

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-533777

(P2015-533777A)

(43) 公表日 平成27年11月26日 (2015. 11. 26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 51/00 (2006. 01)	C 0 7 C 51/00	4 C 0 3 7
C 0 7 D 307/50 (2006. 01)	C 0 7 D 307/50	4 C 0 5 7
C 0 7 C 59/185 (2006. 01)	C 0 7 C 59/185	4 C 0 9 0
C 0 7 C 53/02 (2006. 01)	C 0 7 C 53/02	4 G 1 6 9
B 0 1 J 27/053 (2006. 01)	B 0 1 J 27/053 Z	4 H 0 0 6
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-526013 (P2015-526013)
 (86) (22) 出願日 平成25年8月12日 (2013. 8. 12)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年3月24日 (2015. 3. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/IN2013/000493
 (87) 国際公開番号 W02014/027368
 (87) 国際公開日 平成26年2月20日 (2014. 2. 20)
 (31) 優先権主張番号 1789/DEL/2012
 (32) 優先日 平成24年8月11日 (2012. 8. 11)
 (33) 優先権主張国 インド (IN)

(71) 出願人 513072374
 カウンシル オブ サイエнтиフィク
 アンド インダストリアル リサーチ
 インド国, 1 1 0 0 0 1 ニューデリー,
 ラフィ マーグ 2, アヌサンダン パワ
 ン
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087871
 弁理士 福本 積
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料中間体、農業用栄養剤、及び真水を得るための改良された海藻バイオマス変換プロセス

(57) 【要約】

本発明は、 - カラギーナンから 5 - ヒドロキシメチルフルフラール (HMF)、 K_2SO_4 、レブリン酸、及びギ酸を製造するための統合されたプロセスに関し、 - カラギーナンは、新鮮なカッパフィカスアルバレジ (Kappaphycus alvarezii) 海藻バイオマスから液を排出した後に得られる。 $Mg(HSO_4)_2$ をHMF合成に用い、ガラクトースが共生成した。HMF抽出後の水流を海藻液で処理し、このプロセスは純粋な形態の K_2SO_4 の回収を容易化した。ガラクトースは、 K_2SO_4 回収の前又は後にレブリン酸及びギ酸の合成に用いられてもよく、あるいは他の目的に用いられてもよい。合成反応に必要な触媒がプロセス自体で生成し、一方、必要なプロセスエネルギーは、燃焼 / ガス化に付される追加的に供給される海藻バイオマスからまかなわれる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カッパフィカスアルバレジ (*Kappaphycus alvarezii*) 海藻の新鮮なバイオマスから燃料中間体、農業用栄養剤、及び飲用水を製造するための統合されたプロセスであって、

i . 前記海藻の公知の機械的剪断法により新鮮なバイオマスから海藻液を排出し、得られたスラリーをろ過して残渣バイオマス及び海藻液を得るステップ；

ii . 温度 $105 \sim 120$ 、圧力 $25 \sim 35 \text{ kPa}$ で $50 \sim 70$ 分間オートクレーブ条件下で海水を用いて、次いでイソプロピルアルコール (IPA) で沈殿させて原 - カラギーナンを得ることにより、ステップ (i) で得られた残渣バイオマスから原 - カラギーナンを抽出するステップ；

iii . $5 \sim 10\%$ (w/v) のステップ (ii) で得られた原 - カラギーナンを、温度 $100 \sim 110$ のオートクレーブ条件下で $1 \sim 3$ 時間、水性酸触媒で処理して、前記基質自体から生成した 5 - ヒドロキシメチルフルフラール (HMF)、ガラクトース、及び追加的な量の重硫酸カリウムとしてのビスルファートを得るステップ；

iv . 有機溶媒を用いて、ステップ (iii) で得られた前記 HMF を純粋な形態で抽出し、その後、水相中の生成したビスルファートを水酸化マグネシウムで中和するステップ；

v . 新鮮なロットの原 - カラギーナンを前記水相に投入し、ステップ (iii) のプロセスを繰り返し、HMF 抽出に同じ有機層又は新鮮な溶媒を用いて同様に複数サイクル続けるステップ；

vi . 前記水層を水酸化マグネシウムで中性 pH に中和するステップ；

vii . 海藻液を加えて前記水相の組成の平衡を硫酸苦土カリ石から硫酸カリウムへとシフトさせ、熱蒸留を行って純粋な形態の硫酸カリウムを回収するステップ；

viii . 公知の濃縮及び結晶化方法によってガラクトースを純粋な形態で回収するか、公知の方法でこれをエタノールに変換するか、オートクレーブ条件下で酸触媒で前記水相を処理してガラクトースをレブリン酸及びギ酸に変換するステップ；

ix . 前記使用済み水層を中和し、水酸化マグネシウムを回収し、その後、余剰液を栄養豊富な水流で栄養強化するステップ

を含むプロセス。

【請求項 2】

ろ液からの前記原 - カラギーナンの収率が $45 \sim 55\%$ (w/w) であり、熱エネルギー源として有用な前記不溶性残渣の収率が $30 \sim 35\%$ (w/w) であり、発熱量が $14 \sim 15 \text{ MJ/kg}$ である、請求項 1 のステップ (ii) に記載のプロセス。

【請求項 3】

使用される前記酸触媒が、 $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ 又は H_2SO_4 、好ましくは $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ から選択される、請求項 1 のステップ (iii) に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記重硫酸マグネシウム触媒の濃度が $0.33 \sim 0.63 \text{ M}$ 、好ましくは $0.46 \sim 0.50 \text{ M}$ である、請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 5】

得られた 5 - ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) が、取られた基質中の炭素量を基準として $25 \sim 70\%$ 、好ましくは $55 \sim 65\%$ の炭素利用効率を示す、請求項 1 のステップ (iii) に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記有機溶媒が酢酸エチルである、請求項 1 のステップ (iv) に記載のプロセス。

【請求項 7】

ステップ (v) の前記再利用される水層でガラクトースが連続的に濃縮され、前記ガラクトースの形成の全体的炭素利用効率が、取られた基質の炭素量を基準として $26 \sim 35\%$ である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

生海藻液の K C l 含有量が 3 . 5 ~ 4 . 2 % (w / v) であり、前記液がステップ (v i i) でそのまま又は濃縮後に使用され得る、請求項 1 のステップ (v i i) に記載のプロセス。

【請求項 9】

水流の熱蒸留により更に、カーボンフィルターを通して匂いを除去される飲用水が得られる、請求項 1 のステップ (v i i) に記載のプロセス。

【請求項 10】

H C l の濃度が 1 . 0 ~ 5 . 0 M、より具体的には 2 . 2 5 ~ 2 . 7 5 M である、請求項 1 のステップ (v i i i) に記載のプロセス。

10

【請求項 11】

必要な H C l が、海藻液のバイポーラ電気透析 (E D) により又は硫酸カリウムの回収及び行われても行われなくてもよいステップ (v i i i) の更なる操作の後の水相から得られる、請求項 1 のステップ (v i i i) に記載のプロセス。

【請求項 12】

海藻液のバイポーラ E D により更に、硫酸カリウム回収後の水流からの水酸化マグネシウムの回収に有用な K O H / N a O H が得られる、請求項 11 に記載のプロセス。

【請求項 13】

レブリン酸及びギ酸が、存在するガラクトースを基準として 80 ~ 85 % の収率で共生生成する、請求項 1 のステップ (v i i i) に記載のプロセス。

20

【請求項 14】

H M F、レブリン酸、及びギ酸を合わせた炭素利用効率が 80 ~ 85 % であり、 - カラギーナンからのレブリン酸及びギ酸の直接製造の炭素利用が 60 ~ 62 % である、請求項 1 のステップ (v i i i) に記載のプロセス。

【請求項 15】

熱エネルギー必要量が、追加的に供給される顆粒状バイオマスの燃焼によりまかなわれる、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 16】

バイポーラ E D 及び他の目的のための電気エネルギー必要量も、顆粒状バイオマスのガス化によって得ることができる、請求項 1 に記載のプロセス。

30

【請求項 17】

顆粒の燃焼又はガス化により更に、 H_2SO_4 及びグラセライト肥料が豊富な灰が得られる、請求項 15 及び 16 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

以下の明細書に本発明の性質及びその実施方法を特に説明する。

【0002】

技術分野

本発明は、新鮮な海藻から汁液 (s a p) を排出 (e x p e l) した後に得られるカップフィカスアルバレジ (K a p p a p h y c u s a l v a r e z i i) の顆粒を利用するための改良されたプロセスに関する。特に、本発明は、燃料中間体、農業用栄養剤 (肥料)、及び真水を得るためのその改良された変換に関する。より具体的には、本発明は、ヒドロキシメチルフルフラール (H M F) 及びレブリン酸 / ギ酸の組み合わせの段階的な製造、並びに純粋な形態の硫酸カリウムの獲得及びプロセスエネルギー必要量を得るための海藻バイオマス自体の利用に関する。

40

【背景技術】

【0003】

“ I n t e g r a t e d m e t h o d f o r p r o d u c t i o n o f c a r r a g e e n a n a n d l i q u i d f e r t i l i z e r f r o m f r e

50

sh seaweeds”というタイトルの特許(Eswaran et al.、米国特許第6,893,479号)を参照することができる。この特許は、新鮮なカップフィカスアルバレジ(Kappaphycus alvarezii)から汁液を排出することによるカラギーナンの豊富な顆粒(carrageenan-rich granule)の製造を教示している。

【0004】

カップフィカスアルバレジ(Kappaphycus alvarezii)の顆粒からのエタノールの製造を教示している“A process for integrated production of ethanol and seaweed sap from Kappaphycus alvarezii”というタイトルの特許出願(Mody et al.、2009年9月7日付のインド特許出願第1839/DEL/2009号;2011年3月10日付の国際公開第2011/027360(A1)号)を参照することができる。

10

【0005】

また、エタノール製造プロセスの詳細を報告しており、得られる全糖の一部だけが還元糖であり、エタノールを生成するのは後者であることを示している“Kappaphycus alvarezii as a source of bioethanol”というタイトルの論文(Khambaty et al. Bioresource Technology, Volume 103, Issue 1, January 2012, 180-185)も参照することができる。他の成分については言及されていない。

20

【0006】

“Comparison of sulfuric and hydrochloric acids as catalysts in hydrolysis of Kappaphycus alvarezii (cottonii)”というタイトルのMaria Dyah Nur Meinita、Yong-Ki Hong、及びGwi-Taek Jeongによる研究(Bioprocess Biosyst Eng (2012) 35:123-128)を参照することができる。この研究では、種々の加水分解条件下での副産物としてヒドロキシメチルフルフラール及びレブリン酸が得られた。

30

【0007】

“Detoxification of acidic catalyzed hydrolysate of Kappaphycus alvarezii (cottonii)”というタイトルの論文(Bioprocess Biosyst Eng (2012) 35:93-98)を参照することができる。この論文で、著者らは、エタノール発酵へのHMF及びレブリン酸の影響を調べており、K. alvaraziiの加水分解産物からこれらの発酵阻害物質を取り除くことを試みている。

【0008】

“The Path Forward for Biofuel and Biomaterials”というタイトルのレビュー論文(Science, volume 311, 27th January 2006, 484-489)を参照することができる。この論文で著者らは、バイオマスからのバイオエタノール製造が非能率的であることを指摘しており、HMF又はレブリン酸経路がバイオ燃料製造のより良い解決法を提供し得ると示唆している。

40

【0009】

“Method of Preparing 5-Hydroxymethyl furfural from Seaweeds”というタイトルの韓国特許出願(2011年5月18日付の韓国特許出願公開第20110051865(A)号)を参照することができる。

【0010】

50

二相系を用い、硫酸の酸性塩及び硫酸金属塩を触媒として用いた、バイオマスからのHMFの製造を教示している中国特許出願公開第10261752(A)号を参照することができる。

【0011】

木質繊維を熱水分解することによる5-ヒドロキシメチルフurfuralの製造方法を開示している中国特許出願公開第102617523(A)号を参照することができる。

【0012】

溶媒としてガンマ-バレロラクトンを用いて単相系及び二相系でC5及びC6炭水化物からレブリン酸(LA)、フルフルール、又はガンマ-バレロラクトン(GVL)を製造する方法を開示している米国特許第8,399,688号を参照することができる。

10

【0013】

“Preparation of hydroxymethylfurfural and levulinic acid from phyllophora”というタイトルの研究(ソース:Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation), Volume: 44, Issue: 3, Pages: 697-9, Journal, 1971)を参照することができる。報告されたHMF及びレブリン酸の収率はそれぞれ8.75%及び14.75%であった。

【0014】

“Efficient Production of the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran from fructose using formic acid as a reagent”というタイトルの論文(Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 6616-6618)中におけるT. Thananattathanachon及びThomas B. Rauchfussによる研究を参照することができる。

20

【0015】

“Catalytic Conversion of Biomass-Derived Carbohydrates into Valerolactone without Using an External H₂ Supply”というタイトルの論文(Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 6529-6532)におけるLi Deng et alによる研究及びその中の参考文献を参照することができる。

30

【0016】

固体酸触媒に加えてイオン性液体及びクロム酸を用いて寒天からHMF及びレブリン酸の混合物を製造する方法を報告しているB. Kim et al.による研究(ChemSusChem, 2010, 3, 1273-1275)を参照することができる。

【0017】

水相から有機相への単糖の抽出を開示しているRyan et al.による研究(PNAS, 2002, 99, 4863-4866)を参照することができる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の主な目的は、燃料中間体、農業用栄養剤(肥料)、及び真水を得るための改良された海藻バイオマス変換プロセスを提供することである。

【0019】

本発明のもう1つの態様は、持続可能な統合された様式でカッパフィカスアルバレジ(Kappaphycus alvarezii)の新鮮なバイオマスから燃料中間体、農業用栄養剤、及び真水を提供することである。

【0020】

50

本発明のもう１つの態様は、２つの原材料として海藻液 (s e a w e e d j u i c e) 及び残渣顆粒状バイオマスを使用することである。

【 0 0 2 1 】

本発明のもう１つの態様は、顆粒状バイオマスをヒドロキシメチルフルフラール (H M F)、ガラクトース、及び硫酸カリウムに変換することである。

【 0 0 2 2 】

本発明のもう１つの態様は、H M F 及びガラクトースの合成における触媒として重硫酸マグネシウムを用いることである。

【 0 0 2 3 】

本発明のもう１つの態様は、純粋なガラクトースを回収すること、又はそれを公知の方法でエタノールに変換すること、又はそれをやはり公知の方法でレブリン酸及びギ酸に変換することである。

【 0 0 2 4 】

本発明のもう１つの態様は、純粋な形態の硫酸カリウムを回収するために海藻液及び使用済み水流を用いることである。

【 0 0 2 5 】

もう１つの態様は、真水を回収することである。

【 0 0 2 6 】

本発明のもう１つの態様は、顆粒状バイオマスをプロセスエネルギー源として利用することである。

【 0 0 2 7 】

本発明のもう１つの態様は、統合されたプロセス自体から、プロセスに必要な触媒を生成することである。

【 0 0 2 8 】

本発明のもう１つの態様は、第２のカリ肥料として、顆粒の燃焼 / ガス化からグラセライト系の肥料を回収することである。

【 0 0 2 9 】

本発明のもう１つの態様は、先行技術中にすでに報告されているように余剰液を第３の農業用栄養剤として用いることである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 3 0 】

したがって、本発明は、カッパフィカスアルバレジ (K a p p a p h y c u s a l v a r e z i i) 海藻の新鮮なバイオマスから燃料中間体、農業用栄養剤、及び飲用水を製造するための統合されたプロセスであって、

i . 海藻の公知の機械的剪断法により新鮮なバイオマスから海藻液を排出し、得られたスラリーをろ過して残渣バイオマス及び海藻液を得るステップ；

i i . 温度 1 0 5 ~ 1 2 0 、圧力 2 5 ~ 3 5 k P a で 5 0 ~ 7 0 分間オートクレーブ条件下で海水を用いて、次いでイソプロピルアルコール (I P A) で沈殿させて原 - カラギーナンを得ることにより、ステップ (i) で得られた残渣バイオマスから原 - カラギーナンを抽出するステップ；

i i i . 5 ~ 1 0 % (w / v) のステップ (i i) で得られた原 - カラギーナンを、温度 1 0 0 ~ 1 1 0 のオートクレーブ条件下で 1 ~ 3 時間、水性酸触媒で処理して、基質自体から生成した 5 - ヒドロキシメチルフルフラール (H M F)、ガラクトース、及び追加的な量の重硫酸カリウムとしてのビスルファート (b i s u l p h a t e) を得るステップ；

i v . 有機溶媒を用いて、ステップ (i i i) で得られた H M F を純粋な形態で抽出し、その後、水相中に生成したビスルファートを水酸化マグネシウムで中和するステップ；

v . 新鮮なロットの原 - カラギーナンを水相に投入し、ステップ (i i i) のプロセスを繰り返し、H M F 抽出に同じ有機層又は新鮮な溶媒を用いて同様に複数サイクル続けるステップ；

10

20

30

40

50

v i . 水層を水酸化マグネシウムで中性 p H に中和するステップ ;

v i i . 海藻液を加えて水相の組成の平衡を硫酸苦土カリ石 (s c h o e n i t e) から硫酸カリウムへとシフトさせ、熱蒸留を行って純粋な形態の硫酸カリウムを回収するステップ ;

v i i i . 公知の濃縮及び結晶化方法によってガラクトースを純粋な形態で回収するか、公知の方法でこれをエタノールに変換するか、オートクレーブ条件下で酸触媒で水相を処理してガラクトースをレブリン酸及びギ酸に変換するステップ ;

i x . 使用済み水層を中和し、水酸化マグネシウムを回収し、その後、余剰液を栄養豊富な水流で栄養強化するステップ
を含むプロセスを提供する。

10

【 0 0 3 1 】

本発明の一実施形態では、原 - カラギーナンの収率はろ液から 4 5 ~ 5 5 % (w / w) であり、一方、熱エネルギー源として有用な不溶性残渣は収率が 3 0 ~ 3 5 % (w / w) であり、発熱量が 1 4 ~ 1 5 M J / k g である。

【 0 0 3 2 】

本発明の別の実施形態では、使用される酸触媒は M g (H S O ₄) ₂ 又は H ₂ S O ₄、好ましくは M g (H S O ₄) ₂ から選択される。

【 0 0 3 3 】

本発明の更に別の実施形態では、重硫酸マグネシウム触媒の濃度は 0 . 3 3 ~ 0 . 6 3 M、好ましくは 0 . 4 6 ~ 0 . 5 0 M である。

20

【 0 0 3 4 】

本発明の更に別の実施形態では、得られる 5 - ヒドロキシメチルフルフラール (H M F) は、取られる基質中の炭素量を基準として 2 5 ~ 7 0 %、好ましくは 5 5 ~ 6 5 % の炭素利用効率を示す。

【 0 0 3 5 】

本発明の更に別の実施形態では、使用される有機溶媒は酢酸エチルである。

【 0 0 3 6 】

本発明の更に別の実施形態では、ステップ (v) の再利用される水層でガラクトースが連続的に濃縮され、ガラクトースの形成の全体的な炭素利用効率は、取られる基質中の炭素量を基準として 2 6 ~ 3 5 % である。

30

【 0 0 3 7 】

本発明の更に別の実施形態では、生 (r a w) 海藻液の K C l 含有量は 3 . 5 ~ 4 . 2 % (w / v) であり、液はそのまま又は濃縮後にステップ (v i i) に使用され得る。

【 0 0 3 8 】

本発明の更に別の実施形態では、水流の熱蒸留により更に飲用水が得られ、これをカーボンフィルターに通して匂いを除去する。

【 0 0 3 9 】

本発明の更に別の実施形態では、H C l の濃度は 1 . 0 ~ 5 . 0 M、より具体的には 2 . 2 5 ~ 2 . 7 5 M である。

【 0 0 4 0 】

本発明の更に別の実施形態では、必要な H C l は、海藻液のバイポーラ電気透析 (E D) により又は硫酸カリウムの回収及び行われても行われなくてもよいステップ (v i i i) の更なる操作の後の水相から得られる。

40

【 0 0 4 1 】

本発明の更に別の実施形態では、海藻液のバイポーラ E D により更に、硫酸カリウム回収後の水流から水酸化マグネシウムを回収するのに有用な K O H / N a O H が得られる。

【 0 0 4 2 】

本発明の更に別の実施形態では、レブリン酸及びギ酸が、存在するガラクトースを基準として 8 0 ~ 8 5 % の収率で共生成する。

【 0 0 4 3 】

50

本発明の更に別の実施形態では、HMF、レブリン酸、及びギ酸を合わせた炭素利用率は80～85%であり、 γ -カラギーナンからのレブリン酸及びギ酸の直接生成では炭素利用は60～62%である。

【0044】

本発明の更に別の実施形態では、熱エネルギー必要量は、追加的に供給される顆粒状バイオマスの燃焼によってまかなわれる。

【0045】

本発明の更に別の実施形態では、バイポーラED及び他の目的のための電気エネルギー必要量も、顆粒状バイオマスのガス化により得ることができる。

【0046】

本発明の更に別の実施形態では、顆粒の燃焼又はガス化により更に、 H_2SO_4 及びグラセライト肥料の豊富な灰が得られる。

【0047】

本発明の更に別の実施形態では、100～110 のオートクレーブ条件下で1～3時間の $Mg(OH)_2$ と H_2SO_4 の反応により $Mg(HSO_4)_2$ が生成する。

【0048】

本発明の更に別の実施形態では、原 γ -カラギーナンの収率は45～55%(w/w)であり、繰返し多糖単位の分子量は424であり、有機炭素含有量は32～33%(w/w)であり、スルファート含有量は20～22%(w/w)であり、カリウム含有量は6～8%であった。

【0049】

本発明の更に別の実施形態では、ステップ(i i)で得られる不溶性残渣の収率は30～33%(w/w)であり、その発熱量は14～15MJ/kgであった。

【0050】

更に別の実施形態では、ステップ(i i i)で、投入される原 γ -カラギーナンの量は5～10%(w/v)であり、重硫酸触媒の濃度は0.33～0.63Mである。

【0051】

本発明の更に別の実施形態では、ステップ(i i i)で共生成するガラクトースは使用される反応条件下で安定であり、その濃度はサイクル中、水相中で直線的に上昇した。

【0052】

プロセスの更に別の実施形態では、ステップ(v i i)で得られる水をカーボンフィルターに通して匂いを除去する。

【0053】

プロセスの好ましい実施形態では、1.5～2.5M HClをレブリン酸合成の酸触媒として用いた。

【0054】

プロセスの更により好ましい実施形態では、ステップ(v i i i)のレブリン酸プロセスで固体酸触媒が用いられ得る。

【0055】

プロセスの更に別の実施形態では、レブリン酸合成に必要なHClは、海藻液のバイポーラ電気透析(ED)によって得ることができる。

【0056】

プロセスの更に別の実施形態では、海藻液のバイポーラEDにより更に、重硫酸マグネシウム合成に用いられる水酸化マグネシウムの回収及びHMF合成中に生成した重硫酸カリウムの中和に有用なKOH/NaOHが得られる。

【0057】

プロセスの別の実施形態では、プロセスエネルギー必要量は、追加的に供給される顆粒状バイオマスの燃焼/ガス化によりまかなわれ、そのような追加的な顆粒の必要量は、処理される顆粒1トン当たり3.35トンである。

【0058】

10

20

30

40

50

更に別の実施形態では、顆粒の燃焼 / ガス化により更に、 H_2SO_4 及びグラセライトの豊富な灰が得られた。

【0059】

プロセスの別の実施形態では、プロセス中で使用される有機溶媒の蒸留は、太陽熱エネルギーを用いてなされてもよい。

【0060】

更に別の実施形態では、全ての操作を行った後の副産物水流を余剰液とブレンドすることで、流出物の放出をゼロにし、同時に葉面散布のために液を栄養強化する。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】酸性水相再利用95で10サイクルについてのHMF及びガラクトースの収率の棒グラフである（各サイクルで10gの - カラギーナンを加え、触媒は200mLの0.48M $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ とし、反応条件はオートクレーブ中105 で1時間とした（標準偏差：サイクル3～10で0.16g）。

【図2】550 で乾燥顆粒を燃焼した後に得られた灰の形態のカリの豊富な肥料の粉末XRDを示す図である（2つの主要な相はグラセライト [$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$] (A) 及び K_2SO_4 (B) であった）。ICDD - JCPDFデータベース (International Centre for Diffraction Data - Joint Committee on Powder Diffraction Standard) を用いてソフトウェアを用いて高スコアでサーチマッチ分析を行った。

【図3】固体燃料焚きボイラー中での顆粒の燃焼を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0062】

本願で使用される生物学的材料、すなわち海藻カッパフィカスアルバレジ (*Kappaphycus alvarezii*) は、CSMCRI_Marine algal Research Station (CSIR - MAndapam Campus - 623519、Distt: Ramanathapuram, Tamil Nadu) ($9^\circ 15' \text{N}$ 、 $78^\circ 58' \text{E}$) から得られる。本発明は、新鮮なカッパフィカスアルバレジ (*Kappaphycus alvarezii*) 海藻から燃料中間体 (HMF 及びレブリン酸)、農業用栄養剤 (K_2SO_4 、 $\text{K}_3(\text{NaSO}_4)_2$ 、栄養強化された海藻液)、及び真水を製造するための統合されたプロセスに関する。本発明では、この海藻に由来する - カラギーナンの組成がバイオ燃料源及び硫酸カリウム源となり得ると認識される。周知の燃料中間体5 - ヒドロキシメチルフフルールの標的化において、 $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ で、ガラクトースが共生成するものの、多くのサイクルにわたり再現可能な収率が得られることが見出された。ガラクトースを今度はレブリン酸及びギ酸の合成に用いることで、段階的合成により - カラギーナンから本質的に3つの重要な生成物 (HMF、レブリン酸、ギ酸) を比較的純粋な形態で得ることができた。使用済み水流から硫酸カリウムが得られ、この主要な発明的ステップは、共反応物質としての海藻液の使用であり、これにより Lowenherz 状態図の硫酸カリウムのフィールドの利用が実現された。本発明は、プロセスエネルギーに海藻バイオマスを利用し、スキームの一部としてその自身の触媒を生成する、新鮮な海藻バイオマス以外の外部からのインプットが実質的に無い独立自立型バイオリファインリーの一例である。

【0063】

したがって、カッパフィカスアルバレジ (*Kappaphycus alvarezii*) 海藻の新鮮なバイオマスから燃料中間体、農業用栄養剤、及び飲用水を製造するための統合されたプロセスであって、

(i) 海藻の公知の機械的剪断法により新鮮なバイオマスから海藻液を排出し、得られたスラリーをろ過して残渣バイオマス及び海藻液を得ること；

(ii) 残渣バイオマスからの原 - カラギーナンの抽出；

(iii) オートクレーブ条件下で水性酸触媒で処理して、基質自体から生成する5 -

ヒドロキシメチルフルフラール (HMF)、ガラクトース、及び追加的な量の重硫酸カリウムとしてのビスルファートを得ること；

(iv) 有機溶媒で純粋な形態のHMFを抽出した後、生成した水相中のビスルファートを水酸化マグネシウムで中和すること；

(v) 新鮮なロットの - カラギーナンを水相に投入し、ステップ (iii) のプロセスを繰り返し、HMF抽出に同じ有機層又は新鮮な溶媒を用いて同様に複数サイクル続けること；

(vi) そして、水層を水酸化マグネシウムで中性pHに中和すること；(vii) 海藻液を加えて水相の組成の平衡を硫酸苦土カリ石から硫酸カリウムへとシフトさせ、熱蒸留を行って純粋な形態で硫酸カリウムを回収すること；

(viii) 公知の方法でガラクトースを純粋な形態で回収するか、周知の方法でこれをエタノールに変換するか、オートクレーブ条件下で酸触媒で水相を処理してガラクトースをレブリン酸及びギ酸に変換すること；

(ix) 使用済み水層を中和し、水酸化マグネシウムを回収し、その後、余剰液を栄養豊富な水流で栄養強化すること

を含むプロセスが開示される。

【0064】

原 (pristine) という用語は、得られたままの原材料について使用される。

【0065】

本発明は、バイオマスの可能性を最大限に実現する、カッパフィカスアルバレジ (Kappaphycus alvarezii) 海藻の新鮮な回収物からの燃料中間体、農業用栄養剤、及び純水の自立的な統合された製造に関する。本発明に関連する新規な発明的ステップは以下の通りである；

i. - カラギーナンの固有な組成を燃料中間体及び硫酸カリウムの同時製造に利用できるという認識。

ii. HMF合成中の - カラギーナン中の硫酸化部分の酸加水分解により水性媒体の酸濃度が上昇することの更なる特定。

iii. HMF形成中に生成する追加的なビスルファートを中和すると共に触媒として重硫酸マグネシウムを用いることにより、多数のサイクルにわたり一定の酸強度を維持できる理想的メカニズムが実現されるという認識。

iv. HMF、次いでレブリン酸及びギ酸を段階的に製造することにより82%という高い炭素利用効率値が得られるという更なる認識。

v. 海藻液中のKClが、HMF回収後の使用済み水流の組成をうまく補い、2つを合わせることで、存在するスルファートを73%利用して純粋な形態の K_2SO_4 を製造できるという認識。

vi. プロセスエネルギーを顆粒自体でまかなうことができ、これにより更にグラセライト肥料及び触媒合成に必要な硫酸が生成するという認識。

vii. レブリン酸合成に必要なHClも、海藻液をバイポーラ電気透析に付すことで得ることができ、一方、別個の区画に更に生成するKOH/NaOHを水酸化マグネシウム合成に用いることができるという認識。

viii. 統合プロセスの最終使用済み水流を余剰海藻液とブレンドして、液を有用な栄養で強化しつつ流出液を除去できるという更なる認識。

【実施例】

【0066】

以下の実施例は説明のために記載するものであり、したがって、発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

【0067】

実施例 1

海藻液を機械的に排出した後に新鮮な海藻から得られた250gのK. alvarezii顆粒(含水量約8%)を5Lの海水に取り、105、30kPa圧で60分間オー

10

20

30

40

50

トクレーブした。内容物を熱遠心して発熱量が 3473 Kcal/kg の 70 g の残渣（乾燥顆粒を基準として収率 30.4% ）を得た。IPA（イソプロピルアルコール）を用いた沈殿により熱水抽出物（抽出物：IPA = $1:2 \text{ v/v}$ ）から含水量が約 8% の原 - カラギーナンを 120 g （収率 $48.02 \text{ w/w}\%$ ）得た。IPA をろ液から蒸留して再利用した。 - カラギーナンの含水量は $8\% \text{ (w/w)}$ である。 - カラギーナンのスルファート含有量は $21.5\% \text{ (w/w)}$ であり、カリウム含有量は $7.7\% \text{ (w/w)}$ であった。繰返し単位の分子量は 424 であった。カラギーナン回収後の残渣の塊を乾燥し、無視できる灰の形成と 14.6 MJ/kg の発熱量が得られた。

【0068】

本実施例は、固体燃料として有用な残渣を得ながらの - カラギーナンの抽出を教示している。

【0069】

実施例 2

1 g の原 - カラギーナンを、 20 ml の 0.1 N H_2SO_4 を含む三角フラスコに取り、混合物を 105°C で 1 時間オートクレーブした。生成物の混合物を等体積の酢酸エチルと十分に震盪した後、有機物を GC - MS に付した。GC - MS スペクトルは、上記反応から得られた酢酸エチル画分中に HMF の存在を示さなかった。次いで、他の全ての反応パラメーターは変えないまま酸強度を徐々に 0.9 N に上げた。 0.3 N H_2SO_4 で最大収率の HMF（ 291 mg 、 - カラギーナンを基準に 49% の炭素利用）が得られた（表 1）。

【0070】

【表 1】

表 1. H_2SO_4 濃度に対する、オートクレーブ中での κ -カラギーナンからの HMF 形成の収率及び選択性に関するデータ

項目	取られたフィード (κ -カラギーナン)の量 $\text{g}/(\text{mmol})$	触媒 H_2SO_4 (N)	溶媒 H_2O (mL)	HMF (炭素利用%)	有機部分における HMF の選択性 (%) ^a
1	1/(2.36)	0.1	20	NR	NR
2	1/(2.36)	0.2	20	<20	低
3	1/(2.36)	0.3	20	49	100
4	1/(2.36)	0.5	20	41	68
5	1/(2.36)	0.7	20	34	54
6	1/(2.36)	0.9	20	30	50

^a GC 選択性

【0071】

0.3 N H_2SO_4 を用いて 10 g の - カラギーナンで上記の実験を繰り返した。水層を酢酸エチル（ $1:1$ ）で抽出し、層を保存した。更に、上記酸性層中に 10 g の - カラギーナンを加え、上記と同じ条件下で加水分解した後、酢酸エチルで抽出した。サイクルを 6 回繰り返した。6 サイクル後、酢酸エチル画分を個々に分析した。HMF 収率は 2 サイクル目で上昇し、その後、5 サイクル目まで安定なままであった。それ以降、収率及び選択性が顕著に低下した。

【0072】

本実施例は、 H_2SO_4 を酸触媒として用いた場合、酸強度 0.3 N が最適であり、6 回までの水相の更なる再利用が可能であったことを教示している。

【0073】

実施例 3

$\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ を触媒として用いて実施例 2 の反応を繰り返した。データを以下の表

2 に示す。

【 0 0 7 4 】

【 表 2 】

表 2. $Mg(HSO_4)_2$ 濃度に対する、オートクレーブ中での κ -カラギーナンからの HMF 形成の収率及び選択性に関するデータ

項目	取られたフィード (κ -カラギーナン)の量 g/(mmol)	溶媒 H_2O (mL)	触媒 Mg (HSO_4) ₂ (M)	HMF (炭素利用%)	有機部分における HMF の選択性 (%) ^a
1	2.5/(5.9)	50	0.33	NR	NR
2	2.5/(5.9)	50	0.38	25.5	99
3	2.5/(5.9)	50	0.43	32.8	99
4	2.5/(5.9)	50	0.48	42.3	99
5	5/(11.8)	100	0.48	43	99
6	5/(11.8)	100	0.53	31	80
7	5/(11.8)	100	0.63	27	78

^a GC 選択性

10

20

【 0 0 7 5 】

10 g の κ -カラギーナンを 200 mL の 0.48 M $Mg(HSO_4)_2$ (最適化された条件)に取り、105℃で1時間オートクレーブした。生成物の混合物を酢酸エチルで抽出した。 κ -カラギーナンの加水分解中に放出された $KHSO_4$ (3.21 g; 23.6 mmol) を $Mg(OH)_2$ (0.68 g、11.8 mmol) で中和した後、実施例 2 と同様に水相を再利用した。それぞれで 10 g の κ -カラギーナンを利用可能にした 10 回のそのようなサイクルで、HPLC アッセイで 92% の純度の HMF が 36.05 g 得られた。反応中でガラクトースが共生成し、図 1 に示されているように、その濃度はサイクル中安定的に上昇した。水流中のガラクトースの総量は HPLC アッセイで 20.84 g と推定された。

30

【 0 0 7 6 】

本実施例は、 $Mg(HSO_4)_2$ を酸触媒として用い、プロセス中に生成した追加的な酸が $Mg(OH)_2$ で中和されて一定の酸強度が全体を通して維持された時に、取られた κ -カラギーナン中の炭素含有量を基準にして 88% の合計炭素利用効率で HMF 及びガラクトースを得ることができたことを教示している。実施例は更に、このアプローチにより、HMF が純粋な単離された形態で得られ、ガラクトースが水溶液として得られたことを教示している。

【 0 0 7 7 】

実施例 4

0.48 M $Mg(HSO_4)_2$ を用いた実施例 3 の実験を、各サイクルに 20 g の κ -カラギーナンを用いて 6 サイクル繰り返した。実施例 3 と同様な収率で 42.5 g の HMF を単離した。6 サイクル後の 250 mL の水相を $Mg(OH)_2$ で中和した。ガラクトース含有量は 26.9 g と推定された。中和後の水相中の無機成分は以下の通りであった： K^+ 、6.9 g； Mg^{2+} 、10.2 g； SO_4^{2-} 、50.6 g。 K_2SO_4 及び $MgSO_4$ の形態で表される濃度は、 H_2O 1000 mol 当たり 8.42 及び 42.05 mol であった。この溶液に、4.14% (w/v) の KCl を含む海藻液 1.8 L を加え、内容物をロータリーエバポレーター中で徐々に蒸発させて K_2SO_4 を純粋な形態で回収した。66.8 g の K_2SO_4 (スルファートを基準にして 73% の収率) を得た。更に、1.5 L の真水が回収され、これはカーボンフィルターで処理した後、匂いが全くなく、pH 値が 7.1 であり、溶解している全固体は 80 mg · L⁻¹ であった。

40

50

【0078】

本実施例は、海藻液を共反応物質として用いて - カラギーナンからHMF及びガラクトースと共に、共生成物として硫酸カリウム及び蒸留水が回収されることを教示している。

【0079】

実施例 5

実施例3の10サイクルの後に生成した中和された水流を、 CaCl_2 を用いて脱硫した。20.84gのガラクトースを含む160mlのろ液を取り、2.5M HClの酸強度まで濃塩酸で酸性化した後、HMF合成で採用したのと同様な条件下でオートクレーブ中で反応させた。11.06gのレブリン酸及び4.06gのギ酸が水層に存在することが見出され(HPLCアッセイ)、全体的な炭素利用効率はガラクトースを基準に81.3%であった。

10

【0080】

本実施例は、 - カラギーナンからのHMF合成に由来するガラクトースを更にレブリン酸及びギ酸に変換すること及びHMF、レブリン酸、及びギ酸への全体的な炭素利用が、取られる - カラギーナンの炭素含有量を基準として82%であることを教示している。

【0081】

実施例 6

K_2SO_4 分離後の実施例4の残渣塊を実施例5と同様に反応させた。11.2gのレブリン酸が有機層に得られた。

20

【0082】

本実施例は、 K_2SO_4 後のガラクトースからのレブリン酸及びギ酸の合成を教示している。

【0083】

実施例 7

実施例1の原 - カラギーナン20gを200mLの2.5M HClに取り、105のオートクレーブ条件下で1時間反応させた。反応後、水層は6.39gのレブリン酸及び2.36gのギ酸(HPLCアッセイ)をほぼ同様な割合で含んでいた。

【0084】

本実施例は、 - カラギーナンからのレブリン酸及びギ酸の直接的製造を教示しているが、炭素利用は、実施例5の値82%と比べて62.7%しかなかった。

30

【0085】

実施例 8

洗浄後の10gの乾燥顆粒をアルミナ磁器に取り、連続気流下、環状炉中で800にて3時間燃焼した。燃焼中に生成した煙道ガスを800mlの蒸留水に通気した。得られた溶液のpHは2.6であり、酸強度は滴定で0.0067Nであった。 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、及び Cl^- は実質的な量で検出されなかったが、溶液を H_2O_2 (20v/v%の30体積% O_2)で処理し、次いで室温で30分間攪拌した後、 SO_4^{2-} が BaCl_2 試験で検出され、このことは、煙道ガスから形成された酸性溶液が H_2SO_3 であることを示している。 SO_4^{2-} 量は0.032%(w/v)、すなわち、取られた顆粒10gから0.256gの SO_4^{2-} と推定された。

40

【0086】

本実施例は、液を排出した後のカップフィカスアルバレジ(Kappaphycus alvarezii)の生顆粒からの硫酸の製造を教示している。

【0087】

実施例 9

カップフィカスアルバレジ(Kappaphycus alvarezii)の生顆粒を洗浄し、乾燥し、10gの乾燥顆粒をルツボに取り、空気の存在下、550で4時間燃焼した。灰が22%(w/w)の収率で得られ、K、Na、及び SO_4^{2-} の重量百分率

50

はそれぞれ 37.3%、5.9%、及び 55.6% であり、クロリドの量は無視可能であった。その粉末 XRD (図 2) で、 $K_3Na(SO_4)_2$ (グラセライト) 及び K_2SO_4 の混合組成物であることが明らかになった。

【0088】

本実施例は、カッパフィカスアルバレジ (*Kappaphycus alvarezii*) からの第 2 の固体カリ肥料の製造を教示している。

【0089】

実施例 10

発熱量が 11.87 MJ/kg の実施例 9 の顆粒を固体燃料焚きボイラーに投入し、図 2 に示されているようにその燃焼を持続させることができた。

10

【0090】

本実施例は、顆粒から熱エネルギーを生成して上記実施例の実施のためのプロセスエネルギー必要量をまかなう可能性を教示している。処理される顆粒 1 トンにつき 3.35 トンの生顆粒がこの目的に必要なであると計算される。エネルギーを生成することに加え、顆粒は、実施例 8 ~ 9 に開示されているように硫酸及びグラセライト肥料を生じる。

【0091】

実施例 11

実施例 9 で用いたのと同様な洗浄及び乾燥した顆粒 38 kg を、固定層下向きガス化装置 (fixed bed downdraft gasifier) に断続的に 1.5 時間かけて供給した。ガス化を開始するために、1.52 kg の木片を開始時に投入した。1.47% 一酸化炭素、1.09% メタン、及び 6.64% 水素の組成を有するガス (およそ 12:50 h の時点) が、全期間にわたり持続的な黄色がかった炎で燃えた。精製後のガスは、電力を生成するために 100% 発生炉ガス機関に供給することができた。

20

【0092】

本実施例は、顆粒から熱エネルギーに加えて電気を生成する可能性を教示している。

【0093】

実施例 12

KCl の豊富な海藻液から HCl 及び KOH を生成するための汁液溶液のバイポーラ電気透析 (ED)

単極性のインターポリマー陽イオン及び陰イオン交換膜並びに双極性膜からなる 5 セルトリプレットで構築した自家製 ED スタックを用いてバイポーラ ED を行った。単一膜の有効表面積は 80 cm² であった。実験は、4.1% (w/v) (0.55 M) KCl を含む 700 mL の汁液で行った。汁液は、電気透析装置中、双極性膜と陽イオン交換膜との間 (アルカリ流を形成) 及び陰イオン交換膜と双極性膜との間 (酸流を形成) で連続的に循環した。可変性の電流容量を有する AC-DC 整流器により 2 つの電極間に DC 電位 (40 V) を印加した。酸流及びアルカリ流のサンプルを定期的に回収し、酸-塩基滴定により分析した。4.5 時間後、実験を終了した。440 mL の 0.42 M HCl 及び 390 mL の 0.44 M KOH が得られた。

30

【0094】

本実施例は、統合されたプロセスで必要な HCl 及び KOH を生成するための海藻液の使用を教示している。

40

【0095】

本発明の利点

有機溶媒の蒸留を、必要な場合、太陽熱エネルギーを用いて行うこともできる。

【0096】

追加的に供給される顆粒状バイオマスの燃焼により熱エネルギー必要量がまかなわれる。

【0097】

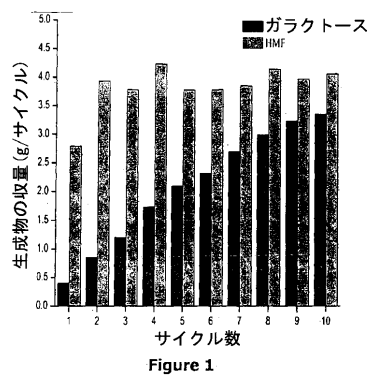
バイポーラ ED 及び他の目的のための電気エネルギー必要量も顆粒状バイオマスのガス化により得ることができる。

50

【 0 0 9 8 】

顆粒の燃焼又はガス化により更に、 H_2SO_4 及びグラセライト肥料の豊富な灰が得られる。

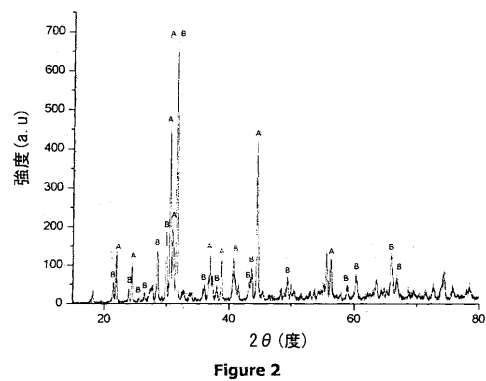
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IN2013/000493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C10L1/02 C02F1/04	C10L1/188 C05D1/02	C10L1/24 C10L5/44 C08B37/12
ADD.		
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) C10L C08B C02F C05D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	D. MONDAL ET AL: "Fuel intermediates, agricultural nutrients and pure water from Kappaphycus alvarezii seaweed", RSC ADVANCES, vol. 3, no. 39, 31 July 2013 (2013-07-31), pages 17989-17997, XP055098346, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c3ra42919a the whole document	1-17
A	WO 2004/016656 A1 (COUNCIL SCIENT IND RES [IN]; ESWARAN KARUPPANAN [IN]; GHOSH PUSHPITO K) 26 February 2004 (2004-02-26) cited in the application page 1, line 5 - line 11 page 4, line 30 - page 5, line 29 page 12, line 28 - page 13, line 7 examples 1-4 ----- -/--	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 "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 29 January 2014		Date of mailing of the international search report 07/02/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Keipert, Olaf

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IN2013/000493

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>YASMIN KHAMBHATY ET AL: "Kappaphycus alvarezii as a source of bioethanol", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 103, no. 1, 4 October 2011 (2011-10-04), pages 180-185, XP028120860, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2011.10.015 [retrieved on 2011-10-13] cited in the application the whole document</p> <p>-----</p>	1-17
A	<p>MARIA DYAH NUR MEINITA ET AL: "Comparison of sulfuric and hydrochloric acids as catalysts in hydrolysis of(cottonii)", BIOPROCESS AND BIOSYSTEMS ENGINEERING, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 35, no. 1 - 2, 10 September 2011 (2011-09-10), pages 123-128, XP019997287, ISSN: 1615-7605, DOI: 10.1007/S00449-011-0609-9 cited in the application the whole document</p> <p>-----</p>	1-17
A	<p>RAGASKAS A J ET AL: "The path forward for biofuels and biomaterials", SCIENCE, AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE, WASHINGTON, DC; US, vol. 311, no. 5760, 27 January 2006 (2006-01-27), pages 484-489, XP002491106, ISSN: 0036-8075, DOI: 10.1126/SCIENCE.1114736 page 487, right-hand column; figure 4</p> <p>-----</p>	1-17
A	<p>W0 2010/021621 A1 (CP KELCO US INC [US]; TRUDSO JENS ESKIL [DK]) 25 February 2010 (2010-02-25) paragraphs [0012], [0013], [0071] - [0073] claims 1-6,10,14-17</p> <p>-----</p>	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IN2013/000493

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004016656	A1	26-02-2004	AU 2002337438 A1 03-03-2004 CN 1668647 A 14-09-2005 DK 1534757 T3 12-06-2006 EP 1534757 A1 01-06-2005 JP 2006504605 A 09-02-2006 KR 20060055424 A 23-05-2006 US 2004031302 A1 19-02-2004 WO 2004016656 A1 26-02-2004
WO 2010021621	A1	25-02-2010	NONE

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 H	3/02	(2006.01)	C 0 7 H	3/02
C 0 8 B	37/12	(2006.01)	C 0 8 B	37/12
C 0 7 H	1/08	(2006.01)	C 0 7 H	1/08

(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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(74) 代理人 100117019
弁理士 渡辺 陽一

(74) 代理人 100141977
弁理士 中島 勝

(74) 代理人 100138210
弁理士 池田 達則

(72) 発明者 プシュピト クマール ゴーシュ
インド国, グジャラート 3 6 4 0 2 1, バーオナガル, ギジュバイ バドヘカ マーグ, セントラル ソルト アンド マリーナ ケミカルズ リサーチ インスティテュート

(72) 発明者 ディブイェンドゥ モンダル
インド国, グジャラート 3 6 4 0 2 1, バーオナガル, ギジュバイ バドヘカ マーグ, セントラル ソルト アンド マリーナ ケミカルズ リサーチ インスティテュート

(72) 発明者 プラテシュ マイティ
インド国, グジャラート 3 6 4 0 2 1, バーオナガル, ギジュバイ バドヘカ マーグ, セントラル ソルト アンド マリーナ ケミカルズ リサーチ インスティテュート

(72) 発明者 カマレシュ プラサド
インド国, グジャラート 3 6 4 0 2 1, バーオナガル, ギジュバイ バドヘカ マーグ, セントラル ソルト アンド マリーナ ケミカルズ リサーチ インスティテュート

(72) 発明者 スバルナ マイティ
インド国, グジャラート 3 6 4 0 2 1, バーオナガル, ギジュバイ バドヘカ マーグ, セントラル ソルト アンド マリーナ ケミカルズ リサーチ インスティテュート

(72) 発明者 パルティ グンバントレイ シャー
インド国, グジャラート 3 6 4 0 2 1, バーオナガル, ギジュバイ バドヘカ マーグ, セントラル ソルト アンド マリーナ ケミカルズ リサーチ インスティテュート

(72) 発明者 アルプ クマール シッダント
インド国, グジャラート 3 6 4 0 2 1, バーオナガル, ギジュバイ バドヘカ マーグ, セントラル ソルト アンド マリーナ ケミカルズ リサーチ インスティテュート

F ターム(参考) 4C037 HA06 HA22

4C057 AA06 AA14 AA19 BB02

4C090 AA04 BA40 BB02 BB13 BB54 BB63 BC05 CA01 CA04

4G169 AA06 BB10A BB10B BC10A BC10B CB21 CB35 CB61 DA02

4H006 AA02 AC46 BA06 BA66 BR10 BS10