

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-511947
(P2025-511947A)

(43)公表日 令和7年4月16日(2025.4.16)

(51)国際特許分類

C 0 8 H 7/00 (2011.01)

F I C 0 8 H 7/00

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全14頁)

(21)出願番号	特願2024-559623(P2024-559623)	(71)出願人	501239516
(86)(22)出願日	令和5年4月11日(2023.4.11)		ストラ エンソ オーワイジェイ
(85)翻訳文提出日	令和6年12月9日(2024.12.9)		フィンランド国 0 0 1 0 1 ヘルシンキ
(86)国際出願番号	PCT/IB2023/053663		ピーオー ボックス 3 0 9
(87)国際公開番号	WO2023/199201	(74)代理人	110002077
(87)国際公開日	令和5年10月19日(2023.10.19)		園田・小林弁理士法人
(31)優先権主張番号	2230107-1	(72)発明者	ワズボーン, リカード
(32)優先日	令和4年4月11日(2022.4.11)		スウェーデン国 1 4 4 6 4 ロッニン
(33)優先権主張国・地域又は機関	スウェーデン(SE)	(72)発明者	ゲ, フルエンクスヴェーゲン 4 1
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV	(72)発明者	ビョーク, マリア
	最終頁に続く		スウェーデン国 6 5 3 4 9 カールス
		(72)発明者	タード, リングガタン 3 9
			トロネン, ラッセ
			スウェーデン国 1 1 6 3 9 ストック
			ホルム, カタリナ バンガータ 4 9
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リグニンの精製方法

(57)【要約】

本発明は、リグニンを精製する方法に関する。本方法は、アルカリ性黒液を用意する工程、当該黒液から無機不純物を除去して、精製黒液を得る工程、精製黒液を酸性化してリグニンを沈殿させる工程、沈殿リグニンを、酸性化された精製黒液から分離する工程、沈殿リグニンを酸性溶液と混合して、無機不純物を沈殿リグニンから除去し、精製リグニンを得る工程、及び得られた精製リグニンを、酸性溶液から分離する工程を含む。本発明による方法によって、精製リグニン中の無機不純物の含有量が減少される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リグニンを精製する方法であって、以下の工程：

- a) アルカリ性黒液を用意する工程、
 - b) 当該黒液から無機不純物を除去して、精製黒液を得る工程、
 - c) 精製黒液を 9 ～ 11 の範囲の pH 値に酸性化して、リグニンを沈殿させる工程、
 - d) 沈殿リグニンを、酸性化された精製黒液から分離する工程、
 - e) 沈殿リグニンを酸性溶液と混合して、無機不純物を沈殿リグニンから除去し、精製リグニンを得る工程、及び
 - f) 得られた精製リグニンを、酸性溶液から分離する工程
- を含む、方法。

10

【請求項 2】

黒液から無機不純物を除去する工程が、黒液の精密ろ過又は限外ろ過を伴う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

黒液から無機不純物を除去する工程が、黒液を予備沈殿リグニン画分と接触させて、無機不純物を黒液から除去して、予備沈殿リグニンに移すことを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

予備沈殿リグニン画分が、黒液を 11 ～ 13 の範囲の pH 値に酸性化することによって得られ、黒液を酸性化するために使用される pH 値が、工程 c) で精製黒液を酸性化するために使用される pH 値よりも高い、請求項 3 に記載の方法。

20

【請求項 5】

黒液を予備沈殿リグニン画分と接触させることが、予備沈殿リグニン画分を通じて黒液をろ過することを含む、請求項 3 又は 4 に記載の方法。

【請求項 6】

黒液から無機不純物を除去する工程が、黒液を遠心分離することを伴う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

工程 d) における沈殿リグニンの分離、及び／又は工程 f) における精製リグニンの分離が、ろ過によって行われる、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リグニンを黒液から沈殿させる前に、無機不純物（例えば金属及びその他の無機物）を黒液から除去することを伴う、リグニンの精製方法に関する。こうして得られた精製リグニンは、無機不純物の水準が低く、純粋なリグニンが必要とされる用途における使用に適している。

【背景技術】

【0002】

リグニンは芳香族ポリマーであり、例えば木材における主要成分であり、地球上でもっとも豊富な炭素源の 1 つである。近年では、リグニンをパルプ製造プロセスから、精製された固体状で特定の形態で抽出するための技術が開発され、商業化されてきており、現在は石油化学産業から供給されている主要な芳香族化学前駆体に代わる再生可能な代替物候補として、大きな注目を集めている。

40

【0003】

今日、商業的に最も重要なリグニン供給源は、クラフトリグニンである。当該リグニンは、クラフトプロセスによって広葉樹又は針葉樹から得られる。リグニンは、例えば膜ろ過又は限外ろ過によって、アルカリ性黒液から分離され得る。リグノブースト (LignoBoost) は一般的な分離プロセスの 1 つであり、国際公開第 2006/031175 号 (

50

WO2006031175 A1)に記載されている。このプロセスでは、pH水準を低下させることにより（通常は、二酸化炭素の添加により）、リグニンをアルカリ性黒液から沈殿させ、その後、濾別する。リグニンのフィルターケーキは、次の工程において、酸性条件で（通常は硫酸により）再スラリー化され、洗浄される。沈殿し、洗浄されたリグニンは、そのまま使用可能であるか、又はさらに乾燥させることができる。

【0004】

黒液は、クラフトプロセスからの副生成物としてすぐに利用可能であるため、コスト効率の高いリグニン源である。黒液には、一定量の無機不純物（ほとんどは木材に由来し、またパルプ化プロセスの間に使用される蒸解化学物質に由来する）が含まれる。無機不純物は、溶解されたイオンとして、塩の形態で沈殿して、又はリグニンとの錯体で、黒液中に存在し得ると考えられる。しかしながら、すべての無機不純物について正確な形態及び分布は、知られていない。無機不純物は、黒液から沈殿したリグニン中にも存在するだろう。あり得る多くのハイエンド用途（例えばバイオバインダーやバイオ燃料）では、またリグニンを炭素富化材料（炭素繊維及び炭素粉末）に変換するためには、使用するリグニンは可能な限り純粋であることが、特に無機不純物量との関連で重要である。

【0005】

いくつかの無機不純物、例えばナトリウム及びカリウムは、分離プロセスの間の酸洗浄によって、沈殿リグニンから大部分が除去され得る。しかしながら、その他の無機不純物（例えばアルミニウム、カルシウム、鉄、マンガン、マグネシウム、亜鉛、ケイ素及びリン）は、沈殿リグニンから除去するのがより困難であり、このため、洗浄後に得られるリグニン中の無機不純物の合計含有量は、多くのハイエンド用途にとって、なおも高すぎる可能性がある。

【0006】

金属及びその他の不純物をリグニンから除去するため、様々な試みがなされてきた。これらの方法に共通するのは、多くの追加的な工程を伴うためかなり複雑であること、及び／又はその除去効率において、十分に効率的ではないことである。

【0007】

国際公開第2020/013752号（WO2020013752 A1）には、リグニンを酸性水溶液に溶解させる方法が開示されている。相分離によって2相系が得られ、ここで1つの相はリグニンが多い相であり、もう1つの相はリグニンが少ない相であり、このもう1つの相が、リグニンから抽出された金属カチオンを含む。しかしながら、多くの追加工程が必要とされる。

【0008】

よって、リグニン精製方法であって、得られる精製リグニンの合計無機不純物の含有量が、高純度の材料が必要とされる用途でも当該精製リグニンを使用可能なほど十分に低い方法が、必要とされている。加えて、当該方法は、複雑さを増大させるべきではなく、リグニン製造プロセスのコストを増加させないのが望ましく、新たな又は追加の化学物質は、リグニン製造プロセスに導入されないのが望ましい。

【0009】

発明の概要

本発明の目的は、精製リグニンを得るための改善された方法であって、従来技術による方法の欠点を少なくとも一部、排除又は緩和する方法を提供することである。

【0010】

本発明のさらなる目的は、精製リグニンを得る方法であって、得られる精製リグニンの無機不純物含有量が、無機不純物の量が少ないことが必要とされる用途（例えば、エネルギー貯蔵用途で使用する）が意図された炭素富化材料のための出発材料）でも使用可能なほど十分に低い方法を提供することである。

【0011】

本発明のさらなる目的は、リグニン製造方法の複雑さを増大させることなく、精製リグニンを得る方法を提供することである。

【0012】

上記目的、またその他の目的は、本発明に接した当業者によって認識されるように、本発明の様々な態様によって達成される。

【0013】

第1の態様によれば、本発明は、精製リグニンを得る方法に関し、当該方法は、以下の工程：

- a) アルカリ性黒液を用意する工程、
- b) 当該黒液から無機不純物を除去して、精製黒液を得る工程、
- c) 精製黒液を9～11の範囲のpH値に酸性化して、リグニンを沈殿させる工程、
- d) 沈殿リグニンを、酸性化された精製黒液から分離する工程、
- e) 沈殿リグニンを酸性溶液と混合して、無機不純物を沈殿リグニンから除去し、精製リグニンを得る工程、及び
- f) 得られた精製リグニンを、酸性溶液から分離する工程

を含む。

【0014】

第1の態様による本発明の方法は、無機不純物の含有量が低減された精製リグニンが、黒液からリグニンを沈殿させる前に、当該黒液から無機不純物を除去することによって得られるという驚くべき知見に基づく。黒液中の無機不純物の含有量が減少するため、沈殿の間にリグニン中で富化され得るこのような種の量も、減少する。リグニンの沈殿、及び続いてその分離後に、得られる精製リグニンは、さらなる無機不純物を沈殿リグニンから除去するために、酸性溶液と混合される。分離後に、精製リグニンが得られる。特に、通常はリグニンから除去するのが困難な無機不純物（例えば、アルミニウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、マンガン、亜鉛、リン及びシリカ）の量を、本発明による方法によって低減させることができる。こうして得られる、無機不純物の含有量が低減された精製リグニンは、純粋なリグニンが必要とされる用途における使用に適している。

【0015】

詳細な説明

本明細書を通じて、「リグニン」という用語は、あらゆる種類のリグニンを指すことが意図されている。当該リグニンの例は、植物原料、例えば木材から得られるリグニン（例えば針葉樹リグニン、広葉樹リグニン、及び環状植物（annular plants）由来のリグニン）であるが、これらに限定されない。本発明におけるリグニンは、アルカリ性黒液から沈殿によって得られる。本発明の方法で使用されるリグニンは好ましくは、クラフトリグニン、すなわち、クラフトプロセスによって得られるリグニンである。クラフトリグニンは好ましくは、広葉樹又は針葉樹から得られる。リグニンは、水蒸気爆砕（steam explosion）又は酸性予備処理に続く酵素加水分解などのプロセスからも得られる。

【0016】

本明細書で使用するように「沈殿」という用語は、黒液からリグニンを分離するプロセスをいう。黒液のpHが低下してアルカリ性が弱くなると、溶解されたリグニンはより溶解性が下がり、沈殿することになる。沈殿リグニンはアグリゲートを形成し、当該アグリゲートは、通常はろ過によって、黒液から分離され得る。黒液の温度及びイオン強度、リグニンの分子量、リグニンにおける荷電基、黒液中のリグニン濃度、及びリグニンの種類などの要因に応じて、リグニンは様々なpH値で沈殿することになる。

【0017】

本明細書で使用するように「酸性化」という用語は、溶液（この場合、アルカリ性黒液）のpH値を下げるプロセスをいう。しかしながら溶液のpHは、酸性化プロセス後であっても、なおアルカリ性、すなわち7超であり得る。

【0018】

第1の態様によれば、本発明は、リグニン精製方法に関する。第1の態様による方法の工程a)は、アルカリ性黒液を用意することを伴う。本明細書で使用するように「黒液」という用語は、アルカリ性化学パルプ化プロセス（例えばクラフトプロセス）において、

木材の分解及びセルロース繊維の分離後に残る液体をいう。黒液は強度のアルカリ性であり、黒液のpHは13超である。工程a)で用意される黒液の固体含有量は通常、30～40重量%である。黒液は、溶解リグニンを含有し、この溶解リグニンは、いくつかの異なる手段（例えば沈殿及びろ過）によって、黒液から分離され得る。リグニンに加えて、黒液は、木材からのその他の抽出物（例えば、ヘミセルロース、脂肪酸、セルロース画分、また無機物）も含有する。黒液のおよそ三分の一が、無機物から構成されるのに対し、残りの三分の二は、有機物質から構成される。

【0019】

本明細書で使用するように「無機不純物」という用語は、黒液中に存在する無機元素、例えば金属及びその他の無機種をいう。黒液中の無機不純物の量は、例えば使用する木材原料及びパルプ化プロセスに応じて、変わり得る。一般的に黒液は、ナトリウム及びカリウムを高水準で含有し、また金属（例えばアルミニウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、マンガン、及び亜鉛）を比較的少量、含有する。黒液は、その他の金属の痕跡量も含有し得る。金属に加えて、黒液は通常、無機物（例えばリン及びケイ素）を含有する。

10

【0020】

第1の態様による方法の工程b)は、無機不純物を黒液から除去して、精製黒液を得ることを伴う。本明細書で使用するように「精製黒液」という用語は、無機不純物が除去された黒液をいう。よって、精製黒液における無機不純物の合計含有量は、もとの黒液における無機不純物の合計含有量よりも低い。1つの実施態様では、黒液中の無機不純物（例えば、アルミニウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、マンガン、リン、シリカ、及び亜鉛）の量が、第1の態様による方法によって低減される。

20

【0021】

黒液からリグニンを沈殿させる間、黒液中に存在する無機不純物は、沈殿リグニン中に捕捉され得るか、又は沈殿リグニンと錯体を形成可能であるため、沈殿後には、リグニンアグロメレート内に残留し得ると考えられる。こうして無機不純物は、沈殿の間にリグニン中に富化され得る。リグニンの沈殿前に、黒液から無機不純物を除去することによって、沈殿リグニン中の無機不純物の量を、減少させることができる。

【0022】

1つの実施態様では、無機不純物を黒液から除去する工程が、黒液の精密ろ過又は限外ろ過を伴う。フィルタを通して黒液をろ過することにより、塩粒子の形態の無機不純物を黒液から除去することができ、こうして精製黒液がもたらされる。好ましい実施態様では、無機不純物を黒液から除去する工程が、黒液の精密ろ過を伴う。

30

【0023】

1つの実施態様では、無機不純物を黒液から除去する工程が、黒液を予備沈殿リグニン画分と接触させて、無機不純物を黒液から除去して予備沈殿リグニンに移すことを含む。本明細書で使用するように「予備沈殿リグニン」という用語は、残留リグニン画分を沈殿させる場合よりも高いpHを用いて黒液から沈殿させた特定のリグニン画分をいう。予備沈殿リグニンは通常、予備沈殿の間のpHに応じて、黒液中の残留リグニン画分よりも、少ない画分を構成する。低いpHでは、より多くのリグニン画分が沈殿し、予備沈殿リグニン画分は、多くなるだろう。一般的に、予備沈殿リグニンは、残留画分のリグニンよりも、分子量が大きくなるだろう。

40

【0024】

1つの実施態様において、予備沈殿リグニン画分は、黒液を11～13の範囲のpH値に酸性化することによって得られ、ここで黒液を酸性化するために使用されるpH値は、第1の態様による方法の工程c)において精製黒液を酸性化するために使用されるpH値よりも高い。任意の適切な酸が、黒液を酸性化するために使用可能である。1つの実施態様では、黒液の酸性化が、二酸化炭素を黒液に添加することによって行われる。

【0025】

黒液を予備沈殿リグニン画分と接触させることによって、黒液中の無機不純物の量を減少させることができる。何らかの理論に拘束されることはないが、固体塩の形態での無機

50

不純物は、予備沈殿リグニンとともに黒液から分離され得ると仮定される。黒液中の無機不純物は、予備沈殿工程自体の間にも、予備沈殿リグニン内に捕捉され得る。これらの無機不純物は、当該無機不純物を黒液から除去して精製黒液を得るために、予備沈殿リグニン画分とともに分離され得る。

【0026】

本明細書で使用するように「接触させる」という用語は、予備沈殿リグニン画分を黒液と接触した状態にするプロセスをいう。黒液を予備沈殿リグニン画分と接触させることにより、無機不純物が黒液から除去されて、予備沈殿リグニンに移る。接触は例えば、ろ過及び遠心分離などのプロセスを伴い得る。

【0027】

1つの実施態様では、黒液を予備沈殿リグニン画分と接触させることが、予備沈殿リグニン画分を通じて黒液をろ過することを含む。予備沈殿リグニン画分を含有する黒液をろ過する場合、予備沈殿リグニン画分は、フィルタ上に層を形成することになり、予備沈殿リグニン画分は、黒液に対して追加フィルタとして作用することになる。

【0028】

予備沈殿リグニン画分は、黒液のろ過前に、又は黒液のろ過と同時に、黒液から沈殿され得る。これによって予備沈殿リグニン画分の層が、酸性化後の黒液ろ過の間に、フィルタ上に形成される。あるいは、予備沈殿リグニン画分の予備形成層が、黒液の酸性化及びろ過前に、フィルタに付与され得る。予備沈殿リグニン画分の予備形成層は、予備沈殿工程を伴う事前の分離プロセスから得ることができる。黒液の酸性化に続いて、さらなる予備沈殿リグニンが、黒液をろ過する間に、フィルタ上の予備形成層上に堆積されるだろう。

【0029】

黒液を予備沈殿リグニン画分と接触させることにより無機不純物を除去することによって、黒液中の無機不純物の含有量を効率的に減少させる方法が提供される。共通して使用される設備のみが、用いられるからである。さらに、追加の化学物質は必要ない。これによって、既存のプロセスラインとの統合が容易になる。

【0030】

1つの実施態様では、黒液から無機不純物を除去する工程が、黒液を遠心分離することに伴う。黒液を遠心分離することにより、塩粒子の形態の無機不純物を黒液から除去することができ、こうして精製黒液がもたらされる。

【0031】

無機不純物を黒液から除去するための1つより多い手段を使用すること、本発明の範囲内にある。よって、先に規定された手段は、任意の適切な組み合わせで組み合わせ可能である。例えば、黒液をまず精密ろ過によりろ過し、続いて、黒液を予備沈殿リグニン画分と接触させる工程を行うことができる。

【0032】

第1の態様による方法の工程c)は、精製黒液を9~11の範囲のpHに酸性化して、リグニンを沈殿させることを伴う。この工程ではpHを、以下でさらに述べるように予備沈殿工程よりも低いpHに低下させる。よって通常は、(行われる場合には)予備沈殿工程に比して大量のリグニンが、工程c)で沈殿することになる。pHを9~11の範囲の値に低下させることによって、精製黒液中のリグニン画分の多くが沈殿する。精製黒液を酸性化するためには、任意の適切な酸が使用可能である。1つの実施態様では、精製黒液の酸性化が、二酸化炭素を黒液に添加することによって行われる。

【0033】

第1の態様による方法の工程d)は、沈殿リグニンを、酸性化された精製黒液から分離することを伴う。本明細書で使用するように「分離」という用語は、沈殿リグニンを液体から、例えば酸性化された精製黒液から分離するプロセスをいう。本発明では、以下に工程f)との関連でさらに述べるように、精製リグニンも、酸性溶液から分離される。分離プロセスでは、沈殿リグニンが回収され、さらに処理又は加工され得る。好ましい実施態

10

20

30

40

50

様では、当該分離が、酸性化された精製黒液のろ過を伴う。フィルタープレス、又は当業者に知られたその他の適切な設備が、ろ過のために使用可能である。この実施態様では、沈殿リグニンがフィルターケーキを形成する。代替的な実施態様では、当該分離が遠心分離を伴う。

【0034】

第5の態様による方法の工程e)は、沈殿リグニンを酸性溶液と混合し、無機不純物を沈殿リグニンから除去して、精製リグニンを得ることを伴う。さらに、残留している黒液があれば、これも沈殿リグニンから除去される。好ましい実施態様において酸性溶液は、pH値が2～4の範囲にある。酸性溶液は、任意の適切な酸を含み得る。1つの実施態様では、酸性溶液が硫酸を含む。沈殿リグニンを酸性溶液と混合する場合、工程b)で黒液の精製により除去されなかったさらなる無機不純物が、沈殿リグニンから除去されて、酸性溶液に移る。沈殿リグニン中の無機不純物の量は、こうして低減される。特に、水溶性の無機不純物（例えばカリウム及びナトリウム）の量が、工程e)において低減される。

10

【0035】

無機不純物を黒液から除去する工程と、沈殿リグニンを酸性洗浄液と混合する工程とを組み合わせることにより、無機不純物の合計含有量が低い精製リグニンが得られる。この精製リグニンは、無機不純物の含有量が低いことが必要な用途で使用可能である。このような用途の例には、バイオ燃料における用途、炭素富化材料のための出発材料、例えば炭素繊維及び炭素粉末としての用途が、含まれる。

【0036】

20

本発明による方法では、リグニン中の無機不純物の含有量がまず、無機不純物を黒液から除去することによって減少され、精製黒液から沈殿したリグニンは、精製されていない黒液から沈殿したリグニンに比して、無機不純物の合計含有量が低くなる。特に、一度リグニンが沈殿すると除去するのが困難な特定の無機不純物（例えばアルミニウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、マンガン、亜鉛、リン及びシリカ）の含有量が、精製黒液から沈殿したリグニンでは減少している。

【0037】

沈殿リグニン中の無機不純物の含有量は、沈殿リグニンを酸性溶液と混合することによって、さらに低減される。沈殿リグニンを酸性溶液と混合することによって特に、水溶性無機不純物（例えばカリウム及びナトリウム）の含有量が、沈殿リグニンにおいて減少することになる。よって、精製黒液から沈殿させ、続いて酸性溶液と混合したリグニン中の無機不純物の含有量は、精製されていない黒液から沈殿させ、続いて酸性溶液と混合したリグニン中の無機不純物の含有量よりも低い。

30

【0038】

1つの実施態様において、第1の態様による方法によって得られる精製リグニンは、リグニン沈殿前に無機不純物が除去されていない黒液から沈殿したリグニンに比して、少量のアルミニウム、カルシウム、鉄、マグネシウム、マンガン、亜鉛、リン、及びシリカを含有する。

【0039】

本明細書で使用するように「無機不純物の合計含有量」という用語は、リグニン中に存在する無機不純物（例えば、金属及びその他の無機種）の合計含有量をいう。各無機種の含有量は、元素分析（例えば、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-OES））によって決定される。無機不純物の合計含有量は、個々の無機種のすべてを総計することによって決定される。

40

【0040】

第1の態様による方法の工程f)は、得られた精製リグニンを、酸性洗浄溶液から分離することを伴う。1つの実施態様では、当該分離が、精製リグニンを酸性水溶液から単離するための、酸性溶液のろ過を伴う。代替的な実施態様では、当該分離が、遠心分離を伴う。

【0041】

50

1つの実施態様では、工程 d) における沈殿リグニンの分離、及び／又は工程 f) における精製リグニンの分離が、ろ過によって行われる。フィルタープレス、又は当業者に知られたその他の任意の適切な装置が、ろ過のために使用できる。

【0042】

得られる精製リグニンは、様々な処理に供することができ、それは例えば、酸性溶液からの分離後の、洗浄、乾燥、微粉碎及び加熱である。1つの実施態様では、得られる精製リグニンが、分離後に洗浄される。

【0043】

1つの実施態様では、得られる精製リグニンが、分離後に乾燥される。乾燥は、この分野で知られた任意の適切な手段によって、行われ得る。1つの実施態様では、乾燥された精製リグニンが微粉碎されて、リグニン粉末が得られる。

10

【0044】

1つの実施態様では、精製リグニンが熱処理に供される。高温で熱処理することにより、炭素富化材料を得ることができる。精製リグニンから得られる炭素富化材料は、エネルギー貯蔵用途での使用に適しているほど、無機不純物の含有量が十分に低いことになる。

【0045】

実施例

例 1 (比較例)

針葉樹クラフト蒸解物からの黒液（合計乾燥固体含有量：30.4%、pH：13.4、及び密度：1.22 g/cm³）を使用した。リグニンは、二酸化炭素を用いて約60℃の温度で、黒液のpHを10.0に低下させることによって、黒液から沈殿させた。沈殿リグニンをろ過により分離して回収し、沈殿リグニン中の個々の無機種の含有量を、重量測定により測定した。続いて、沈殿リグニンをpH値が2.5の硫酸と混合することによって、当該沈殿リグニンを洗浄し、洗浄されたリグニンを得た。洗浄リグニン中の各無機種の含有量は、ICP-OES法を用いて、過酸化水素中での酸化、続いてマイクロ波オーブン内で硝酸を用いた湿式分解後に、測定した。当該測定からの結果が、表1にまとめられている。

20

【0046】

例 2

黒液のpHを、二酸化炭素の添加によりそれぞれ11.2又は11.8に低下させることによって、予備沈殿リグニン画分を得た。例1と同じ黒液を使用した。予備沈殿リグニンから形成されたリグニンケーキを通じて、供給圧力6 bar (g)、50～55℃の温度でろ過することによって、無機不純物を黒液から除去した。続いて、主要なリグニン画分を精製黒液から沈殿させ、分離し、回収し、例1に記載したように洗浄した。沈殿リグニン中の、及び洗浄リグニン中の個々の無機種の含有量を、例1に記載したようにICP-OES法によって測定した。当該測定からの結果が、表1にまとめられている。

30

【0047】

表1：黒液から沈殿したリグニン（精製リグニン）中の、及び酸性水溶液中で洗浄後の沈殿リグニン（洗浄リグニン）中の、無機不純物の含有量。「pH 11.2 / 11.8 で予備沈殿」とは、それぞれpH 11.2 / 11.8 で予備沈殿させたリグニン画分を通じたる過によって精製された黒液から沈殿したリグニンをいう。

40

試料	Al (ppm)	Ca (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	Si (ppm)
比較、沈殿リグニン	45	152	5627	211	78	78352	46	252
比較、洗浄リグニン	41	55	1642	63	24	20775	14	230
p H 1 1 . 2 で予備 沈殿、沈殿リグニン	21	40	9047	79	43	130070	23	222
p H 1 1 . 2 で予備 沈殿、洗浄リグニン	28	19	2568	24	14	34683	9	159
p H 1 1 . 8 で予備 沈殿、沈殿リグニン	37	68	5638	115	68	78541	25	236
p H 1 1 . 8 で予備 沈殿、洗浄リグニン	13	19	1092	23	14	13254	6	67

10

20

【 0 0 4 8 】

これらの実施例により、本発明の方法によらなければリグニンから除去するのが困難な無機不純物（例えば、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、リン、及びケイ素）の量が、精製黒液から沈殿させたリグニンでは、精製工程を行っていない黒液から沈殿させたリグニンよりも、低いことが判明している。

30

【 0 0 4 9 】

本発明の上記詳細な説明に照らせば、その他の修正及び変形は、当業者にとって明らかであろう。しかしながら、このようなその他の修正及び変形は、本発明の思想及び範囲から離れない限りにおいて行い得ることが、明らかになるべきである。

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2023/053663

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC: see extra sheet		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: C08H, D21C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
SE, DK, FI, NO classes as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, PAJ, WPI data, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
D, Y	WO 2006031175 A1 (STFI PACKFORSK AB ET AL), 23 March 2006 (2006-03-23); see Abstract; pp. 7-8, Example 3; claims 1-4	1-2, 6-7
D, A	--	3-5
Y	WO 2019241413 A1 (DOMTAR PAPER CO LLC), 19 December 2019 (2019-12-19); see Abstract; [0033]; [0035]; [0053]; [0060]; [0063]; claims 1, 7, 8	1-2, 6-7
A	--	3-5
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
31-05-2023		31-05-2023
Name and mailing address of the ISA/SE Patent- och registreringsverket Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. + 46 8 666 02 86		Authorized officer Karin Leijondahl Telephone No. + 46 8 782 28 00

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2023/053663

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014116150 A1 (VALMET POWER AB ET AL), 31 July 2014 (2014-07-31); whole document --	1-7
A	WO 2019241408 A1 (DOMTAR PAPER CO LLC), 19 December 2019 (2019-12-19); see [0005]-[0006]; [0009]; [0042]-[0045]; [0059]-[0061]; [0088]; [0091]; Figure 1; claims 1-6 --	1-7
A	WO 2013003941 A1 (HYDRO QUEBEC ET AL), 10 January 2013 (2013-01-10); see Abstract; claims 1-7 --	1-7
A	WO 2007120091 A1 (STFI PACKFORSK AB ET AL), 25 October 2007 (2007-10-25); see pp. 6-9, Example 1-Example 3; claims 1-2, 4-5, 12-13, 16-17 --	1-7
A	Guo, X et al. 'Adsorption of metal ions on lignin'. In: J Hazard Mat 2008, No 151, pp. 134-142; see Abstract; p. 141, Conclusions --	3-5
A	Naseer, A. et al. 'Lignin and Lignin Based Materials for the Removal of Heavy Metals from Waste Water-An Overview'. In: Z Phys Chem 2019, Vol 233, pp. 315-345; see Abstract -- -----	3-5

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 2022)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2023/053663

Continuation of: second sheet
International Patent Classification (IPC)
D21C 11/00 (2006.01)
C08H 7/00 (2011.01)
D21C 11/04 (2006.01)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2023/053663

WO	2006031175 A1	23/03/2006	AT	543947 T	15/02/2012
			BR	PI0515247 A	15/07/2008
			CA	2578382 A1	23/03/2006
			EP	1794363 A1	13/06/2007
			ES	2381915 T3	01/06/2012
			JP	5002458 B2	15/08/2012
			JP	2008513549 A	01/05/2008
			US	8486224 B2	16/07/2013
			US	20080047674 A1	28/02/2008
			ZA	200701568 B	27/08/2008
WO	2019241413 A1	19/12/2019	NONE		
WO	2014116150 A1	31/07/2014	BR	112015017598 B1	18/05/2021
			CA	2898449 C	27/10/2020
			EP	2948590 A1	02/12/2015
			US	10072037 B2	11/09/2018
			US	20150322104 A1	12/11/2015
			US	20170355723 A1	14/12/2017
WO	2019241408 A1	19/12/2019	NONE		
WO	2013003941 A1	10/01/2013	NONE		
WO	2007120091 A1	25/10/2007	EP	1994041 A1	26/11/2008
			US	20090099354 A1	16/04/2009

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,
ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C
O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I
R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW
,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL
,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 サミュエルソン, オーサ
スウェーデン国 1 1 4 4 9 ストックホルム, コーラヴェーゲン 6 3

(72)発明者 ハマグチ, マルセロ
フィンランド国 5 3 9 0 0 ラッペーンランタ, ランタカトゥ 2 アー 1 3