸、阿魏酸、香豆酰胺、阿魏酰胺、香草醛的组中的低分子芳香族化合物之中的任 1 种而得到的水溶液设为洗涤水的 6 组条件,以及将不添加低分子芳香族化合物的纯水设为洗涤水的条件。使用前述洗涤水 2L,以操作压力 0.1MPa、膜面线速度 30cm/sec 进行 20 分钟膜洗涤,将交叉流进行了循环。膜分离装置使用了参考例 1 中记载的设想为螺旋组件的小型平膜单元。按照参考例 2 的方法,在膜洗涤前后测定了过滤通量。其中,膜洗涤前的过滤流速在全部条件下视为共通,将在 1 个条件下进行测定得到的值设为全部条件下共通的膜洗涤前过滤通量。按照参考例 2,将过滤通量换算为过滤率而得到的值示于表 5。予以说明,未使用膜的过滤通量测定值为 0.246m/day。根据表 5 可知,相对于使用了 50℃ 的纯水的情况,在使用了上述的包含低分子芳香族化合物的 50℃ 温水的情况下,膜过滤性能进一步恢复了。

[0121] (比较例 1) 基于包含低分子芳香族化合物的常温水而进行的膜洗涤

[0122] 将洗涤水的温度设为 25℃,除此以外,在与实施例 5 同样的条件下实施了膜洗涤。按照参考例 2,将过滤流速换算为过滤率而得到的值示于表 5。予以说明,未使用膜的过滤流速测定值为 0.246m/day。根据表 5 可知,相对于使用了 25℃ 的纯水的情况,在使用了前述的包含低分子芳香族化合物的 25℃ 的水溶液的情况下完全看不到差异。根据本结果以及实施例 5 的结果表明,基于低分子芳香族化合物的膜洗涤效果的提高受限于洗涤水的温度为 50℃ 以上的情况。

[0123] 表 5

[0124]

洗涤后过滤率(%)	洗涤温度(℃)	没有添加	添加化合物(500ppm)						
			HMF	糠醛	香豆酸	阿魏酸	香豆酰胺	阿魏酰胺	香草醛
	50	72	75	75	75	76	76	75	75
	25	50	51	52	50	51	50	50	52

[0125] (实施例 6) 低分子芳香族化合物浓度对于洗涤效果的影响

[0126] 在与实施例 5 同样的方法中,关于洗涤水中的 7 种化合物的浓度,设定 0.5g/L、1g/L、3g/L、5g/L、7g/L、10g/L 这 6 组而进行了膜洗涤(其中,香豆酸、阿魏酸在超过 5g/L 的浓度时不易溶解,因而没有研究 7g/L、10g/L 的浓度。)。按照参考例 2,由将过滤流速换算为过滤率而得到的值制成曲线图,将该曲线图示于图 5。予以说明,未使用膜的过滤流速测定

值为 0.246m/day。根据图 5 可知,任一个化合物都随着浓度变高而膜洗涤效果变高,在 5g/L 以上的浓度时获得了最大的膜洗涤效果。

[0127] (实施例 7) 基于使源自纤维素的糖液通过纳米过滤膜而获得的滤液而进行的膜洗涤

[0128] 按照参考例 1 的方法,获得了使源自纤维素的糖液通过纳米过滤膜而得到的 NF 滤液。进一步,对于 NF 滤液的一部分,使用反渗透膜(“UTC-80”、Toray 株式会社制)在常温以操作压力 6M Pa 进行过滤,调制了各成分浓度大概成为 6 倍、10 倍、20 倍的 RO 浓缩液(以下,分别称为 6 倍 NF 滤液、10 倍 NF 滤液、20 倍 NF 滤液。)。将通过参考例 3 的方法对这些液体中的低分子芳香族化合物浓度进行分析而得到的结果示于表 6。

[0129] 表 6

[0130]

洗涤水	HMF (p p m)	糠醛 (p p m)	香豆酸 (p p m)	阿魏酸 (p p m)	香豆 酰胺 (p p m)	阿魏 酰胺 (p p m)	香草醛 (p p m)	合计 (p p m)
NF滤液	47	175	188	149	1	3	7	570
6倍NF滤液	277	1070	1074	864	6	15	44	334
10倍NF滤液	461	1788	1828	1474	9	25	72	5658
20倍NF滤液	926	3577	3769	2889	19	51	143	11373

[0131] 对于将前述NF滤液、6倍NF滤液、10倍NF滤液、20倍NF滤液设为洗涤水的情况、以及将实施例5中的纯水设为洗涤水的情况,在与实施例5同样的条件下实施了膜洗涤。按照参考例2,将过滤通量换算为过滤率而得到的值示于表7。予以说明,未使用膜的过滤通量测定值为0.246m/day。根据表7、8可知,低分子芳香族化合物浓度越高则膜洗涤效果越高。

[0132] 表7

[0133]

洗涤水	洗涤后过滤率 (%)
(比较) 纯水	72
NF 滤液	76
6 倍 NF 滤液	79
10 倍 NF 滤液	81
20 倍 NF 滤液	82

[0134] 产业上的可利用性

[0135] 本发明可用作包含通过使源自纤维素的糖液通过超滤膜、纳米过滤膜、反渗透膜中任 1 种以上的分离膜而过滤的工序的糖液的制造方法中的分离膜的洗涤方法。

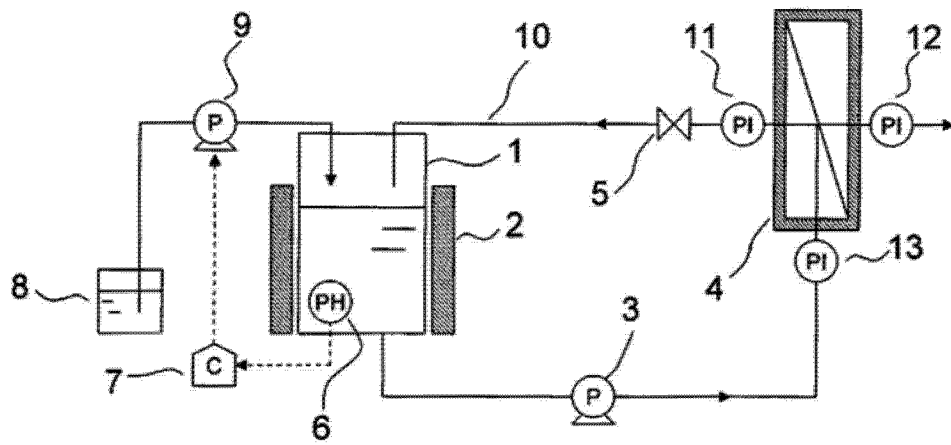


图 1

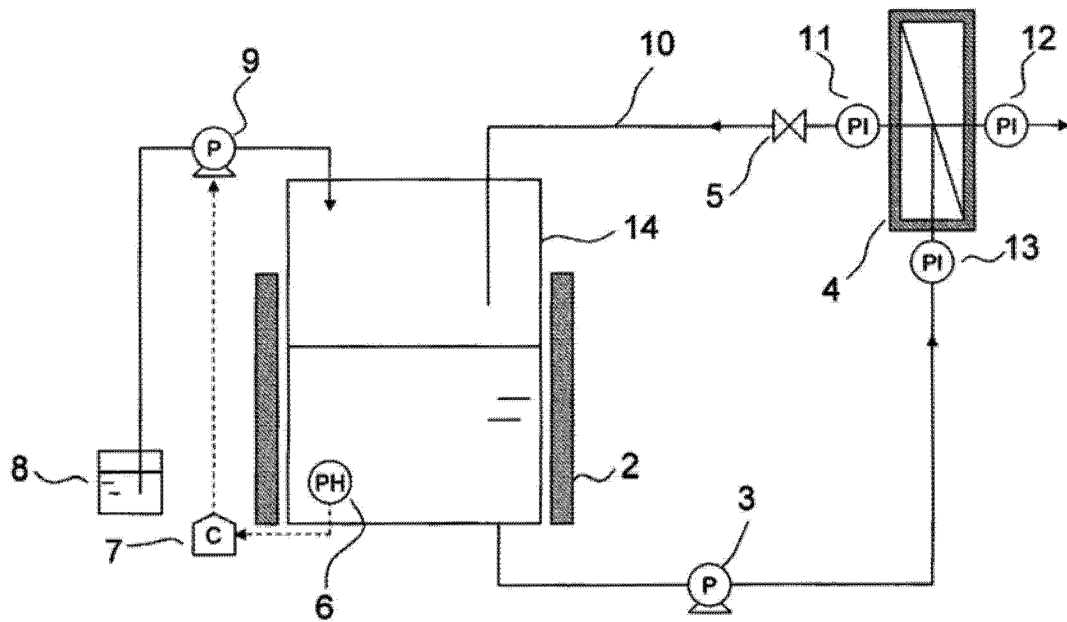


图 2

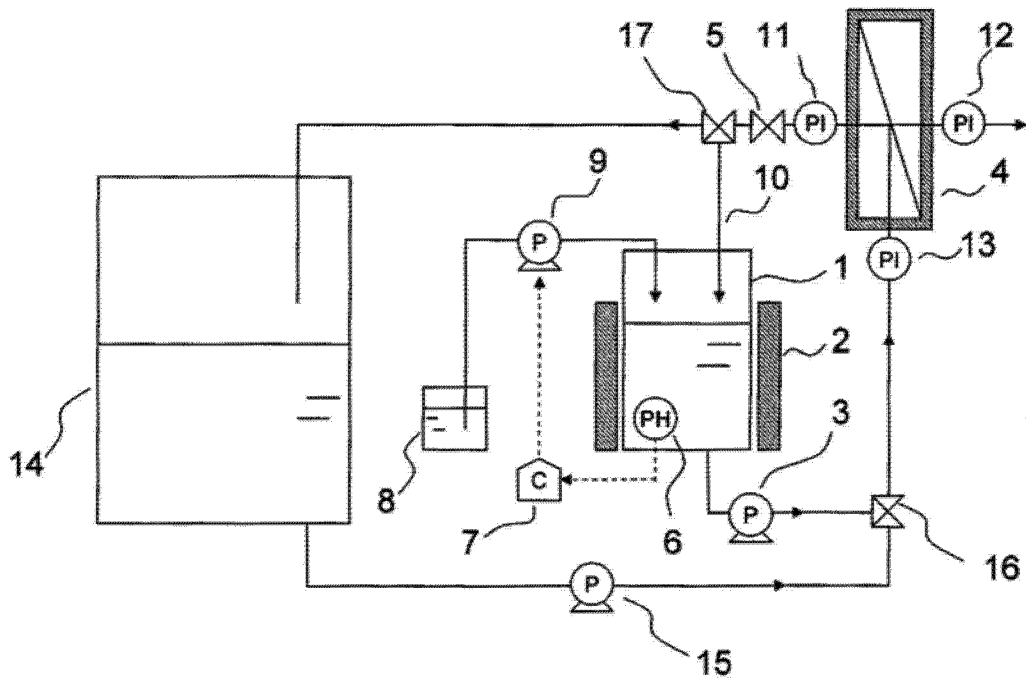


图 3

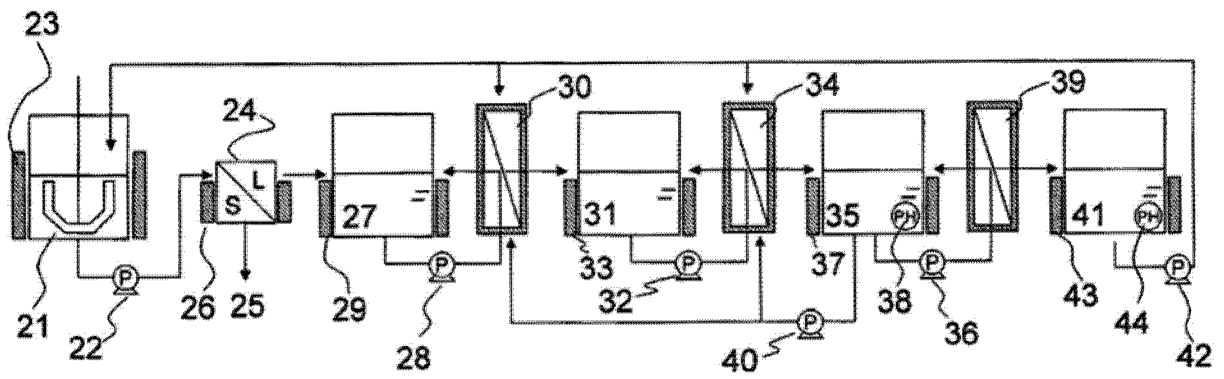


图 4

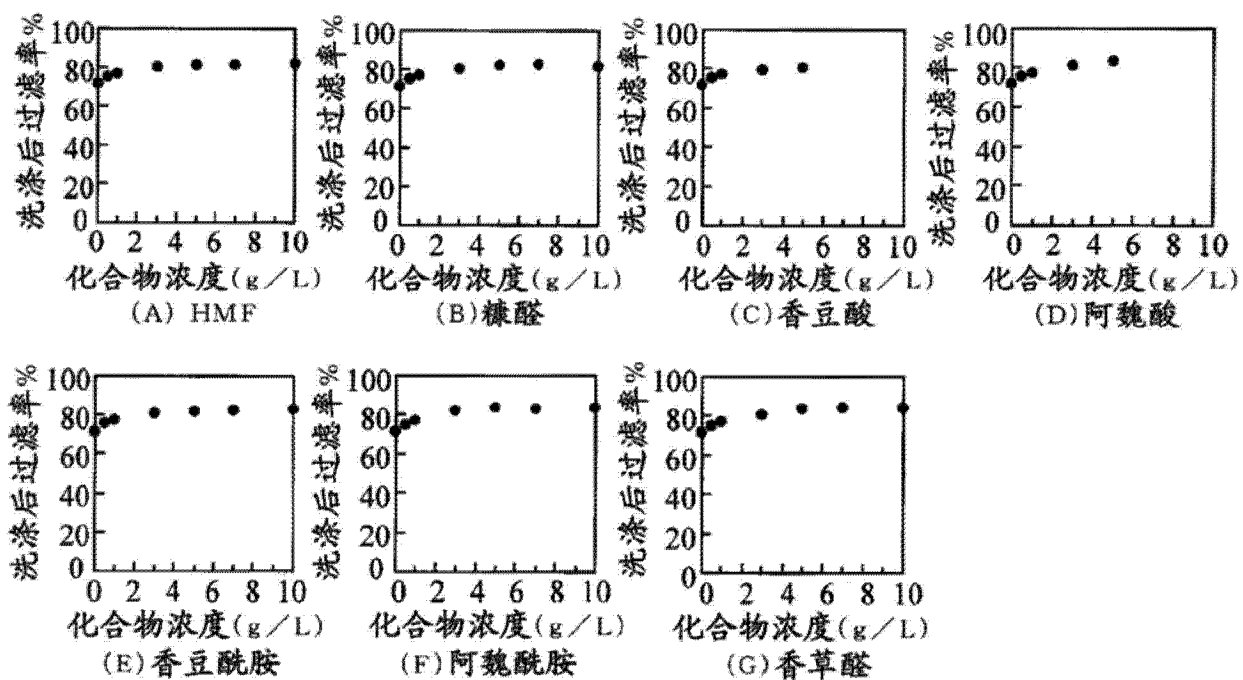


图 5