

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 3 日(03.07.2014)

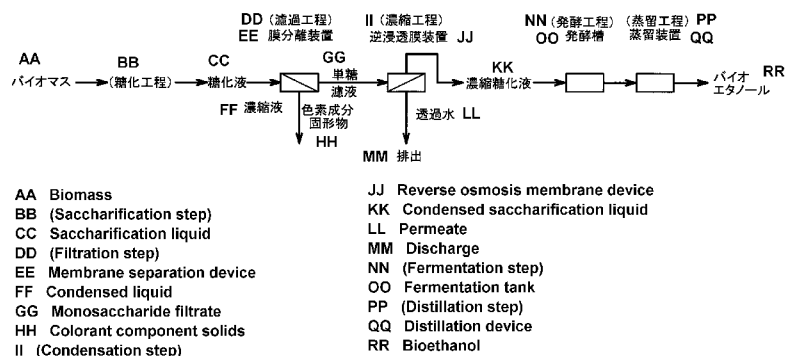


(10) 国際公開番号
WO 2014/103185 A1

- (51) 国際特許分類:
C13K 1/02 (2006.01) *C13B 10/00* (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/007087
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 3 日(03.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-287177 2012 年 12 月 28 日(28.12.2012) JP
- (71) 出願人: 川崎重工業株式会社 (KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町 3 丁目 1 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 西野 毅(NISHINO, Takashi). 和泉 憲明(IZUMI, Noriaki). 田尻 浩範(TAJIRI, Hironori). 楠田 浩雅(KUSUDA, Hiromasa). 津澤 正樹(TSUZAWA, Masaki).
- (74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所(PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町 1 2 3 番地の 1 貿易ビル 3 階 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, IR, IS, 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, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CONDENSED SACCHARIFICATION LIQUID PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 濃縮糖化液製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a production method for a condensed saccharification liquid that uses a lignocellulosic biomass as the raw material therefor, said method comprising a preprocessing method that: removes lignin and degradation products thereof contained in a saccharification liquid; and is capable of reducing the load of a saccharification liquid condensation step. This production method: filters a saccharification liquid obtained by hydrolyzing a cellulosic biomass, using a membrane separation device comprising a separation membrane having a molecular weight cut-off of 1,000-7,000; then supplies the saccharification liquid to a reverse osmosis membrane device; and condenses the saccharification liquid. As a result of this kind of membrane treatment, saccharides having a low molecular weight contained in the saccharification liquid are transferred to the filtrate, and lignin and degradation products thereof having a high molecular weight are drained from the membrane separation device as condensed liquid. As a result of the present invention, loss of saccharides contained in the saccharification liquid can be prevented and fouling of the reverse osmosis membrane used to condense the saccharification liquid can be easily prevented.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/103185 A1



本発明は、糖化液に含有されているリグニン及びその分解物を簡易に除去し、糖化液の濃縮工程の負荷を減少し得る前処理方法を包含する、リグノセルロース系バイオマスを原料とする濃縮糖化液の製造方法の提供を目的とする。本発明の製造方法は、セルロース系バイオマスを加水分解して得られた糖化液を、分画分子量 1000 以上 7000 以下の範囲である分離膜を備える膜分離装置によって濾過した後、逆浸透膜装置に供給して濃縮する。このような膜処理によって、糖化液に含有されている分子量の小さな糖類は濾液へと移行し、分子量の大きなリグニン及びその分解物は、濃縮液として膜分離装置から排水される。本発明によれば、糖化液に含有される糖類の損失を防ぐと共に、糖化液の濃縮に用いられる逆浸透膜のファウリングを容易に予防し得る。

明 細 書

発明の名称：濃縮糖化液製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、木質系バイオマス又は草本系バイオマスのようなリグノセルロース系バイオマス中のヘミセルロース又はセルロースを原料として、糖化（加水分解）、濃縮、発酵及び蒸留を行い、バイオエタノールを製造する方法において、濃縮前に糖化液から色素成分を選択的に除去することを特徴とする濃縮糖化液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 木質系バイオマスをはじめとするリグノセルロース系バイオマスは、ヘミセルロース約20%、セルロース約50%、リグニン約30%から構成される。ヘミセルロース及びセルロースは、糖化处理によって糖類へと分解され、さらに酵母のような発酵微生物を用いて発酵させることにより、エタノールを製造することが可能である。ヘミセルロースの糖化によってC5糖類及びC6糖類が得られ、セルロースの糖化によってC6糖類が得られる。リグノセルロース系バイオマスの代表的な糖化方法としては、強酸を用いる加水分解法、酵素を用いる加水分解法、及び超臨界又は亜臨界状態の高温高圧水を用いる加水分解法が挙げられる。

[0003] ここで、C5糖類とは、キシロース又はアラビノースのような5炭糖とそのオリゴ糖をいう。C6糖類とは、グルコース又はガラクトースのような6炭糖とそのオリゴ糖をいう。

[0004] リグノセルロース系バイオマスに含有されているリグニンは、糖類には加水分解されずバイオエタノールを生産するための原料とはならない。それだけでなく、リグニンはセルロース又はヘミセルロースを覆っているため、酵素を用いる加水分解法においては、効率的な酵素糖化反応を阻害し、酸を用いる加水分解法においても、セルロース又はヘミセルロースの加水分解を阻害する。一方、高温高圧水を用いる加水分解法においても、糖化液にリグニ

ン及びその分解物が混入するために、糖化液が着色したり、後段の発酵工程において発酵が阻害されたりする。このため、バイオエタノール製造方法において、リグニン及びその分解物をバイオマス又は糖化液から除去することは重要な課題となっている。

[0005] 特許文献1は、バイオマスを加水分解し、得られた加水分解物を木質系炭化物で処理し、加水分解物に含有されるフルフラール、5-ヒドロキシメチルフルフラール、グアヤコール又はバニリンのような発酵阻害物を除去する方法を開示している。

[0006] 特許文献2は、バイオマスとアンモニア水を接触させることによって、バイオマスから発酵阻害物を放出させ、除去することを開示している。また、特許文献2は、糖化工程前に、脱液、デカンティング、遠心分離又は濾過のような手段によって、固形物をバイオマス前処理液から除去することも開示している。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-270056号公報

特許文献2：特開2010-536376号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1に開示されているように、バイオマス糖化液を活性炭のような吸着剤又はイオン交換樹脂によって処理し、発酵阻害物を除去する方法は、吸着剤又はイオン交換樹脂の再生コストが高く、発酵阻害物の除去率も高いとは言えない。また、吸着剤又はイオン交換樹脂に糖化液が残存したり、糖類の一部が吸着剤又はイオン交換樹脂によって吸着され、糖の損失につながったりする問題があった。

[0009] さらに、バイオマスの糖化处理によって得られた糖化液は、そのままでは糖濃度が低いためにアルコール発酵に適さない。このため、糖化液を濃縮し

て糖濃度を高めてからアルコール発酵を行うことが一般的であるが、リグニン及びその分解物は、発酵を阻害するだけでなく、逆浸透膜にファウリングを発生させ、逆浸透膜の透過流束を低下させやすい。ところが、リグニン及びその分解物は、活性炭のような吸着剤又はイオン交換樹脂によっては、除去することが困難である。

[0010] 逆浸透膜にファウリングが発生すると、クエン酸水溶液又は苛性ソーダ水溶液のような薬液を用いて洗浄する必要を生じ、ランニングコストが増大する。また、逆浸透膜の薬液洗浄を繰り返すと、膜寿命も短くなる。

[0011] 本発明は、糖化液に含有されているリグニン及びその分解物を簡易に除去し、糖化液の濃縮工程の負荷を減少し得る前処理方法を包含する、リグノセルロース系バイオマスを原料とする濃縮糖化液の製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、分画分子量1000以上7000以下の範囲にある分離膜を備える膜分離装置によってバイオマス糖化液を濾過処理し、その濾液を逆浸透膜装置又はナノ濾過膜装置に供給すれば、分離膜の分画分子量よりも分子量が大きく、逆浸透膜又はナノ濾過膜にファウリングを発生させやすいリグニン及びその分解物と、分離膜の分画分子量よりも分子量が小さく、アルコール発酵に好適な糖類とを容易に分離し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] 具体的に、本発明は、
セルロース系バイオマスを加水分解して糖化液を得る糖化工程と、
糖化液を膜分離装置によって濾過する濾過工程と、
濾過された糖化液を逆浸透膜装置又はナノ濾過膜装置によって濃縮する濃縮工程と、
を有する濃縮糖化液製造方法であって、
前記膜分離装置は、分画分子量1000以上7000以下の範囲にある分離膜を備える膜分離装置であり、

前記濾過工程は、前記膜分離装置の濾液を前記逆浸透膜装置又は前記ナノ濾過膜装置へと供給する工程である、濃縮糖化液製造方法に関する。

[0014] 糖化液を逆浸透膜装置又はナノ濾過膜装置によって濃縮する前に、分画分子量が1000以上7000以下の範囲である分離膜を備える膜分離装置によって濾過処理すれば、糖化液を着色させている色素成分である、分離膜の分画分子量よりも分子量の大きなりグニン及びその分解物は、固形物と同様に、分離膜を通過できない。一方、分離膜の分画分子量よりも分子量が小さく、アルコール発酵の基質として適している分子量の小さな糖類は、濾液に含有される。その結果、濾過された糖化液を逆浸透膜装置又はナノ濾過膜装置に供給すれば、逆浸透膜又はナノ濾過膜にファウリングが発生しにくく、アルコール発酵に適した糖類を高濃度に含有する濃縮糖化液を得ることが可能となる。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、糖化液に含有される糖類の損失を防ぐと共に、糖化液の濃縮に用いられる逆浸透膜のファウリングを容易に予防し得る。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施形態1に係るエタノール製造方法の概略フロー図を示す。
[図2]本発明の実施形態2に係るエタノール製造方法の概略フロー図を示す。
[図3]吸着剤を使用する従来のエタノール製造方法の概略フロー図を示す。
[図4]逆浸透膜の透過時間と透過流量との関係をプロットしたグラフを示す。

発明の実施するための形態

[0017] 本発明の実施形態について、適宜図面を参照しながら説明する。本発明は、以下に限定されない。

[0018] <実施形態1>

(原料スラリーの調製)

図1は、本発明の実施形態1に係るエタノール製造方法の概略フロー図を示す。リグノセルロース系バイオマス（例えば、バガス、甜菜かす、又はわらのような草木系バイオマス）は、前処理として数mm以下に粉砕される。粉

砕されたセルロース系バイオマスは、水を加えて攪拌され、スラリー化される。調製される原料スラリーの水分含量は、50質量%以上95質量%以下に調整されることが好ましい。また、原料スラリーには、適宜硫酸、塩酸、硝酸、リン酸又は酢酸のような酸を酸触媒として添加してもよい。その場合、原料スラリー中の酸濃度は、0.1質量%以上10質量%以下に調整されることが好ましい。

[0019] (糖化工程)

原料スラリーは、強酸を用いる加水分解法、酵素を用いる加水分解法、又は超臨界若しくは亜臨界状態の高温高圧水を用いる加水分解法のような公知のバイオマス糖化方法によって糖化され、バイオマス糖化液が得られる。酸又はアルカリを原料スラリーに添加する糖化方法の場合には、後述する発酵工程の前に、糖化液を中和することが好ましい。ここでは、糖化工程によって得られる糖化液に含有される糖類は、すべてグルコースのような単糖であると仮定する。

[0020] 本発明の糖化工程においては、スクリュूपレス、デカンタ、フィルタープレス、真空脱水機又はシックナーのような固液分離装置を用いて、バイオマス糖化液を固液分離し、固形分濃度を0.1質量%以下に調整することが好ましい。固形分濃度0.1質量%以下に調整された糖化液は、濾過工程へと移行される。

[0021] (濾過工程)

糖化液は、膜分離装置へと供給される。膜分離装置は、分画分子量1000以上7000以下の範囲である分離膜を備えている。ここでは、分画分子量が1000である場合について説明するが、これ以外の分画分子量の場合も同様である。分離膜の分画分子量は、糖化工程で得られる糖化液を分析し、算出された糖類又は色素成分の平均分子量に応じて設定することが好ましい。

[0022] 分子量1000未満である単糖は、分離膜を通過し、濾液に含有される。一方、分子量1000以上の発酵にあまり適さない糖類、及び糖化液を着色させている色素成分（リグニン及びその分解物）は、分離膜を通過できず、濃縮液と

共に膜分離装置の上流側（一次側）から排水される。

[0023] 分離膜は、限外濾過膜（UF膜）又はナノ濾過膜（NF膜）である。分離膜の分画分子量は、1000～7000であることが好ましい。膜分離装置の濾液は、懸濁物質（固形物）も除去されており、膜分離装置の下流側（二次側）から取り出され、濃縮装置である逆浸透膜装置（RO膜装置）又はナノ濾過膜装置（NF膜装置）へと供給される。

[0024] （濃縮工程）

逆浸透膜装置又はナノ濾過膜装置へと供給された糖化液は、糖濃度をアルコール発酵に適した15質量%以上となるように濃縮される。濃縮された糖化液（濃縮糖化液）は、発酵槽へと供給され、発酵工程に付される。一方、逆浸透膜又はナノ濾過膜の透過水は、逆浸透膜装置又はナノ濾過膜装置の下流側（二次側）から排水される。

[0025] 本発明では、逆浸透膜装置又はナノ濾過膜装置に供給される糖化液から、懸濁物質のみならず、色素成分である分子量1000以上のリグニン及びその分解物が除去されているために、逆浸透膜又はナノ濾過膜にファウリングが生じにくい。

[0026] （発酵工程）

発酵槽内の濃縮糖化液は、酵母又はアルコール発酵性細菌を用いる公知の醸造方法によって発酵され、エタノールが産生される。発酵工程終了後、エタノールを含有する発酵液は、蒸留装置へと供給される。

[0027] （蒸留工程）

発酵液は、蒸留装置によって蒸留され、エタノールが濃縮される。蒸留工程によって得られる蒸留液は、固形物及びエタノール以外の成分が除去されており、バイオエタノールとして蒸留装置から取り出される。蒸留工程は、蒸留酒の製造方法として公知の蒸留方法を採用することができる。

[0028] ＜実施形態2＞

図2は、本発明の実施形態2に係るエタノール製造方法の概略フロー図を示す。本実施形態は、糖化工程によって得られる糖化液が、糖類としてグル

コースのような単糖及び分子量1000未満のオリゴ糖を含有すると仮定すること以外、その構成及びフローは実施形態1と同じである。

[0029] 分子量が1000未満のオリゴ糖は、単糖と同様に分離膜を通過し、濾液に含有され、発酵工程へと供される。膜分離装置の濃縮液には単糖及びオリゴ糖は含有されず、分離膜の分画分子量1000以上の分子量を有するリグニン及びその分解物、並びに固形物が含有される。膜分離装置の濃縮液は、系外へと排水される。

[0030] [従来技術]

図3は、吸着剤を使用する従来のエタノール製造方法の概略フロー図を示す。糖化液の調製方法及び逆浸透膜装置（又はナノ濾過膜装置）を用いた糖化液の濃縮以降の工程は、本発明の実施形態1と同じである。

[0031] (吸着工程)

糖化工程によって得られた糖化液は、イオン交換樹脂又は活性炭を充填させた吸着塔へと供給される。糖化液に含有される色素成分（リグニン及びその分解物）は、イオン交換樹脂又は活性炭に吸着され、糖化液から除去される。吸着処理後の糖化液は、固形分分離工程へと供される。糖化液を取り出した吸着塔には、定期的に洗浄液（イオン交換樹脂の場合には食塩水；活性炭の場合には苛性ソーダ水溶液、硫酸又は塩酸）が供給され、イオン交換樹脂又は活性炭が洗浄される。このとき、糖化液の一部は、イオン交換樹脂又は活性炭に付着したままであるため、糖類の損失は避けられない。吸着塔に活性炭が充填されている場合、水蒸気賦活によって活性炭を洗浄してもよい。

[0032] (固形分分離工程)

吸着塔から供給された糖化液は、イオン交換樹脂又は活性炭の微粉末のような微細な固形分が含有されている場合が多い。このため、吸着工程後の糖化液は、濾紙、メッシュフィルター又は公称孔径0.05~0.1 μ m程度の濾過膜を備える固形分分離装置へと供給され、固形物が除去される。固形分分離装置の濾液は、逆浸透膜装置又はナノ濾過膜装置へと供給される。

[0033] 吸着塔内のイオン交換樹脂又は活性炭の吸着能は、徐々に低下するため、下流側の逆浸透膜装置の負荷が変動しやすい。また、イオン交換樹脂又は活性炭による吸着処理によっては、糖化液中の色素成分を効率よく除去することは困難であり、逆浸透膜装置にはファウリングが発生しやすい。

[0034] [実施例]

バイオマスとしてバガスを平均粒径1mm以下に微細化し、亜臨界状態の高温高圧水を用いる加水分解法によって糖化工程を行った。得られた糖化液は、定量濾紙No. 5Cを用いて固形分を分離された。固形分分離後の糖化液を、公称分画分子量6000の限外濾過膜を備える膜分離装置に供給し、濾過工程を行った。この膜分離装置の濾液を、有効面積32cm²の逆浸透膜を備える逆浸透膜装置に供給し、透過流束を測定した。

[0035] [比較例]

実施例と同じ糖化液に、平均粒径1mmの下水処理用粒状活性炭を、糖化液質量に対して2.5質量%添加し、一晚攪拌した。攪拌終了後10分間静置し、公称孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターを備えるフィルター装置（固形分分離装置）を用いて、上清である糖化液の濾過工程を行った。このフィルター装置の濾液を、実施例と同じ条件で逆浸透膜装置に供給した。

[0036] <逆浸透膜の透過流量の変化>

実施例及び比較例について、逆浸透膜の透過流量を経時的に測定した。図4は、逆浸透膜の透過時間（運転時間）と透過流量との関係をプロットしたグラフを示す。図4より、実施例では、比較例よりも逆浸透膜の透過流量の減少が少なく、ファウリングの発生が抑制されていることが確認された。

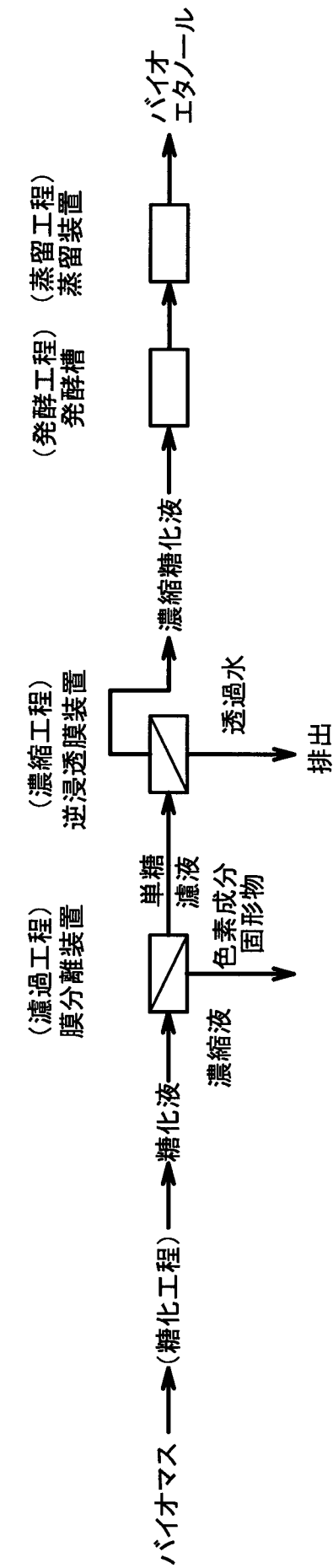
産業上の利用可能性

[0037] 本発明の濃縮糖化液製造方法は、バイオエタノール製造分野のようなエネルギー分野において有用である。

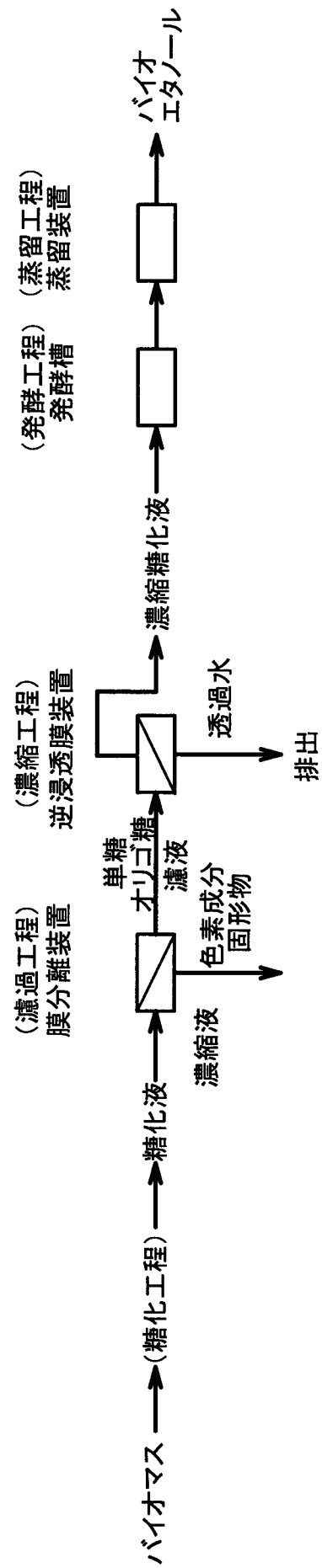
請求の範囲

- [請求項1] セルロース系バイオマスを加水分解して糖化液を得る糖化工程と、
 糖化液を膜分離装置によって濾過する濾過工程と、
 濾過された糖化液を逆浸透膜装置又はナノ濾過膜装置によって濃縮
 する濃縮工程と、
 を有する濃縮糖化液製造方法であって、
 前記膜分離装置は、分画分子量1000以上7000以下の範囲にある分離
 膜を備える膜分離装置であり、
 前記濾過工程は、前記膜分離装置の濾液を前記逆浸透膜装置又は前
 記ナノ濾過膜装置へと供給する工程である、濃縮糖化液製造方法。

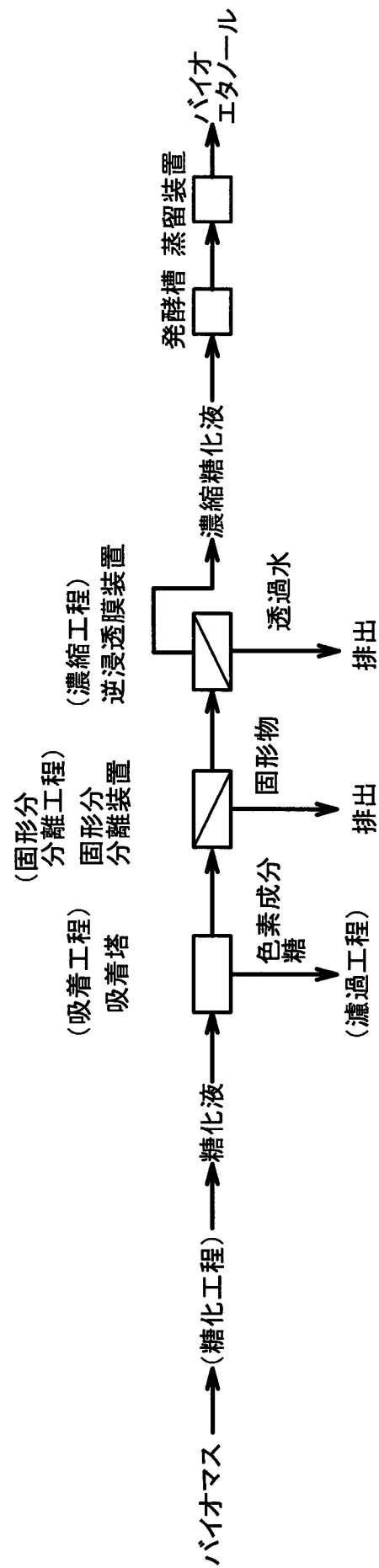
[図1]



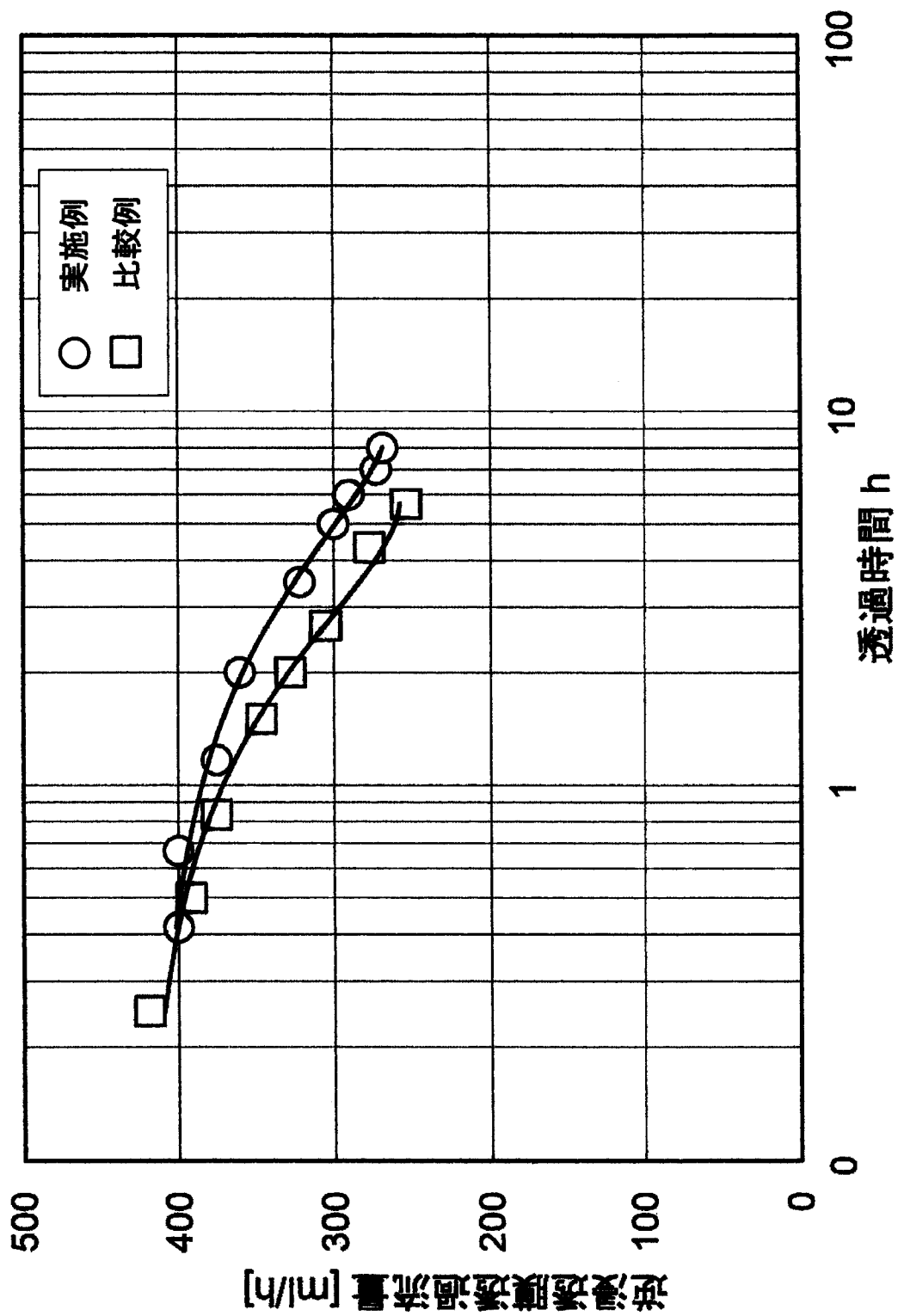
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/007087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C13K1/02(2006.01)i, C13B10/00(2011.01)i

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)

C13K1/02, C13B10/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII),
WPIDS/WPIX (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 58-198299 A (Shinnenryoyu Kaihatsu Gijutsu Kenkyu Kumiai), 18 November 1983 (18.11.1983), page 2; examples; figures (Family: none)	1
Y	WO 2010/067785 A1 (Toray Industries, Inc.), 17 June 2010 (17.06.2010), paragraphs [0065] to [0066], [0075] to [0081]; example 8; fig. 4 & JP 4770987 B & US 2011/0250637 A1 & EP 2371973 A1 & CN 102639722 A & KR 10-2011-0094005 A	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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
20 February, 2014 (20.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/007087

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/133477 A1 (Toray Industries, Inc.), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraphs [0082] to [0083]; claims 1 to 2 & JP 5246380 B	1
A	WO 2011/111451 A1 (Toray Industries, Inc.), 15 September 2011 (15.09.2011), & US 2013/0004994 A1 & EP 2546353 A1 & CN 102791872 A	1
A	WO 2011/115040 A1 (Toray Industries, Inc.), 22 September 2011 (22.09.2011), & US 2013/0203117 A1 & EP 2548966 A1 & CN 102791874 A & KR 10-2013-0038818 A	1
A	SMITH, T. Benjamin, et al., "Empirical Evaluation of Inhibitory Product, Substrate, and Enzyme Effects During the Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass", Appl. Biochem. Biotechnol., 2010, Vol.161, No.1/8, p.468-482	1
E,X	JP 2013-255457 A (Toray Industries, Inc.), 26 December 2013 (26.12.2013), (Family: none)	1
E,X	WO 2014/007189 A1 (Toray Industries, Inc.), 09 January 2014 (09.01.2014), (Family: none)	1
E,X	WO 2013/187385 A1 (Toray Industries, Inc.), 19 December 2013 (19.12.2013), (Family: none)	1
P,X	WO 2013/172446 A1 (Toray Industries, Inc.), 21 November 2013 (21.11.2013), (Family: none)	1
P,X	WO 2013/018694 A1 (Toray Industries, Inc.), 07 February 2013 (07.02.2013), (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C13K1/02(2006.01)i, C13B10/00(2011.01)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（I P C））

Int.Cl. C13K1/02, C13B10/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN), JSTplus/JMEDplus/JST7580(JDreamIII), WPIDS/WPIX(STN)

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
X	JP 58-198299 A（新燃料油開発技術研究組合）1983. 11. 18, 第2頁、実施例、 図 (ファミリーなし)	1
Y	WO 2010/067785 A1（東レ株式会社）2010. 06. 17, [0065]-[0066]、 [0075]-[0081]、実施例8、図4 & JP 4770987 B & US 2011/0250637 A1 & EP 2371973 A1 & CN 102639722 A & KR 10-2011-0094005 A	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

2 0 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

島居 敬司

4 B

4 0 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

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
Y	WO 2012/133477 A1 (東レ株式会社) 2012. 10. 04, [0082]-[0083]、請求項 1-2 & JP 5246380 B	1
A	WO 2011/111451 A1 (東レ株式会社) 2011. 09. 15, & US 2013/0004994 A1 & EP 2546353 A1 & CN 102791872 A	1
A	WO 2011/115040 A1 (東レ株式会社) 2011. 09. 22, & US 2013/0203117 A1 & EP 2548966 A1 & CN 102791874 A & KR 10-2013-0038818 A	1
A	SMITH, T. Benjamin, et al., "Empirical Evaluation of Inhibitory Product, Substrate, and Enzyme Effects During the Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass", Appl. Biochem. Biotechnol., 2010, Vol.161, No.1/8, p.468-482	1
E, X	JP 2013-255457 A (東レ株式会社) 2013. 12. 26, (ファミリーなし)	1
E, X	WO 2014/007189 A1 (東レ株式会社) 2014. 01. 09, (ファミリーなし)	1
E, X	WO 2013/187385 A1 (東レ株式会社) 2013. 12. 19, (ファミリーなし)	1
P, X	WO 2013/172446 A1 (東レ株式会社) 2013. 11. 21, (ファミリーなし)	1
P, X	WO 2013/018694 A1 (東レ株式会社) 2013. 02. 07, (ファミリーなし)	1