

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-16285  
(P2012-16285A)

(43) 公開日 平成24年1月26日(2012.1.26)

| (51) Int.Cl. |       |           | F I     | テーマコード (参考) |         |           |
|--------------|-------|-----------|---------|-------------|---------|-----------|
| C 1 2 P      | 19/04 | (2006.01) | C 1 2 P | 19/04       | Z       | 4 B 0 6 4 |
| C 1 2 P      | 19/14 | (2006.01) | C 1 2 P | 19/14       | Z       | 4 F 0 7 0 |
| C 0 8 J      | 3/12  | (2006.01) | C 0 8 J | 3/12        | C E P A |           |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2010-153741 (P2010-153741)  
(22) 出願日 平成22年7月6日(2010.7.6)

(71) 出願人 000122298  
王子製紙株式会社  
東京都中央区銀座4丁目7番5号  
(72) 発明者 古城 敦  
東京都江東区東雲1-10-6 王子製紙  
株式会社東雲研究センター内  
Fターム(参考) 4B064 AF11 CA21 CB07 DA16  
4F070 AA02 DA41 DB10

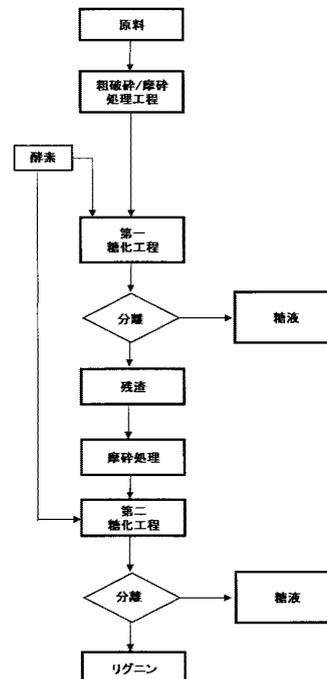
(54) 【発明の名称】 リグニンの製造方法及びその組成物

(57) 【要約】

【課題】リグニンの有用な用途を開発するためになされたものであり、特に反応性の高い新規なリグニンとそれを好適に得ることができるリグノセルロースの新規な処理方法を提供する。

【解決手段】粗破碎および又は磨砕処理を行ったリグノセルロースを多糖分解酵素により、糖を除去する第一糖化工程から得られる残渣に、磨砕処理を行った後、多糖分解酵素により糖を除去する第二糖化工程処理によって得られることを特徴とするリグニンの製造方法及びその組成物。前記記載の磨砕処理がニーダー、レファイナーなどを用いることを特徴とする前記記載のリグニンの製造方法及びその組成物。前記記載の少なくとも第一糖化工程、第二工程のいずれかもしくは両方の工程において、工程前に化学処理を行うことを特徴とする前記記載のリグニンの製造方法及びその組成物。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

粗破碎および又は磨砕処理を行ったリグノセルロースを多糖分解酵素により、糖を除去する第一糖化工程から得られる残渣に、磨砕処理を行った後、多糖分解酵素により糖を除去する第二糖化工程によって得られることを特徴とするリグニンの製造方法及びその組成物

## 【請求項2】

第二糖化工程によって得られるリグニン組成物に対し、更に磨砕処理を行った後、多糖分解酵素により糖を除去する措置を繰り返すことを特徴とするリグニンの製造方法及びその組成物

## 【請求項3】

前記記載の磨砕処理がニーダー、レファイナーなどを用いることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載のリグニンの製造方法及びその組成物

10

## 【請求項4】

前記記載の少なくとも第一糖化工程、第二工程のいずれかもしくは両方の工程において、工程前に化学処理を行うことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のリグニンの製造方法及びその組成物

## 【請求項5】

前記記載の化学処理が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ薬品もしくはそれらの混合物に接触させることを特徴とする請求項4記載のリグニンの製造方法及びその組成物

20

## 【請求項6】

前記記載の化学処理におけるアルカリ濃度が対リグノセルロース原料25%以下、望ましくは15%以下であることを特徴とする請求項4~5のいずれかに記載のリグニンの製造方法及びその組成物

## 【請求項7】

前記記載の化学処理における処理温度が170℃以下、望ましくは90~110℃であり、処理時間が3時間以下、望ましくは15~60分であることを特徴とする請求項4~6のいずれかに記載のリグニンの製造方法及びその組成物

## 【請求項8】

得られるリグニンの糖含有率が30%以下であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載のリグニンの製造方法及びその組成物

30

## 【請求項9】

得られるリグニンの水酸基価5mmol/g以上であることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載のリグニンの製造方法及びその組成物

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はリグニンの製造方法、特に天然リグニンに近く、反応性の高いリグニンの製造方法及びその組成物に関するものである。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

植物バイオマス中に含まれる炭化水素化合物の主要な成分はセルロースとリグニンである。グルコースなどの糖を構成モノマーとするセルロースは紙パルプやセロハンをはじめとする素材産業で利用されているが、フェニルプロパノイドをモノマーとした三次元立体構造を有するリグニンは、構造が複雑であることから、燃焼によるエネルギー回収が主であり、化学的利用については現段階で採算性のあるものは少ない。特に紙パルプ工程から得られる黒液はリグノセルロース原料をアルカリによってリグニンのみを溶出した液であり、リグニン含有率が高いことで知られるが、リグニンポリマーがパルプ抽出工程において多大な化学変性を受けており、高度に縮重合しているという報告がある(文献1)。このため、黒液中に含まれるリグニンは化学反応性が低く、素材などへの利用は難しいとされ

50

ている。

黒液以外のリグニンの製造方法としてはリグノセルロース原料を濃酸とフェノール誘導体によって分離方法（特許文献1）、金属イオンの存在下に破砕、圧搾等し、抽出する方法（特許文献2）、微粉碎して得られる粉末に高温高圧下に過酸化水素水を添加し、マイクロ波を照射することにより可溶化する方法（特許文献3）などが報告されている。しかし、いずれも製造法が困難であることやコストの問題などから実用化には至っていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平2-233701号公報

10

【特許文献2】特開2010-030921号公報

【特許文献3】特開2009-114181号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】三重大学農学部演習林報告 12巻27-39頁(1983/12)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記のように従来有効な利用法が十分に検討されていないリグニンの有用な用途を開発するためになされたものであり、特に反応性の高い新規なリグニンとそれを好適に得ることができるリグノセルロースの新規な処理方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、第一糖化工程から得られる残渣を摩砕処理を行った後、酵素糖化することで、反応性の高いリグニンが見出し、下記発明を完成した。

即ち、上記課題を解決するため、本発明は以下の(1)~(9)の方法を採用する。

(1)粗破砕および又は磨砕処理を行ったリグノセルロースを多糖分解酵素により、糖を除去する第一糖化工程から得られる残渣に、磨砕処理を行った後、多糖分解酵素により糖を除去する第二糖化工程によって得られることを特徴とするリグニンの製造方法。

30

(2)第二糖化工程によって得られるリグニン組成物に対し、更に磨砕処理を行った後、多糖分解酵素により糖を除去する措置を繰り返すことを特徴とするリグニンの製造方法。

(3)前記記載の磨砕処理がニーダー、レファイナーなどを用いることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載のリグニンの製造方法。

(4)前記記載の少なくとも第一糖化工程、第二工程のいずれかもしくは両方の工程において、工程前に化学処理を行うことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のリグニンの製造方法。

(5)前記記載の化学処理が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ薬品もしくはそれらの混合物に接触させることを特徴とする請求項4記載のリグニンの製造方法。

40

(6)前記記載の化学処理におけるアルカリ濃度が対リグノセルロース原料25%以下、望ましくは15%以下であることを特徴とする請求項4~5のいずれかに記載のリグニンの製造方法。

(7)前記記載の化学処理における処理温度が170以下、望ましくは90~110であり、処理時間が3時間以下、望ましくは15~60分であることを特徴とする請求項4~6のいずれかに記載のリグニンの製造方法。

(8)得られるリグニンの糖含有率が30%以下であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載のリグニンの製造方法。

(9)得られるリグニンの水酸基価5mmol/g以上であることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載のリグニンの製造方法。

50

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明者は化学変性を受けることが比較的少なく、かつ、リグノセルロースに賦存するリグニンから天然リグニンの構造に近く、反応性の高いリグニンポリマーの製造方法について検討した結果、リグノセルロースから酵素によって効率よく糖を除去することによって、目的とする反応性の高いリグニンが製造可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0008】

【図1】本発明の第一実施形態を示すフロー図。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明が対象とするリグノセルロースとしては、製紙原料樹木、樹木の伐採や造材のときに発生する林地残材、間伐材等のチップ、また製材工場等から発生する樹皮、のご屑、木材チップ、おがくず、更に街路樹の剪定枝、建築廃材等である。なお、本発明においては、木材由来の紙、古紙、パルプ、パルプスラッジ等も木質バイオマスに含まれるものとする。

## 【0010】

前述のリグノセルロースの中でも、木材の樹皮は、現在ほとんど有効利用されておらず、製材工場やチップ工場で均一な品質のものが大量に入手可能であり、木材の木部部分より柔軟かつ可溶性成分が多く、本発明の原料として好適なリグノセルロースである。

リグノセルロースから効率的に糖を除去するためには、まず、第一糖化工程の前処理としてリグノセルロース原料を粗破碎処理し、さらに原料表面積を増大させ、酵素による糖化を促進させるために、微細化もしくは繊維化を行う。粗破碎処理には二軸破碎機、ハンマークラッシャーなどの機械によって行うことが可能であり、これらによって5~50mm程度の木材チップを得る。その後、微一軸破碎機、カッターミル、ボールミル、ニーダー、レファイナーなどの機械によって2~20mm程度の微細化もしくは繊維化を行う。第一糖化工程の前処理としては粗破碎処理だけでも良い。

## 【0011】

糖を除去するために使用する多糖分解酵素は、使用するリグノセルロースに含まれるセルロース成分によって様々な酵素を選択することが可能である。酵素の種類としてはセルラーゼ、キシラナーゼ、リグニナーゼ、アミラーゼ、グルクロニダーゼなどが使用可能で、このうち主成分としてセルラーゼとキシラナーゼが含まれているものが、糖を除去する効率が高い。

## 【0012】

特に市販のセルラーゼ製剤としては、トリコデルマ(Trichoderma)属、アクレモニウム属(Acremonium)属、アスペルギルス(Aspergillus)属、ファネロケエテ(Phanerochaete)属、トラメテス属(Trametes)、フーミコラ(Humicola)属、バチルス(Bacillus)属などに由来するセルラーゼ製剤がある。このようなセルラーゼ製剤の市販品としては、全て商品名で、例えば、セルロイシンT2(エイチピーアイ社製)、メイセラーゼ(明治製菓社製)、ノボザイム188(ノボザイム社製)、マルチフェクトCX10L(ジェネンコア社製)、GC220(ジェネンコア社製)等が挙げられる。

原料固形分100質量部に対するセルラーゼ製剤の使用量は、0.5~100質量部が好ましく、1~50質量部が特に好ましい。

## 【0013】

反応条件はpHが4~7が好ましい。温度は25~50℃が好ましく、30~40℃がさらに好ましい。酵素糖化反応は、連続式が好ましいが、バッチ方式でも良い。酵素糖化反応時間は、酵素濃度によっても異なるが、バッチ式の場合は10~240時間、さらに好ましくは15~160時間である。連続式の場合も、平均滞留時間が、10~150時

10

20

30

40

50

間、さらに好ましくは15～100時間である。

【0014】

しかし、多糖分解酵素による一度の処理では糖を完全に除去することは難しい。そこで本発明では一度、酵素糖化処理を行って得られる残渣に対し、微細化もしくは繊維化処理を行うことにより、一度の処理では除去されなかったセルロースの結晶性を下げ、更に酵素糖化処理を行うことにより効率的に糖を除去することが可能であることを見出した。この微細化、繊維化処理は複数回行うことにより、糖の除去率を下げることは可能であるが、リグニン分子量の低下を招くため、2～3回が経済的にも好ましいといえる。

さらに、酵素糖化工程前に、リグニンが変性しない程度の化学処理を行うことにより、セルロース繊維間の結合を緩めることが可能となる。これにより、酵素による糖の除去はさらに効率的となる。薬品としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ薬品もしくはそれらの混合物を使用した場合に効果が高く、特に、水酸化カルシウムや水酸化ナトリウムが望ましい。使用するアルカリ濃度は、対リグノセルロース原料25%以下、望ましくは15%以下で行うことにより、酵素による糖の除去効率を高め、かつリグニンの変成が少ない。処理温度についても、同様の理由から180以下、望ましくは90～110であり、処理時間は3時間以下、望ましくは15～60分が最適な条件である。

【0015】

糖を除去して得られたリグニンは水で洗浄することにより、使用した酵素や薬品の除去を行うことが可能となる。得られたリグニンは高度に縮重合して暗紫色となったクラフトリグニンとは異なり、薄い茶色の粉末であり、FT-IR分析からもセルロース由来のスペクトルピークは観察されず、リグニン由来のスペクトルピークが主に観察される。リグニン残基と共有結合している糖一分子は多糖分解酵素での切断は困難であるため、糖の完全な除去は困難であるが、本発明によりリグニン中の糖含有率は30%以下にすることは可能である。

【0016】

得られるリグニンには縮重合していないため、反応性の高いフリーの水酸基が多く含まれている。得られたリグニンにおける水酸基価はJIS法(K 0070、K 1557-1)で測定すると5mmol/g以上であり、製造条件によっては10mmol/g以上の水酸基価であるサンプルを得ることが可能であった。

以下、本発明のリグニンとそれを好適に得ることができるリグノセルロースの新規な処理方法について詳細に説明する。本発明はこれにより限定されるものではない。

【0017】

<比較例1>

二軸破砕機(近畿工業製、RRC-932E)によって50mm以下に破砕したユーカリチップを、一軸破砕機(西邦機工社製、SC-15)で2～20mm程度に繊維化を行った。この試料300gに50mM酢酸緩衝液(pH5)を10L加え、多糖分解酵素(ジェネンコア製、GC220)300mLを添加し、50、150rpmで攪拌し18時間反応させた。反応液を40メッシュのろ布でろ過した後、ろ布上に残った固形物をイオン交換水10Lで洗浄し、酢酸緩衝液、多糖分解酵素と酵素によって可溶化した糖の除去を行った。

得られた固形物はJIS法(P 8211)に従ってカッパー価を測定してリグニン量を算出した。固形物中の糖含有率は、絶乾4gの固形物に対し、70%硫酸を50ml添加し、20、18時間の攪拌を行うことにより、糖を溶出し、反応後、反応液上清中の糖濃度をフェノール硫酸法で測定することによって算出した。固形物中の水酸基価はJIS法(K 0070、K 1557-1)に従って測定した。

【0018】

<比較例2>

比較例1と同様に繊維化、糖化工程を行って得られた固形物100gに対し、再度50mM酢酸緩衝液(pH5)を10L加え、多糖分解酵素(ジェネンコア製、GC220)100mLを添加し、50、150rpmで攪拌し18時間反応させた。反応液を40メッシュのろ布でろ過した後、ろ布上に

残った固形物をイオン交換水10Lで洗浄し、酢酸緩衝液、多糖分解酵素と酵素によって可溶化した糖の除去を行った。

得られた固形物は比較例1と同様にリグニン量、糖含有量、水酸基価の測定を行った。

【0019】

<比較例3>

ユーカリチップを比較例1と同様に繊維化工程を行って得られた固形物100gに対し、磨砕機（増幸産業社製 マスコロイダー）にて磨砕処理を行った。磨砕処理におけるクリアランスは10mmで行い、処理後、50mM酢酸緩衝液(pH5)を10L加え、多糖分解酵素（ジェネンコア製、GC220）100mLを添加し、50、150rpmで攪拌し18時間反応させた。反応液を5000rpm、10分間の遠心処理で沈殿させ、上清を取り除いた後、イオン交換水を添加して懸濁させた後、再度遠心処理を行った。上清の電気伝導度が100uS/cm以下になるまで懸濁、遠心処理を繰り返し、沈殿として固形物を回収した。

10

【0020】

<比較例4>

市販されているクラフトリグニン（アルドリッチ社製）について比較例1と同様にリグニン量、糖含有量、水酸基価の測定を行った。

【0021】

<実施例1>

ユーカリチップを比較例3と同様に繊維化、磨砕処理、糖化、遠心処理工程を行って得られた固形物100gに対し、再度、同じ条件で磨砕処理、糖化処理、遠心処理を行った。

20

得られた固形物は比較例1と同様にリグニン量、糖含有量、水酸基価の測定を行った。

【0022】

<実施例2>

比較例1と同様に繊維化工程を行った後、試料300gに2.7Lのイオン交換水と60gの水酸化ナトリウムを添加（対原料20%）し、90、30分の化学処理を行った。処理後、反応液を40メッシュのろ布でろ過した後、ろ布上に残った固形物をイオン交換水10Lで洗浄した。得られた固形物に対し、比較例3と同様に磨砕処理、糖化処理、遠心処理を行い、再度、同じ条件で磨砕処理、糖化処理、遠心処理を行った。

得られた固形物は比較例1と同様にリグニン量、糖含有量、水酸基価の測定を行った。

30

【0023】

<実施例3>

実施例2と同様に処理を行う際、化学処理における使用薬品が水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムでそれぞれ行った。（実施例3-1~3-4）

得られた固形物は比較例1と同様にリグニン量、糖含有量、水酸基価の測定を行った。

【0024】

<実施例4>

実施例2と同様に処理を行う際、化学処理における使用薬品（対原料%）が5、10、25、50%でそれぞれ行った。（実施例4-1~4-4）

得られた固形物は比較例1と同様にリグニン量、糖含有量、水酸基価の測定を行った。

40

【0025】

<実施例5>

実施例2と同様に処理を行う際、化学処理における処理温度が50、110、170、190でそれぞれ行った。（実施例5-1~5-4）

得られた固形物は比較例1と同様にリグニン量、糖含有量、水酸基価の測定を行った。

【0026】

<実施例6>

実施例2と同様に処理を行う際、化学処理における処理時間が5、15、60、180、360分でそれぞれ行った。（実施例6-1~6-5）

得られた固形物は比較例1と同様にリグニン量、糖含有量、水酸基価の測定を行った。

50

【 0 0 2 7 】

【 表 1 】

|        | リグニン量<br>(試料100g中) | 糖含量<br>(試料100g中) | 水酸基価<br>(mmol/g) |
|--------|--------------------|------------------|------------------|
| 比較例1   | 24.2               | 70.3             | 9.5              |
| 比較例2   | 25.3               | 71.9             | 10.7             |
| 比較例3   | 25.4               | 72.1             | 10.8             |
| 比較例4   | 99.2               | 0.0              | 2.3              |
| 実施例1   | 70.5               | 29.3             | 16.3             |
| 実施例2   | 78.5               | 21.2             | 15.3             |
| 実施例3-1 | 71.3               | 27.8             | 15.5             |
| 実施例3-2 | 70.2               | 28.5             | 15.7             |
| 実施例3-3 | 69.5               | 29.2             | 15.6             |
| 実施例3-4 | 69.9               | 28.3             | 15.5             |
| 実施例4-1 | 70.2               | 29.0             | 16.2             |
| 実施例4-2 | 71.8               | 27.0             | 15.5             |
| 実施例4-3 | 78.3               | 20.4             | 15.8             |
| 実施例4-4 | 79.2               | 20.0             | 4.8              |
| 実施例5-1 | 60.2               | 38.3             | 15.7             |
| 実施例5-2 | 77.2               | 22.2             | 15.1             |
| 実施例5-3 | 78.9               | 20.3             | 8.8              |
| 実施例5-4 | 83.2               | 15.5             | 4.5              |
| 実施例6-1 | 60.2               | 35.2             | 14.8             |
| 実施例6-2 | 71.3               | 28.0             | 15.2             |
| 実施例6-3 | 77.5               | 21.3             | 16.1             |
| 実施例6-4 | 70.4               | 29.0             | 12.8             |
| 実施例6-5 | 65.1               | 33.3             | 10.5             |

10

20

30

【 図 1 】

