

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/002674

発行日 平成28年5月30日 (2016. 5. 30)

(43) 国際公開日 平成28年1月3日 (2014. 1. 3)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)	
<b>CO8H</b>	<b>7/00</b>	(2011.01)	CO8H 7/00	4C090
<b>CO8B</b>	<b>15/08</b>	(2006.01)	CO8B 15/08	
<b>CO8B</b>	<b>37/14</b>	(2006.01)	CO8B 37/14	
<b>CO7D</b>	<b>295/08</b>	(2006.01)	CO7D 295/08	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

出願番号	特願2014-522492 (P2014-522492)	(71) 出願人	504150461 国立大学法人鳥取大学 鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/064885	(74) 代理人	110001139 S K特許業務法人
(22) 国際出願日	平成25年5月29日 (2013. 5. 29)	(74) 代理人	100130328 弁理士 奥野 彰彦
(31) 優先権主張番号	特願2012-143093 (P2012-143093)	(74) 代理人	100130672 弁理士 伊藤 寛之
(32) 優先日	平成24年6月26日 (2012. 6. 26)	(72) 発明者	伊藤 敏幸 鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地 国立大学法人鳥取大学内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム(参考)	4C090 AA04 AA07 BA24 BA81 BB08 BB11 BB12 BB36 BC01 CA06 DA28 DA32

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リグニン溶解性イオン液体を使用したバイオマスからのリグニンの製造方法、及びリグニン、ヘミセルロース、及びセルロースの製造方法

(57) 【要約】

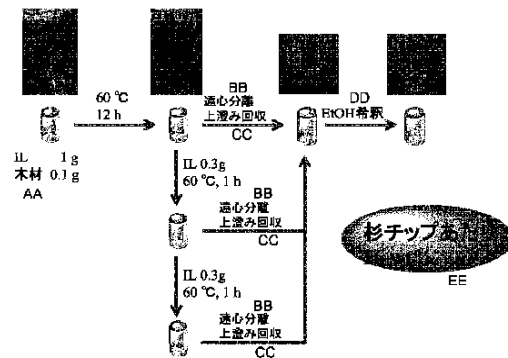
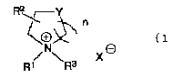
リグニンの溶解性が高いイオン液体の開発と、簡単な装置で低コスト、安全にバイオマスからリグニンを製造するリグニン製造方法を提供する。

本発明によれば、(1) 下記化学式(1)

【化1】



(式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は、同じでも違っていてもよく、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基を表し、R<sup>2</sup>は、1種又は複数置換されてもよく、水素原子、アミノ基、ヒドロキシ基、フェニル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、アルコキシ基を表し、Yは、CH<sub>2</sub>、O、Sを表し、nは、環員数に対応し、n=1、2であり、Xは、アミノ酸由来のアニオンを表す。前記アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基は置換基として、ハロゲン、アミノ基、フェニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又は



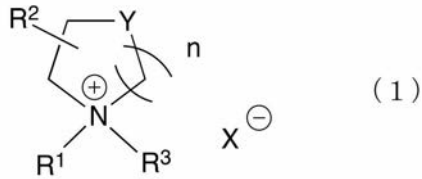
AA Woody material  
BB Centrifugation  
CC Collection of supernatant  
DD Dilution with EtOH  
EE 16 wt% per cedar chip

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(1) 下記化学式(1)

## 【化 1】



(式(1)中、 $R^1$ 、 $R^3$ は、同じでも違っていてもよく、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基を表し、 $R^2$ は、1種又は複数置換されてもよく、水素原子、アミノ基、ヒドロキシ基、フェニル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、アルコキシ基を表し、 $Y$ は、 $CH_2$ 、 $O$ 、 $S$ を表し、 $n$ は、環員数に対応し、 $n=1$ 、 $2$ であり、 $X$ は、アミノ酸由来のアニオンを表す。前記アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基は置換基として、ハロゲン、アミノ基、フェニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はヒドロキシ基のうち1種又は複数有してもよい。)で表させるリグニン溶解性イオン液体とバイオマスを20~80で混合して混合液を作製し、

(2) 前記工程(1)で得られた混合液をイオン液体相と残渣に分離し、

(3) 前記工程(2)で得られた前記イオン液体相に溶媒を加え、リグニンを析出させ、分離して回収する工程を備える、リグニンの製造方法。

## 【請求項 2】

前記 $X$ は、L-アミノ酸由来のアニオンである請求項1に記載のリグニンの製造方法。

## 【請求項 3】

前記 $X$ は、L-リジン又はL-アルギニン由来のアニオンである請求項1又は2に記載のリグニンの製造方法。

## 【請求項 4】

前記 $R^1$ 、 $R^3$ は、炭素数1~6のアルキル基とアルコキシアルキル基であり、前記 $R^2$ は、水素原子であり、 $Y$ は、 $CH_2$ であり、 $n$ は、1である請求項1~3の何れか1つに記載のリグニンの製造方法。

## 【請求項 5】

前記 $R^1$ 、 $R^3$ は、メチル基と2-メトキシエチル基であり、前記 $R^2$ は、水素原子であり、 $Y$ は、 $CH_2$ であり、 $n$ は、1である請求項1~4の何れか1つに記載のリグニンの製造方法。

## 【請求項 6】

前記工程(2)において、残渣を分離する方法は、ろ過又は遠心分離である請求項1~5の何れか1つに記載のリグニンの製造方法。

## 【請求項 7】

前記工程(2)の後であって、前記工程(3)の前に、前記工程(2)で得られた残渣に、さらに前記イオン液体を加え、前記工程(2)で得られた残渣から前記イオン液体を分離する工程を複数回備える請求項1~6の何れか1つに記載のリグニンの製造方法。

## 【請求項 8】

前記工程(3)において、前記溶媒は、水、アルコール、アセトンである請求項1~7の何れか1つに記載のリグニンの製造方法。

## 【請求項 9】

前記工程(3)において、前記アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノールである請求項1~8の何れか1つに記載のリグニンの製造方法。

## 【請求項 10】

(4) 前記工程(2)において得られた残渣を塩基性水溶液と混合して混合液を作製し、

(5) 前記工程(4)で得られた混合液を液相と残渣に分離し、

(6) 前記工程(5)で得られた液相からヘミセルロースを回収し、かつ前記工程(5)

で得られた残渣からセルロースを回収する工程をさらに備える、リグニン、ヘミセルロース、及びセルロースの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リグニン溶解性イオン液体を使用したバイオマスからのリグニンの製造方法、及びリグニン、ヘミセルロース、及びセルロースの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リグニンは芳香族環をもつフェニルプロパノイドの複雑な架橋結合により3次元網目構造をした巨大分子であり、リグニンが多く含有されている木材では、セルロースとリグニンが複雑な複合体を形成しているため、純粋なリグニンを取り出すのは困難であった。リグニンを可溶化して木材から製造する方法としては、従来は硫酸中フェノール溶液で加熱、あるいは、22MPaという高圧下300の亜臨界水で加水分解する方法が知られていた。

10

【0003】

また、近年、リグニンを溶解するのに、イオン液体を溶媒とする方法が提案されている（非特許文献1）。非特許文献1は竹の粉末をイミダゾリウム塩イオン液体で溶解させる方法が記載されている。

【先行技術文献】

20

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Nawshad Muhammad et al., Appl Biochem Biotechnol, 2011, 165, 998-1009.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、硫酸中フェノール溶液で加熱する方法はコスト面でも安全性でも問題があり、亜臨界水で加水分解する方法はクリーンな方法であるが大規模な処理装置を有しエネルギー収支の点で問題があり、非特許文献1は少量しか溶解せず、抽出溶媒がアセトンと水の混合溶媒であるため、環境への負荷が懸念される。

30

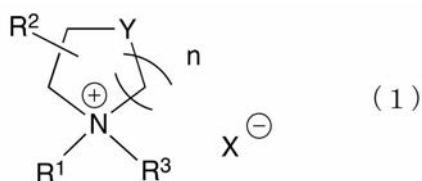
本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、リグニンの溶解性が高いイオン液体の開発と、簡単な装置で低コスト、安全にバイオマスからリグニンを製造するリグニン製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、下記化学式(1)

【化1】



40

(式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は、同じでも違っていてもよく、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基を表し、R<sup>2</sup>は、1種又は複数置換されてもよく、水素原子、アミノ基、ヒドロキシ基、フェニル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、アルコキシ基を表し、Yは、CH<sub>2</sub>、O、Sを表し、nは、環員数に対応し、n=1、2であり、Xは、アミノ酸由来のアニオンを表す。前記アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基は置換基として、ハロゲン、アミノ基、フェニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はヒドロキシ基のうち1種又は複数有してもよい。)で表させるリグ

50

ニン溶解性イオン液体が提供される。

【0007】

本発明者らは、リグニンを溶解するイオン液体の開発の鋭意検討を行ったところ、従来用いられてきたイミダゾリウム塩イオン液体ではリグニンの溶解性が乏しかったのに対し、上記化学式(1)で表されるイオン液体を使用することによって、バイオマスからリグニンが容易に抽出できることが分かった。そして、高温高压の条件を必要とすることがなく、安全にリグニンを製造できることが分かり、本発明の完成に到った。

【0008】

本発明者らの実験によると、カチオンにイミダゾリウム塩やアンモニウム塩を用いた場合に比べて、ピロリジニウム塩やピペリジニウム塩を用いた場合、リグニンの溶解度が高くなった。またアニオンにアミノ酸を用いることで、リグニン溶解性が高いイオン液体になることが分かった。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、本発明のリグニン溶解実験で得られた析出リグニンと標品リグニンのXRDを測定した結果を示す。

【図2】図2は、本発明のリグニンの製造方法を説明するための実験例である。

【図3】図3は、本発明のリグニンの製造方法で得られた析出リグニン、溶け残りのセルロースと標品とのXRDを測定した結果を示す。

【図4】図4は、本発明のリグニンの製造方法で得られた析出リグニンと標品リグニンのIRを測定した結果を示す。

20

【図5】図5は、本発明のリグニンの製造、セルロース、ヘミセルロースの分離方法を説明するための実験例である。

【図6】図6は、本発明のリグニンの製造方法で杉チップから得られたリグニンと標品リグニンとのXRDとIRを測定した結果を示す。

【図7】図7は、本発明のリグニンの製造方法で杉チップから得られたセルロースと標品セルロースとのXRDとIRを測定した結果を示す。

【図8】図8は、本発明のリグニンの製造方法で杉チップから得られたヘミセルロースと杉チップから得られたセルロースとのXRDとIRを測定した結果を示す。

【図9】図9は、本発明のリグニンの製造方法で杉チップから得られたリグニンのMALDI-QIT-TOF MSを測定した結果を示す。

30

【図10】図10は、本発明のリグニンの製造方法で杉、ヒノキ、ラワンチップから得られたリグニンのMALDI-QIT-TOF MSを測定した結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の一実施形態について、詳細に説明する。

////////////////////////////////////

<< 1 . リグニン溶解性イオン液体 >>

<< 2 . イオン液体の合成 >>

< 2 - 1 . 塩化工程 >

40

< 2 - 2 . 塩交換工程 >

(イオン交換樹脂法)

(酸化銀・メタノール法)

<< 3 . リグニン製造方法 >>

< 3 - 1 . 工程(1)リグニン溶解工程 >

(バイオマス)

< 3 - 2 . 工程(2)固液分離工程 >

(再抽出工程)

< 3 - 3 . 工程(3)リグニン析出工程 >

< 3 - 4 . セルロース・ヘミセルロース分離工程 >

50

(工程(4)ヘミセルロース抽出工程)

(工程(5)セルロース・ヘミセルロース分離工程)

(工程(6)セルロース・ヘミセルロース回収工程)

////////////////////////////////////

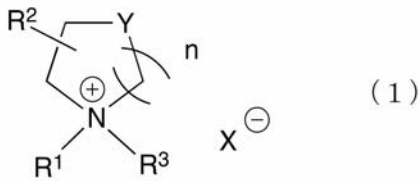
【0011】

<<1.リグニン溶解性イオン液体>>

リグニン溶解性を持つイオン液体は、下記の化学式(1)で表される。

【0012】

【化1】



10

式(1)中、 $R^1$ 、 $R^3$ は、同じでも違っていてもよく、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基を表し、 $R^2$ は、1種又は複数置換されてもよく、水素原子、アミノ基、ヒドロキシ基、フェニル基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、アルコキシ基を表し、Yは、 $CH_2$ 、O、Sを表し、nは、環員数に対応し、 $n=1, 2$ であり、Xは、アミノ酸由来のアニオンを表す。前記アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基は置換基として、ハロゲン、アミノ基、フェニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はヒドロキシ基のうち1種又は複数有してもよい。

20

【0013】

炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が挙げられ、それぞれ、ハロゲン、アミノ基、フェニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はヒドロキシ基のうち1種又は複数に置換されていてもよい。

【0014】

炭素数2~6のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基が挙げられ、それぞれ、ハロゲン、アミノ基、フェニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はヒドロキシ基のうち1種又は複数に置換されていてもよい。

30

【0015】

ハロゲンとしてはフルオロ基、クロロ基、プロモ基が挙げられ、シクロアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基が挙げられる。

【0016】

なかでも $R^1$ 、 $R^3$ としては、炭素数1~6のアルキル基とアルコキシアルキル基の組み合わせが好ましく、特にメチル基と2-メトキシエチル基の組み合わせが好ましく、 $R^2$ としては水素原子が好ましい。

【0017】

Yとしては、 $CH_2$ が好ましく、nとしては、 $n=1$ が好ましい。

40

【0018】

Xはアミノ基とカルボキシル基を同一炭素上に持つ化合物であり、例えばL-アミノ酸、D-アミノ酸が挙げられ、このうちL-アミノ酸が好ましく、特にリジン、アルギニンが好ましい。

【0019】

<<2.イオン液体の合成>>

イオン液体の合成は大きく分けて次の2つの工程、<2-1.塩化工程>、<2-2.塩交換工程>で合成される。

【0020】

50

### < 2 - 1 . 塩化工程 >

塩化工程では、ピロリジン誘導体と末端にハロゲンを持つ化合物を混合し、ハロゲンをアニオンに持つピロリジニウム塩を合成する。具体的には例えば、ピロリジン誘導体と末端にハロゲンを持つ化合物を反応容器に入れ、40～160 で混合する。常圧で混合を行なってもよく、耐圧容器を用いて加圧条件下で行なってもよい。反応容器は、特に限定はしないが、ガラス製やテフロン（登録商標）製などが利用できる。前記混合方法は、特に限定はしないが、スターラーを用いてもよく、振とう機を用いてもよい。

#### 【 0 0 2 1 】

塩化工程の反応温度は、40～160 であり、好ましくは60～100 である。塩化工程の温度が低すぎると反応が進行せず、温度が高すぎると原料が気化し、イオン液体が着色するためである。この温度は、具体的には例えば、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150又は160 であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

10

#### 【 0 0 2 2 】

塩化工程の反応時間は、特に限定はしないが、例えば6～48時間であり、好ましくは12～24時間である。この時間は、具体的には例えば、6、7、8、9、10、11、12、15、18、21、24、27、30、36、42又は48時間であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

#### 【 0 0 2 3 】

塩化工程の後、さらに、洗浄溶媒を加えて洗浄を行う洗浄工程を行なってもよい。洗浄工程は、未反応の基質を取り除くために行う工程である。前記洗浄溶媒は、特に限定されないが、ヘキサン、酢酸エチル、アセトニトリルやそれらの混合溶媒が挙げられ、基質を溶解し、ハロゲンをアニオンに持つピロリジニウム塩を溶解しない溶媒であればよい。

20

#### 【 0 0 2 4 】

### < 2 - 2 . 塩交換工程 >

塩交換工程では、アニオンのハロゲンを目的のアミノ酸に交換を行う。

上記の化学式(1)のイオン液体を合成する方法は下記の(イオン交換樹脂法)と(酸化銀・メタノール法)の2つあり、(イオン交換樹脂法)は使用するイオン交換樹脂が再利用できるためコストが低く、(酸化銀・メタノール法)は大量合成に向いている利点がある。それぞれある。(イオン交換樹脂法)と(酸化銀・メタノール法)で得られる生成物は全く同じであり、それぞれの利点を加味して状況に合わせた合成法を選ぶことができる。

30

#### 【 0 0 2 5 】

#### (イオン交換樹脂法)

イオン交換樹脂法では、イオン交換樹脂に上記の< 2 - 1 . 塩化工程 >で得られたハロゲンをアニオンに持つピロリジニウム塩を通すことによりアニオンが水酸化物イオンに交換され、続いてアミノ酸と反応させることにより、水分子として脱離し、アニオンがアミノ酸であるピロリジニウム塩イオン液体が合成できる。具体的には例えば、ピロリジニウム塩水溶液をイオン交換樹脂に通し、アミノ酸水溶液と混合する。その後、水を留去する。前記イオン交換樹脂は、特に限定はしないが、陰イオン交換樹脂であり、アニオンをハロゲンから水酸化物イオンに交換できるものであればよい。反応容器は、特に限定はしないが、ガラス製、テフロン製やプラスチック製などが利用できる。前記混合方法は、特に限定はしないが、スターラーを用いてもよく、振とう機を用いてもよい。

40

#### 【 0 0 2 6 】

イオン交換樹脂を用いた塩交換の方法は、特に限定はしないが、筒状やロート状の容器にイオン交換樹脂を充填し、そこに自然落下又は圧力をかけて通す方法や、ピーカーやフラスコに入れ混合する方法でもよく、アニオンがハロゲンから水酸化物イオンへ交換される方法であればよい。

具体的には例えば、ガラス製のカラムにイオン交換樹脂を充填し、そこにピロリジニウム塩を自然落下により通すことで塩交換することができる。

#### 【 0 0 2 7 】

50

イオン交換樹脂法の反応温度は、-10～30 であり、好ましくは0～10 である。イオン交換樹脂法の温度が低すぎると反応が進行せず、温度が高すぎると原料が壊れてしまうためである。この温度は、具体的には例えば、-10、-5、0、5、10、20 又は30 であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

【0028】

イオン交換樹脂法の反応時間は、特に限定はしないが、例えば6～48時間であり、好ましくは12～24時間である。この時間は、具体的には例えば、6、7、8、9、10、11、12、15、18、21、24、27、30、36、42 又は48時間であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

【0029】

イオン交換樹脂法では、さらに、水を留去した後に、洗浄分離工程を行なってもよい。洗浄分離工程は、未反応の基質を取り除くために行う工程である。洗浄溶媒は、特に限定されないが、アセトニトリル、メタノール、アセトンやそれらの混合溶媒が挙げられ、ピロリジニウム塩イオン液体を溶解し、基質を溶解しない溶媒であればよい。

分離方法は、特に限定されないが、例えば、ろ過や遠心分離などの方法を用いることができる。ろ過の方法としては、自然ろ過、減圧ろ過または加圧ろ過が挙げられる。

洗浄分離工程により未反応基質を取り除き、洗浄溶媒を留去することでピロリジニウム塩イオン液体を得ることができる。

【0030】

(酸化銀・メタノール法)

酸化銀・メタノール法では、上記の<2-1.塩化工程>で得られたハロゲンアニオンを持つピロリジニウム塩をメタノール中で反応させることによりアニオンがメトキシドに交換され、続いてアミノ酸と反応させることにより、メタノールとして脱離し、アニオンがアミノ酸であるピロリジニウム塩イオン液体が合成できる。具体的には例えば、ピロリジニウム塩、酸化銀、メタノールを混合し、固形分を分離し、分離した反応液にアミノ酸を混合し、固形分を分離し、溶媒を留去する。反応容器は、特に限定はしないが、ガラス製やテフロン製などが利用できる。前記混合方法は、特に限定はしないが、スターラーを用いてもよく、振とう機を用いてもよい。

【0031】

固形分を分離する方法は、特に限定されないが、例えば、ろ過や遠心分離などの方法を用いることができる。ろ過の方法としては、自然ろ過、減圧ろ過または加圧ろ過が挙げられる。

【0032】

酸化銀・メタノール法での反応温度は、0～50 であり、好ましくは15～35 である。この温度は、具体的には例えば、0、5、10、15、20、25、30、35、40、45 又は50 であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

【0033】

酸化銀・メタノール法での反応時間は、特に限定はしないが、例えば12～72時間であり、好ましくは24～48時間である。この時間は、具体的には例えば、12、18、24、30、36、42、48、54、60、66 又は72時間であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

【0034】

<<3.リグニン製造方法>>

本発明の一実施形態のリグニンの製造方法は、(1)イオン液体とバイオマスを混合し、(2)前記工程(1)で得られた混合液からイオン液体相と残渣を分離し、(3)前記工程(2)で得られた前記イオン液体相にリグニン析出溶媒を加え、リグニンを析出させ、分離する工程を備える。

【0035】

<3-1.工程(1)リグニン溶解工程>

10

20

30

40

50

工程(1)では、イオン液体とバイオマスを混合しリグニンをイオン液体に溶解させる。具体的には例えば、イオン液体とバイオマスを反応容器に入れ、0～120 で混合する。常圧で混合を行なってもよく、耐圧容器を用いて減圧又は加圧条件下で行なってもよい。前記反応容器は、特に限定はしないが、ガラス製、テフロン製やプラスチック製などが利用できる。前記混合方法は、特に限定はしないが、スターラーを用いてもよく、振とう機を用いてもよい。工程(1)ではバイオマス中のリグニンがイオン液体に溶解し、セルロース、ヘミセルロースは溶解されずに残渣として溶け残っている。

【0036】

リグニン溶解工程の反応温度は、0～120 であり、好ましくは20～100 である。リグニン溶解工程の温度が低すぎると反応が進行せず、温度が高すぎるとイオン液体が分解するためである。リグニン溶解工程の温度は、具体的には例えば、0、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110又は120 であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

10

【0037】

本発明で用いるイオン液体はセルロースも溶解するが、その溶解には80 以上の温度が必要である。一方、リグニンは60 ～80 で溶解することができる。このため、本発明のイオン液体にバイオマスを加えて80 以下で撹拌することで、リグニンの選択的な抽出が可能になる。

【0038】

リグニン溶解工程の反応時間は、特に限定はしないが、例えば0.5～24時間であり、好ましくは6～12時間である。この時間は、具体的には例えば、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、15、18、21又は24時間であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

20

【0039】

(バイオマス)

バイオマスとしては、植物系のバイオマスであれば特に限定はしないが、例えば木質系又は草本系植物原料が挙げられる。この木質系原料として、例えば、間伐材、木材加工屑、家屋廃材などがあり、草本系原料としては、例えば、バガス、籾殻、稲、麦などの藁類、ケナフ、エリアンサス、農産物廃棄物などがある。

【0040】

<3-2. 工程(2) 固液分離工程>

工程(2)では、工程(1)で得られた混合液からイオン液体相と残渣を種々の固液分離法を用いて分離する。残渣は、固体またはゲル状の形状をしている。固液分離法は、特に限定されないが、例えば、ろ過や遠心分離などの方法を用いることができる。ろ過の方法としては、自然ろ過、減圧ろ過または加圧ろ過が挙げられる。

具体的には例えば、遠心分離により分離したイオン液体をピペットなどで取り除くことにより分離することができる。

30

【0041】

(再抽出工程)

固液分離工程の後、さらに、イオン液体を加え固液分離を行い残渣からイオン液体を分離する再抽出工程を複数回行なってもよい。再抽出工程は、残渣から完全にリグニンが溶解したイオン液体を取り除くために行う工程である。再抽出に用いるイオン液体は、特に限定されないが、好ましくはリグニン溶解工程で使用したものと同一イオン液体を使用する方がよい。再抽出方法としては、例えば、再度イオン液体を加え残渣と混合し、遠心分離により分離する方法を使用することができる。

40

再抽出工程の反応温度は、上記の<3-1. 工程(1) リグニン溶解工程>と同じで、反応時間は、特に限定はしないが、例えば0.5～3時間であり、好ましくは1～2時間である。この時間は、具体的には例えば、0.5、1、1.5、2、2.5又は3時間であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

【0042】

50



なお、再抽出工程は、リグニンの抽出効率を向上させるために行うものであり、特に大きな収率の変動がないため、再抽出工程は適時省略することが可能である。

【0043】

< 3 - 3 . 工程 ( 3 ) リグニン析出工程 >

工程 ( 3 ) では、工程 ( 2 ) で得られたイオン液体相にリグニン析出溶媒を加え、リグニンを析出させ、分離する。リグニン析出溶媒は、特に限定されないが、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、水、アセトンを用いることができ、イオン液体を溶解し、リグニンを溶解しない溶媒であればよい。

【0044】

リグニンとイオン液体の分離法は、特に限定されないが、例えば、ろ過や遠心分離などの方法を用いることができる。ろ過の方法としては、自然ろ過、減圧ろ過または加圧ろ過が挙げられる。

具体的には例えば、遠心分離により分離したイオン液体をピペットなどで取り除くことにより分離することができる。

【0045】

< 3 - 4 . セルロース・ヘミセルロース分離工程 >

セルロース・ヘミセルロース分離工程は、工程 ( 2 ) で得られた残渣に塩基性水溶液を加え混合液を作製する工程 ( 4 ) と、工程 ( 4 ) で得られた混合液を液相と残渣に分離する工程 ( 5 ) と、工程 ( 5 ) で得られた液相からヘミセルロースを回収し、かつ工程 ( 5 ) で得られた残渣からセルロースを回収する工程 ( 6 ) から構成される。

【0046】

( 工程 ( 4 ) ヘミセルロース抽出工程 )

工程 ( 4 ) では、工程 ( 2 ) で得られた残渣に塩基性水溶液を加え混合液を作成し、ヘミセルロースを塩基性水溶液に溶解させる。塩基性水溶液は、特に限定されないが、種々の濃度の水酸化ナトリウム ( NaOH )、水酸化カリウム ( KOH )、水酸化カルシウム ( CaOH ) などの水溶液を用いることができ、ヘミセルロースを溶解し、セルロースを溶解しない溶液であればよい。特に、0.1Mの水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。

工程 ( 4 ) は、< 3 - 1 . 工程 ( 1 ) リグニン溶解工程 > と同様の方法にて行うことができる。

【0047】

( 工程 ( 5 ) セルロース・ヘミセルロース分離工程 )

工程 ( 5 ) では、工程 ( 4 ) で得られた混合液を種々の固液分離法を用いて液相と残渣に分離する。固液分離法は< 3 - 2 . 工程 ( 2 ) 固液分離工程 > と同様の方法にて行うことができる。

【0048】

( 工程 ( 6 ) セルロース・ヘミセルロース回収工程 )

工程 ( 6 ) では、工程 ( 5 ) で得られた液相からヘミセルロースを回収し、かつ工程 ( 5 ) で得られた残渣からセルロースを回収する。

【0049】

ヘミセルロースの回収方法は、工程 ( 5 ) で得られた液相を乾燥させ、水洗浄を行い、再度乾燥させる事により、ヘミセルロースを回収することができる。

【0050】

セルロースの回収方法は、工程 ( 5 ) で得られた残渣を水洗浄し、乾燥させる事により、ヘミセルロースを精製することができる。

【0051】

( 工程 ( 6 ) セルロース・ヘミセルロース回収工程 ) での乾燥方法は、特に限定されないが、例えば、自然乾燥、真空乾燥、加熱乾燥などの方法を用いることができる。

【0052】

( 工程 ( 6 ) セルロース・ヘミセルロース回収工程 ) での水洗浄方法は、特に限定されないが、例えば、スターラーや、振とう機などで攪拌し、水相をピペットなどで取り除く

10

20

30

40

50

方法を用いることができる。

【実施例】

【0053】

////////////////////////////////////

<< 1 . リグニン溶解性イオン液体の合成 >>

< 1 - 1 . 塩化工程 >

< 1 - 2 . 塩交換工程 >

(イオン交換樹脂法)

(酸化銀・メタノール法)

< 1 - 3 . 各種の L - アミノ酸イオン液体の合成 >

10

<< 2 . リグニン溶解実験 >>

< 2 - 1 . カチオンの違いによる溶解性の変化 >

< 2 - 2 . アニオンの違いによる溶解性の変化 >

<< 3 . バイオマス溶解実験 >>

< 3 - 1 . 杉チップ溶解実験 >

< 3 - 2 . 標品との比較 >

< 3 - 3 . リグニン・セルロース・ヘミセルロース分離実験 >

< 3 - 4 . カチオンの違いによる溶解性の変化 >

<< 4 . イオン液体のリサイクル >>

20

////////////////////////////////////

【0054】

<< 1 . リグニン溶解性イオン液体の合成 >>

以下の方法に従って、リグニン溶解性イオン液体を合成した。

【0055】

< 1 - 1 . 塩化工程 >

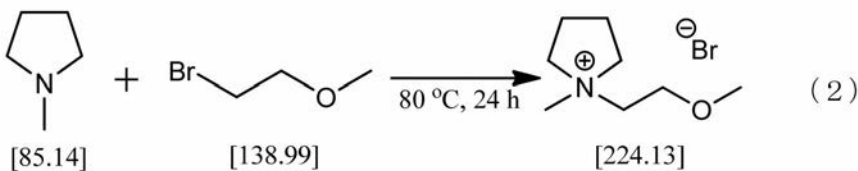
以下の化学式(2)に示す塩化反応を行った。

二口ナスフラスコをアルゴン置換し、1 - メチルピロリジン 14 . 4 m l を量りとり、2 - プロモエチルメチルエーテル 13 . 6 m l を滴下し、80 で 24 時間、マグネチックスターラー ( 5 0 0 r p m ) で攪拌した。攪拌終了後、ヘキサン / 酢酸エチル混合溶媒 ( 7 / 1 ) を用いて洗浄し、未反応の基質、ヘキサン / 酢酸エチル混合溶媒を留去し、減圧乾燥を行い 1 - ( 2 - メトキシエチル ) - 1 - メチルピロリジニウムブロマイドを収率 9 8 % で得た。

30

【0056】

【化2】



40

【0057】

< 1 - 2 . 塩交換工程 >

イオン交換法、酸化銀・メタノール法を用いて、それぞれ以下の化学式(3)、化学式(4)に示す、アニオンをブロマイドからアミノ酸への塩交換反応を行った。反応条件は、以下の通りである。

【0058】

(イオン交換樹脂法)

上記の < 1 - 1 . 塩化工程 > で得られた 1 - ( 2 - メトキシエチル ) - 1 - メチルピロリジニウムブロマイド 1 . 5 g の水溶液 ( 水 : 1 0 m l ) をイオン交換樹脂 ( オルガノ株式会社製 : A m b e r l i t e I R A 4 0 0 C L ) に通した後、リジン水溶液 ( リジン

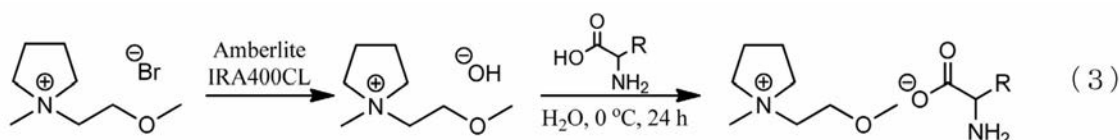
50

: 1.17 g、水: 50 ml) に 0 で滴下し 24 時間、マグネチックスターラー (500 rpm) で攪拌した。水を留去し、アセトニトリル/メタノール混合溶媒 (9/1) で 1 回洗浄し、ろ過を行った。その後、アセトニトリル/メタノール混合溶媒を留去し、減圧乾燥して、N-メチル-N-(2-メトキシエチル)ピロリジニウムリジン ([P<sub>1</sub>ME]<sub>E</sub>][Lys]) を収率 96% で得た。NMR、IR を測定した結果は以下の通りである。

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, ppm, CD<sub>3</sub>OD, J = Hz) 1.35-1.45(6H, m), 2.17(4H, s), 2.58(2H, t, J=6.9Hz), 3.25(1H, t, J=1.8), 3.30(2H, br), 3.35(2H, br), 3.38(3H, s), 3.53-3.56(8H, m), 3.77(2H, s); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, ppm, CD<sub>3</sub>OD, J = Hz) 182.49, 67.63, 66.31, 64.40, 59.21, 57.61, 49.34, 42.46, 36.62, 33.94, 24.31, 22.43; IR (neat, cm<sup>-1</sup>) 3347, 3279, 2930, 2856, 2815, 2063, 1582, 1462, 1396, 1123, 1038

【0059】

【化3】



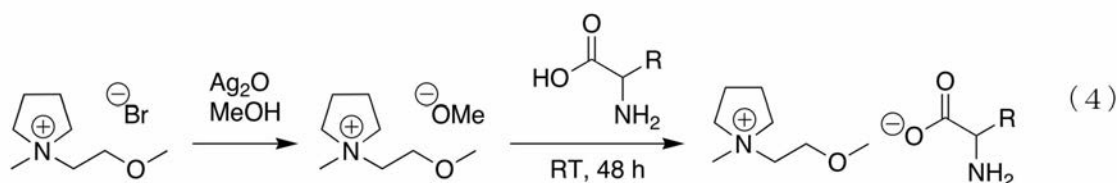
【0060】

(酸化銀・メタノール法)

上記の < 1-1. 塩化工程 > で得られた 1-(2-メトキシエチル)-1-メチルピロリジニウムブロマイド 30.8 g とメタノール 50 ml を混合し、酸化銀 (I) 25.6 g を 1 時間かけて投入し、室温で 24 時間、マグネチックスターラー (500 rpm) で攪拌した。反応液を濾過し、濾残をメタノール 50 ml で洗い濾洗液を得た。この濾洗液に、(L)-リジン 23.9 g を室温で 15 分かけて投入し、室温で 48 時間、マグネチックスターラー (500 rpm) で攪拌した。浮遊していた固体を濾別し、濾液を濃縮乾燥して濃縮物 70.0 g を得た。この濃縮物にトルエンを加え、減圧して濃縮乾燥することで、N-メチル-N-(2-メトキシエチル)ピロリジニウムリジン ([P<sub>1</sub>ME]<sub>E</sub>][Lys]) 35.8 g を収率 91% で得た。

【0061】

【化4】



【0062】

< 1-3. 20 種類の L-アミノ酸イオン液体の合成 >

上記の (イオン交換樹脂法) と同様の合成法で、20 種類の L-アミノ酸を用いてイオン液体を合成した結果を、表 1 に示す。

表 1 から、すべてのアミノ酸で良好な収率でイオン液体を合成できることが分かる。ここで、カチオンの N-メチル-N-(2-メトキシエチル)ピロリジニウムは [P<sub>1</sub>ME]<sub>E</sub> と表記し、アニオンのアミノ酸は 3 文字表記で記載する。

【0063】

10

20

30

40

【表1】

表1

Ionic Liquid			Ionic Liquid		
cation	anion	yield(%)	cation	anion	yield(%)
[P <sub>1ME</sub> ]	Gly	98	[P <sub>1ME</sub> ]	Thr	94
[P <sub>1ME</sub> ]	Ala	98	[P <sub>1ME</sub> ]	Asn	93
[P <sub>1ME</sub> ]	Val	98	[P <sub>1ME</sub> ]	Gln	93
[P <sub>1ME</sub> ]	Leu	97	[P <sub>1ME</sub> ]	Asp	91
[P <sub>1ME</sub> ]	Ile	93	[P <sub>1ME</sub> ]	Glu	96
[P <sub>1ME</sub> ]	Met	94	[P <sub>1ME</sub> ]	Cys	89
[P <sub>1ME</sub> ]	Pro	quant	[P <sub>1ME</sub> ]	Tyr	73
[P <sub>1ME</sub> ]	Phe	75	[P <sub>1ME</sub> ]	His	95
[P <sub>1ME</sub> ]	Trp	92	[P <sub>1ME</sub> ]	Lys	96
[P <sub>1ME</sub> ]	Ser	quant	[P <sub>1ME</sub> ]	Arg	79

10

## 【0064】

## &lt;&lt; 2 . リグニン溶解実験 &gt;&gt;

イオン液体 ([P<sub>1ME</sub>] [Lys]) 1 g に対し、標品リグニン (ALDRICH 製 lignin, alkali: 471003-100G) 0.05 g をバイアル管に量りとり、5 wt % 混合液とし、室温で5時間、マグネチックスターラー (500 rpm) で攪拌し、溶解しているかを目視で確認し溶解していたら、さらにリグニンを0.05 g ずつ加えていき溶解度を調べた。室温で溶解しないのを確認したら60、100 に順次、昇温して溶解度を調べた。60、100 では1時間攪拌させた。

20

100 でも溶解しないのを確認したら、エタノールで希釈し、リグニンを析出させ、3500 rpm で5分間遠心分離を行い、イオン液体とリグニンを分離した。

## 【0065】

析出したリグニンのXRD測定を行い、標品リグニン (ALDRICH 製 lignin, alkali: 471003-100G) とパターンを比較した結果を図1に示す。

図1の結果から明らかなように、溶解前と溶解後では、リグニンの構造が変化していないことが分かった。

30

## 【0066】

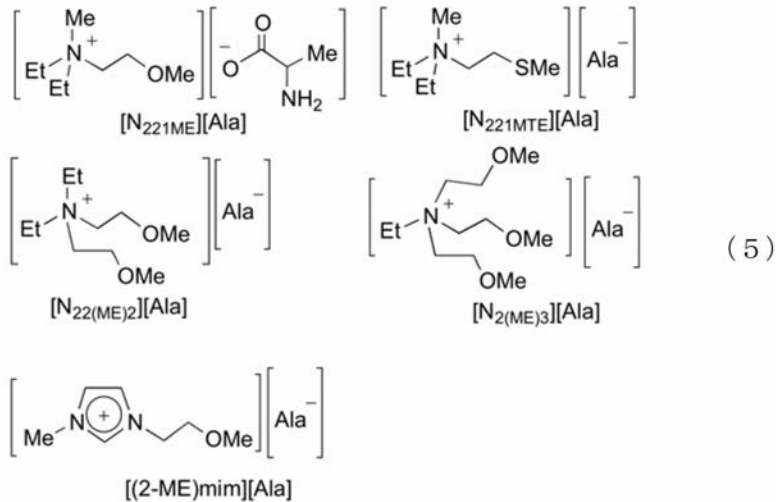
## &lt; 2 - 1 . カチオンの違いによる溶解性の変化 &gt;

上記の<< 1 . リグニン溶解性イオン液体の合成 >>と同様の合成方法により、基質を変えて、以下の化学式(5)に示す5種のイオン液体を合成した。N, N - ジエチル - N - メチル - N - (2 - メトキシエチル)アンモニウムアラニン ([N<sub>221ME</sub>] [Ala]) は基質にジエチルメチルアミンを使用して合成し、N, N - ジエチル - N - メチル - N - (2 - (メチルチオ)エチル)アンモニウムアラニン ([N<sub>221MTE</sub>] [Ala]) は基質にジエチルメチルアミンと2-クロロエチルメチルスルフィドを使用して合成し、N, N - ジエチル - 2 - メトキシ - N - (2 - メトキシエチル)エタンアンモニウムアラニン ([N<sub>22(ME)2</sub>] [Ala]) は基質にジエチル(2 - メトキシエチル)アミンを使用して合成し、N - エチル - 2 - メトキシ - N, N - ビス(2 - メトキシエチル)エタンアンモニウムアラニン ([N<sub>2(ME)3</sub>] [Ala]) は基質にエチルビス(2 - メトキシエチル)アミンを使用して合成し、3 - (2 - メトキシエチル) - 1 - メチルイミダゾリウムアラニン ([ (2 - ME) mim ] [Ala]) は基質に1 - メチルイミダゾールを使用して合成した。

40

## 【0067】

## 【化5】



10

## 【0068】

上記の<1-3.20種類のL-アミノ酸イオン液体の合成>で合成した、 $[\text{P}_{1\text{ME}}][\text{Ala}]$ と化学式(5)に示す5種のイオン液体について、上記の<2.リグニン溶解実験>と同様の操作で、リグニンの溶解性を調べた結果を表2に示す。

表2の結果から、 $[\text{P}_{1\text{ME}}][\text{Ala}]$ が最もリグニンを溶解することが分かった。

20

## 【0069】

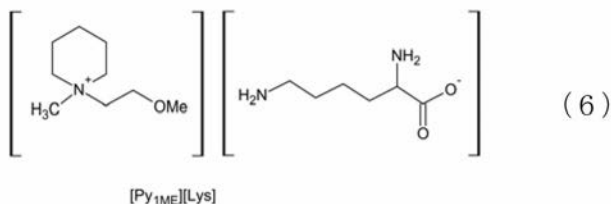
さらに、上記の<1-3.20種類のL-アミノ酸イオン液体の合成>で合成した、 $[\text{P}_{1\text{ME}}][\text{Lys}]$ と化学式(6)に示すN-メチル-N-(2-メトキシエチル)ピペリジニウムリジン( $[\text{Py}_{1\text{ME}}][\text{Lys}]$ )について、上記の<2.リグニン溶解実験>と同様の操作で、リグニンの溶解性を調べた結果を表3に示す。N-メチル-N-(2-メトキシエチル)ピペリジニウムリジン( $[\text{Py}_{1\text{ME}}][\text{Lys}]$ )は基質にN-メチルピペリジンを使用して、上記の<1-1.塩化工程>および(イオン交換樹脂法)と同様の方法で合成された。

表3の結果から、 $[\text{P}_{1\text{ME}}][\text{Lys}]$ 、 $[\text{Py}_{1\text{ME}}][\text{Lys}]$ は両方共、高いリグニン溶解性を示すことが分かった。

30

## 【0070】

## 【化6】



## 【0071】

## 【表2】

40

表2

Entry	Ionic Liquid	Solubility (wt % vs. solvent)		
		60°C	100°C	Total
1	$[\text{N}_{221}\text{ME}][\text{Ala}]$	5	15	20
2	$[\text{N}_{221}\text{MTE}][\text{Ala}]$	5	15	20
3	$[\text{N}_{22}(\text{ME})_2][\text{Ala}]$	5	15	20
4	$[\text{N}_{2}(\text{ME})_3][\text{Ala}]$	0	10	10
5	$[(2\text{-ME})\text{mim}][\text{Ala}]$	0	13	13
6	$[\text{P}_{1\text{ME}}][\text{Ala}]$	20	15	35

50

【 0 0 7 2 】

【 表 3 】

表3

Entry	Ionic Liquid	Solubility (wt % vs. solvent)		
		60°C	100°C	Total
1	[P <sub>1ME</sub> ][Lys]	40	15	55
2	[Py <sub>1ME</sub> ][Lys]	35	10	45

【 0 0 7 3 】

&lt; 2 - 2 . アニオンの違いによる溶解性の変化 &gt;

10

上記の < 1 - 3 . 20 種類の L - アミノ酸イオン液体の合成 > で合成したイオン液体 20 種を使用してリグニンの溶解実験を行った結果を表 4 に示す。

表 4 の結果から、リジン、アルギニンに最も多くリグニンが溶解し、次いで、フェニルアラニン、チロシンによく溶解することが分かった。この結果から、リジン、アルギニン末端にアミノ基を持っており、このアミノ基がリグニンとセルロースの間で水素結合を形成し、リグニンをセルロースから引き剥がす効果が高いと思われる。また、フェニルアラニン、チロシンはともにベンゼン環を持っており、このベンゼン環とリグニンのベンゼン環とのスタッキング相互作用により、リグニンがイオン液体になじみやすく溶解性が高いものと思われる。

20

【 0 0 7 4 】

【 表 4 】

表4

Ionic Liquid	anion	RT	Solubility (wt %)		
			60°C	100°C	Total
Lysine		15	25	15	55
Arginine		15	20	20	55
Methionine		10	25	15	50
Tyrosine		10	25	15	50
Glutamine		5	20	25	50
Phenylalanine		10	5	35	50
Serine		10	20	15	45
Threonine		15	5	25	45
Glutamic Acid		15	0	30	45
Histidine		15	20	5	40
Proline		10	20	10	40
Asparagine		10	5	25	40
Leucine		10	15	10	35
Alanine		10	10	15	35
Aspartic Acid		10	10	5	25
Glycine		10	10	0	20
Valine		5	0	15	20
Tryptophan		0	0	20	20
Isoleucine		10	5	0	15
Cysteine		0	5	5	10

30

40

【 0 0 7 5 】

&lt; &lt; 3 . バイオマス溶解実験 &gt; &gt;

図 2 に示したように、上記の < < 1 . リグニン溶解性イオン液体の合成 > > で合成した、N - メチル - N - ( 2 - メトキシエチル ) ピロリジニウムリジン ( [ P<sub>1ME</sub> ] [ L y s ] ) を使用しバイオマスの溶解実験を行った。バイオマスとして杉チップを使用し、杉チップは杉の板をノコギリで切るときにでるオガクズを使用した。

【 0 0 7 6 】

50

## &lt; 3 - 1 . 杉チップ溶解実験 &gt;

イオン液体 ([ P <sub>1</sub> M E ] [ L y s ] ) 1 g に杉のチップ 0 . 1 g をスピッツ管に計りとり混合液とし、60 で 12 時間攪拌した。続いて、遠心分離をした後、イオン液体層を回収した。そしてさらに、スピッツ管にイオン液体を 0 . 3 g 加え、60 で 1 時間攪拌、遠心分離、イオン液体層を回収という操作を 2 回行った。回収したイオン液体層をエタノールで希釈し、リグニンを析出させた。続いて遠心分離にかけてリグニンを分離し、真空乾燥して質量を測定した。

## 【 0 0 7 7 】

杉チップ溶解実験では杉チップあたり 16 wt % のリグニンを回収することに成功した。杉には約 20 % のリグニンが含まれているので、ほとんどすべてを回収できることが分かった。

10

## 【 0 0 7 8 】

## &lt; 3 - 2 . 標品との比較 &gt;

上記の < 3 - 1 . 杉チップ溶解実験 > で得られた析出リグニンと溶解残りの残渣の XRD を測定した結果を図 3 に示す。

図 3 の結果から、析出リグニンは標品セルロース ( F l u k a 製 A v i c e l P H - 1 0 1 : 1 1 3 6 5 ) のような鋭いピークがでず、標品リグニン ( A L D R I C H 製 l i g n i n , a l k a l i : 4 7 1 0 0 3 - 1 0 0 G ) と同じようなピークが出ることが分かった。溶解残りの残渣は標品セルロース ( F l u k a 製 A v i c e l P H - 1 0 1 : 1 1 3 6 5 ) と類似したパターンのピークが見られ、溶解残りの残渣は I 型セルロースであると分かった。

20

## 【 0 0 7 9 】

また、上記の < 3 - 1 . 杉チップ溶解実験 > で得られた析出リグニンの I R を測定した結果を図 4 に示す。

図 4 の結果から、析出リグニンと標品リグニン ( A L D R I C H 製 l i g n i n , a l k a l i : 4 7 1 0 0 3 - 1 0 0 G ) は I R のパターンが類似していることが分かる。

## 【 0 0 8 0 】

図 3、図 4 の結果から、イオン液体 ([ P <sub>1</sub> M E ] [ L y s ] ) を使用して溶解実験を行うことで、杉チップからリグニンのみを抽出でき、溶解しなかった残渣はリグニンが除かれたセルロースであることが分かった。

30

## 【 0 0 8 1 】

## &lt; 3 - 3 . リグニン・セルロース・ヘミセルロース分離実験 &gt;

図 5 に示したように、上記の < 3 - 1 . 杉チップ溶解実験 > と同様の方法で分量を 10 倍にしてリグニンを 0 . 131 g 分離した。遠心分離後に試験管に残った残渣 D を水で 3 回洗浄し、0 . 1 M の水溶液ナトリウム水溶液でヘミセルロースの抽出を行い、抽出液 F を得た。得られた抽出液 F を真空乾燥させ、水で洗浄し、再度真空乾燥を行うことによりヘミセルロースを 0 . 093 g 得た。さらに残渣 D からヘミセルロースを抽出したあとに残った残渣 E を水で 3 回洗浄し、真空乾燥を行うことによりセルロースを 0 . 665 g 得た。

## 【 0 0 8 2 】

40

上記の < 3 - 3 . リグニン・セルロース・ヘミセルロース分離実験 > で得られたリグニン、セルロース、ヘミセルロースの XRD と I R を測定した結果を図 6、図 7、図 8 に示す。

## 【 0 0 8 3 】

図 6 の結果から、得られたリグニンと標品リグニン ( A L D R I C H 製 l i g n i n , a l k a l i : 4 7 1 0 0 3 - 1 0 0 G ) は XRD と I R のパターンが類似していることが分かる。同様に、図 7 の結果から、得られたセルロースと標品セルロース ( F l u k a 製 A v i c e l P H - 1 0 1 : 1 1 3 6 5 ) は XRD と I R のパターンが類似していることが分かる。

また、図 8 の結果から、得られたセルロースとヘミセルロースは XRD と I R のパター

50

ンが大きく異なることが分かる。

【0084】

図6、図7、図8の結果から、イオン液体（ $[P_{1ME}][Lys]$ ）を使用してリグニン、セルロース、ヘミセルロースの分離を行うことで、綺麗に3成分が分離できることが分かった。

【0085】

上記の<3-3.リグニン・セルロース・ヘミセルロース分離実験>で得られたリグニンのMALDI-QIT-TOF MSを測定した結果を図9に示す。

【0086】

図9の結果から、得られたリグニンの分子量は21キロダルトンになることが分かり、本発明の方法を用いることで、リグニンの構造をほとんど破壊することなく分離することが可能であることが分かる。

10

【0087】

上記の<3-1.杉チップ溶解実験>と同様の方法で、杉の代わりにヒノキとラワンをバイオマスとして使用し、それぞれからリグニンを分離し、杉、ヒノキ、ラワンから得られたリグニンのMALDI-QIT-TOF MSを測定した結果を図10に示す。

【0088】

図10の結果から、杉とヒノキから得られるリグニンは $m/z = 196 + 197 \times n$ と $m/z = 110 + 197 \times n$ の2種のポリマーから構成され、ラワンから得られるリグニンは $m/z = 196 + 197 \times n$ の単一のポリマーから構成されていることが分かる。

20

【0089】

<3-4.カチオンの違いによる溶解性の変化>

カチオンを変えた3種のイオン液体について、上記の<3-1.杉チップ溶解実験>と同様の操作で、リグニンの溶解性を調べた結果を表5に示す。

使用したイオン液体は、上記の<1-1.塩化工程>および（イオン交換樹脂法）と同様の方法で基質を変えて合成された。 $N$ -メチル- $N$ -(2-メトキシエチル)ピペリジニウムリジン（ $[Py_{1ME}][Lys]$ ）は基質に $N$ -メチルピペリジンを使用して合成し、 $N,N$ -ジエチル- $N$ -メチル- $N$ -(2-メトキシエチル)アンモニウムリジン（ $[N_{221ME}][Lys]$ ）は基質にジエチルメチルアミンを使用して合成した。

30

【0090】

表5の結果から明らかなように、 $[Py_{1ME}]$ 、 $[N_{221ME}]$ に比べて $[P_{1ME}]$ はリグニンの溶解度が高いことが分かった。

【0091】

【表5】

表5

Entry	Ionic Liquid	Solubility (wt %)
1	$[P_{1ME}][Lys]$	16
2	$[Py_{1ME}][Lys]$	5
3	$[N_{221ME}][Lys]$	3

40

【0092】

<<4.イオン液体のリサイクル>>

上記の<3-1.杉チップ溶解実験>でリグニンと分離したイオン液体からエタノールを留去し、真空乾燥を行いイオン液体の再生を行った。

この再生したイオン液体をもう一度、<3-1.杉チップ溶解実験>の溶媒として利用すると、リグニンが初めて利用した時と同じ量溶解することが分かった。

【0093】

この再生をして、<3-1.杉チップ溶解実験>の溶媒として利用する操作を5回繰り返してもリグニンの溶解量が全く変わらないことが分かり、イオン液体 $[P_{1ME}][Lys]$ は再生処理を行うことで何度も再利用が可能であることがわかった。

50

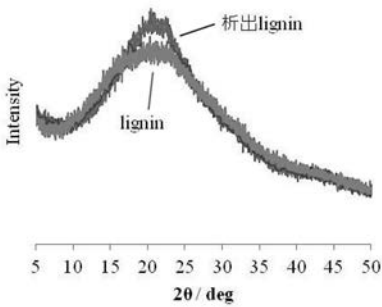


【 0 0 9 4 】

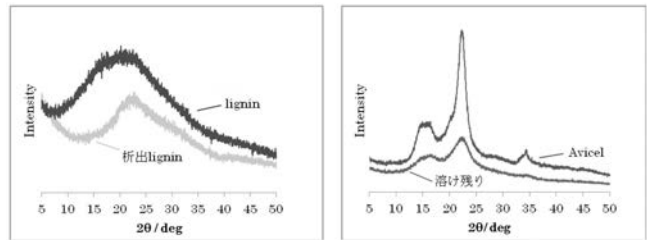
本発明の方法を用いれば、間伐材、木材加工屑、家屋廃材など、これまであまり利用価値がなかったバイオマスをリグニン成分とセルロース成分に分離することが可能となる。また、イオン液体、使用した溶媒なども回収してほとんどロスすることなく再利用ができるため、廃棄物がでないクリーンなリグニン製造が可能である。

リグニンは、ポリマー、医薬品、香料の原料として利用でき、リグニンがほぼすべて取り除けているので、溶け残りのセルロースはパルプとして利用が可能である。

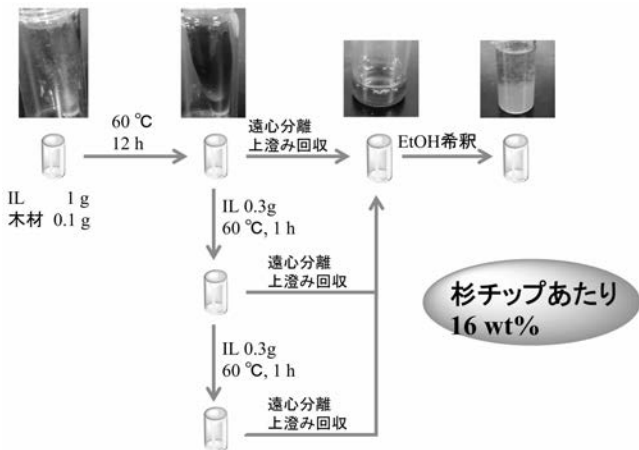
【 図 1 】



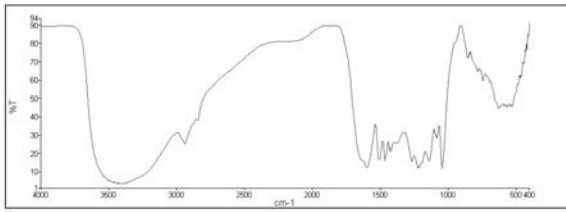
【 図 3 】



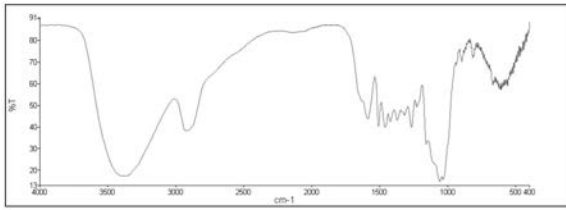
【 図 2 】



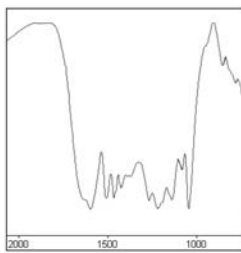
【 図 4 】



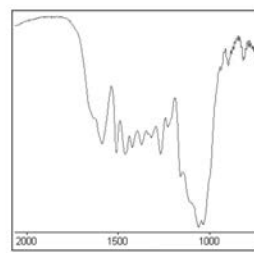
標品 lignin (ALDRICH 471003-100G)



杉由来 lignin

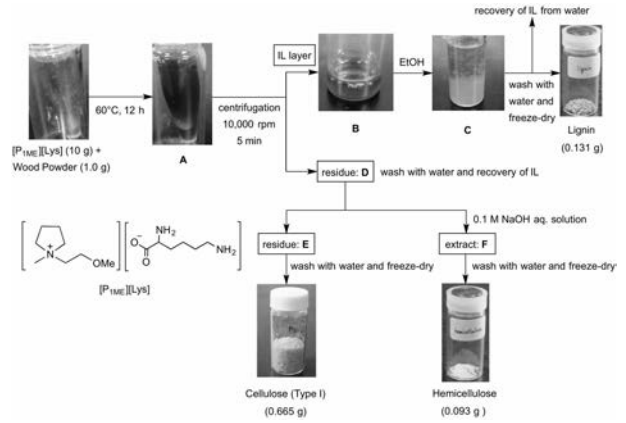


標品 lignin (ALDRICH 471003-100G)

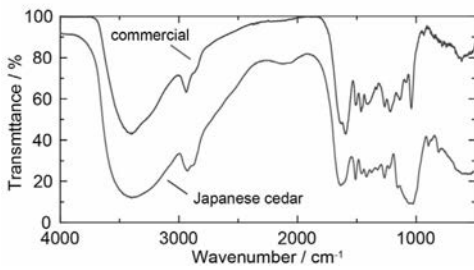
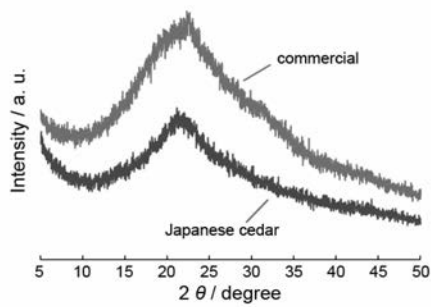


杉由来 lignin

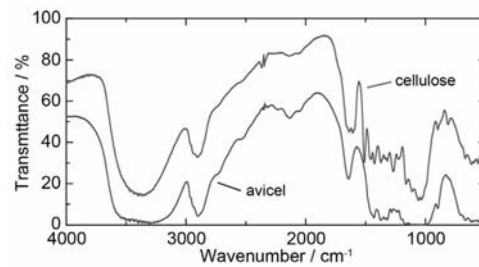
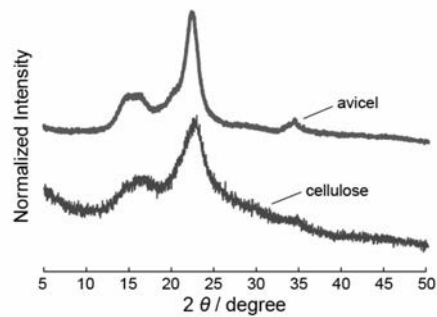
【 図 5 】



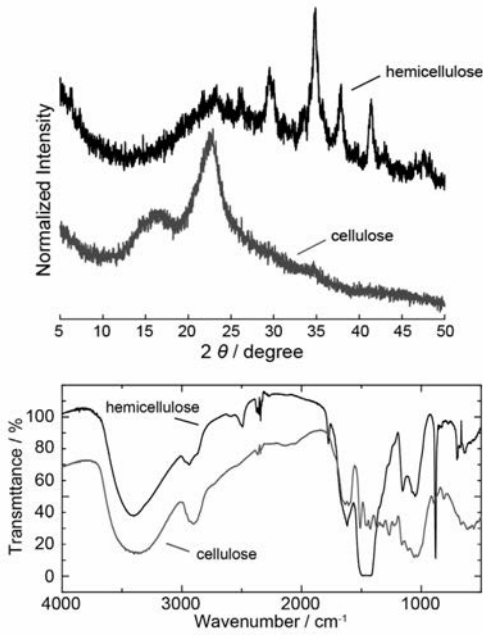
【 図 6 】



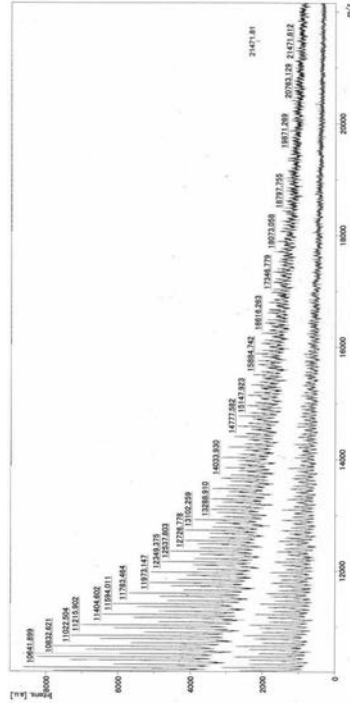
【 図 7 】



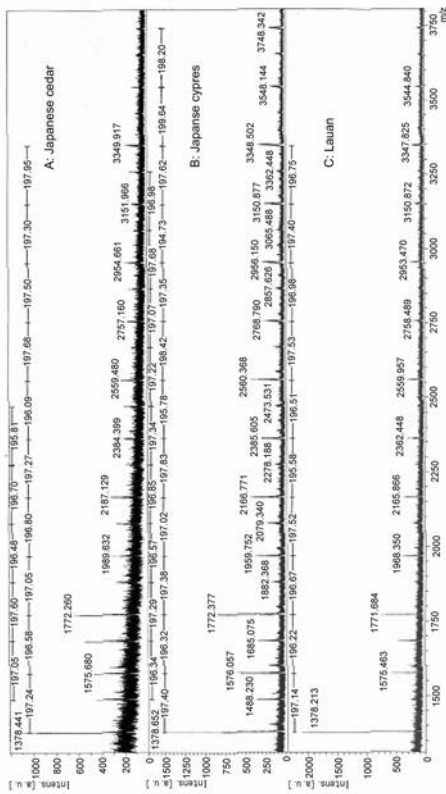
【 8 】



【 9 】



【 10 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064885

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08H7/00(2011.01)i, B27K5/00(2006.01)i, C07D295/08(2006.01)i, C07G1/00(2011.01)i, C08B15/08(2006.01)i, C08B37/14(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08H7/00, B27K5/00, C07D295/08, C07G1/00, C08B15/08, C08B37/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Kazutaka Ohira et al., Design of Cellulose Dissolving Ionic Liquids Inspired by Nature, ChemSusChem, 2012, 5, p.388-391	1-10
A	JP 2010-084104 A (KRI Inc.), 15 April 2010 (15.04.2010), (Family: none)	1-10
A	Nawshad Muhammad et al., Dissolution and Delignification of Bamboo Biomass Using Amino Acid-Based Ionic Liquid, Appl. Biochem. Biotechnol., 2011, 165, p.998-1009	1-10
A	JP 2012-012568 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), (Family: none)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"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)	"Y"
"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	
Date of the actual completion of the international search 02 July, 2013 (02.07.13)		Date of mailing of the international search report 23 July, 2013 (23.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064885

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-189277 A (Toyota Motor Corp.), 27 August 2009 (27.08.2009), (Family: none)	1-10
A	JP 2010-521155 A (The University of Toledo), 24 June 2010 (24.06.2010), & US 2008/0227162 A1 & US 2012/0193046 A1 & EP 2137318 A2 & WO 2008/112291 A2 & CA 2680790 A & AU 2008226825 A & CN 101765663 A	1-10
P,X	Yuko HAMADA et al., "Lignin Yokaisei o Yusuru Ion Ekitai no Kaihatsu", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 2013, 93(2), page 231(B1-38)	1-10
P,X	Kohei YOSHIDA et al., "Mokushitsu Biomass kara Kankyo Chowagata Lignin Chushutsu no Tameno Ion Ekitai Yobai no Kaihatsu", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 2013, 93(2), page 231(B1-39)	1-10
P,A	Kazutaka Ohira et al., Amino Acid Ionic Liquid as an Efficient Cosolvent of Dimethyl Sulfoxide to Realize Cellulose Dissolution at Room Temperature, Chem. Lett., 2012, 41, p.987-989	1-10
P,A	JP 2012-144441 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 August 2012 (02.08.2012), (Family: none)	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 4 8 8 5	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08H7/00(2011.01)i, B27K5/00(2006.01)i, C07D295/08(2006.01)i, C07G1/00(2011.01)i, C08B15/08(2006.01)i, C08B37/14(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08H7/00, B27K5/00, C07D295/08, C07G1/00, C08B15/08, C08B37/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	Kazutaka Ohira et al., Design of Cellulose Dissolving Ionic Liquids Inspired by Nature, ChemSusChem, 2012, 5, p.388-391	1-10	
A	JP 2010-084104 A (株式会社KR I) 2010.04.15, (ファミリーなし)	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 02.07.2013		国際調査報告の発送日 23.07.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 安田 周史	4 J   3 4 4 5
		電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 5 7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 4 8 8 5
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Nawshad Muhammad et al., Dissolution and Delignification of Bamboo Biomass Using Amino Acid-Based Ionic Liquid, Appl. Biochem. Biotechnol., 2011, 165, p.998-1009	1-10
A	JP 2012-012568 A (出光興産株式会社) 2012.01.19, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2009-189277 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.08.27, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2010-521155 A (ザ・ユニバーシティ・オブ・トレド) 2010.06.24, & US 2008/0227162 A1 & US 2012/0193046 A1 & EP 2137318 A2 & WO 2008/112291 A2 & CA 2680790 A & AU 2008226825 A & CN 101765663 A	1-10
P, X	濱田 祐光 et al., リグニン溶解性を有するイオン液体の開発, 日本化学会講演予稿集, 2013, 93(2), p.231(B1-38)	1-10
P, X	吉田 幸平 et al., 木質バイオマスから環境調和型リグニン抽出のためのイオン液体溶 媒の開発, 日本化学会講演予稿集, 2013, 93(2), p.231(B1-39)	1-10
P, A	Kazutaka Ohira et al., Amino Acid Ionic Liquid as an Efficient Cosolvent of Dimethyl Sulfoxide to Realize Cellulose Dissolution at Room Temperature, Chem. Lett., 2012, 41, p.987-989	1-10
P, A	JP 2012-144441 A (出光興産株式会社) 2012.08.02, (ファミリーなし)	1-10

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MC, 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, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

## 【要約の続き】

ヒドロキシ基のうち1種又は複数有してもよい。)で表させるリグニン溶解性イオン液体とバイオマスを20～80で混合して混合液を作製し、

(2)前記工程(1)で得られた混合液をイオン液体相と残渣に分離し、

(3)前記工程(2)で得られた前記イオン液体相に溶媒を加え、リグニンを析出させ、分離して回収する工程を備える、リグニンの製造方法が提供される。

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。