



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107207628 B

(45)授权公告日 2020.02.21

(21)申请号 201680006383.0

宫胁正一

(22)申请日 2016.01.22

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107207628 A

代理人 苗堃 金世煜

(43)申请公布日 2017.09.26

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

2015-012791 2015.01.26 JP

C08B 37/14(2006.01)

C08B 15/08(2006.01)

D21C 11/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.07.19

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/051868 2016.01.22

WO 2004029356 A1, 2004.04.08,

WO 2004029356 A1, 2004.04.08,

JP H1046495 A, 1998.02.17,

CN 101679082 A, 2010.03.24,

CN 102675481 A, 2012.09.19,

CN 103351068 A, 2013.10.16,

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2016/121648 JA 2016.08.04

审查员 孙婧

(73)专利权人 日本制纸株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 辻志穗 渡边诚幸 涂木丰

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

含有木聚糖的物质的制造方法

(57)摘要

本发明的课题在于提供容易提取并有效率地回收木材中的木聚糖的方法。利用如下方法制造含有木聚糖的物质,所述方法包括如下工序:(a)向从碱法蒸煮含有阔叶树的木片的工序排出的黑液中添加酸和/或二氧化碳,将该黑液的pH值调整为1~9,制成悬浮液的工序;(b)将上述悬浮液中生成的不溶物进行脱水、清洗而分取的工序;(c)向由工序b得到的不溶物中添加有机溶剂而制成悬浮液,将悬浮液中的不溶物即含有木聚糖的物质通过固液分离进行分取的工序。

1. 一种含有木聚糖的物质的制造方法,包括如下工序:

(a) 向从碱法蒸煮含有阔叶树的木片的工序排出的黑液中添加酸和/或二氧化碳,将该黑液的pH值调整为1~9,制成悬浮液的工序;

(b) 将所述悬浮液中生成的不溶物进行脱水、清洗而分取的工序;

(c) 向由工序b得到的不溶物中添加有机溶剂而制成悬浮液,将悬浮液中的不溶物即含有木聚糖的物质通过固液分离进行分取的工序。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,在工序a中,向所述黑液中添加二氧化碳而将pH值调整为7~9。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述工序b包括下述工序:

(1) 将由工序a得到的悬浮液中生成的不溶物进行脱水、清洗而分取的工序;

(2) 向分取的不溶物中添加酸而将pH值调整为1~9,制成悬浮液的工序,

(3) 将由工序2得到的悬浮液中生成的不溶物进行脱水、清洗而分取的工序,

(4) 向通过工序3分取的不溶物中添加有机溶剂而制成悬浮液,将悬浮液中的不溶物进行固液分离而分取的工序。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,在碱法蒸煮木片的工序中添加醌化合物。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中,在碱法蒸煮木片的工序中添加醌化合物。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,木片含有50重量%以上的阔叶树的木片。

7. 根据权利要求3所述的方法,其中,木片含有50重量%以上的阔叶树的木片。

8. 根据权利要求4所述的方法,其中,木片含有50重量%以上的阔叶树的木片。

9. 根据权利要求5所述的方法,其中,木片含有50重量%以上的阔叶树的木片。

含有木聚糖的物质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明利用从将木片进行碱法蒸煮的工序排出的黑液制造含有木聚糖的物质。

背景技术

[0002] 木聚糖是木材、稻草、稻壳、玉米芯等中含有的半纤维素,特别是在阔叶树的木材中大量含有。阔叶树的木聚糖以葡糖醛酸木聚糖的形式存在,该葡糖醛酸木聚糖是在由 β -1,4键相连的D-木糖残基构成的主链上存在 α -1,2键相连的4-O-甲基-D-葡糖醛酸残基作为侧链而形成的。属于木聚糖的分解物的木二糖、低聚木糖作为功能性材料而广泛用于食品、医药品等。另外,木糖用作制造呋喃树脂的原料、尼龙聚合的原料、乙醇等有用物质的糖源。

[0003] 木材中除木聚糖以外还含有纤维素、木质素或者葡甘聚糖等半纤维素,难以仅提取木聚糖。作为从木材中提取木聚糖或其分解物的方法,例如,专利文献1中公开了在水存在的条件下以165~195℃的温度处理而制造木糖、木二糖、低聚木糖的方法。

[0004] 另外,由于硫酸盐法蒸煮木材而得的硫酸盐纸浆中几乎除去了木质素,所以比较容易从硫酸盐纸浆中提取木聚糖。专利文献2中,公开了通过使用5质量%以上的碱溶液对硫酸盐纸浆进行碱提取而提取木聚糖的方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2013-085523号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2011-178940号公报

发明内容

[0009] 然而,如专利文献1那样的用高温热水处理木材的方法由于所提取的木聚糖的提取率低,木聚糖分解成木糖、木二糖、低聚木糖而成为水溶液,因此难以分离回收这些物质。如专利文献2那样的用碱溶液处理硫酸盐纸浆的方法需要大量的碱,进而需要用大量的酸中和,是不经济的。

[0010] 本发明的课题在于提供容易提取并有效率地回收木材中的木聚糖的方法。

[0011] 本发明人等发现利用如下制造方法能够有效率地制造含有木聚糖的物质,该制造方法包括如下工序:(a)向从碱法蒸煮含有阔叶树的木片的工序排出的黑液中添加酸和/或二氧化碳而将pH值调整为1~9,制成悬浮液的工序;(b)将上述悬浮液中生成的不溶物进行脱水、清洗而分取的工序;(c)向上述不溶物中添加有机溶剂而制成悬浮液,将悬浮液中的不溶物进行固液分离而分取的工序。

[0012] 本发明虽不限于此,但包含下述的方式。

[0013] (1)一种含有木聚糖的物质的制造方法,包括如下工序:(a)向从碱法蒸煮含有阔叶树的木片的工序排出的黑液中添加酸和/或二氧化碳,将该黑液的pH值调整为1~9,制成悬浮液的工序;(b)将上述悬浮液中生成的不溶物进行脱水、清洗而分取的工序;(c)向由工

序b得到的不溶物中添加有机溶剂而制成悬浮液,将悬浮液中的不溶物即含有木聚糖的物质通过固液分离进行分取的工序。

[0014] (2) 根据(1)所述的方法,其中,在工序a中,向上述黑液中添加二氧化碳而将pH值调整为7~9。

[0015] (3) 根据(1)或(2)所述的方法,其中,上述工序b包括下述工序:(b1)将由工序a得到的悬浮液中生成的不溶物进行脱水、清洗而分取的工序;(b2)向分取的不溶物中添加酸而将pH值调整为1~9,制成悬浮液的工序;(b3)将由工序2得到的悬浮液中生成的不溶物进行脱水・清洗而分取的工序;(b4)向通过工序3分取的不溶物添加有机溶剂而制成悬浮液,将悬浮液中的不溶物进行固液分离而分取的工序。

[0016] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的方法,其中,在碱法蒸煮木片的工序中添加醌化合物。

[0017] (5) 根据(1)~(4)中任一项所述的方法,其中,木片含有50重量%以上的阔叶树的木片。

[0018] 根据本发明,将含有阔叶树的木片作为原料,能够有效率地制造木聚糖的纯度高的含有木聚糖的物质。

具体实施方式

[0019] 本发明是含有木聚糖的物质的制造方法,该方法包括:(a)向从碱法蒸煮含有阔叶树的木片的工序排出的黑液中添加酸和/或二氧化碳而将pH值调整为1~9的工序;(b)将生成的沉淀物进行脱水、清洗而分取的工序;(c)向由上述(b)的工序得到的不溶物添加有机溶剂而制成悬浮液,将悬浮液中的不溶物进行固液分离而分取的工序。以下对本发明的各工序进行具体说明。

[0020] 碱法蒸煮工序

[0021] 作为原料的木材,可以使用含有阔叶树的木材。具体而言,作为阔叶树,可例示山毛榉、华东榎、桦树、杨树、桉树、金合欢树、橡树、枫树、刺楸木、榆树、泡桐、厚朴、柳树、刺楸、乌冈栎、枹栎、麻栎、日本七叶树、榉树、日本樱栎、灯台树、栲树(*Fraxinus lanuginosa* f.*serrata*)等。本发明中,使用阔叶树作为原料的木材,但只要木材中含有阔叶树,就可以进一步添加针叶树。作为针叶树,可例示日本柳杉、鱼鳞云杉、日本落叶松、日本黑松、冷杉、五叶松、紫杉、日本香柏、日本云杉(*Picea torano*)、二色云杉(*Picea alcokiana*)、罗汉松、日本冷杉、日本花柏、日本黄杉、罗汉柏、丝柏、日本铁杉、异叶铁杉、日本扁柏、紫杉(*Taxus cuspidata*)、日本粗榧(*Cephalotaxus harringtonia*)、变种鱼鳞云杉(*Picea jezoensis* var.*hondoensis*)、黄柏(阿拉斯加扁柏)、美国扁柏(*Chamaecyparis lawsoniana*)、北美黄杉(*Pseudotsuga menziesii*)、北美云杉(*Picea sitchensis*)、辐射松、东部云杉、东部白松、西部落叶松、西方杉木、西部铁杉、美洲落叶松等。并用阔叶树和针叶树时,阔叶树的重量比例优选为50重量%以上,更优选为75重量%以上。

[0022] 将清洗后的片材与蒸煮液一起投入蒸煮釜,供于碱法蒸煮。另外,1管(vessel)液相型、1管气相/液相型、2管液相/气相型、2管液相型等蒸煮型式等也没有特别限定。即,浸渗本申请的碱性水溶液并保持它的工序可以与以往的蒸煮液的浸透处理为目的的装置、部位分开设置。优选在抽出蒸煮液后,用扩散洗涤器(diffusion washer)等清洗装置清洗

完成蒸煮的未晒纸浆。清洗后的未晒纸浆的卡伯值优选为7~25,可以为9~23。在一个方式中清洗后的未晒纸浆的卡伯值为7~15,可以为9~13。

[0023] 碱法蒸煮工序可以通过将木片与碱法蒸煮液一起放入耐压性容器而进行,但容器的形状、大小没有特别限制。木片与药液的液比例如可以为1.0~40L/kg,优选为1.5~30L/kg,进一步优选为2.0~30L/kg。另外在其它的方式中,木片与药液的液比例如可以为1.0~5.0L/kg,优选为1.5~4.5L/kg,进一步优选为2.0~4.0L/kg。

[0024] 另外,在本发明的碱法蒸煮中,除烧碱(NaOH)以外也可以并用各种蒸煮助剂。例如,优选向蒸煮釜中添加含有相对于绝干片材为0.01~5质量%的醌化合物的碱性蒸煮液。如果醌化合物的添加量低于0.01质量%,则从黑液中提取的含有木聚糖的物质的提取量不充分。另外,即便醌化合物的添加量超过5质量%,也没有观察到含有木聚糖的物质的提取量的进一步提高。

[0025] 使用的醌化合物是作为所谓的公知的蒸煮助剂的醌化合物、氢醌化合物或者它们的前体,可以使用从它们中选择的至少1种化合物。作为这些化合物,例如,为蒽醌、二氢蒽醌(例如1,4-二氢蒽醌)、四氢蒽醌(例如1,4,4a,9a-四氢蒽醌、1,2,3,4-四氢蒽醌)、甲基蒽醌(例如1-甲基蒽醌、2-甲基蒽醌)、甲基二氢蒽醌(例如2-甲基-1,4-二氢蒽醌)、甲基四氢蒽醌(例如1-甲基-1,4,4a,9a-四氢蒽醌、2-甲基-1,4,4a,9a-四氢蒽醌)等醌化合物;蒽氢醌(一般为9,10-二氢蒽)、甲基蒽氢醌(例如2-甲基蒽氢醌)、二氢蒽氢醌(Dihydroanthrahydroanthraquinone)(例如1,4-二氢-9,10-二氢蒽)或其碱金属盐等(例如蒽氢醌的二钠盐、1,4-二氢-9,10-二氢蒽的二钠盐)等氢醌化合物,可举出蒽酮、蒽酚、甲基蒽酮、甲基蒽酚等前体。这些前体在蒸煮条件下具有转换成醌化合物或者氢醌化合物的可能性。

[0026] 就蒸煮液而言,木片为阔叶树时,可以使相对于绝干木片重量的活性碱添加率(AA)为8~55重量%,优选为8~20质量%。如果活性碱添加率低于8质量%,则不能充分除去木质素、半纤维素,如果超过55质量%,则引起产率的降低、品质的降低。这里,活性碱添加率是指将NaOH添加率换算成Na₂O的添加率而得的值,通过使NaOH的添加率乘以0.775,能够换算成Na₂O的添加率。

[0027] 碱法蒸煮优选在140~180℃的温度范围下进行,更优选为150~170℃。如果温度过低,则含有木聚糖的物质向黑液中的溶出不充分,如果温度过高,则溶出的木聚糖的聚合度降低,后面工序中的回收变得困难。另外,本发明中的蒸煮时间是指从蒸煮温度达到最高温度至温度开始下降的时间,蒸煮时间可以为20分钟~600分钟,优选为60分钟~600分钟,进一步优选为120分钟~360分钟。蒸煮时间低于60分钟时,含有木聚糖的物质的溶出不充分,如果超过600分钟,则溶出的木聚糖发生分解,后面工序中的回收变得困难。

[0028] 另外,本发明中的碱法蒸煮可以将H因子(Hf)作为指标,设定处理温度和处理时间。H因子是指表示蒸煮过程中给予反应体系的热的大致目标,由下述式表示。H因子是通过从片材和水混合的时刻到蒸煮结束时刻进行时间积分而算出的。本发明中,H因子优选为250~1500,更优选为300~1500。H因子低于250时,含有木聚糖的物质向黑液中的溶出未充分进行,如果超过1500,则溶出的木聚糖发生分解,后面工序中的回收变得困难,因而不优选。

[0029] 式1

[0030] $Hf = \int \exp(43.20 - 16113/T) dt$

[0031] [式中,T表示某时刻的绝对温度]

[0032] 本发明中,蒸煮后得到的未漂白(未晒)纸浆可以根据需要供于各种处理。例如,可以对硫酸盐法蒸煮后得到的未漂白纸浆进行漂白处理。

[0033] 利用酸和/或二氧化碳处理黑液

[0034] 向碱法蒸煮后得到的黑液中添加酸和/或二氧化碳,将黑液的pH值调整为1~9,优选调整为2~8,制成悬浮液,由此能够使溶解到黑液中的含有木聚糖的物质成为不溶物。该工序可以反复进行2次以上。pH值超过9时,未充分生成含有木聚糖的物质的不溶物,pH值低于1时,含有木聚糖的物质分解,不溶物的回收率降低。使用的酸可以为无机酸,也可以为有机酸。作为无机酸,可举出硫酸、亚硫酸、盐酸、硝酸、亚硝酸、磷酸、碳酸等,优选硫酸。另外,可以使用从二氧化氯产生装置排出的残留酸。作为有机酸,可举出乙酸、乳酸、草酸、柠檬酸、甲酸等。此外,对于黑液,在调整pH值之前,可以使用蒸发器等浓缩,固体成分优选为10质量%以上,更优选为20质量%~50质量%。

[0035] 在将黑液的pH值调整为1~9时的温度优选为室温~100℃。如果温度超过100℃,则木质素缩合,因此含有木聚糖的物质的分离变得困难。

[0036] 另外,在将上述的pH值调整为1~9的工序中添加酸和二氧化碳时,优选在添加酸之前,设置添加二氧化碳并将pH值调整为7~9的工序。作为处理温度,没有特别限定,优选为80℃左右。加入二氧化碳的方法没有特别限定,有在大气压下吹入的方法、或者在密闭容器中吹入二氧化碳并进行加压(0.1~1MPa)的方法。作为二氧化碳,可以是纯的二氧化碳气体,也可以使用从焚烧炉、锅炉等排出的燃烧废气、由石灰煅烧工序等产生的含有二氧化碳的气体。

[0037] 另外,可以根据需要添加凝聚剂而促进含有木聚糖的物质的沉淀。作为凝聚剂,可举出硫酸铝、氯化铝、聚氯化铝、多胺、DADMAC、三聚氰胺-酸胶体、二胺二叠氮化物(ジアンジアド)等。

[0038] 悬浮液中生成的不溶物的分取

[0039] 通过向黑液添加酸和/或二氧化碳并将黑液的pH值调整成1~9而得到的悬浮液中包含含有木聚糖的不溶物。本发明中含有木聚糖的不溶物通过将悬浮液进行脱水并用水清洗而分取。作为用于对不溶物进行脱水·清洗的装置,可以使用压滤机、压鼓机、离心脱水装置、抽滤装置等。清洗时使用的的pH值优选为1~9,温度优选为室温~80℃。

[0040] 另外,即便在添加上述的二氧化碳并将pH值调整为1~9的工序后,也同样对沉淀物进行脱水·清洗。

[0041] 使用有机溶剂的纯化

[0042] 本发明中,向脱水·清洗过的含有木聚糖的物质的不溶物添加有机溶剂而制成悬浮液。作为添加的有机溶剂,为糖类的非溶剂或者不良溶剂,例如,可以使用混合如下溶剂中的一种或多种而成的溶剂,或者混合一种或多种并加入水而成的溶剂,所述溶剂有:包括甲醇、乙醇、异丙醇、2-甲氧基乙醇、丁醇等的醇类,包括1,4-二噁烷、四氢呋喃等的醚类,包括丙酮、甲基乙基酮等的酮类,包括乙腈等的腈类,包括吡啶等的胺类、包括甲酰胺等的酰胺类、包括乙酸乙酯、乙酸甲酯等的酯类、包括己烷等的脂肪族烃、包括苯、甲苯等的芳香族烃等。特别优选丙酮。通过添加有机溶剂,能够溶解木质素等杂质,能够提高含有木聚

糖的物质中的木聚糖的纯度。添加的有机溶剂的量没有特别限制,例如,可以为不溶物的重量的2倍以上,可以优选使用5倍以上的有机溶剂,更优选使用10倍以上的有机溶剂。

[0043] 本发明中,将如此得到的悬浮液进行固液分离而回收含有木聚糖的物质。作为将悬浮液中的不溶物(含有木聚糖的物质)进行固液分离的方法,可以使用压滤机、压鼓机、离心脱水装置、抽滤装置等。

[0044] 应予说明,由于有机溶剂中的溶解物含有溶解的木质素,所以本发明中也能够同时分取木质素。

[0045] 本发明中得到的含有木聚糖的物质的纯度高,通过利用酸、酶分解,能够容易地制造低聚木糖、木糖。在优选的方式中,本发明中得到的含有木聚糖的物质的木聚糖含量为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为15重量%以上。

[0046] 实施例

[0047] 以下举出实施例对本发明进行详细说明,但本发明不限于这些实施例。应予说明,本说明书中,%在没有特殊说明的情况下表示质量%。

[0048] 含有木聚糖的物质的制造

[0049] [实施例1]

[0050] <碱法蒸煮>

[0051] 在2.4L容积的旋转型高压釜中放入绝干重量300g的桉树片,添加以氢氧化钠成为23%(相对于片材重量)、液比成为3L/kg的方式将氢氧化钠与水混合而成的蒸煮药液,以160℃、H因子=800进行碱法蒸煮,得到纸浆和黑液。

[0052] <木质素的粗纯化>

[0053] • 二氧化碳处理:将黑液(固体成分22%)加入到烧杯中,预热至80℃后,在以0.3MPa二氧化碳加压的耐压容器内边搅拌边处理30分钟,将pH值调整为7.5。使用玻璃过滤器(GS-25,ADVANTEC公司制)进行抽滤脱水,固液分离后,向残留在玻璃过滤器上的固体成分加入为黑液的一半量的水,再次使其浆料化。

[0054] • 酸处理:向浆料中加入硫酸并将pH值调整为2。将浆料(固体成分浓度:约10%)预热至80℃后,使用玻璃过滤器(GS-25,ADVANTEC公司制)进行抽滤脱水,固液分离后,用为黑液的一半量的热水(80℃)清洗残留在玻璃过滤器上的固体成分,进一步抽滤脱水。将残留在玻璃过滤器上的固体成分风干,得到粗纯化木质素。

[0055] <使用有机溶剂的固液分离(丙酮提取)>

[0056] 向得到的粗纯化木质素中加入10倍量(mL/g)的丙酮并充分搅拌后,在室温下静置一晚。使用滤纸(No.2,ADVANTEC公司制)进行固液分离,用50倍量(mL/g)的丙酮清洗后,将得到的固体成分风干而得到丙酮提取残渣(含有木聚糖的物质)。

[0057] [实施例2]

[0058] 在蒸煮中,向蒸煮药液中以成为0.1%(相对于片材重量)的方式加入四氢萘醌(1,4-二氢-9,10-二氢萘二钠,川崎化成工业株式会社制,商品名:SAQ),以H因子=400进行烧碱·萘醌蒸煮,除此之外,与实施例1同样地得到丙酮提取残渣(含有木聚糖的物质)。

[0059] [实施例3]

[0060] 不进行二氧化碳处理,除此之外,与实施例2同样地得到丙酮提取残渣(含有木聚糖的物质)。具体而言,向烧碱·萘醌蒸煮中得到的黑液(固体成分浓度:约22%)添加硫酸

并将pH值调整为2,进行酸处理。

[0061] [实施例4]

[0062] 在2.4L容积的旋转型高压釜中加入绝干量200g的桉树片,添加以氢氧化钠成为40% (相对于片材重量)、四氢蒽醌成为0.02% (相对于片材重量)、液比成为10L/kg的方式将氢氧化钠和四氢蒽醌与水混合而成的蒸煮药液,以160℃、H因子=800进行烧碱·AQ蒸煮,得到纸浆和黑液。将得到的黑液在90℃下浓缩成10倍后,与实施例1同样地进行木质素的粗纯化和丙酮提取而得到丙酮提取残渣。

[0063] [实施例5]

[0064] 向绝干量33g的片材中以氢氧化钠成为120% (相对于片材重量)、四氢蒽醌成为0.02% (相对于片材重量),液比成为30L/kg的方式添加蒸煮药液,除此之外,与实施例4同样地进行烧碱·AQ蒸煮,将得到的黑液在90℃下浓缩成30倍后,与实施例1同样地得到丙酮提取残渣。

[0065] [实施例6]

[0066] 在温度170℃下进行烧碱·AQ蒸煮,除此之外,与实施例4同样地得到纸浆和黑液。将得到的黑液在90℃下浓缩成10倍后,与实施例1同样地得到丙酮提取残渣。

[0067] [实施例7]

[0068] 在蒸煮中,添加氢氧化钠40% (相对于片材重量)、四氢蒽醌0.02% (相对于片材重量),使H因子=800,除此之外,与实施例2同样地得到纸浆和黑液。由得到的黑液与实施例1同样地得到丙酮提取残渣。

[0069] [比较例1 (针叶树)]

[0070] 在蒸煮中,向2.4L容积的旋转型高压釜加入绝干重量300g的日本柳杉的片材,添加以氢氧化钠成为23% (相对于片材重量)、四氢蒽醌(1,4-二氢-9,10-二氢蒽二钠,川崎化成工业株式会社制,商品名:SAQ)成为0.1% (相对于片材重量)、液比成为3L/kg的方式将氢氧化钠和SAQ与水混合而成的蒸煮药液,以170℃、H因子=1500进行烧碱·蒽醌蒸煮。将蒸煮中得到的黑液与实施例1同样地处理,得到丙酮提取残渣(含有木聚糖的物质)。

[0071] [比较例2 (针叶树/硫酸盐法蒸煮)]

[0072] 在蒸煮中,向2.4L容积的旋转型高压釜加入绝干重量300g的日本柳杉的片材,作为蒸煮药液,使用以氢氧化钠成为18% (相对于片材重量)、硫化钠成为4.5% (相对于片材重量)、四氢蒽醌(1,4-二氢-9,10-二氢蒽二钠,川崎化成工业株式会社制,商品名:SAQ)成为0.1% (相对于片材重量)、液比成为3L/kg的方式将氢氧化钠、硫化钠、SAQ与水混合而成的蒸煮药液,以H因子=800进行硫酸盐法蒸煮,除此之外,与实施例1同样地处理,得到丙酮提取残渣(含有木聚糖的物质)。

[0073] [比较例3 (硫酸盐法蒸煮)]

[0074] 在蒸煮中,向2.4L容积的旋转型高压釜加入绝干重量300g的桉树片,作为蒸煮药液,使用以氢氧化钠成为12% (相对于片材重量)、硫化钠成为4% (相对于片材重量)、四氢蒽醌(1,4-二氢-9,10-二氢蒽二钠,川崎化成工业株式会社制,商品名:SAQ)成为0.1% (相对于片材重量)、液比成为3L/kg的方式将氢氧化钠、硫化钠、SAQ与水混合而成的蒸煮药液,以H因子=800进行硫酸盐法蒸煮,除此之外,与实施例1同样地处理,得到丙酮提取残渣(含有木聚糖的物质)。

[0075] [参考例]

[0076] 向2.4L容积的旋转型高压釜加入绝干重量300g的桉树片,并加入水而使液比为3L/kg。在170℃下保持30分钟而进行预水解处理后,进行固液分离,得到预水解片材和预水解液。向预水解片材添加蒸煮液(以氢氧化钠成为23%(相对于未处理片材重量)、液比成为3L/kg的方式将氢氧化钠和SAQ(川崎化成工业制)混合而制备的),以160℃、H因子=800进行碱法蒸煮,得到纸浆和黑液。

[0077] 产物的分析

[0078] 对上述实验中得到的粗纯化木质素、丙酮提取残渣、纸浆测定下述的项目。

[0079] <木聚糖纯度(%)>

[0080] 将300mg的干燥的试样(粗纯化木质素、丙酮提取残渣、纸浆)在72%硫酸3mL中在30℃下反应1小时后,以硫酸浓度成为4%的方式进行稀释,进一步在121℃下加热1小时,通过水解反应而得到单糖溶液。适当地稀释得到的溶液,用离子色谱(Dionex公司制DX-500,柱:AS-7,洗脱液:水,流速1.1mL/min)定量单糖。由酸水解溶液所含的木糖量通过下式求出木聚糖纯度。

[0081] • 木聚糖纯度(%) = [木糖量(mg) × 0.88 / 样品重量(mg)] × 100

[0082] 此外,对参考例的预水解处理中得到的预水解液也测定木聚糖纯度。将预水解液1mL加入到4%硫酸20mL中,在121℃下加热1小时,通过水解反应制备单糖溶液。对于得到的单糖溶液,如上所述用离子色谱定量单糖,算出比较例4的预水解液的木聚糖纯度。

[0083] <木质素纯度(%)>

[0084] 关于粗纯化木质素,也测定木质素纯度(木质素的重量比例)。测定木聚糖纯度时,将滤除水解反应液而得到的残渣进行干燥,测定重量而求出硫酸木质素重量(mg)。另外,对于滤液,将滤液适当地用4%硫酸稀释而测定205nm的吸光度(A₂₀₅),通过下式求出酸可溶木质素重量。

[0085] • 酸可溶木质素重量(mg) = A₂₀₅ × 稀释倍率 × 溶液量(mL) / 110

[0086] 木质素纯度可以由硫酸木质素重量(mg,残渣)和酸可溶性木质素重量(mg,滤液)通过下式求出。

[0087] • 木质素纯度 = (硫酸木质素重量 + 酸可溶性木质素重量) / 丙酮提取残渣 × 100 (%)

[0088] <其它成分(%)>

[0089] 粗纯化木质素含有的其它成分的重量比例(%)通过下式算出。

[0090] • 其它成分(%) = 100 - (木质素纯度(%) + 木聚糖纯度(%))

[0091] [表1]

[0092] [表1]

[0093]

	粗纯化木质素组成			丙酮提取残渣	纸浆
	木质素 (%)	木聚糖 (%)	其它 (%)	木聚糖纯度 (%)	木聚糖纯度 (%)
实施例1	72	21	7	36	16
实施例2	59	31	10	53	15
实施例3	71	20	9	57	15
实施例4	73	20	7	61	16
实施例5	73	18	9	51	11
实施例6	67	26	7	65	14
实施例7	60	34	6	79	9
比较例1	92	2	6	3	14
比较例2	94	1	5	2	15
比较例3	98	1	1	4	20

[0094] 如表1所示,确认了用实施例1~7的方法得到的丙酮提取残渣是木聚糖纯度高的含有木聚糖的物质,由木材得到高纯度的木聚糖。

[0095] 应予说明,在将木片进行预水解的参考例中,由预水解液也得到高纯度的含有木聚糖的物质(预水解液的木聚糖纯度:约47%,纸浆的木聚糖纯度:约4%,黑液的木聚糖纯度:约1%)。然而,预水解液是低浓度的液体(固体成分:约5%),实际使用时需要进一步浓缩的工序,因而本发明更有利。