



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103998617 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201280062614. 1

(22) 申请日 2012. 12. 04

(30) 优先权数据

2011-278202 2011. 12. 20 JP

2012-102972 2012. 04. 27 JP

2012-258389 2012. 11. 27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/081421 2012. 12. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/094398 JA 2013. 06. 27

(71) 申请人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 吉川隼史 丸野裕司

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 蒋亭

(51) Int. Cl.

C12P 19/14 (2006. 01)

C07G 1/00 (2011. 01)

C08H 7/00 (2012. 01)

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

木质素分解物的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及 [1] 具有下述工序 (1) ~ (3) 的木质素分解物的制造方法、以及 [2] 通过上述 [1] 的方法得到的木质素分解物。工序 (1) : 利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理, 从而得到糖化残渣的工序; 工序 (2) : 在包含水和 20°C 下在水中的溶解度为 90g/L 以上的有机溶剂的混合溶剂中对工序 (1) 中得到的糖化残渣进行加热处理, 从而得到含有木质素分解物的加热处理液的工序; 工序 (3) : 对工序 (2) 中得到的加热处理液进行固液分离, 从而除去不溶成分并得到木质素分解物的工序。本发明提供能够以高收率制造下述木质素分解物的木质素分解物的制造方法, 所述木质素分解物是低变性且具有溶剂溶解性的、通用性高的新颖的木质素分解物。

1. 一种木质素分解物的制造方法,其包括下述工序(1)~(3):
工序(1):利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理,从而得到糖化残渣的工序;
工序(2):在包含水和 20℃下在水中的溶解度为 90g/L 以上的有机溶剂的混合溶剂中对工序(1)中得到的糖化残渣进行加热处理,从而得到含有木质素分解物的加热处理液的工序;
工序(3):对工序(2)中得到的加热处理液进行固液分离,从而除去不溶成分并得到木质素分解物的工序。
2. 根据权利要求1所述的木质素分解物的制造方法,其中,所述混合溶剂中的所述有机溶剂与水的比率即有机溶剂/水以质量比计为 90/10~10/90。
3. 根据权利要求1或2所述的木质素分解物的制造方法,其中,所述有机溶剂的 SP 值为 8~23。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的木质素分解物的制造方法,其中,所述有机溶剂为选自醇类、腈类、醚类及酮类中的1种或2种以上。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的木质素分解物的制造方法,其中,所述混合溶剂还包含酸或碱。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的木质素分解物的制造方法,其中,所述混合溶剂还包含自由基捕获剂。
7. 根据权利要求6所述的木质素分解物的制造方法,其中,所述自由基捕获剂为选自芳香族系自由基捕获剂、胺系自由基捕获剂、稳定自由基系自由基捕获剂、有机酸系自由基捕获剂、儿茶素系自由基捕获剂及分子态氢中的1种或2种以上。
8. 根据权利要求6或7所述的木质素分解物的制造方法,其中,相对于糖化残渣中木质素的摩尔数,混合溶剂中所述自由基捕获剂的含量为 5~1000mol%。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的木质素分解物的制造方法,其中,相对于糖化残渣的固体成分,所述混合溶剂的使用量为 2~40 质量倍。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其中,工序(2)的加热处理温度为 40~300℃。
11. 根据权利要求1~10中任一项所述的木质素分解物的制造方法,其中,在利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理之前,通过粉碎处理或水热处理对木质纤维素原料进行前处理。
12. 根据权利要求11所述的木质素分解物的制造方法,其中,所述粉碎处理在碱性化合物的存在下进行。
13. 根据权利要求11所述的木质素分解物的制造方法,其中,所述水热处理时的反应温度为 100~400℃。
14. 根据权利要求1~13中任一项所述的木质素分解物的制造方法,其中,酶为选自纤维二糖水解酶、 β -糖苷酶、葡聚糖内切酶及半纤维素酶中的1种或2种以上。
15. 根据权利要求1~14中任一项所述的木质素分解物的制造方法,其中,木质纤维素原料为选自针叶树木片、阔叶树木片、蔗渣、稻秸、玉米茎/叶、棕榈空果穗(EFB)、稻谷壳、棕榈壳、椰子壳、纸类及藻类中的1种或2种以上。
16. 一种木质素分解物,其通过权利要求1~15中任一项所述的制造方法而得到。

17. 根据权利要求 16 所述的木质素分解物,其中,利用碱性硝基苯氧化法测定的该木质素分解物的醛收率为 10%以上。

木质素分解物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及低变性且具有溶剂溶解性的通用性高的木质素分解物的制造方法。

背景技术

[0002] 木质素是包含于以树木、禾本科植物等为代表的众多植物中的芳香族高分子，与纤维素及半纤维素共同包含于植物中。这三种成分以相互复杂结合的形式作为木质纤维素而存在于植物细胞壁中，因此，要将它们分离并不容易。另外，与纤维素相比，木质素的反应性高，容易因加热而发生缩合反应，进而转变为非活性且缺乏溶剂溶解性的块状物质。

[0003] 作为从木质纤维素原料中高收率地分离木质素的方法，通常已知有主要被造纸公司等采用的牛皮纸浆蒸解法（例如，参见专利文献1）。另外，还研究了通过使用过氧化氢作为氧化剂进行处理（例如，参见专利文献2）、或在高温高压下浸渍于有机溶剂中的方法（例如，参见专利文献3）等，来解除纤维素与木质素的混杂的方法。此外，还研究了用酶除去多糖类、并对酶糖化残渣加以利用的方法（例如，参见专利文献4）。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开2004-190150号公报

[0007] 专利文献2：日本特开2009-114181号公报

[0008] 专利文献3：日本特开昭62-111700号公报

[0009] 专利文献4：日本特开2011-92151号公报

发明内容

[0010] 本发明涉及下述[1]～[2]。

[0011] [1] 一种木质素分解物的制造方法，其包括下述工序(1)～(3)。

[0012] 工序(1)：利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理，从而得到糖化残渣的工序；

[0013] 工序(2)：在包含水和20℃下在水中的溶解度为90g/L以上的有机溶剂的混合溶剂中对工序(1)中得到的糖化残渣进行加热处理，从而得到含有木质素分解物的加热处理液的工序；

[0014] 工序(3)：对工序(2)中得到的加热处理液进行固液分离，从而除去不溶成分并得到木质素分解物的工序。

[0015] [2] 一种木质素分解物，其通过上述[1]的方法而得到。

具体实施方式

[0016] 就专利文献1中记载的牛皮纸浆蒸解法而言，由于进行了在氢氧化钠、亚硫酸钠混液中的加热而会导致木质素发生极大的化学变性。因此，将存在于植物中的木质素在保持其原有形态的情况下提取出来是非常困难的，且从生物质(biomass)活用的角度出发，很难找到木质素的具体利用对象。

[0017] 就专利文献 2 中记载的方法而言,存在下述隐患:由于要在高温下处理大量过氧化氢,因而会加速木质素的过分解和变性,导致过分解物与糖液难以分离,并且变性物残留于纸浆内。

[0018] 就专利文献 3 中记载的方法而言,难以充分解除木质素与纤维素及半纤维素之间的混杂。

[0019] 就专利文献 4 中记载的方法而言,由于在得到的包含木质素的固体成分中残留有纤维素和半纤维素,因此该固体成分不溶于水及有机溶剂,很难实现作为高分子芳香族聚合物的应用以及进一步的修饰/功能化。

[0020] 基于此,本发明的课题在于,提供一种木质素分解物的制造方法,该方法能够以高收率制造低变性且具有溶剂溶解性的通用性高的木质素分解物。

[0021] 本发明人等发现,通过对木质纤维素原料进行酶糖化、并在特定条件下对所得的糖化残渣进行处理,从而可使上述课题得以解决,进而完成了本发明。

[0022] 即,本发明涉及下述 [1] ~ [2]。

[0023] [1] 一种木质素分解物的制造方法,其包括下述工序 (1) ~ (3)。

[0024] 工序 (1):利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理,从而得到糖化残渣的工序;

[0025] 工序 (2):在包含水和 20℃ 下在水中的溶解度为 90g/L 以上的有机溶剂的混合溶剂中对工序 (1) 中得到的糖化残渣进行加热处理,从而得到含有木质素分解物的加热处理液的工序;

[0026] 工序 (3):对工序 (2) 中得到的加热处理液进行固液分离,从而除去不溶成分并得到木质素分解物的工序。

[0027] [2] 一种木质素分解物,其通过上述 [1] 的方法而得到。

[0028] 根据本发明的制造方法,可以利用木质纤维素原料而以高收率获得低变性且溶剂溶解性高的木质素分解物。利用本发明的制造方法得到的木质素分解物由于为低变性且具有溶剂溶解性,因此能够顺利地进行向低分子芳香族化合物的转化、以及与使用目的相对应的化学修饰/衍生物化。

[0029] [木质素分解物的制造方法]

[0030] 本发明的木质素分解物的制造方法包括下述工序 (1) ~ (3)。

[0031] 工序 (1):利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理,从而得到糖化残渣的工序;

[0032] 工序 (2):在包含水和 20℃ 下在水中的溶解度为 90g/L 以上的有机溶剂的混合溶剂中对工序 (1) 中得到的糖化残渣进行加热处理,从而得到含有木质素分解物的加热处理液的工序;

[0033] 工序 (3):对工序 (2) 中得到的加热处理液进行固液分离,从而除去不溶成分并得到木质素分解物的工序。

[0034] 虽然能够利用本发明的制造方法来以高收率获得低变性且具有溶剂溶解性的通用性高的木质素分解物的理由尚不明确,但可推测如下。

[0035] 即,通过在上述工序 (1) 中对木质纤维素原料进行酶糖化,从而使多糖类发生分解,木质素与多糖类的相互缠结得到缓和,从而可得到木质素的自由度大幅提高了的糖化残渣。接着,通过在上述工序 (2) 中将该糖化残渣浸渍于与木质素的亲和性高的溶剂,从而使木质素发生溶胀,溶剂中的水分子浸润至木质素分子内部。如果在该状态下进行加热,则

在不会导致木质素变性的较为温和的条件下即可使木质素分子在不发生缩合的情况下发生断裂,从而能够以高收率获得具有溶剂溶解性、且低变性的木质素分解物。

[0036] [工序(1)]

[0037] 工序(1)是利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理而得到糖化残渣的工序。

[0038] (木质纤维素原料)

[0039] 工序(1)中使用的木质纤维素原料指的是包含纤维素、半纤维素及木质素的植物系生物物质。

[0040] 作为木质纤维素原料,可列举:由落叶松、沼杉等针叶树、油棕、扁柏等阔叶树得到的木片等各种木材;由木材制造的木浆、由棉籽周围的纤维得到的棉籽绒浆等浆类;蔗渣(甘蔗的压榨后的渣滓)、稻秸、玉米茎/叶、棕榈空果穗(Empty Fruit Bunch,以下称为“EFB”)等植物茎/叶/果穗类;稻谷壳、棕榈壳、椰子壳等植物壳类;报纸、瓦楞纸板、杂志、高级纸等纸类;巨藻(Giant Kelp)、海带、裙带菜、紫菜、石花菜、螺旋藻、杜氏藻、小球藻、栅藻等藻类等。这些木质纤维素原料可以单独使用1种,或将2种以上组合使用。

[0041] 上述木质纤维素原料中,从提高木质素分解物的收率及提高糖化效率的观点、获取容易性及原料成本的观点出发,优选木材、纸类、植物茎/叶/果穗类、植物壳类及藻类,更优选针叶树木片、阔叶树木片、蔗渣、稻秸、玉米茎/叶、EFB、稻谷壳、棕榈壳、椰子壳、纸类及藻类,进一步优选蔗渣、EFB、由油棕的树干得到的木片,更进一步优选蔗渣。

[0042] 从木质素分解物的收率提高的观点出发,木质纤维素原料中木质素含量优选相对于原料为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上。木质素含量可利用后述实施例中记载的方法进行测定。

[0043] (前处理)

[0044] 从提高糖化效率、提高木质素分解物的收率及抑制木质素的变性的观点出发,对于木质纤维素原料来说,优选在利用酶进行糖化处理之前进行前处理。作为优选的前处理,可列举粉碎处理或水热处理。作为前处理,从抑制木质素的变性的观点出发,优选粉碎处理,从缩短前处理时间及提高木质素分解物的收率的观点出发,优选水热处理。

[0045] (粉碎处理)

[0046] 作为木质纤维素原料的前处理,通过进行粉碎处理,从而可实现木质纤维素原料的小粒子化,破坏木质纤维素原料中所含的纤维素的晶体结构,因而提高糖化效率。

[0047] 进行粉碎处理的情况下,从提高木质纤维素原料的粉碎效率及木质素分解物的收率的观点出发,木质纤维素原料中的水分量优选相对于木质纤维素原料的干燥质量为40质量%以下、更优选为35质量%以下、进一步优选为30质量%以下、更进一步优选为20质量%以下。需要说明的是,由于很难使木质纤维素原料中的水分量为0质量%,因此,优选该水分量相对于木质纤维素原料的干燥质量为0.01~40质量%、更优选为0.1~35质量%、进一步优选为1~30质量%、更进一步优选为1~20质量%。

[0048] 木质纤维素原料中的水分量可使用市售的红外线水分仪等进行测定,具体而言,可通过实施例中记载的方法进行测定。

[0049] 需要说明的是,在用于粉碎处理的木质纤维素原料中的水分量超过40质量%的情况下,优选利用公知的方法对该木质纤维素原料进行干燥(以下也称为“干燥处理”),将其水分量调整至相对于木质纤维素原料的干燥质量为40质量%以下。作为干燥方法,可列

举例如：热风受热干燥法、传导受热干燥法、除湿空气干燥法、冷风干燥法、微波干燥法、红外线干燥法、晒干法、真空干燥法、冷冻干燥法等。用于干燥处理的干燥机可适当选择使用公知的干燥机。干燥处理可以是间歇处理、连续处理中的任意处理。

[0050] 粉碎处理可使用公知的粉碎机进行。所使用的粉碎机没有特殊限制，只要是可以实现木质纤维素原料的小粒子化、降低纤维素的结晶度的装置即可。

[0051] 作为粉碎机的具体例，可列举高压压缩辊磨机、辊旋转式磨机等辊磨机；环辊式磨机 (ring roller mill)、滚柱跑轨磨 (roller race mill) 或球跑轨磨 (ball race mill) 等立式辊磨机 (vertical roller mills)；滚筒球磨机 (rolling ball mill)、振动球磨机、振动棒磨机、振动管磨机、行星式球磨机或者离心流动化磨机 (centrifugal fluidization mill) 等容器驱动式介质磨机；塔式粉碎机、搅拌槽式磨机、流通槽式磨机或者环隙式磨机 (annular mill) 等介质搅拌式磨机高速离心辊磨机、角轧机 (angmill) 等压密剪切磨机 (compaction shearing mills)；研钵、石磨、胶体磨 (Masscolloider)、摩擦粉碎机 (fret mill)、轮碾机 (edge runner mill)、切碎机 (knife mill)、针磨机 (pin mill)、绞磨机 (cutter mill) 等。这些粉碎机中，从木质纤维素原料的粉碎效率及生产性的观点出发，优选容器驱动式介质磨机或介质搅拌式磨机，更优选容器驱动式介质磨机，进一步优选振动球磨机、振动棒磨机或振动管磨机等振动磨，更进一步优选振动棒磨机。

[0052] 作为粉碎方法，可以是间歇式、连续式中的任意方法。作为用于粉碎的装置和 / 或介质的材质，没有特殊限制，可列举例如铁、不锈钢、氧化铝、氧化锆、碳化硅、氮化硅、玻璃等。其中，从有效破坏纤维素的晶体结构的观点出发，优选铁、不锈钢、氧化锆、碳化硅、氮化硅，进一步，从工业中的实用的观点出发，优选铁或不锈钢。

[0053] 在所使用的装置为振动磨、介质为棒的情况下，从木质纤维素原料的粉碎效率的观点出发，优选棒的外径为 0.1 ~ 100mm、更优选为 0.5 ~ 50mm 的范围。棒的大小在上述范围内时，能够有效地实现木质纤维素原料的小粒子化，并且，因混入棒的碎片等而导致木质纤维素原料受到污染的隐患小。

[0054] 棒的填充率的优选范围因振动磨的机种而不同，但优选为 10 ~ 97%、更优选为 15 ~ 95%、进一步优选为 20 ~ 80%。填充率在该范围内时，木质纤维素原料与棒之间的接触频率提高，并且能够在不妨碍介质运动的情况下提高木质纤维素原料的粉碎效率。这里，所述填充率是指：相对于振动磨的搅拌部容积而言的棒的表现体积。

[0055] 粉碎处理时的温度没有特殊限制，从抑制操作成本及木质纤维素原料的劣化的观点出发，优选为 -100 ~ 200℃、更优选 0 ~ 150℃、进一步优选 5 ~ 100℃。

[0056] 对于粉碎时间，进行适当调整以使得粉碎后的木质纤维素原料可实现小粒子化即可。根据所使用的粉碎机、所使用的能量等而改变，但通常为 1 分钟 ~ 12 小时，从降低木质纤维素原料的粒径的观点、以及能量成本的观点出发，优选为 2 分钟 ~ 6 小时、更优选 5 分钟 ~ 3 小时、进一步优选 5 分钟 ~ 2 小时。

[0057] 另外，从提高木质纤维素原料的粉碎效率、提高糖化率及提高生产效率（缩短生产时间）的观点出发，优选在碱性化合物的存在下对木质纤维素原料进行粉碎处理。

[0058] （碱性化合物）

[0059] 作为可用于粉碎处理的碱性化合物，可列举：氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等碱金属氢氧化物、氢氧化镁、氢氧化钙等碱土金属氢氧化物、氧化钠、氧化钾等碱金属氧化物、

氧化镁、氧化钙等碱土金属氧化物、硫化钠、硫化钾等碱金属硫化物、硫化镁、硫化钙等碱土金属硫化物等。这些碱性化合物中,从提高酶糖化率的观点出发,更优选使用碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物,进一步优选使用碱金属氢氧化物,更进一步优选使用氢氧化钠或氢氧化钾。这些碱性化合物可以单独使用或将 2 种以上组合使用。

[0060] 就粉碎处理中使用的碱性化合物的量而言,在假定木质纤维素原料中的综纤维素全部为纤维素的情况下,优选相对于构成该纤维素的脱水葡萄糖单元(以下有时称为“AGU”)每 1 摩尔,碱性化合物的量为 0.01 ~ 10 倍摩尔,更优选为 0.05 ~ 8 倍摩尔,进一步优选为 0.1 ~ 5 倍摩尔,更进一步优选为 0.1 ~ 1.5 倍摩尔。碱性化合物的使用量为 0.01 倍摩尔以上时,后述工序(2)中的糖化效率提高。另外,该使用量为 10 倍摩尔以下时,从碱性化合物的中和和/或洗涤容易性的观点及碱性化合物的成本的观点考虑为优选。

[0061] 在碱性化合物的存在下进行粉碎处理的情况下,粉碎处理时的水分量相对于木质纤维素原料的干燥质量优选为 0.1 ~ 40 质量%、更优选为 0.5 ~ 35 质量%、进一步优选为 1 ~ 30 质量%、进一步优选为 1 ~ 25 质量%、进一步优选为 2 ~ 20 质量%。粉碎处理时的水分量在上述范围内时,木质纤维素原料的粉碎效率以及木质纤维素原料与碱性化合物的混合/浸透/扩散性提高,工序(1)的糖化处理可有效进行。

[0062] 粉碎处理时的水分量表示相对于纤维素原料的干燥质量的水分量,可通过利用干燥处理等使纤维素原料、碱性化合物中所含的水分量减少,或通过粉碎处理时添加水而使水分量提高等,来进行适当调整。

[0063] 从提高木质素分解物的收率及提高糖化效率的观点出发,粉碎处理后得到的木质纤维素原料的平均粒径优选为 1 ~ 150 μm 、更优选为 5 ~ 100 μm 。需要说明的是,粉碎处理后得到的木质纤维素原料的平均粒径可通过实施例记载的方法进行测定。

[0064] 从提高木质素分解物的收率及提高糖化效率的观点出发,粉碎处理后得到的木质纤维素原料的纤维素 I 型结晶度优选为 0 ~ 40%、更优选为 0 ~ 30%、进一步优选为 0 ~ 20%、进一步优选为 0 ~ 10%。需要说明的是,粉碎处理后得到的木质纤维素原料的纤维素 I 型结晶度可通过实施例记载的方法进行测定。

[0065] (水热处理)

[0066] 所述水热处理,是在加压条件下使高温的水溶液作用于木质纤维素原料的处理。水热处理可利用公知的反应装置机来进行,对于所使用的反应装置机没有特殊限制。在水热处理中,优选将木质纤维素原料制成浆状而使用。因此,从提高糖化效率的观点出发,优选在进行粗粉碎之后进行水热处理。从提高流动性的观点出发,浆料中木质纤维素原料的含量优选为 1 ~ 500g/L、更优选为 1 ~ 200g/L、进一步优选为 5 ~ 150g/L、更进一步优选为 8 ~ 100g/L。作为浆料,可列举水、各种缓冲液等。

[0067] 从提高生产效率及提高糖化效率的观点出发,水热处理优选在酸性条件下进行。从提高生产效率、提高糖化效率及抑制木质素的变性的观点出发,优选浆料的 pH 为 pH3 ~ 7、更优选为 pH4 ~ 6。另外,从进一步提高生产效率及糖化效率的观点出发,优选浆料的 pH 为 pH1.5 ~ pH3。浆料的 pH 可通过使用盐酸、硫酸、磷酸等无机酸、乙酸、柠檬酸等有机酸来进行适当调整。

[0068] 作为水热处理的处理条件,优选温度为 100 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0069] 从提高生产效率及提高纤维素糖化效率的观点出发,水热处理时的反应温度优选

为 100℃ 以上、更优选为 120℃ 以上、进一步优选为 130℃ 以上、更进一步优选为 140℃ 以上，优选为 400℃ 以下、更优选为 300℃ 以下、进一步优选为 220℃ 以下、更进一步优选为 200℃ 以下。另外，从提高生产效率、提高纤维素糖化效率的观点出发，水热处理时的反应温度为 100 ~ 400℃、更优选为 120 ~ 300℃、进一步优选为 130 ~ 220℃、更进一步优选为 140 ~ 200℃。

[0070] 从提高生产效率、提高纤维素糖化效率的观点出发，水热处理时的反应压力优选为 0MPa 以上、更优选为 0.01MPa 以上、进一步优选为 0.1MPa 以上、更进一步优选为 0.5MPa 以上，优选为 50MPa 以下、更优选为 40MPa 以下、进一步优选为 20MPa 以下。另外，从提高生产效率、提高纤维素糖化效率的观点出发，水热处理时的反应压力优选为 0 ~ 50MPa、更优选为 0.01 ~ 40MPa、进一步优选为 0.1 ~ 20MPa、更进一步优选为 0.5 ~ 20MPa。

[0071] 从提高生产效率、提高纤维素糖化效率及抑制木质素的变性的观点出发，水热处理的时间优选为 0.0001 小时以上，优选为 24 小时以下、更优选为 18 小时以下、进一步优选为 12 小时以下。另外，从提高生产效率、提高纤维素糖化效率的观点出发，水热处理的时间优选为 0.0001 ~ 24 小时、更优选为 0.005 ~ 18 小时、进一步优选为 0.01 ~ 12 小时、进一步优选为 0.02 ~ 6 小时、进一步优选为 0.02 ~ 3 小时、进一步优选为 0.02 ~ 1 小时。

[0072] 作为水热处理方法，可以是间歇式、连续式中的任意方法。

[0073] 需要说明的是，水热处理中得到的木质纤维素原料可以是湿润状态的物质，另外，也可以是经过干燥处理而得到的物质，从提高糖化效率的观点出发，优选湿润状态的物质。

[0074] (糖化处理)

[0075] 作为可用于工序 (1) 的糖化处理的酶，从提高糖化效率、提高木质素分解物的收率及抑制木质素的变性的观点出发，可列举纤维素酶、半纤维素酶。

[0076] 这些酶可以单独使用或将 2 种以上组合使用。

[0077] 这里，所述纤维素酶是指，将纤维素的 β -1,4-葡聚糖的糖苷键水解的酶，是被称为葡聚糖内切酶、外切葡聚糖酶或纤维二糖水解酶、及 β -糖苷酶等的酶的总称。作为可用于本发明的纤维素酶，包括市售的纤维素酶制剂、或动物、植物、微生物来源的纤维素酶。

[0078] 作为纤维素酶的具体例，可列举：Celluclast1.5L(Novozyms 公司制、商品名)、CellicCTec2(Novozyms 公司制、商品名)等里氏木霉 (*Trichoderma reesei*) 来源的纤维素酶制剂、芽孢杆菌 (*Bacillus sp.*) KSM-N145(FERM P-19727) 株来源的纤维素酶、或芽孢杆菌 (*Bacillus sp.*) KSM-N252(FERM P-17474)、芽孢杆菌 (*Bacillus sp.*) KSM-N115(FERM P-19726)、芽孢杆菌 (*Bacillus sp.*) KSM-N440(FERM P-19728)、芽孢杆菌 (*Bacillus sp.*) KSM-N659(FERM P-19730) 等各株来源的纤维素酶、以及绿色木霉菌 (*Trichoderma viride*)、棘孢曲菌 (*Aspergillus aculeatus*)、热纤梭菌 (*Clostridium thermocellum*)、粪堆梭菌 (*Clostridium stercorarium*)、约氏梭菌 (*Clostridium josui*)、粪碱纤维单胞菌 (*Cellulomonas fimi*)、解纤维顶孢酶 (*Acremonium celluloriticus*)、白耙齿菌 (*Irpex lacteus*)、黑曲霉 (*Aspergillus niger*)、特异腐质霉 (*Humicola insolens*) 来源的纤维素酶混合物、极端嗜热球古菌 (*Pyrococcus horikoshii*) 来源的耐热性纤维素酶等。

[0079] 上述中，从提高糖化效率及提高木质素分解物的收率的观点出发，优选里氏木霉 (*Trichoderma reesei*)、绿色木霉菌 (*Trichoderma viride*)、或特异腐质霉 (*Humicola insolens*) 来源的纤维素酶，例如 Celluclast1.5L(Novozyms 公司制、商品名)、

TP-60(Meiji Seika Pharma 株式会社制、商品名)、CellicCTec2(Novozyms 公司制、商品名)、Accellerase DUET(Genencor 公司制、商品名)、或 UltrafloL(Novozyms 公司制、商品名)。

[0080] 另外,作为纤维素酶的 1 种的 β -糖苷酶,其具体例可列举:黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 来源的酶(例如,Novozyms 公司制 Novozym188(商品名)、Megazyme 公司制 β -糖苷酶)、里氏木霉 (*Trichoderma reesei*)、埃默森篮状青霉 (*Penicillium emersonii*) 来源的酶等。

[0081] 另外,作为半纤维素酶的具体例,除了 CellicHTec2(Novozyms 公司制、商品名)等里氏木霉 (*Trichoderma reesei*) 来源的半纤维素酶制剂、芽孢杆菌 (*Bacillus* sp.) KSM-N546(FERM P-19729) 来源的木聚糖酶以外,还可以列举:黑曲霉 (*Aspergillus niger*)、绿色木霉菌 (*Trichoderma viride*)、特异腐质霉 (*Humicola insolens*)、嗜碱芽孢杆菌 (*Bacillus alcalophilus*) 来源的木聚糖酶、以及嗜热真菌属 (*Thermomyces*)、短梗霉属 (*Aureobasidium*)、链霉菌属 (*Streptomyces*)、梭状芽胞杆菌属 (*Clostridium*)、栖热袍菌属 (*Thermotoga*)、嗜热子囊菌属 (*Thermoascus*)、纤维菌属 (カルドセラム、*Caldocellum*)、高温单孢菌属 (*Thermomonospora*) 的木聚糖酶等。

[0082] 从提高糖化效率及抑制木质素的变性的观点出发,工序(1)中使用的酶优选为选自上述纤维素酶及半纤维素酶中的 1 种或 2 种以上,更优选为选自纤维二糖水解酶、 β -糖苷酶、葡聚糖内切酶及半纤维素酶中的 1 种或 2 种以上,进一步优选为选自纤维二糖水解酶及葡聚糖内切酶中的 1 种或 2 种以上。

[0083] 工序(1)中,利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理时的处理条件可根据该木质纤维素原料中的木质素含量、纤维素 I 型结晶度、所使用的酶的种类而适当选择。

[0084] 例如,在使用上述酶并且将木质纤维素原料作为基质的情况下,可通过以相对于 0.5 ~ 20% (w/v) 的基质悬浮液为 0.001 ~ 15% (v/v) 的方式添加上述酶,并使反应在 pH2 ~ 10 的缓冲液中、在反应温度 10 ~ 90°C、反应时间 30 分钟 ~ 5 天下进行,由此来进行糖化处理。

[0085] 上述缓冲液的 pH 优选根据所使用的酶的种类而适当选择,优选为 pH3 ~ 7、更优选为 pH4 ~ 6。

[0086] 另外,上述反应温度优选根据所使用的酶的种类而适当选择,优选为 20 ~ 70°C、更优选为 40 ~ 60°C。

[0087] 此外,上述反应时间优选根据所使用的酶的种类而适当选择,优选为 0.5 ~ 3 天、更优选为 0.5 ~ 2 天。

[0088] (糖化残渣)

[0089] 通过利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理,可得到糖化残渣。这里的所述糖化残渣指的是,酶糖化处理后的混合物经离心分离等固液分离方法进行分离后得到的固体成分。对于该固体成分,通过用水进行数次洗涤,可以将水溶性的多糖类除去。其后,可以在湿润状态下进行接下来的工序(2),也可以通过进行干燥而将糖化残渣制成粉末。从提高生产效率的观点出发,优选在湿润状态下进行接下来的工序(2)。另外,进行干燥处理的情况下,从抑制木质素的变性的观点出发,优选在 100°C 以下进行干燥,更优选进行冷冻干燥。

[0090] [工序(2)]

[0091] 工序(2)是通过在包含有机溶剂和水的混合溶剂中对上述糖化残渣进行加热处理而得到含有木质素分解物的加热处理液的工序,其中,所述有机溶剂是 20℃下在水中的溶解度(以下也简称为“溶解度”)为 90g/L 以上的有机溶剂。

[0092] (有机溶剂)

[0093] 作为在工序(2)中与水共同使用的有机溶剂,从易于从糖化残渣所含的纤维素及半纤维素中分离出木质素(以下也简称为“木质素分离性”)、提高木质素分解物的提取效率的观点出发,其于 20℃下在水中的溶解度为 90g/L 以上、优选为 100g/L 以上、更优选为 120g/L 以上。通过使用 20℃下在水中的溶解度为 90g/L 以上的有机溶剂,混合溶剂与木质素的亲和性提高,能够容易地解除木质素与纤维素及半纤维素之间的混杂,可提高木质素分解物的提取效率。

[0094] 作为上述有机溶剂,从提高木质素分离性及木质素分解物的提取效率的观点出发,优选为选自醇类、腈类、醚类及酮类中的 1 种或 2 种以上。

[0095] 从提高木质素分解物的提取效率的观点出发,优选为上述有机溶剂的 SP 值为 8~23、更优选为 8~16、进一步优选为 9~13。

[0096] 这里,所述“SP 值”表示溶解度参数(Solubility Parameter;SP 值),是利用 Fedors 的方法[Robert F. Fedors, Polymer Engineering and Science, 14, 147-154(1974)],基于下述的 Fedors 式求出的值 δ [(cal/cm³)^{1/2}],可由化合物的化学结构中原子或原子团的蒸发能的总和(Δe_i)与摩尔体积的总和(Δv_i)之比的平方根而求出。

[0097] Fedors 式: $\delta = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$

[0098] 上述有机溶剂的具体例如下所示。

[0099] 作为上述醇类,可列举:甲醇、乙醇、二乙二醇、正丙醇、异丙醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇等。

[0100] 作为上述腈类,可列举乙腈等。

[0101] 作为上述醚类,可列举二噁烷等。

[0102] 作为上述酮类,可列举丙酮、甲乙酮等。

[0103] 上述列举的有机溶剂于 20℃下在水中的溶解度均为 90g/L 以上。这些有机溶剂可以单独使用或将 2 种以上组合使用。

[0104] 这些有机溶剂中,从提高木质素分离性及木质素分解物的提取效率、安全性的观点出发,优选为选自乙醇、异丙醇、乙腈、二噁烷、丙酮及甲乙酮中的 1 种或 2 种以上,更优选为乙醇、异丙醇、丙酮,进一步优选为丙酮。

[0105] 从提高木质素分离性及木质素分解物的提取率的观点出发,工序(2)中上述有机溶剂与水在混合溶剂中的比率[有机溶剂/水](质量比)优选为 90/10~10/90、更优选为 70/30~30/70、进一步优选为 60/40~40/60。

[0106] 另外,从提高木质素分解物的收率及控制所生成的木质素分解物的分子量的观点出发,优选上述混合溶剂中还含有酸或碱。

[0107] 作为可使用的酸,可列举盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、硼酸等无机酸、对甲苯磺酸(PTSA)、三氟乙酸、三氯乙酸、甲酸、乙酸、柠檬酸等有机酸、氯化铝、金属三氟甲磺酸盐类等路易斯酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸等脂肪酸、杂多酸等。这些酸中,从提高木质素分解物的收率及得到低分子量的木质素分解物的观点出

发,优选选自盐酸、硫酸、PTSA 及氯化铝中的 1 种或 2 种以上。

[0108] 作为碱,可列举:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等碱金属氢氧化物、氢氧化镁、氢氧化钙等碱土金属氢氧化物、氧化钠、氧化钾等碱金属氧化物、氧化镁、氧化钙等碱土金属氧化物、硫化钠、硫化钾等碱金属硫化物、硫化镁、硫化钙等碱土金属硫化物等。这些碱中,从提高木质素分解物的收率及得到高分子量的木质素分解物的观点出发,优选选自碱金属氢氧化物及碱土金属氢氧化物中的 1 种或 2 种以上,更优选碱金属氢氧化物,更进一步优选选自氢氧化钠及氢氧化钾中的 1 种或 2 种以上。

[0109] 需要说明的是,上述酸、碱可以单独使用或将 2 种以上组合使用。

[0110] 另外,从提高木质素分解物的收率的观点出发,优选上述混合溶剂中还含有自由基捕获剂。

[0111] 作为可使用的自由基捕获剂,可列举:芳香族系自由基捕获剂、胺系自由基捕获剂、稳定自由基系自由基捕获剂、有机酸系自由基捕获剂、儿茶素系自由基捕获剂、及分子态氢等。

[0112] 作为上述芳香族系自由基捕获剂,可列举例如:对苯二酚、苯醌、甲醌(methoquinone)、苯酚、邻苯二酚、邻苯三酚、1,2,4-三羟基苯、间苯三酚、间苯二酚、高儿茶酚(homocatechol)、对甲酚、2-甲氧基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、2-叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、4-羟基甲基-2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、丁基羟基苯甲醚、正十八烷基-3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸酯、二硬脂基-(4-羟基-3-甲基-5-叔丁基)苄基丙二酸酯、没食子酸丙酯、没食子酸辛酯、没食子酸十二烷基酯、生育酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基间甲酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)、苯乙烯化苯酚、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰胺)、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸乙酯)钙、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、1,6-己烷二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基双[6-(1-甲基环己基)-对甲酚]、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯]、2,2'-草酰胺双[乙基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-2,4-二辛硫基-1,3,5-三嗪、双[2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯基]对苯二甲酸酯、3,9-双[2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷及 3,9-双[2-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷等。

[0113] 作为上述胺系自由基捕获剂,可列举例如:三丁基胺、二苯基胺、吩噻嗪及苯基- α -萘基胺等。

[0114] 作为上述稳定自由基系自由基捕获剂,可列举例如:2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基等。

[0115] 作为上述有机酸系自由基捕获剂,可列举例如:L-抗坏血酸、异抗坏血酸、 α -生

育酚及绿原酸等。

[0116] 作为上述儿茶素系自由基捕获剂,可列举例如:(+)-儿茶素、表儿茶素(epicatechin)、表儿茶素(epigallocatechin)、表没食子儿茶素没食子酸酯及表没食子儿茶素没食子酸酯等。

[0117] 上述中,从提高木质素分解物的收率的观点出发,优选自由基捕获剂为选自芳香族系自由基捕获剂、胺系自由基捕获剂、有机酸系自由基捕获剂、儿茶素系自由基捕获剂及分子态氢中的1种或2种以上,更优选为选自芳香族系自由基捕获剂及有机酸系自由基捕获剂中的1种或2种以上,进一步优选为芳香族系自由基捕获剂。

[0118] 作为芳香族系自由基捕获剂,具体而言,优选为选自对苯二酚、苯醌、甲醌、苯酚、邻苯二酚、邻苯三酚、1,2,4-三羟基苯、间苯三酚、间苯二酚、高儿茶酚、对甲酚、2-甲氧基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、丁基羟基苯甲醚中的1种或2种以上,更优选为选自对苯二酚、苯醌、甲醌、苯酚、邻苯二酚、邻苯三酚、1,2,4-三羟基苯、间苯三酚、对甲酚、2-甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚中的1种或2种以上,进一步优选为选自对苯二酚、苯醌、甲醌、苯酚中的1种或2种以上。

[0119] 从提高生产性及提高木质素的分解性的观点出发,工序(2)中使用的混合溶剂的使用量相对于糖化残渣的固体成分优选为2~40质量倍、更优选为2~30质量倍、进一步优选为3~30质量倍、更进一步优选为5~30质量倍。

[0120] 从提高木质素分解物的收率及控制所生成的木质素分解物的分子量的观点出发,酸或碱的含量相对于工序(2)中使用的混合溶剂优选为0.001~1.0质量%、更优选为0.01~0.5质量%。

[0121] 从提高木质素分解物的收率的观点出发,混合溶剂中自由基捕获剂的含量相对于工序(2)中使用的糖化残渣中木质素的摩尔数优选为5~1000mol%、更优选6~500mol%、进一步优选8~200mol%、更进一步优选10~100mol%。这里,糖化残渣中木质素的摩尔数是假定木质素的构成单体为松柏醇、用糖化残渣中的木质素含量除以松柏醇的分子量180.22而算出的值。

[0122] 从抑制木质素的变性及提高木质素分解物的收率的观点出发,工序(2)中的加热处理温度优选为40~300℃、更优选为80~280℃、进一步优选为100~250℃、进一步优选为120~200℃。

[0123] 作为工序(2)中使用的加热装置,从抑制木质素的变性及提高木质素分解物的收率的观点出发,优选高压釜或微波加热装置。

[0124] 从抑制木质素的变性及提高木质素分解物的收率的观点出发,工序(2)中进行加热处理时的反应压力优选为0.1~30MPa、更优选为0.1~20MPa、进一步优选为0.1~15MPa。

[0125] 工序(2)中的加热处理时间没有特殊限制,可根据糖化残渣量而适当选择,但从抑制木质素的变性及提高木质素分解物的收率的观点出发,优选为1分钟~5小时、更优选为1分钟~3小时、进一步优选为2分钟~2小时。

[0126] (工序(3))

[0127] 工序(3)是对上述工序(2)中得到的含有木质素分解物的加热处理液进行固液分

离,从而除去不溶成分、得到木质素分解物的工序。

[0128] 作为得到木质素分解物的方法,只要是至少包括对工序(2)中得到的加热处理液进行固液分离,从而将不溶成分除去、并得到液体成分中所含的木质素分解物的工序的方法即可,并无特殊限制。作为得到木质素分解物的方法,除了过滤、离心分离等固液分离以外,还可以适当组合蒸馏除去溶剂、洗涤、干燥等工序。另外,在上述工序(2)中添加酸或碱的情况下,则包括进行中和的工序。这些工序可利用常规方法进行。例如,可列举下述方法:通过对上述工序(2)中得到的加热处理液进行固液分离,从而将不溶成分除去,再减压蒸馏除去液体成分中所含的上述有机溶剂及水,对所得残渣进行水洗,得到木质素分解物。通过对蒸馏除去溶剂后的残渣进行水洗,可除去水溶性的多糖类等,从而能够提高木质素分解物的木质素纯度。

[0129] [木质素分解物]

[0130] 通过本发明的制造方法得到的木质素分解物为低变性、且具有溶剂溶解性。因此,可作为向香草醛或丁香醛、对羟基苯甲醛、香草酸、丁香酸、4-羟基苯甲酸等低分子芳香族化合物的转化材料而加以有效利用。另外,还可以直接用作抗菌剂、农药、及热固化性树脂、水泥分散剂、蓄电池用分散剂、香料化妆品用途的添加剂、其它功能性材料。

[0131] 通过本发明的制造方法得到的木质素分解物的重均分子量例如在 2,000 ~ 40,000 的范围,可根据木质素分解物的用途而选择使用适宜的分子量。

[0132] 另外,从向低分子芳香族化合物的转化的观点出发,作为通过本发明的制造方法得到的木质素分解物的变性度的指标的醛收率优选为 10%以上、更优选为 12.5%以上、进一步优选为 15%以上、更进一步优选为 20%以上。需要说明的是,上述醛收率是利用实施例中记载的碱性硝基苯氧化法测定的值,醛收率的值越高,则表示木质素分解物的变性度越低。

[0133] 关于上述实施方式,本发明中公开了以下的木质素分解物的制造方法及木质素分解物。

[0134] [1] 一种木质素分解物的制造方法,其包括下述工序(1)~(3)。

[0135] 工序(1):利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理,从而得到糖化残渣的工序;

[0136] 工序(2):在包含水和 20℃下在水中的溶解度为 90g/L 以上、优选 100g/L 以上、更优选 120g/L 以上的有机溶剂的混合溶剂中,对工序(1)中得到的糖化残渣进行加热处理,从而得到含有木质素分解物的加热处理液的工序;

[0137] 工序(3):对工序(2)中得到的加热处理液进行固液分离,从而除去不溶成分并得到木质素分解物的工序。

[0138] [2] 上述[1]中记载的木质素分解物的制造方法,其中,上述混合溶剂中上述有机溶剂与水的比率[有机溶剂/水](质量比)为 90/10 ~ 10/90、优选为 70/30 ~ 30/70、更优选为 60/40 ~ 40/60。

[0139] [3] 上述[1]或[2]中记载的木质素分解物的制造方法,其中,上述有机溶剂的 SP 值为 8 ~ 23、优选为 8 ~ 16、更优选为 9 ~ 13。

[0140] [4] 上述[1]~[3]中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,上述有机溶剂为选自醇类、腈类、醚类及酮类中的 1 种或 2 种以上。

[0141] [5] 上述[1]~[4]中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,上述有机溶

剂为选自乙醇、异丙醇、乙腈、二噁烷、丙酮及甲乙酮中的 1 种或 2 种以上,优选为乙醇、异丙醇、丙酮,更优选为丙酮。

[0142] [6] 上述 [1] ~ [5] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,上述混合溶剂中还包含酸或碱。

[0143] [7] 上述 [6] 中记载的木质素分解物的制造方法,其中,酸或碱的含量相对于工序 (2) 中使用的混合溶剂为 0.001 ~ 1.0 质量%、优选为 0.01 ~ 0.5 质量%。

[0144] [8] 上述 [1] ~ [7] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,上述混合溶剂中还包含自由基捕获剂,优选包含选自芳香族系自由基捕获剂、胺系自由基捕获剂、稳定自由基系自由基捕获剂、有机酸系自由基捕获剂、儿茶素系自由基捕获剂及分子态氢中的 1 种或 2 种以上,更优选包含选自芳香族系自由基捕获剂、胺系自由基捕获剂、有机酸系自由基捕获剂、儿茶素系自由基捕获剂及分子态氢中的 1 种或 2 种以上,进一步优选包含选自芳香族系自由基捕获剂及有机酸系自由基捕获剂中的 1 种或 2 种以上,更进一步优选包含芳香族系自由基捕获剂。

[0145] [9] 上述 [8] 中记载的木质素分解物的制造方法,其中,相对于工序 (2) 中使用的糖化残渣中木质素的摩尔数,混合溶剂中自由基捕获剂的含量为 5 ~ 1000mol%、优选为 6 ~ 500mol%、更优选为 8 ~ 200mol%、进一步优选为 10 ~ 100mol%。

[0146] [10] 上述 [1] ~ [9] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,相对于糖化残渣的固体成分,上述混合溶剂的使用量为 2 ~ 40 质量倍、优选为 2 ~ 30 质量倍、更优选为 3 ~ 30 质量倍、进一步优选为 5 ~ 30 质量倍。

[0147] [11] 上述 [1] ~ [10] 中任一项记载的制造方法,其中,工序 (2) 的加热处理温度为 40 ~ 300℃、优选为 80 ~ 280℃、更优选为 100 ~ 250℃、进一步优选为 120 ~ 200℃。

[0148] [12] 上述 [1] ~ [11] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,在利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理之前进行粉碎处理或水处理。

[0149] [13] 上述 [1] ~ [11] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,在利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理之前进行粉碎处理。

[0150] [14] 上述 [12] 或 [13] 中记载的木质素分解物的制造方法,其中,粉碎处理中木质纤维素原料中的水分量相对于木质纤维素原料的干燥质量为 40 质量%以下、优选为 0.01 ~ 40 质量%、更优选为 0.1 ~ 35 质量%、进一步优选为 1 ~ 30 质量%、进一步优选为 1 ~ 20 质量%。

[0151] [15] 上述 [12] ~ [14] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,粉碎时间为 1 分钟 ~ 12 小时、优选为 2 分钟 ~ 6 小时、更优选为 5 分钟 ~ 3 小时、进一步优选为 5 分钟 ~ 2 小时。

[0152] [16] 上述 [12] ~ [15] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,在碱性化合物的存在下进行粉碎处理。

[0153] [17] 上述 [16] 中记载的木质素分解物的制造方法,其中,粉碎处理时的水分量相对于木质纤维素原料的干燥质量为 0.1 ~ 40 质量%、优选为 0.5 ~ 35 质量%、更优选为 1 ~ 30 质量%、进一步优选为 1 ~ 25 质量%、进一步优选为 2 ~ 20 质量%。

[0154] [18] 上述 [16] 或 [17] 中记载的木质素分解物的制造方法,其中,粉碎处理时碱性化合物的使用量相对于构成纤维素的脱水葡萄糖单元每 1 摩尔为 0.01 ~ 10 倍摩尔、优选

为 0.05 ~ 8 倍摩尔、更优选为 0.1 ~ 5 倍摩尔、进一步优选为 0.1 ~ 1.5 倍摩尔。

[0155] [19] 上述 [1] ~ [11] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,在利用酶对木质纤维素原料进行糖化处理之前进行水热处理。

[0156] [20] 上述 [12] 或 [19] 中记载的木质素分解物的制造方法,其中,水热处理中的反应温度为 100 ~ 400°C、优选为 120 ~ 300°C、更优选为 130 ~ 220°C、进一步优选为 140 ~ 200°C。

[0157] [21] 上述 [12]、[19] 及 [20] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,水热处理中的反应压力为 0 ~ 50MPa、优选为 0.01 ~ 40MPa、更优选为 0.1 ~ 20MPa、进一步优选为 0.5 ~ 20MPa。

[0158] [22] 上述 [12] 及 [19] ~ [21] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,水热处理中的反应时间为 0.0001 ~ 24 小时、优选为 0.0001 ~ 18 小时、更优选为 0.0001 ~ 12 小时。

[0159] [23] 上述 [1] ~ [22] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,酶为选自纤维素酶及半纤维素酶中的 1 种或 2 种以上,优选为选自纤维二糖水解酶、 β -糖苷酶、葡聚糖内切酶及半纤维素酶中的 1 种或 2 种以上,更优选为选自纤维二糖水解酶及葡聚糖内切酶中的 1 种或 2 种以上。

[0160] [24] 上述 [1] ~ [23] 中任一项记载的木质素分解物的制造方法,其中,木质纤维素原料为选自针叶树木片、阔叶树木片、蔗渣、稻秸、玉米茎/叶、棕榈空果穗 (EFB)、稻谷壳、棕榈壳、椰子壳、纸类及藻类中的 1 种或 2 种以上,优选为蔗渣、EFB、或由油棕的树干得到的木片,更优选为蔗渣。

[0161] [25] 一种木质素分解物,其通过上述 [1] ~ [24] 中任一项记载的制造方法而得到。

[0162] [26] 上述 [25] 中记载的木质素分解物,其中,利用碱性硝基苯氧化法测定的该木质素分解物的醛收率为 10% 以上、优选为 12.5% 以上、更优选为 15% 以上、进一步优选为 20% 以上。

[0163] 实施例

[0164] 在下述实施例及比较例中,在没有特殊规定的情况下,“%”代表“质量%”。另外,各种物性的测定法及评价方法如下所述。

[0165] (1) 木质纤维素原料中综纤维素含量的计算

[0166] 利用乙醇-二氯乙烷混合溶剂(1:1、质量比)对经过粉碎后的木质纤维素原料进行 6 小时索氏提取,并于 60°C 对提取后的样品进行真空干燥。向所得试样 2.5g 中添加水 150mL、亚氯酸钠 1.0g 及乙酸 0.2mL,于 70 ~ 80°C 加温 1 小时。接着,将添加亚氯酸钠及乙酸并进行加温的操作重复进行 3 ~ 4 次,直到试样脱色为白色为止。利用玻璃过滤器(1G-3)过滤白色的残渣,用冷水及丙酮洗涤后,于 105°C 进行干燥直到达到恒量,求出残渣质量。利用下式算出综纤维素含量,并将其作为纤维素含量。

[0167] 纤维素含量(质量%) = [残渣质量(g)/木质纤维素原料的取样量(g:以干燥原料换算)] × 100

[0168] (2) 脱水葡萄糖单元 (AGU) 摩尔数的计算

[0169] 假定木质纤维素原料中的综纤维素全部为纤维素、并基于下式算出 AGU 摩尔数。

[0170] AGU 摩尔数 = 综纤维素质量 (g) / 162

[0171] (3) 木质纤维素原料的水分量的测定

[0172] 使用红外线水分仪 (株式会社 KETT 科学研究所制造、制品名“FD-610”) 测定了木质纤维素原料的水分量。在 150℃ 下进行测定, 将 30 秒钟的质量变化率达到 0.1% 以下的点作为测定的终点。将测定得到的水分量的值换算为相对于木质纤维素原料的干燥质量的质量%。

[0173] (4) 木质纤维素原料粉碎物的结晶度的测定方法

[0174] 使用株式会社 Rigaku 制“Rigaku RINT2500VC X-RAY diffractometer”在下述条件下测定 X 射线衍射强度, 并基于下述计算式 (1) 算出了纤维素 I 型结晶度。

[0175] 作为测定条件, 在 X 射线源 :Cu/K α -radiation、管电压 :40kv、管电流 :120mA、测定范围 : $2\theta = 5 \sim 45^\circ$ 下进行了测定。作为测定用样品, 压缩而制作了面积 320mm² × 厚 1mm 的颗粒。以 10° /min 的 X 射线扫描速度进行了测定。

[0176] [纤维素 I 型结晶度]

[0177] 纤维素 I 型结晶度是由基于 X 射线衍射法所得到的衍射强度值、根据 Segal 法而算出的结晶度, 由下述计算式 (1) 定义。

[0178] 纤维素 I 型结晶度 (%) = $[(I_{22.6} - I_{18.5}) / I_{22.6}] \times 100$ (1)

[0179] [$I_{22.6}$ 表示 X 射线衍射中晶格面 (002 面) (衍射角 $2\theta = 22.6^\circ$) 的衍射强度, $I_{18.5}$ 表示无定形部 (衍射角 $2\theta = 18.5^\circ$) 的衍射强度]

[0180] (5) 木质纤维素原料粉碎物的平均粒径的测定方法

[0181] 平均粒径利用激光衍射 / 散射式粒度分布测定装置“LA-950”(株式会社堀场制作所制) 进行了测定。作为测定条件, 在粒径测定前用超声波处理 1 分钟、并使用水作为测定时的分散介质, 在室温下测定了体积基准的中值粒径。

[0182] (6) 木质纤维素原料中的木质素含量的计算

[0183] 利用下式算出了木质纤维素原料中的木质素含量。需要说明的是, 对于作为工序 (2) 的初期基质的酶糖化残渣、及工序 (2) 的最终残渣而言, 其木质素含量的测定方法相同。

[0184] 木质素含量 (g) = [真正酸不溶性木质素含有率 (%) + 酸可溶性木质素含有率 (%)] × 试样采集量 (干基准) (g) / 100

[0185] 其中, 真正酸不溶性木质素含有率及酸可溶性木质素含有率利用如下所示的方法进行计算。

[0186] (真正酸不溶性木质素含有率的计算)

[0187] 对于真正酸不溶性木质素含有率而言, 利用下式, 通过扣除粗酸不溶性木质素中的灰分率而算出。

[0188] 真正酸不溶性木质素含有率 (%) = 粗酸不溶性木质素含有率 (%) × [100 - 灰分率 (%)] / 100

[0189] (粗酸不溶性木质素含有率的计算)

[0190] 对经过粉碎后的木质纤维素原料于 60℃ 进行了真空干燥。将该干燥试样 300mg 加入到样品瓶 (vial) 中, 加入 72% 硫酸 3ml, 在 30℃ 的水浴中适当搅拌了 1 小时。然后, 加入水 84ml 后转移至耐压瓶, 使用高压釜于 120℃ 进行了 1 小时处理。然后, 趁着试样未达到

70℃以下之前将试样取出,并利用预先测定了恒量的 1G-3 的玻璃过滤器进行了吸滤。保管滤液 (A),并对附着有残渣的玻璃过滤器进行充分水洗,然后于 105℃进行干燥,测定恒量,求出粗酸不溶性木质素采集量(干基准)。

[0191] 粗酸不溶性木质素含有率(%) = [木质素残渣质量(g)/试样采集量(干基准)(g)] × 100

[0192] (灰分率的计算)

[0193] 将粗酸不溶性木质素转移至预先测定了恒量的坩埚中,于 575℃保持 12 小时,然后进行冷却,测定坩埚的恒量,求出了灰化后试样质量,并利用下式求出了灰分率。

[0194] 灰分率(%) = [灰化后试样质量(g)/粗酸不溶性木质素采集量(干基准)(g)] × 100

[0195] (酸可溶性木质素含有率的计算)

[0196] 利用下述方法进行了酸可溶性木质素的测定。

[0197] 将滤液 (A) 定容至 100ml,利用 UV-Vis 吸光光度计测定了 205nm 的吸光度。此时,进行适当稀释以使得吸光度达到 0.3 ~ 0.8。

[0198] 酸可溶性木质素含有率(%) = $d \times v \times (A_s - A_b) / (a \times w) \times 100$

[0199] d:稀释倍率、v:滤液定容量(L)、 A_s :试样溶液的吸光度、 A_b :空白溶液的吸光度、a:木质素的吸光系数、w:试样采集量(干基准)(g)

[0200] 木质素的吸光系数(a)采用了在参考资料(《木质素化学研究法(日文:リグニン化学研究法)》、Uni(ユニ)出版株式会社发行)中作为已报道的平均值而记载的值 110L/g/cm。

[0201] (7) 木质素提取率的测定方法

[0202] 如下所述地算出了木质素提取率。

[0203] (酶糖化残渣的情况)

[0204] 木质素提取率(质量%) = [(酶糖化残渣的投料质量(g) × 酶糖化残渣中的木质素含量(%)) - (工序(2)中得到的最终残渣的质量(g) × 工序(2)中得到的最终残渣的木质素含有率(%))]/[酶糖化残渣的投料质量(g) × 酶糖化残渣中的木质素含量(%)] × 100 × K

[0205] $K(\%) = [酶糖化残渣的回收量(g) \times 酶糖化残渣中的木质素含量(\%)] / [木质纤维素原料的投料质量(g) \times 木质纤维素原料中的木质素含量(\%)]$

[0206] 需要说明的是,工序(2)中得到的最终残渣,指的是工序(2)中得到的加热处理液中的不溶成分。

[0207] (牛皮纸浆蒸解法的情况)

[0208] 木质素提取率(质量%) = [牛皮纸浆蒸解木质素的回收量(g) × 牛皮纸浆蒸解木质素中的木质素含量(%)]/[木质纤维素原料的投料质量(g) × 木质纤维素原料中的木质素含量(%)]

[0209] (8) 木质素的重均分子量的测定方法

[0210] 利用凝胶色谱法,在下述条件下测定了本方法中制造的木质素的分子量。

[0211] 在东曹株式会社制 GPC 装置(HLC-8120GPC)上连结了东曹株式会社制色谱柱(TSK-GEL、 α -M)2根和保护柱。作为洗脱液,将添加了 60mmol/L 的 H_3PO_4 和 50mmol/L 的

LiBr 的 N,N-二甲基甲酰胺以每分钟 1ml 的流速流通,在 40℃ 的恒温槽中使柱稳定。向其中注入试样溶液 100 μ l 而进行了测定。基于预先制作的校正曲线算出了试样的分子量。此时的校正曲线使用的是以多种单分散聚苯乙烯 [东曹株式会社制 A-500 (分子量 5.0×10^2)、F-10 (分子量 9.64×10^4)、F-850 (分子量 8.42×10^6)、Pressure Chemical 公司制 (分子量 4.0×10^3 、 3.0×10^4 、 9.29×10^5)] 作为标准试样所制作出的校正曲线。

[0212] (9) 木质素变性度的测定方法

[0213] 木质素的变性度采用在参考资料 (《木质素化学研究法 (日文:リグニン化学研究法)》、Uni (ユニ) 出版株式会社发行) 中记载的碱性硝基苯氧化法,以醛收率作为指标而进行了评价。具体而言,采用下述方法进行了测定。

[0214] 称量木质纤维素原料 (40 ~ 60 目) 约 200mg、或精制木质素 50mg。将试样、2M 氢氧化钠水溶液 7ml、硝基苯 0.4ml 加入到 20ml 的样品瓶中,在以 900rpm 进行搅拌的同时,于 170℃ 加热了 2.5 小时。反应结束后进行冷却,用 10ml 的乙醚提取 3 次,除去了硝基苯还原物和多余的硝基苯。向残留的水层侧加入浓盐酸而将 pH 调节至 1,然后加入 10ml 的乙醚提取 3 次。在减压下蒸馏除去该乙醚提取液,得到了氧化混合物。将该混合物用二氯甲烷 20mL 进行了定容。取其中的 2ml 用 Millipore HVHP 膜 (日本 Millipore 株式会社制、孔径 0.45 μ m) 进行过滤,并供给至气相色谱 (GC)。

[0215] 作为气相色谱的条件,使用了安装有 Agilent J&W GC 柱 DB-5 (Agilent Technologies 株式会社制) 的 GC 装置 (Agilent Technologies 株式会社制)。设定试样量为 1.0 μ L、氦气流速为 10ml/分钟、吸入口温度 200℃、分流比 10 : 1。作为温度条件,于 60℃ 保持 1 分钟后,以 5℃ / 分钟升温至 60 ~ 250℃,并于 250℃ 保持了 10 分钟。定量如下地进行:使用香草醛、丁香醛、对羟基苯甲醛的试剂,以峰面积对浓度制作出校正曲线,求出样品中的各醛收获量。

[0216] 将 3 个醛量加合,作为醛收获量。用醛收获量除以投料试样中的木质素质量,由此算出了醛收率 (%),并将其作为木质素变性度的指标。

[0217] 醛收率越高,则表示得到了越低变性的木质素分解物。

[0218] (10) 木质素分解物的溶剂溶解性的评价

[0219] 将所得木质素分解物 1mg 采集至样品瓶,添加溶剂 1ml 并进行搅拌,目测评价了木质素的溶剂溶解性。作为溶剂,使用了二甲基亚砜 (DMSO) 或二甲基甲酰胺 (DMF)。

[0220] 实施例 1

[0221] (前处理)

[0222] 作为木质纤维素原料,将蔗渣 (甘蔗的渣滓、水分量 7.0%) 加入到减压干燥机 (Advantec TOYO 株式会社制、商品名“VO-320”) 中,在氮气流通的条件下减压干燥 2 小时,得到了水分量 2.0%、综纤维素含量 71.3 质量%、木质素含量 22.8% 的干燥蔗渣。

[0223] 将所得干燥蔗渣 100g 投入至间歇式振动磨 (中央化工机株式会社制、商品名“MB-1”:容器总容积 3.5L,以 $\phi 30$ mm、长 218mm、剖面形状为圆形的 SUS304 制棒作为棒,棒填充率 57%),进行 10 小时粉碎处理,得到了粉碎蔗渣 (纤维素 I 型结晶度 0%、平均粒径 68.0 μ m)。

[0224] [工序 (1)]

[0225] 将粉碎蔗渣 100g 投入至 2.0L 的 100mM 乙酸缓冲液 (pH5.0),添加 Novozym 公司制

造的纤维素酶 / 半纤维素酶制剂 (Cellic CTec2) 20ml, 在保持于 50℃ 的同时以 600rpm 进行搅拌, 进行了酶糖化。经 24 小时后结束反应, 通过离心分离而分离为上清液与糖化残渣。对于糖化残渣来说, 重复进行洗涤 / 离心分离, 并进行了冷冻干燥。利用上述方法测定出糖化残渣的木质素含量。

[0226] [工序 (2)]

[0227] 取糖化残渣 (绝干质量 250mg) 于反应容器 (容量 5ml) 中, 加入丙酮 / 水 (50/50, 质量比) 的混合溶剂 4.8g 并进行密闭后, 在于 160℃、1.6MPa 下进行 30 分钟的 900rpm 的搅拌的同时, 使用微波加热装置 Initiator60 (Biotage Japan 株式会社制) 进行微波加热, 得到了加热处理液。

[0228] [工序 (3)]

[0229] 通过离心分离将工序 (2) 中得到的加热处理液分离成提取液和残渣, 利用丙酮、水、及丙酮 / 水混合溶剂对残渣进行洗涤, 直至提取液透明为止。收集经离心分离及洗涤而得到的提取液, 减压蒸馏除去了提取液中所含的溶剂。再次用水洗涤所得固体成分, 在室温下对水不溶成分进行减压干燥, 得到了木质素分解物 94mg。结果如表 1 及 2 所示。

[0230] 实施例 2

[0231] 在工序 (2) 中, 向溶剂中添加盐酸 (浓度 1.0M) 240 μ L, 并向工序 (3) 中收集的提取液中添加 1.0M 氢氧化钠 240 μ L 来进行中和, 除此之外, 在与实施例 1 同样的条件下进行了操作。结果如表 1 及 2 所示。

[0232] 实施例 3

[0233] 按照下述顺序进行了前处理, 并将所得粉碎蔗渣供给于工序 (1), 除此之外, 在与实施例 2 同样的条件下进行了操作。结果如表 1 及 2 所示。

[0234] (前处理)

[0235] 将按照与实施例 1 相同的顺序所得到的干燥蔗渣 100g、和粒径 0.7mm 的粒状氢氧化钠 (东曹株式会社制、商品名“Tosoh Pearl”) 4.4g (相对于构成综纤维素的 AGU1 摩尔, 相当于 0.25 摩尔的量) 投入至间歇式振动磨, 进行 2 小时粉碎处理, 得到了粉碎蔗渣 (纤维素 I 型结晶度 14%、平均粒径 56.6 μ m)。将所得粉碎蔗渣 100g (除碱性化合物以外的干燥原料换算) 用 1.0M 盐酸进行了中和。

[0236] 比较例 1

[0237] 相对于原料蔗渣, 混合 $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 103.7/41.4/32.7$ (Na_2O 换算、质量比)、活性碱添加率 16.5% (相对于绝干蔗渣; Na_2O 换算)、蒽醌 0.05%, 以使其成为固液比 5L/kg- 蔗渣, 于 170℃ 进行了 90 分钟加热搅拌。反应结束后, 进行固液分离, 用盐酸中和滤液, 并对沉淀出来的组分进行固液分离, 得到了牛皮纸浆蒸解木质素。结果如表 1 所示。

[0238] 比较例 2

[0239] 将按照与实施例 1 相同的步骤所得到的干燥蔗渣 100g 投入到间歇式振动磨 (中央化工机株式会社制、商品名“MB-1”: 容器总容积 3.5L, 以 $\phi 30\text{mm}$ 、长 218mm、剖面形状为圆形的 SUS304 制棒作为棒, 棒填充率 57%) 中, 进行 2 小时粉碎处理, 得到了粉碎蔗渣 (结晶度 0%、平均粒径 55.4 μ m)。接着, 不进行工序 (1), 且使用粉碎蔗渣作为工序 (2) 的原料, 除此之外, 在与实施例 1 同样的条件下进行了操作。结果如表 1 所示。

[0240] 比较例 3

[0241] 除了在工序(2)中于常温(25℃)、常压下对反应容器进行了30分钟搅拌以外,在与实施例1同样的条件下进行了操作。结果如表1所示。

[0242] [表1]

[0243]

表1

		实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3
木质纤维素原料		蔗渣	蔗渣	蔗渣	蔗渣	蔗渣	蔗渣
前处理	处理方法	粉碎	粉碎	粉碎/添加碱性化合物	牛皮纸浆蒸解	粉碎	粉碎
	处理时间	10小时	10小时	2小时	90分钟	2小时	10小时
工序1(酶糖化)		有	有	有	无	无	有
工序2	有机溶剂/水混合比率	50/50	50/50	50/50	-	50/50	50/50
	有机溶剂	丙酮	丙酮	丙酮	-	丙酮	丙酮
	加热处理	160℃, 30分钟	160℃, 30分钟	160℃, 30分钟	-	160℃, 30分钟	25℃, 30分钟
	酸或碱	-	盐酸	盐酸	-	-	-
工序3		过滤/减压蒸馏除去/水洗涤			中和/水洗涤	过滤/减压蒸馏除去/水洗涤	
评价结果	木质素提取率(%)	65.4	85.2	77.2	63.8	9.9	27.1
	醛收率(%) (变性度指标)	33.1	20.1	22.4	8.9	19.6	21

[0244] 实施例4~6

[0245] 除了分别使工序(2)中的丙酮/水的混合比率为33/67、67/33及90/10(质量比)、并使反应压力自然发展以外,在与实施例1同样的条件下进行了操作。结果如表2所示。

[0246] 实施例7

[0247] 除了在工序(2)中使用乙醇代替丙酮、并使反应压力自然发展以外,在与实施例1同样的条件下进行了操作。结果如表2所示。

[0248] 实施例8

[0249] 除了在工序(2)中使用乙醇代替丙酮、并使反应压力自然发展以外,在与实施例5同样的条件下进行了操作。结果如表2所示。

[0250] 实施例9~12

[0251] 除了在工序(2)中使用乙腈(实施例9)、甲乙酮(实施例10)、二噁烷(实施例11)或异丙醇(实施例12)代替丙酮、并使反应压力自然发展以外,在与实施例1同样的条件下进行了操作。结果如表2所示。

[0252] 实施例13~15

[0253] 在工序(2)中向溶剂中添加硫酸(浓度1.0M)60μL(实施例13)、盐酸(浓度1.0M)120μL(实施例14)、或对甲苯磺酸一水合物21mg(实施例15),使反应温度为140℃、反应压力为1.0MPa,并用1.0M氢氧化钠对工序(3)中收集的提取液进行了中和,除此之外,在与实施例1同样的条件下进行了操作。结果如表2所示。

[0254] 实施例16

[0255] 除了在工序(2)中向溶剂中添加了亚油酸 10mg 以外,在与实施例 1 同样的条件下进行了操作。结果如表 2 所示。

[0256] 实施例 17 ~ 19

[0257] 在工序(2)中向溶剂中添加氯化铝 15mg(实施例 17)、氢氧化钠 4mg(实施例 18)或氢氧化钠 25mg(实施例 19),使反应温度为 140℃、反应压力为 1.0MPa,并用 1.0M 盐酸对工序(3)中收集的提取液进行了中和,除此之外,在与实施例 1 同样的条件下进行了操作。结果如表 2 所示。

[0258] 比较例 4

[0259] 将实施例 1 的工序(2)中使用的丙酮/水的混合溶剂替换为丙酮([有机溶剂/水](质量比):100/0)、并使反应压力自然发展,在工序(3)中,使用丙酮、水来洗涤残渣,除此之外,在与实施例 1 同样的条件下进行了操作。结果如表 2 所示。

[0260] 比较例 5

[0261] 将实施例 1 的工序(2)中使用的丙酮/水的混合溶剂替换为乙醇([有机溶剂/水](质量比):100/0)、并使反应压力自然发展,在工序(3)中,使用乙醇、水来洗涤残渣,除此之外,在与实施例 1 同样的条件下进行了操作。结果如表 2 所示。

[0262] 比较例 6

[0263] 将实施例 1 的工序(2)中使用的丙酮/水的混合溶剂替换为水([有机溶剂/水](质量比):0/100)、并使反应压力自然发展,在工序(3)中,使用丙酮、水来洗涤残渣,除此之外,在与实施例 1 同样的条件下进行了操作。结果如表 2 所示。

[0264] 比较例 7 ~ 8

[0265] 使用在 20℃下在水中的溶解度低于 90g/L 的溶剂即 1,2-二氯乙烷(比较例 7)或乙酸乙酯(比较例 8)代替在实施例 1 的工序(2)中使用的丙酮、并使反应压力自然发展,除此之外,与实施例 1 同样地实施。结果如表 2 所示。

[0266] [表 2]

[0267]

表2

	工序 2 ^{*1}				评价结果		
	有机溶剂	有机溶剂 / 水混合比率	加热处理	酸 / 碱	木质素提取率(%)	重均分子量	
实 施 例	1	丙酮	50/50	160°C, 30 分钟	-	65.4	22,014
	2	丙酮	50/50	160°C, 30 分钟	盐酸	85.2	3,380
	3	丙酮	50/50	160°C, 30 分钟	盐酸	77.2	3,402
	4	丙酮	33/67	160°C, 30 分钟	-	64.1	15,151
	5	丙酮	67/33	160°C, 30 分钟	-	57.7	14,496
	6	丙酮	90/10	160°C, 30 分钟	-	44.2	5,187
	7	乙醇	50/50	160°C, 30 分钟	-	51.8	10,808
	8	乙醇	67/33	160°C, 30 分钟	-	48.0	11,574
	9	乙腈	50/50	160°C, 30 分钟	-	66.7	13,700
	10	甲乙酮	50/50	160°C, 30 分钟	-	67.7	8,240
	11	1,4-二噁烷	50/50	160°C, 30 分钟	-	70.6	21,356
	12	异丙醇	50/50	160°C, 30 分钟	-	61.5	8,893
	13	丙酮	50/50	140°C, 30 分钟	硫酸	77.8	8,788
	14	丙酮	50/50	140°C, 30 分钟	盐酸	83.7	6,618
	15	丙酮	50/50	140°C, 30 分钟	对甲 苯磺酸	74.9	9,551
	16	丙酮	50/50	140°C, 30 分钟	亚油酸	74.4	23,866
	17	丙酮	50/50	140°C, 30 分钟	氯化铝	84.7	4,028
	18	丙酮	50/50	140°C, 30 分钟	氢氧化钠	75.5	33,973
	19	丙酮	50/50	140°C, 30 分钟	氢氧化钠	82.5	32,162
比 较 例	4	丙酮	100/0	160°C, 30 分钟	-	21.5	3,620
	5	乙醇	100/0	160°C, 30 分钟	-	5.5	3,413
	6	-	0/100	160°C, 30 分钟	-	18.2	3,941
	7	1,2-二氯 乙烷 ^{*2}	50/50	160°C, 30 分钟	-	11.0	1,424
	8	乙酸乙酯 ^{*2}	50/50	160°C, 30 分钟	-	21.0	2,691

[0268] *1:在上述实施例及比较例中均相同,木质纤维素原料为蔗渣,工序1为酶糖化处理,工序3为过滤/减压蒸馏除去/水洗涤处理。

[0269] *2:20°C下在水中的溶解度低于90g/L的有机溶剂

[0270] 由表1可知,与基于传统的牛皮纸浆蒸解法的比较例1、未进行工序(1)的比较例

2、以及在工序(2)中未进行加热处理的比较例3中得到的木质素分解物相比,属于本发明的实施例1~3以高收率得到了变性度低的木质素分解物。

[0271] 由表2可知,与在工序(2)中作为溶剂仅使用了水或有机溶剂的比较例4~6、以及使用了溶解度低的有机溶剂的比较例7~8相比,属于本发明的实施例1~19以高收率得到了木质素分解物。

[0272] 另外,实施例1~19中得到的木质素分解物的溶剂溶解性评价的结果如下:关于实施例1~17,确认到了木质素分解物均匀溶解于溶剂中的结果。关于实施例18~19,确认到了虽然存在部分不溶成分,但大部分的木质素分解物溶解于溶剂中的结果。

[0273] 实施例20

[0274] 除了在工序(2)中,向溶剂中添加了作为自由基捕获剂的对苯二酚20mol%(相对于木质素摩尔数的添加量,所述木质素摩尔数是用基质中的木质素含量除以构成单体分子量182而求出的值,下同)以外,在与实施例3同样的条件下进行了操作。结果如表3所示。

[0275] 实施例21

[0276] 除了在工序(2)中,向溶剂中添加了作为自由基捕获剂的对苯二酚40mol%以外,在与实施例3同样的条件下进行了操作。结果如表3所示。

[0277] 实施例22~26

[0278] 除了在工序(2)中,向溶剂中添加了作为自由基捕获剂的苯醌(实施例22)、甲醌(实施例23)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(实施例24)、苯酚(实施例25)、抗坏血酸(实施例26)各20mol%以外,在与实施例3同样的条件下进行了操作。结果如表3所示。

[0279] [表3]

[0280]

表3

		实施例							
		3	20	21	22	23	24	25	26
木质纤维素原料		蔗渣	蔗渣	蔗渣	蔗渣	蔗渣	蔗渣	蔗渣	蔗渣
前处理	处理方法	粉碎/ 添加碱性 化合物	粉碎/ 添加碱性 化合物	粉碎/ 添加碱性 化合物	粉碎/ 添加碱性 化合物	粉碎/ 添加碱性 化合物	粉碎/ 添加碱性 化合物	粉碎/ 添加碱性 化合物	粉碎/ 添加碱性 化合物
	处理时间	2小时	2小时	2小时	2小时	2小时	2小时	2小时	2小时
工序1(酶糖化)		有	有	有	有	有	有	有	有
工序2	有机溶剂/ 水混合比率	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
	有机溶剂	丙酮	丙酮	丙酮	丙酮	丙酮	丙酮	丙酮	丙酮
	加热处理	160°C, 30分钟	160°C, 30分钟	160°C, 30分钟	160°C, 30分钟	160°C, 30分钟	160°C, 30分钟	160°C, 30分钟	160°C, 30分钟
	酸或碱	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸
	自由基捕获剂	无	对苯二酚	对苯二酚	苯醌	甲醛	2,6-二叔 丁基-4- 甲基苯酚	苯酚	L-抗 坏血酸
	自由基 捕获剂添加量 (摩尔%)*1	—	20	40	20	20	20	20	20
工序3		过滤/减压蒸馏除去/水洗处理							
评价结果	木质素提取率 (%)	77.2	89.3	96.9	95.3	92.6	93.2	94.0	82.2
	醛收率(%) (变性度指标)	22.4	15.6	16.1	18.0	14.2	11.8	16.2	12.4
	重均分子量	3,402	3,094	2,571	2,771	3,086	3,459	3,425	4,050

[0281] *1:相对于木质素摩尔数的添加量(摩尔%),所述木质素摩尔数是用糖化残渣中的木质素含量除以木质素的假定构成单体分子量 180.22 而求出的。

[0282] 由表3可知,与未使用自由基捕获剂的实施例3相比,实施例20~26通过在工序(2)中使用自由基捕获剂,从而可以以更高收率得到木质素分解物。

[0283] 实施例27

[0284] 按照下述步骤进行了前处理和工序(1),并将所得的糖化残渣供给于工序(2),除此之外,在与实施例2同样的条件下进行了操作。结果如表4所示。

[0285] (前处理)

[0286] 将蔗渣作为木质纤维素原料,投入到单轴粉碎机(近畿工业株式会社制、型式“SSC-12040”)进行粉碎,得到了粉碎蔗渣。将该粉碎蔗渣过筛(筛孔尺寸1.18mm),将通过筛的组分用于下述水热处理。

[0287] 取上述粉碎蔗渣(绝干质量1000mg)于反应容器(容量20ml)中,加水使水分量达到19g后,密闭,在反应温度140°C、反应压力0.5MPa、反应时间2分钟、900rpm下进行搅拌的同时,使用微波加热装置Initiator60(Biotage Japan株式会社制)进行微波加热(水

热处理),得到了水热处理液。

[0288] [工序(1)]

[0289] 将上述水热处理液冷却至 50℃后,向该反应容器内投入 1.0M 乙酸缓冲液 (pH5.0) 2.25ml,并添加纤维素酶/半纤维素酶制剂 Cellic CTec2(Novozym 公司制) 270 μL,保持于 50℃的同时以 150rpm 进行搅拌,进行了酶糖化。经 48 小时后结束反应,通过离心分离而分离为上清液与糖化残渣。对于糖化残渣,重复进行洗涤/离心分离,并进行了冷冻干燥。利用上述方法测定了糖化残渣的木质素含量。

[0290] 实施例 28

[0291] 除了在前处理中使水热处理时的反应温度为 180℃、反应压力为 1.7MPa 以外,在与实施例 27 同样的条件下进行了操作。结果如表 4 所示。

[0292] 实施例 29

[0293] 除了在前处理中使水热处理时的反应时间为 20 分钟以外,在与实施例 28 同样的条件下进行了操作。结果如表 4 所示。

[0294] 实施例 30

[0295] 在前处理中,向水热处理时的溶剂中添加盐酸(浓度 1.0M) 53 μL,并使反应温度为 180℃、反应压力为 1.7MPa、反应时间为 2 分钟,进行了水热处理。在工序 1 中,进行冷却后,用 1.0M 氢氧化钠进行中和,然后添加了 1.0M 乙酸缓冲液和纤维素酶/半纤维素酶制剂,除此之外,在与实施例 28 同样的条件下进行了操作。结果如表 4 所示。

[0296] [表 4]

[0297]

表4

		实施例				
		3	27	28	29	30
木质纤维素原料		蔗渣	蔗渣	蔗渣	蔗渣	蔗渣
前处理	处理方法	粉碎/ 添加碱性 化合物	水热 /140°C	水热 /180°C	水热 /180°C	水热 /180°C 添加盐酸
	处理时间	2小时	2分钟	2分钟	20分钟	2分钟
工序1(酶糖化)		有	有	有	有	有
工序2	有机溶剂/水 混合比率	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
	有机溶剂	丙酮	丙酮	丙酮	丙酮	丙酮
	加热处理	160°C, 30分钟	160°C, 30分钟	160°C, 30分钟	160°C, 30分钟	160°C, 30分钟
	酸或碱	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸
工序3		过滤/减压蒸馏除去/水洗涤处理				
评价结果	木质素提取率 (%)	77.2	85.8	85.1	79.0	84.8
	醛收率(%) (变性度指标)	22.4	16.4	14.6	12.5	13.3
	重均分子量	3,402	2,918	3,130	3,609	3,094

[0298] 由表4可知,与未进行水热处理的实施例3相比,实施例27~30通过在前处理中进行水热处理,从而可以以更高收率得到木质素分解物。

[0299] 工业上的可利用性

[0300] 根据本发明的制造方法,可以由木质纤维素原料出发而以高收率获得低变性且溶剂溶解性高的木质素分解物。该木质素分解物由于向低分子芳香族化合物的转化容易,因此可很好地应用于例如农业、香料化妆品用途、功能性树脂、水泥分散剂、电池等领域。