

(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
2015 年 7 月 2 日(02.07.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/098070 A1

- (51) 国際特許分類:
C12P 19/00 (2006.01) *C13K 1/02* (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/006348
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 19 日(19.12.2014)
- (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 2013-269373 2013 年 12 月 26 日(26.12.2013) JP
特願 2014-161541 2014 年 8 月 7 日(07.08.2014) 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: 楠田 浩雅 (KUSUDA, Hiromasa). 和泉 憲明 (IZUMI, Noriaki). 田尻 浩範 (TAJIRI, Hiromori). 辻田 章次 (TSUJITA, Shoji). 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 OF-

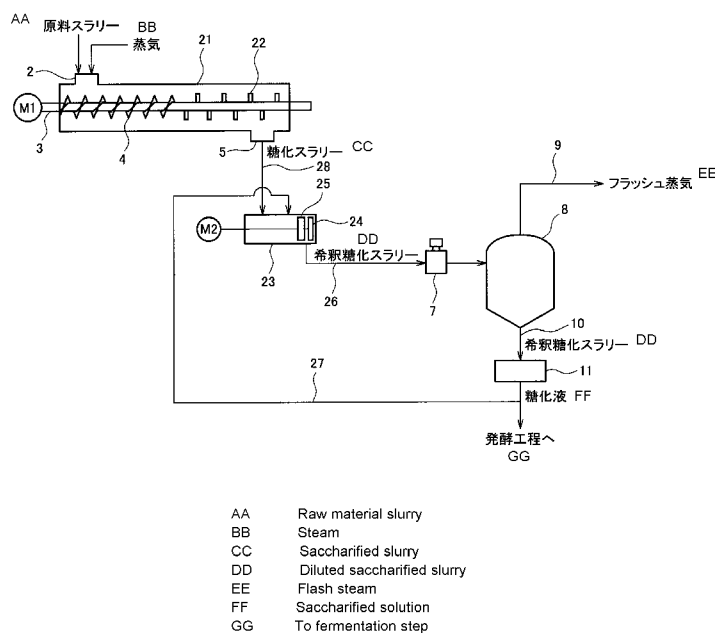
FICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町 1 2 3 番地の 1 貿易ビル 3 階 Hyogo (JP).

- (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, 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, ST, 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).

[続葉有]

(54) Title: SACCHARIFIED SOLUTION PRODUCTION METHOD USING BIOMASS AS RAW MATERIAL, SACCHARIFIED SOLUTION PRODUCTION DEVICE, AND CONTINUOUS REACTOR

(54) 発明の名称: バイオマスを原料とする糖化液製造方法、糖化液製造装置及び連続式反応器



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a saccharified solution production method in which: a saccharified slurry is obtained by using a continuous reactor to subject a cellulosic biomass slurry to hot water treatment while in a supercritical state or a subcritical state; uniform mixing with respect to a cross section that is perpendicular to a mixing shaft for the slurry and a plug flow with respect to the axial direction are maintained; and plugging of a pressure reducing valve is unlikely to occur when flash evaporating a high-temperature, high-pressure slurry after hot water treatment. Another purpose of the present invention is to provide a saccharified solution production device and a continuous reactor that are suitable for implementing the abovementioned production method. The present invention is characterized in that when using a continuous reactor to continuously subject a cellulosic biomass slurry to hot water treatment, vigorous stirring is performed at an anterior section of the continuous reactor, stirring is performed using a stirring device that has weak driving force at a posterior section, and stirring is performed uniformly with respect to a cross surface that is perpendicular to the stirring shaft while plug flow is maintained with respect to the axial direction. The saccharified slurry is preferably diluted with a saccharified solution, solid matter is subsequently crushed using a crushing device, and the result is subjected to flash evaporation.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/098070 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、連続式反応器によってセルロース系バイオマスのスラリーを超臨界状態又は亜臨界状態で熱水処理することにより糖化スラリーを得る糖化液製造方法であって、スラリーの混合軸に垂直な断面に対する均一混合と軸方向に対するプラグフローを維持しつつ、熱水処理後に高温高压スラリーをフラッシュ蒸発させる際に減圧弁の目詰まりが起こりにくい製造方法の提供を目的とする。また、本発明は、そのような製造方法の実施に適した糖化液製造装置及び連続式反応器の提供を目的とする。本発明は、セルロース系バイオマスのスラリーを連続式反応器によって連続的に熱水処理する際に、連続式反応器の前段部では強力に攪拌し、後段部分では推進力の弱い攪拌装置によって攪拌し、混合軸に垂直な断面に対して均一混合しながら、軸方向に対してプラグフローを維持することを特徴とする。糖化スラリーは、好ましくは糖化液を用いて希釈した後、破碎装置によって固形物を破碎し、フラッシュ蒸発させる。

明 細 書

発明の名称：

バイオマスを原料とする糖化液製造方法、糖化液製造装置及び連続式反応器

技術分野

[0001] 本発明は、糖類をアルコール発酵又は乳酸発酵のような発酵手段によってエタノール（バイオエタノール）又はポリ乳酸のようなバイオケミカルを製造するために利用される、セルロース系バイオマスを超臨界状態又は亜臨界状態で加水分解して糖化液を製造する方法及び装置に関する。本発明はまた、セルロース系バイオマスを超臨界状態又は亜臨界状態で加水分解して糖化液を製造する装置に適した、連続式反応器に関する。

背景技術

[0002] バイオマスエネルギー利用の一環として、植物の主成分であるセルロース又はヘミセルロースを分解して糖化液を製造し、糖をアルコール発酵させることによってエタノールを得ようとする試みがある。そこでは、得られたエタノールは、燃料用として主として自動車燃料に一部混入させたり、ガソリンの代替燃料として利用したりすることが計画されている。

[0003] さらに近年では、セルロース又はヘミセルロースを分解して得られた糖化液を乳酸発酵に供してL-乳酸を製造し、これを重合させてバイオベースポリマーの一種であるポリ乳酸を製造することも工業的に行われるようになっていく。ポリ乳酸は、生分解性プラスチックとして注目されている。

[0004] 植物の主な成分には、セルロース（炭素6個から構成されるC6単糖であるグルコースの重合物）、ヘミセルロース（炭素5個から構成されるC5単糖とC6単糖の重合物）、リグニン、デンプンが含まれるが、エタノールはC5単糖、C6単糖、それらの複合体であるオリゴ糖のような糖類を原料として、酵母菌のような微生物の発酵作用によって生成される。

[0005] セルロース又はヘミセルロースのようなセルロース系バイオマスを糖類に

分解するには、１）硫酸など強酸の酸化力により加水分解する方法、２）酵素により分解する方法、３）超臨界水又は亜臨界水の酸化力を利用する方法、の３種類が工業的に利用されようとしている。しかし、１）の酸分解法は、添加した酸が酵母菌又は乳酸菌のような発酵用細菌に対して阻害物質となることから、セルロース又はヘミセルロースを糖類に分解した後、糖類を発酵させる前に添加した酸の中和処理が必須であり、その処理費用の点で経済的に実用化困難な面がある。２）の酵素分解法は、常温常圧処理が可能ではあるが、有効な酵素が見出されておらず、発見されたとしても酵素の生産コストが高くなることが予想されており、経済性の面で未だ工業規模では実現の目処が立っていない。

[0006] ３）の超臨界水又は亜臨界水によってセルロース系バイオマスを加水分解して糖類とする方法として、セルロース粉末を240～340℃の加圧熱水と接触させて加水分解することを特徴とする非水溶性多糖類の製造方法が、特許文献１に開示されている。特許文献２は、細片されたバイオマスを140～230℃で飽和水蒸気圧以上に加圧した熱水で所定時間加水分解してヘミセルロースを分解抽出し、その後セルロースの分解温度以上に加熱した加圧熱水で加水分解してセルロースを分解抽出する方法を開示している。特許文献３は、平均重合度100以上のセルロースを、温度250℃以上450℃以下、圧力15MPa以上450MPa以下の超臨界水又は亜臨界水と0.01秒以上5秒以下接触反応させ、その後冷却して温度250℃以上350℃以下、圧力15MPa以上450MPa以下の亜臨界水と1秒以上10分以下接触させて加水分解することを特徴とするグルコース及び／又は水溶性セロオリゴ糖の製造方法を開示している。

[0007] 特許文献４は、木質バイオマスから、高収率、高効率で糖類を得ることに加え、C5糖類とC6糖類を含む糖類と、C6糖類を含む糖類を分離して回収することができる糖類の製造方法を開示している。特許文献４の糖類の製造方法は、木質バイオマスに、高温高圧水を加えたスラリーを加熱処理する第１スラリー加熱工程（S1）と、加熱処理されたスラリーを、液体成分と、固体成分とに分離する第１分離工程（S2）と、分離された固体成分に、水を加えて

スラリーとし、当該スラリーを加熱処理する第2スラリー加熱工程（S3）と、加熱処理されたスラリーを、液体成分と、固体成分とに分離する第2分離工程（S4）と、分離された液体成分から水を除去して糖類を取得する有用成分取得工程（S5）と、を含み、有用成分取得工程（S5）において、糖類を取得することに加え、さらに、第1分離工程（S2）で分離された液体成分から水を除去して、糖類を取得することを特徴とする。

[0008] 特許文献5は、セルロース及び/又はヘミセルロース由来の、セロビオース、セロオリゴ糖類、キシロース、アラビノース、グルコースからなる群より選択されるいずれかを基質として含む環境（medium）で、L-乳酸を生産可能な乳酸菌（但し、エンテロコッカス・ムンヅティ（*Enterococcus mundtii*）NITE BP-965を除く）を培養し、L-乳酸を得る工程を含む、L-乳酸の生産方法を開示している。

[0009] 特許文献6は、処理装置の処理経路を経て排出される含液固形物を、管を介して固液分離装置に対して送り、固液分離を行う処理設備であって、前記固液分離により生成する液分の一部を前記処理装置の処理経路内に供給するように構成したことを特徴とする含液固形物の処理設備を開示している。バイオマスを高温高圧下で加水分解して連続して糖化液を得る場合、スクリーフィーダーのような搬送手段を内部に備える連続式反応器が使用されることが一般的であり、特許文献6では、そのような連続式反応器が使用されている。

[0010] 特許文献7は、特許文献6の処理設備と同様のバイオマス処理装置を開示している。特許文献7のバイオマス処理装置は、水又は糖化液を反応器内にスプレーすることにより、原料の炭化、及び炭化物による閉塞を軽減するとされている。

[0011] 特許文献8は、糖化液の過分解を防止するため、圧力容器から取り出された高温高圧スラリーをフラッシュ蒸発させるセルロース系バイオマスの糖化分解方法及び糖化分解装置を開示している。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2000-186102号公報
特許文献2：特開2002-59118号公報
特許文献3：特開2003-212888号公報
特許文献4：特開2010-81855号公報
特許文献5：特開2013-165719号公報
特許文献6：特開2006-68606号公報
特許文献7：特開2012-22号公報
特許文献8：国際公開第2008/050740号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 超臨界水又は亜臨界水によってセルロース系バイオマスを加水分解して糖類とする場合、熱水処理するセルロース系バイオマススラリー中のバイオマス濃度（固形物濃度）が高い方が、同じエネルギーによって加熱可能なバイオマス量が増加するため、エネルギー効率が低い。また、バイオマス濃度が高い方がより高濃度の糖化液が得られるため、発酵工程に供する糖化液を濃縮する際の濃縮負荷も軽減し得る。通常、バイオマススラリーの固形物濃度は、5～10質量％に調整される。
- [0014] ところが、エネルギー効率を向上させるためにセルロース系バイオマススラリーの固形物濃度を高めると、スラリーの流動性が低下して、配管を用いてスラリーを輸送することが困難となる。このことは、連続式反応器を用いてバイオマススラリーを連続的に加水分解する上で大きな障害となる。また、セルロース系バイオマススラリーのバイオマス濃度を高めると、間接熱交換器における熱伝導率が低下するという問題も生じる。
- [0015] 連続式反応器を用いてバイオマススラリーを連続的に熱水処理する場合、高温蒸気と十分に攪拌してバイオマススラリーを十分に加熱すると共に、熱水処理時間を一定に維持するために、加熱されたスラリーを反応器内部でプラグフローとして移動させる必要がある。バイオマススラリーを高濃度とす

る場合には、攪拌強度を従来よりも上げなければならないが、単に攪拌強度を上げるだけではプラグフローが崩れてしまい、未反応のバイオマススラリー又は糖類の過分解産物が連続式反応器の出口へと排出されることになる。その結果、糖化率が低下することになる。

[0016] 特許文献6に開示されている処理設備は、反応器出口のスラリーに糖化液を混合するため、反応器出口の閉塞は防止できても、高濃度のバイオマススラリーを反応器内でプラグフローさせるための構成を備えていない。特許文献7に開示されている処理装置も、高濃度のバイオマススラリーを反応器内でプラグフローさせるための構成を備えていない。

[0017] ここで、反応器から取り出された高温高圧のバイオマススラリーは、すぐに亜臨界状態以下の温度に冷却しなければ、糖類が有機酸に過分解され、糖類の収率が低下してしまう。特許文献8の糖化分解方法及び糖化分解装置はバッチ式であるが、本発明者等は、セルロース系バイオマススラリーの固形物濃度を高めた場合、フラッシュタンク入口にある減圧弁が目詰まりしやすくなることを確認した。従って、セルロース系バイオマススラリーの固形物濃度を高めることは、高温高圧スラリーをフラッシュ蒸発によって冷却する際にも、問題を引き起こす。特許文献6及び7には、フラッシュ蒸発による高温高圧スラリーの冷却は、開示されていない。

[0018] 本発明は、連続式反応器によってセルロース系バイオマスのスラリーを超臨界状態又は亜臨界状態で熱水処理することにより糖化スラリーを得る糖化液製造方法であって、スラリーの混合軸に垂直な断面に対する均一混合と軸方向に対するプラグフローを維持しつつ、熱水処理後に高温高圧スラリーをフラッシュ蒸発させる際に減圧弁の目詰まりが起こりにくい製造方法の提供を目的とする。本発明はまた、そのような製造方法の実施に適した糖化液製造装置の提供も目的とする。

課題を解決するための手段

[0019] バイオマススラリーの糖化反応には、温度（超臨界状態又は亜臨界状態）及び水分が必要であり、破碎されたバイオマス原料と、蒸気と、水分とを激

しく混合する必要がある。バイオマススラリーの固形物濃度を高める場合には、より激しい攪拌が必要となる。

[0020] 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、固形物濃度15質量%以上50質量%以下に調整されたセルロース系バイオマスのスラリーを超臨界状態又は亜臨界状態で熱水処理する場合、糖化反応の進行につれてバイオマスの一部が可溶化し、スラリーの粘度が低下する点に注目した。さらに、本発明者等は、固形物濃度が従来よりも高い糖化スラリーに含有されている固形物（連続式反応器内で発生した固着物のような固形物）をカッターポンプのような破碎装置によって細かく破碎することにより、糖化スラリーをフラッシュ蒸発させても減圧弁が目詰まりしにくいことに注目した。その結果、本発明者等は、本発明を完成させるに至った。

[0021] 具体的に、本発明は、

セルロース系バイオマスのスラリーを、連続式反応器内において超臨界状態又は亜臨界状態で熱水処理することにより糖化スラリーを得る糖化分解工程と、

前記連続式反応器から取り出された糖化スラリーを破碎装置に供給し、前記連続式反応器内で発生した固形物を破碎する破碎工程と、

前記破碎装置から取り出された糖化スラリーを、減圧弁を介してフラッシュタンク内でフラッシュ蒸発させて冷却するフラッシュ工程と、

前記フラッシュタンクから取り出されたスラリーを、糖化液及び固形物に固液分離する固液分離工程と、

を有することを特徴とする、バイオマスを原料とする糖化液製造方法に関する。

[0022] 本発明はまた、

セルロース系バイオマスのスラリーを超臨界状態又は亜臨界状態で熱水処理する連続式反応器と、

前記連続式反応器から取り出された糖化スラリーに含有される、前記連続式反応器内で発生した固形物を破碎する破碎装置と、

前記破碎装置から取り出される糖化スラリーを、減圧弁を介してフラッシュ蒸発させるフラッシュタンクと、

前記フラッシュタンクから取り出されたスラリーを、糖化液及び固形物に固液分離する固液分離装置と、

前記連続式反応器から取り出される糖化スラリーを前記破碎装置へと供給する糖化スラリー供給配管と、

を有する、バイオマスを原料とする糖化液製造装置に関する。

[0023] 本発明は、セルロース系バイオマスのスラリー及び蒸気を混合する前段部と、蒸気と混合されたスラリーを混合軸に垂直な断面に対して均一混合しながら、軸方向に対してプラグフローとして出口方向へと移動させる後段部とから構成される連続式反応器を用いて、セルロース系バイオマスのスラリーを超臨界状態又は亜臨界状態で熱水処理することを第一の特徴とする。

[0024] 前記破碎工程において、前記固液分離工程で得られる糖化液の一部を糖化スラリーに添加し、糖化スラリーを希釈することが好ましい。

[0025] 糖化液製造装置は、前記固液分離装置から取り出される糖化液の一部を前記破碎装置へと供給する糖化液供給配管をさらに備え、

前記破碎装置は、前記連続式反応器から取り出された糖化スラリーと糖化液とを混合し、希釈された糖化スラリーに含有される固形物を破碎する破碎装置であることが好ましい。

[0026] 糖化スラリーを糖化液によって希釈することにより、破碎装置による固形物の破碎が容易になり、フラッシュ蒸発させる際の減圧弁の目詰まりもより起こりにくくなる。

[0027] 前記連続式反応器は、

セルロース系バイオマスのスラリー及び蒸気を混合する二軸式スクリュー、二軸式パドル、オーバル翼又はニーダを備える前段部と、

蒸気と混合されたスラリーを混合軸に垂直な断面に対して均一混合しながら、軸方向に対してプラグフローとして出口方向へと移動させるピン羽根又は板羽根を備える後段部とから構成されることが好ましい。

[0028] 前段部においては、二軸式スクリー、二軸式パドル、オーバル翼又はニーダによって、破碎されたバイオマス原料と蒸気と水分とを激しく混合する。加水分解が進行してスラリーの粘度が低下する後段部においては、前段部のような激しい混合を行うとスラリーのプラグフローが維持できなくなるためピン羽根又は板羽根によって緩やかな混合を行う。前段部は、連続式反応器の入口側の1/4～1/2とすることが実用的である。この第一の特徴により、本発明においては、バイオマススラリーと蒸気とを十分に攪拌しつつ、反応器内の後段において、混合軸に垂直な断面に対して均一混合しながら、軸方向に対してプラグフローを維持することが可能となる。

[0029] 本発明は、固液分離工程で得られる糖化液の一部を用いて高温高压スラリーを希釈し、その粘度を低下させると共に、カッターポンプのような破碎装置によってスラリーに含有されている固形物（連続式反応器内で発生した固着物のような固形物）を破碎した後、フラッシュタンクへと供給して高温高压スラリーをフラッシュ蒸発させて急冷することを第二の特徴とする。

[0030] 高温高压の糖化スラリーをフラッシュタンクへと供給してフラッシュ蒸発させる場合、フラッシュタンク入口の減圧弁に固形物が目詰まりしやすいが、従来よりも糖化スラリーの固形物濃度が高い場合、さらに減圧弁が目詰まりしやすくなってしまう。そこで、連続式反応器から取り出された高温高压スラリーと、糖化スラリーを冷却した後の固液分離工程によって得られる糖化液の一部とを破碎装置へと供給し、糖化スラリーを希釈して粘度を低下させる。さらに、希釈された糖化スラリーを破碎装置によってより細かく破碎する。その結果、希釈された糖化スラリーのフラッシュ蒸発による減圧弁の目詰まりを防止し得る。

[0031] 前記破碎装置は、
糖化スラリー及び糖化液を混合する攪拌装置を備える混合室と、
糖化液によって希釈された糖化スラリーに含有される固形物を粉碎するための破碎刃と、
固形物を分離するスクリーンと、

を備え、

前記糖化スラリー供給配管と前記糖化液供給配管とが前記混合室に接続され、

前記スクリーンを通過した希釈された糖化スラリーを外部へと供給することが好ましい。

[0032] このような構造の破碎装置を用いれば、糖化スラリーに含有されている固形物を破碎刃によって破碎し、固形物がスクリーンを通過する程度に破碎された糖化スラリーをフラッシュタンクへと供給することが可能となる。

[0033] さらに本発明は、

セルロース系バイオマスのスラリーを超臨界状態又は亜臨界状態で熱水処理する連続式反応器であって、

セルロース系バイオマスのスラリー及び蒸気を混合する二軸式スクリュー、二軸式パドル、オーバル翼又はニーダを備える前段部と、

蒸気と混合されたスラリーを混合軸に垂直な断面に対して均一混合しながら、軸方向に対してプラグフローとして出口方向へと移動させるピン羽根又は板羽根を備える後段部とから構成されていることを特徴とする、連続式反応器に関する。

[0034] 前記前段部は、連続式反応器の入口側の1/4～1/2の位置であることが好ましい。

[0035] 本発明の連続式反応器は、前記前段部の二軸式スクリュー、二軸式パドル、オーバル翼又はニーダと、

前記後段部のピン羽根又は板羽根とが、

同じ回転軸上に設けられていることが好ましい。

[0036] 本発明の連続式反応器は、回転軸を2本並列して有することが好ましい。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、セルロース系バイオマスのスラリーを、連続式反応器によって安定して連続的に熱水処理可能であり、フラッシュ蒸発による糖化スラリーの急冷においても、減圧弁の目詰まりが起こりにくい。本発明では、

固形物濃度15質量%以上50質量%以下に調整されたセルロース系バイオマスのスラリーを処理可能である。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]比較例1の糖化液製造装置の模式図を示す。

[図2]実施例の糖化液製造装置の模式図を示す。

[図3]連続式反応器の別例を示す。

[図4]破碎装置の一例の模式図を示す。

[図5]比較例2の糖化液製造装置の模式図を示す。

発明を実施するための形態

[0039] 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、以下の記載に限定されない。

[0040] [比較例1／予備試験]

セルロース系バイオマスとして、稲藁を使用した。稲藁は、まず粉碎機によって平均粒径100～200 μ mに粉碎された。粉碎された稲藁に水を加えて混合し、固形物濃度7質量%のバイオマスの原料スラリーを調製した。この原料スラリーを、間接加熱型シェルアンドチューブ型反応器41（自社製）の入口43に高圧ポンプを用いて供給した。間接加熱型シェルアンドチューブ型反応器41内は、温度180℃、圧力2MPaに調整された。図1は、比較例1の糖化液製造装置の模式図を示す。間接加熱型シェルアンドチューブ型反応器41の内部には、スラリー加熱チューブ42が設けられているが、攪拌装置は設けられていない。間接加熱型シェルアンドチューブ型反応器41の出口44から取り出された糖化スラリーは、経路6、減圧弁7を経てフラッシュタンク8へと供給された。

[0041] 試験開始後、24時間経過後から、徐々に反応器内の圧力損失が増加し、72時間経過後には運転継続困難となった。その時点で運転を中止し、開放点検したところ、反応器内部が付着物によって閉塞されていた。原料スラリーの固形物濃度を3質量%とした場合にも、ほぼ同様の結果となった。

[0042] このことから、反応器内部には、付着物を除去するための攪拌手段（攪拌

機)が必要であり、反応器出口側又はその下流側には、反応器から剥離した付着物(原料スラリーに含有される固形物が焦げて固まった固化体)を破碎する破碎機も必要と判断された。原料スラリーの固形物濃度を従来よりも高くする場合には、なおさら上記構成が必要になると判断された。

[0043] [実施例]

予備試験と同じ稲藁を用いて、固形物濃度30質量%の原料スラリーを調製した。この原料スラリーを用いて、図2に示す糖化液製造装置によって糖化液を製造した。原料スラリーは、連続式反応器21の入口2へと供給される。連続式反応器21の入口2へは、蒸気も供給され、原料スラリーを加熱するために使用される。

[0044] 連続式反応器21は、2種類の攪拌装置を内部に備え、その回転軸3は、モータM1によって駆動される。前段部の攪拌装置4は、スクリュウ、パドル、オーバル翼又はニーダである。後段部の攪拌装置22は、ピン羽根又は板羽根である。図2では、回転軸は1本に描かれているが、実際には回転軸は水平方向に2本並列しており、それぞれに攪拌装置4及び攪拌装置22が備わっている。すなわち、攪拌装置4及び攪拌装置22は、図2では二軸式となっている。

[0045] 連続式反応器21の入口2から投入された原料スラリーは、前段部の攪拌装置4によって蒸気と激しく混合され、所定温度まで加熱及び加圧されながら、出口5方向(図2では右側)へと移動される。高温高圧となった原料スラリーは、後段部へと移動される間に、含有されているセルロース又はヘミセルロースの一部が加水分解され、糖へと分解され、粘度も低下する(糖化スラリー)。攪拌装置4によって糖化スラリーを出口5まで搬送しようとする、攪拌装置4付近の糖化スラリーは出口5へと前進するが、攪拌装置4から離れた連続式反応器21内壁付近の糖化スラリーは後退し、結果として糖化スラリーのプラグフローが崩れてしまう。

[0046] プラグフローが崩れた場合、攪拌装置4付近の糖化スラリーは、所定時間よりも熱水処理時間が短くなり、セルロース又はヘミセルロースの糖類への

加水分解が不十分となる。一方、反応容器内壁付近の糖化液スラリーは、所定時間よりも熱水処理時間が長くなり、セルロース又はヘミセルロースの加水分解によって得られた糖類が有機酸のような過分解物へと変化してしまう。

[0047] そこで、連続式反応器 2 1 には、後段部の攪拌装置 2 2 としてピン羽根又は板羽根が設けられている。ピン羽根又は板羽根は、スクリュー、パドル、オーバル翼又はニーダと比較して、攪拌物の推進力が小さいため、前段部の攪拌機 4 によって原料スラリーと蒸気とを激しく混合するために、モータ M 1 によって回転軸の回転数を増大させても、糖化スラリーのプラグフローが崩れにくい。その結果、後段部を搬送する糖化スラリーの熱水処理時間が制御しやすく、糖化収率を向上させ得るという効果が得られる。後段部の攪拌装置 2 2 の周速は、0.5m/秒以上に調整されることが好ましい。

[0048] 連続式反応器 2 1 の出口 5 から取り出された高温高圧の糖化スラリーは、反応器から剥離した付着物を含有する場合が多い。さらに、原料スラリーの固形物濃度が高いほど、固形物濃度及び粘度が高い。そのため、直接フラッシュタンク 8 へと供給してフラッシュ蒸発させようとするれば、減圧弁 7（通常はアングル弁）に付着物及び／又は固形物が目詰まりしやすい。そこで、本発明では、糖化スラリーに、後段の糖化スラリーの固液分離によって得られる糖化液の一部を混合して希釈し、粘度をさらに低下させた上で、破碎装置 2 3 を用いて、希釈された糖化スラリーに含有されている固形物を細かく破碎することが好ましい。

[0049] 図 3 は、連続式反応器の構造の別例を示す。連続式反応器の必要容量を大きくする場合、前段部 5 1 と後段部 5 5 とが分離した構造とすることが好ましい。図 3 では、攪拌装置 4 を備える前段部 5 1 と、攪拌装置 2 2 を備える後段部 5 5 とが、独立したケーシングとなっており、両者で連続式反応器 5 6 が構成されている。攪拌装置 4 の回転軸 3 は、モータ M 1 a によって駆動され、攪拌装置 2 2 の回転軸 5 7 は、モータ M 1 b によって駆動される。

[0050] 前段部 5 1 及び後段部 5 5 の機能は、図 2 に示される連続式反応器 2 1 の

前段部及び後段部と同じである。前段部 5 1 の入口 2 から投入された原料スラリーは、攪拌装置 4 によって蒸気と激しく混合され、所定温度まで加熱及び加圧されながら、出口 5 2 へと移動される。高温高圧となった原料スラリーは、移送経路 5 3 を経て、後段部 5 5 の入口 5 4 へと供給される。移送経路 5 3 は、密閉系である。

[0051] 連続式反応器 5 6 においては、後段部 5 5 の内容積を前段部 5 1 の内容積よりも大きくすることが好ましい。後段部 5 5 の攪拌機 2 2 は、二軸式でもよく、一軸式でもよい。

[0052] 図 4 は、破碎装置 2 3 の一例の模式図を示す。破碎装置 2 3 は、混合室 3 1 と破碎刃 2 5 とスクリーン 2 4 とを有する。混合室 3 1 には、攪拌装置 3 2 が備えられている。攪拌装置 3 2 の回転軸 3 3 は、モータ M 2 によって駆動される。破碎刃 2 5 も回転軸 3 3 に接続されている。糖化スラリー入口 3 4 には、糖化スラリー供給配管 2 8 が接続されており、連続式反応器 2 1 の出口 5 から取り出された糖化スラリーが供給される。糖化液入口 3 5 には、糖化液供給配管 2 7 が接続されており、後述する固液分離装置から得られる糖化液の一部が供給される。糖化スラリー入口 3 4 と糖化液入口 3 5 を一体化してもよい。

[0053] 混合室 3 1 へと供給された糖化スラリーと糖化液は、攪拌装置 3 2 によって攪拌され、糖化スラリーが希釈される。攪拌装置 3 2 は、スクリー又はパドルであることが好ましい。希釈された糖化スラリーは、破碎刃 2 5 によって固形物が粉碎されながら、混合室 3 1 とスクリーン 2 4 の間を循環する。破碎刃 2 5 は、カッター状又は石臼状であることが好ましい。破碎刃 2 5 とスクリーン 2 4 とのクリアランスを 0.05~0.5mm とすることにより、スクリーン 2 4 は、固定刃としての役割を兼用することもある。

[0054] スクリーン 2 4 を通過できるほど、固形物が十分に粉碎された希釈糖化スラリーは、出口 3 6 から経路 2 6 へと取り出される。スクリーン 2 4 は、ステンレスのような金属製であり、その網目の開孔径は、1~5mm であることが好ましい。

[0055] 経路 26 へと取り出された希釈糖化スラリーは、減圧弁 7 を経由してフラッシュタンク 8 へと供給される。ここで、希釈糖化スラリーがフラッシュタンク内でフラッシュ蒸発し、糖類の過分解が生じない温度にまで急冷される。本発明では、フラッシュ蒸発させる糖化スラリーを、その糖類濃度を下げないように糖化液によって希釈し、かつ、含有される固形物を破碎装置 23 によって粉碎することが好ましい。糖化液によって糖化スラリーを希釈することにより、原料スラリーの固形物濃度が従来よりも高くても、減圧弁 7 に固形物が目詰まりしにくい。

[0056] フラッシュ蒸気は、フラッシュ経路 9 から取り出され、必要に応じて熱回収される。冷却された糖化スラリーは、経路 10 から取り出され、経路 10 を経て固液分離装置 11 へと供給される。固液分離装置 11 の具体例は、デカンター、ドラムフィルター、ベルトフィルター、ディスクフィルター又はフィルタープレスである。糖化液は、必要に応じて逆浸透膜装置又は蒸留装置のような濃縮装置へと供給され、糖濃度が高められた後、アルコール発酵又は乳酸発酵のような発酵工程を行う発酵装置へと供給される。

[0057] ここで、固液分離装置 11 から取り出された糖化液の一部は、上述したように、糖化液供給配管 27 を経て破碎装置 23 の糖化液入口 35 へと供給される。糖化スラリーの希釈液として糖化液を使用することにより、糖化スラリーを希釈しても糖濃度は低下せず、濃縮装置（濃縮工程）における負荷増大を抑制し得る。運転開始時には、糖化スラリーの希釈に使用し得る糖化液が存在しないが、この場合は水ではなく、発酵工程に適した糖類の水溶液を希釈液として使用することが好ましい。

[0058] 調製された原料スラリーと蒸気（200℃、1.45MPa）とを連続式反応器（全容積200L、有効容積90L）に供給（供給量235kg/時）し、反応器内を165℃、0.9MPaに維持した。連続式反応器の前段部の攪拌装置はパドル46枚であり、後段部の攪拌装置はピン羽根80枚である。攪拌装置の周速は、0.7m/秒とした。蒸気と混合した後の原料スラリーの固形物濃度は、25質量%とした。この条件では、連続式反応器内に水又は糖化液を噴霧しなくても、原料スラリー（

糖化スラリー)の混合軸に垂直な断面に対する均一混合と軸方向に対するプラグフローが24時間以上安定しており、原料スラリーの炭化、及び炭化物による閉塞は認められなかった。糖化率は、計画値の70%であった。

[0059] 連続式反応器から取り出された糖化スラリーを、混合室の容積3L、破碎刃が Cutter 4枚付きインペラ、攪拌装置がパドル、スクリーンの網目の開孔径が3mmである破碎装置に供給(供給量1175kg/時)し、糖化スラリーに対して糖化液を5倍の割合で混合した。モータM2の回転数は、100rpmとした。この破碎装置から取り出された希釈糖化スラリーを、減圧弁(アングル弁、配管接続25A)を経て、内容積1.8m³のフラッシュタンクへと供給し、フラッシュ蒸発させた。この条件では、24時間経過しても減圧弁に閉塞は認められなかった。

[0060] [比較例2]

図5に示される糖化液製造装置の連続式反応器1は、攪拌装置4として二軸式スクリーを備える一般的な反応器であり、回転軸3は、モータMによって駆動される。連続式反応器1の寸法は、実施例で使用了連続式反応器21と同じである。

[0061] 蒸気を供給せず、常温で原料スラリーの模擬液と着色液とを連続式反応器1に供給して混合するトレーサテストを行ったところ、攪拌装置4による完全混合槽列状態となっており、プラグフローが崩れていることが確認された。

[0062] [比較例3]

破碎装置23を使用せず、糖化スラリーを糖化液によって希釈しないこと以外、すべて実施例と同様に操作した。定常運転中にグルコースを間欠的に投入し、連続式反応器21内部の流動解析を行った結果、完全混合槽列モデルとして4槽相当のプラグフローが維持できていた。糖化率は、計画値の70%に達していた。

[0063] しかし、24時間以上連続運転した場合、減圧弁7が頻繁に閉塞し、実用上大きなトラブルが生じた。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明のバイオマスを原料とする糖化液製造方法、糖化液製造装置及び連続式反応器は、セルロース系バイオマスを加水分解し、糖化液を製造するための方法及び装置として、バイオエネルギー分野及びバイオケミカル分野において有用である。

符号の説明

- [0065]
- 1, 21 : 連続式反応器
 - 2 : 連続式反応器の入口（投入口）
 - 3, 33 : 回転軸
 - 4 : 攪拌装置（スクリュー）
 - 5 : 連続式反応器の出口（取出口）
 - 6, 10, 26 : 経路
 - 7 : 減圧弁
 - 8 : フラッシュタンク
 - 9 : フラッシュ経路
 - 11 : 固液分離装置
 - 22 : 攪拌装置（ピン羽根）
 - 23 : 破碎装置
 - 24 : スクリーン
 - 25 : 破碎刃
 - 27 : 糖化液供給配管
 - 28 : 糖化スラリー供給配管
 - 31 : 混合室
 - 32 : 攪拌装置
 - 34 : 糖化スラリー入口
 - 35 : 糖化液入口
 - 36 : 破碎装置の出口
 - 37 : 回転軸支持部材

4 1 : 間接加熱型シェルアンドチューブ型反応器

4 2 : 原料スラリー加熱チューブ

4 3 : 間接加熱型シェルアンドチューブ型反応器の入口（投入口）

4 4 : 間接加熱型シェルアンドチューブ型反応器の出口（取出口）

4 5 : 蒸気入口

4 6 : 凝縮水出口

5 1 : 前段部

5 2 : 前段部の出口

5 3 : 移送経路

5 4 : 後段部の入口

5 5 : 後段部

5 6 : 連続式反応器

5 7 : 回転軸

M, M 1, M 1 a, M 1 b, M 2 : モータ

請求の範囲

- [請求項1] セルロース系バイオマスのスラリーを、連続式反応器内において超臨界状態又は亜臨界状態で熱水処理することにより糖化スラリーを得る糖化分解工程と、
- 前記連続式反応器から取り出された糖化スラリーを破碎装置に供給し、前記連続式反応器内で発生した固形物を破碎する破碎工程と、
- 前記破碎装置から取り出された糖化スラリーを、減圧弁を介してフラッシュタンク内でフラッシュ蒸発させて冷却するフラッシュ工程と、
- 、
- 前記フラッシュタンクから取り出されたスラリーを、糖化液及び固形物に固液分離する固液分離工程と、
- を有することを特徴とする、バイオマスを原料とする糖化液製造方法。
- [請求項2] 前記破碎工程において、前記固液分離工程で得られる糖化液の一部を糖化スラリーに添加し、糖化スラリーを希釈する、請求項1に記載の糖化液製造方法。
- [請求項3] 前記連続式反応器が、
- セルロース系バイオマスのスラリー及び蒸気を混合する二軸式スクリュウ、二軸式パドル、オーバル翼又はニーダを備える前段部と、
- 蒸気と混合されたスラリーを混合軸に垂直な断面に対して均一混合しながら、軸方向に対してプラグフローとして出口方向へと移動させるピン羽根又は板羽根を備える後段部とから構成される、請求項1又は2に記載の糖化液製造方法。
- [請求項4] セルロース系バイオマスのスラリーを超臨界状態又は亜臨界状態で熱水処理する連続式反応器と、
- 前記連続式反応器から取り出された糖化スラリーに含有される、前記連続式反応器内で発生した固形物を破碎する破碎装置と、
- 前記破碎装置から取り出される糖化スラリーを、減圧弁を介してフ

ラッシュ蒸発させるフラッシュタンクと、

前記フラッシュタンクから取り出されたスラリーを、糖化液及び固形物に固液分離する固液分離装置と、

前記連続式反応器から取り出される糖化スラリーを前記破碎装置へと供給する糖化スラリー供給配管と、

を有する、バイオマスを原料とする糖化液製造装置。

[請求項5] 前記固液分離装置から取り出される糖化液の一部を前記破碎装置へと供給する糖化液供給配管をさらに備え、

前記破碎装置が、前記連続式反応器から取り出された糖化スラリーと糖化液とを混合し、希釈された糖化スラリーに含有される固形物を破碎する破碎装置である、請求項4に記載の糖化液製造装置。

[請求項6] 前記連続式反応器が、

セルロース系バイオマスのスラリー及び蒸気を混合する二軸式スクリュウ、二軸式パドル、オーバル翼又はニーダを備える前段部と、

蒸気と混合されたスラリーを混合軸に垂直な断面に対して均一混合しながら、軸方向に対してプラグフローとして出口方向へと移動させるピン羽根又は板羽根を備える後段部とから構成されていることを特徴とする、請求項4又は5に記載の糖化液製造装置。

[請求項7] 前記破碎装置が、

糖化スラリー及び糖化液を混合する攪拌装置を備える混合室と、

糖化液によって希釈された糖化スラリーに含有される固形物を粉碎するための破碎刃と、

固形物を分離するスクリーンと、

を備え、

前記糖化スラリー供給配管と前記糖化液供給配管とが前記混合室に接続され、

前記スクリーンを通過した希釈された糖化スラリーを外部へと供給する破碎装置である、請求項4乃至6のいずれか1項に記載の糖化液製

造装置。

[請求項8] セルロース系バイオマスのスラリーを超臨界状態又は亜臨界状態で熱水処理する連続式反応器であって、

セルロース系バイオマスのスラリー及び蒸気を混合する二軸式スクリー、二軸式パドル、オーバル翼又はニーダを備える前段部と、

蒸気と混合されたスラリーを混合軸に垂直な断面に対して均一混合しながら、軸方向に対してプラグフローとして出口方向へと移動させるピン羽根又は板羽根を備える後段部とから構成されていることを特徴とする、連続式反応器。

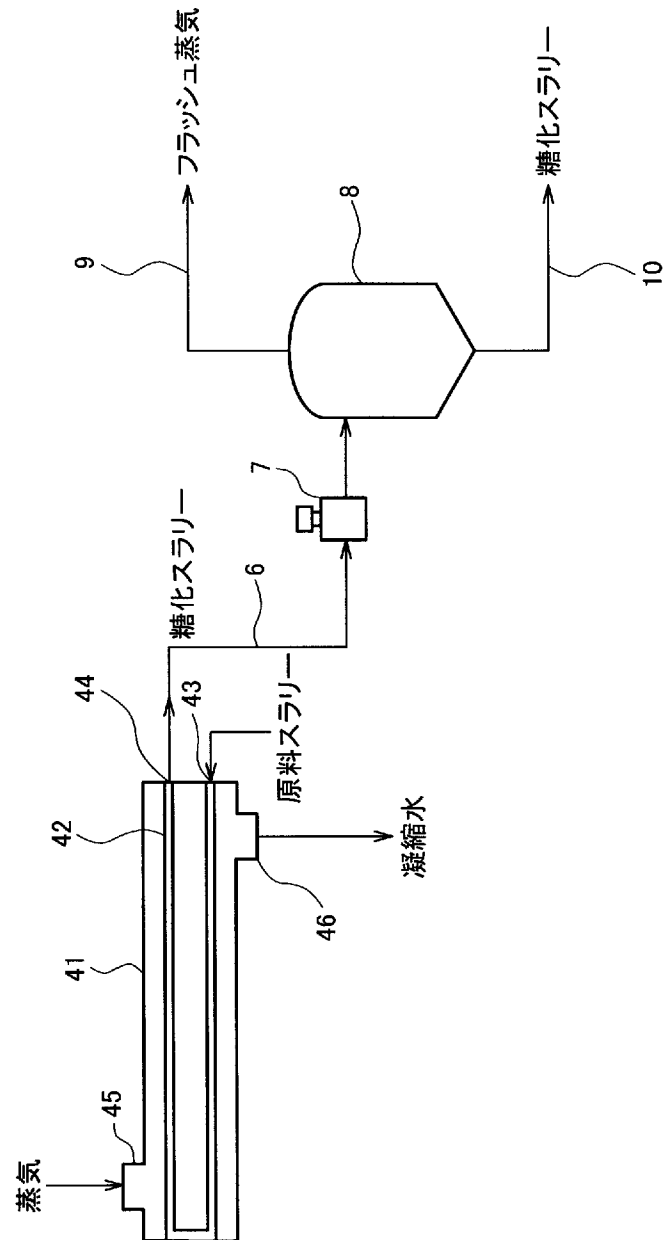
[請求項9] 前記前段部が入口側の1/4～1/2である、請求項8に記載の連続式反応器。

[請求項10] 前記前段部の二軸式スクリー、二軸式パドル、オーバル翼又はニーダと、

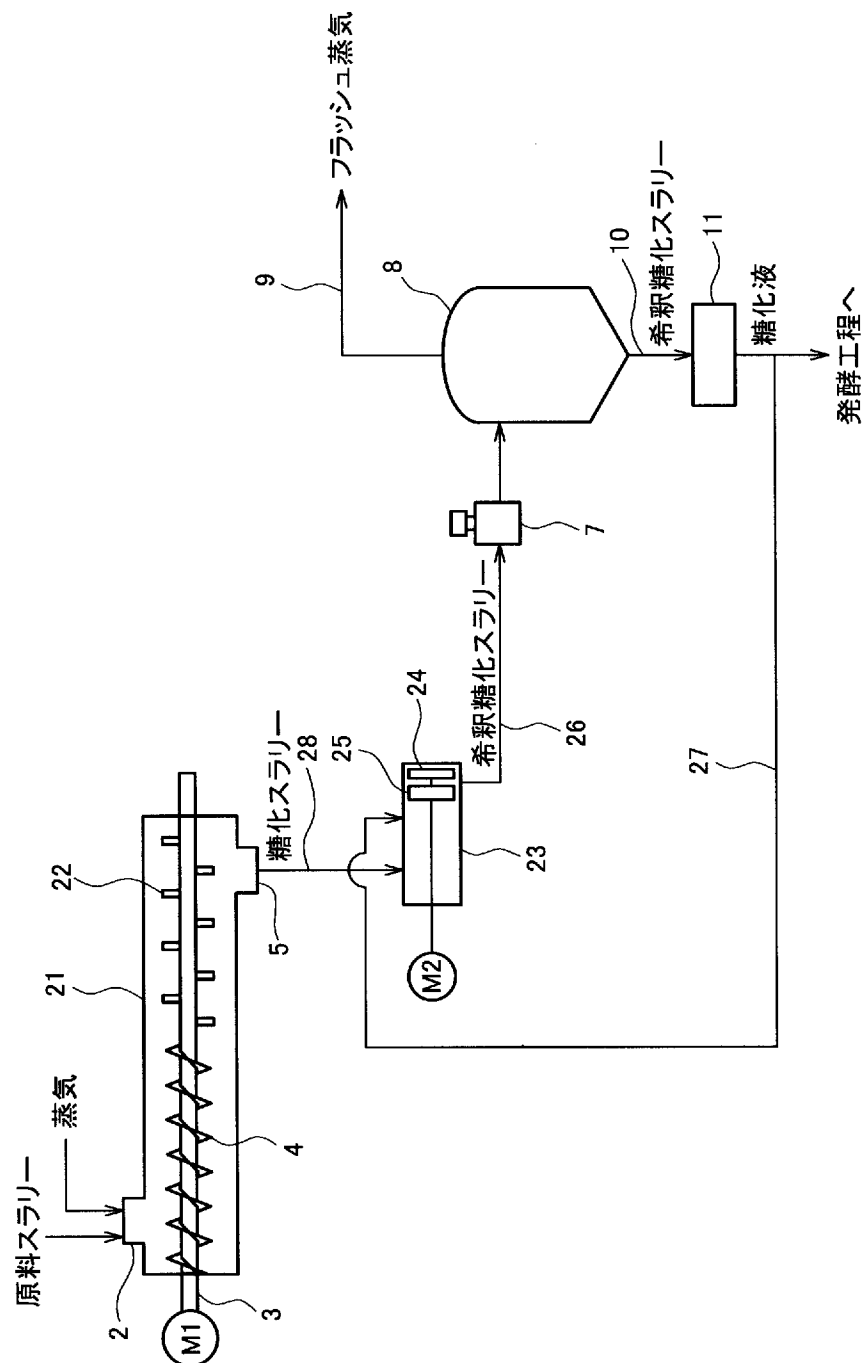
前記後段部のピン羽根又は板羽根とが、
同じ回転軸上に設けられている、請求項8又は9に記載の連続式反応器。

[請求項11] 回転軸を2本並列して有する、請求項10に記載の連続式反応器。

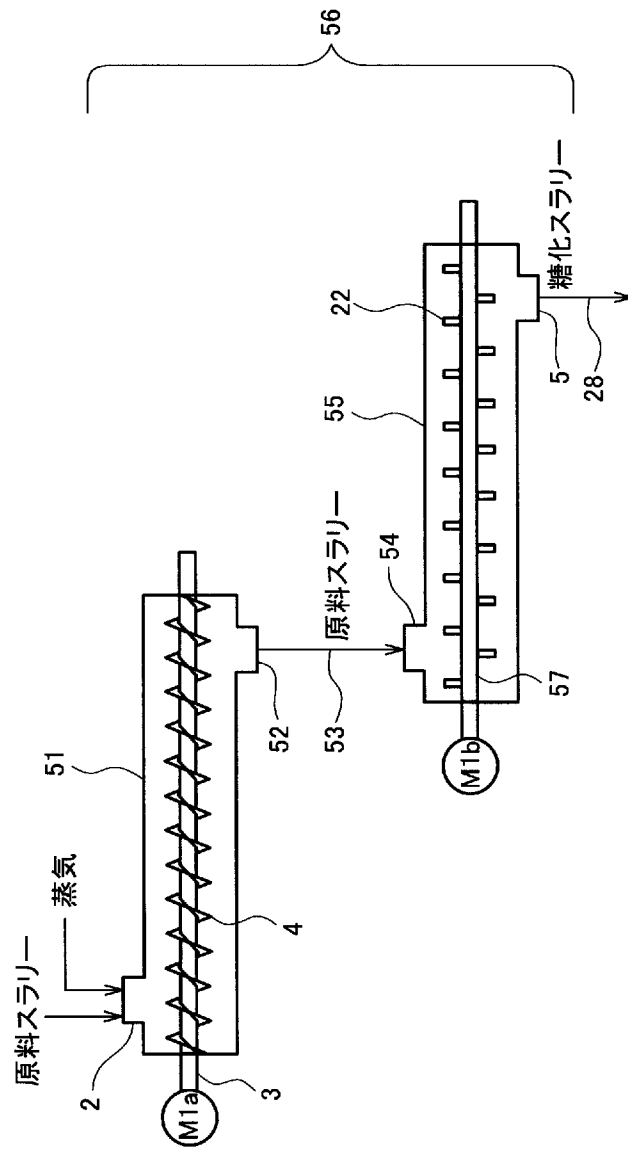
[図1]



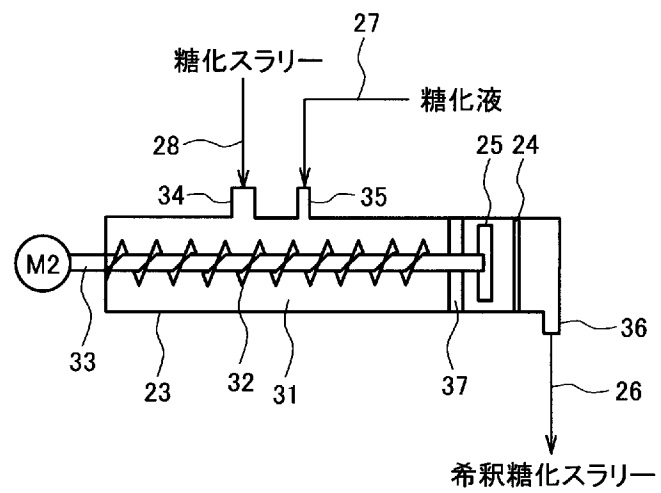
[図2]



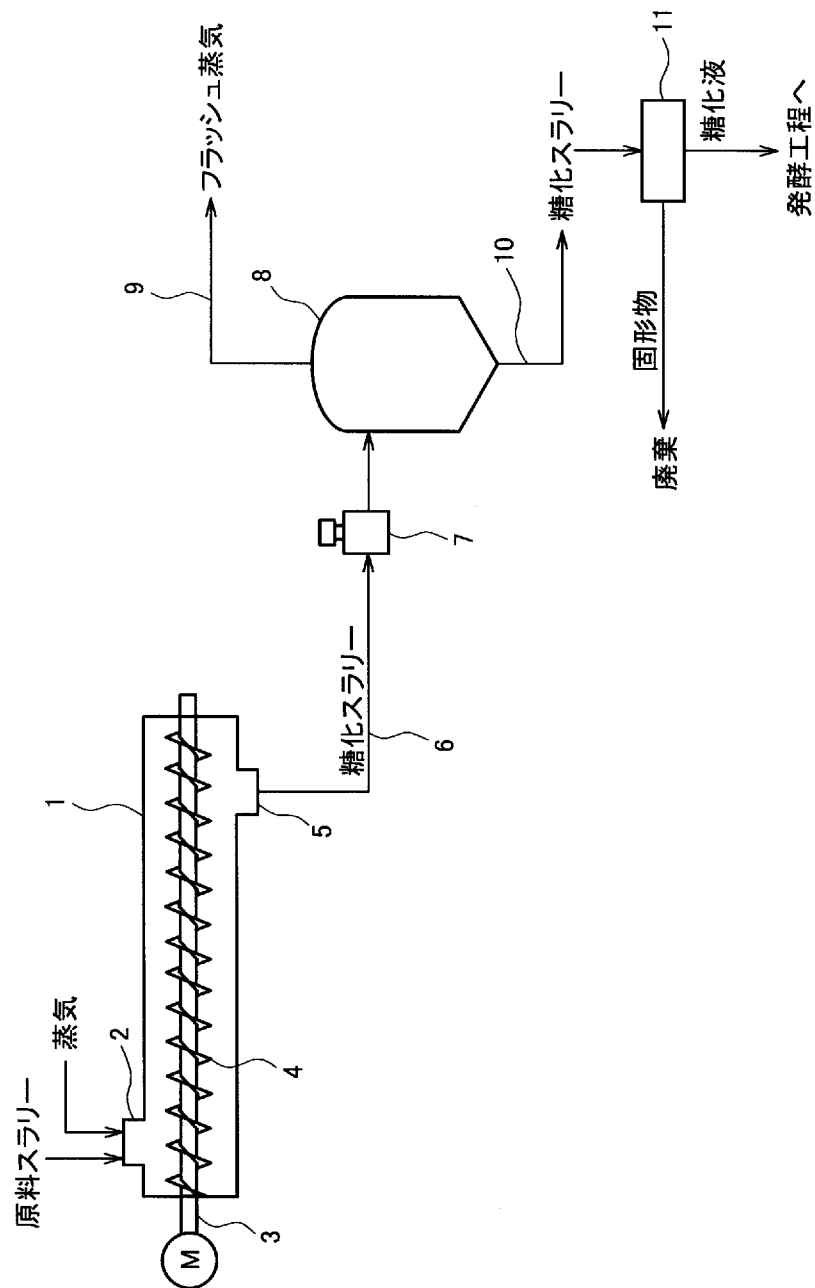
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C12P19/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C13K1/02(2006.01)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)

C12P19/00, B09B3/00, C13K1/02

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/103138 A1 (IHI Corp.), 11 July 2013 (11.07.2013), entire text (Family: none)	1-11
A	US 2013/0060067 A1 (TRAHANOVSKY et al.), 07 May 2013 (07.05.2013), entire text (Family: none)	1-11
A	WO 2013/046624 A1 (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 04 April 2013 (04.04.2013), entire text & US 2014/0234936 A1 & CN 103748231 A	1-11

☒ 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
07 January 2015 (07.01.15)

Date of mailing of the international search report
03 February 2015 (03.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006348

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/046622 A1 (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 04 April 2013 (04.04.2013), entire text & US 2014/0234935 A1 & CN 103748232 A	1-11
A	WO 2013/005202 A1 (HOLLINGFORD LTD.), 10 January 2013 (10.01.2013), entire text & US 2014/0154767 A1	1-11
A	JP 2012-75357 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text & US 2013/0171709 A1 & EP 2623606 A1 & WO 2012/042840 A1 & CN 103052714 A	1-11
A	JP 2012-44875 A (Soka University), 08 March 2012 (08.03.2012), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2012-22 A (Tsukishima Kikai Co., Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2011-32388 A (Nippon Steel Engineering Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2010-268705 A (Hitachi Zosen Corp.), 02 December 2010 (02.12.2010), entire text (Family: none)	1-11
A	WO 2010/013324 A1 (K.E.M. Corp.), 04 February 2010 (04.02.2010), entire text & US 2011/0129890 A1 & WO 2010/013324 A1 & CN 102112619 A	1-11
A	JP 2009-261276 A (Kawasaki Plant Systems, Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006348

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 2009-261275 A (Kawasaki Plant Systems, Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text (Family: none)	1-11
A	WO 2008/050740 A1 (Kawasaki Plant Systems, Ltd.), 02 May 2008 (02.05.2008), entire text & JP 4990271 B & US 2010/0175690 A1 & EP 2075347 A1 & CN 101346476 A	1-11
A	JP 2005-229822 A (JGC Corp.), 02 September 2005 (02.09.2005), entire text & US 2007/0148750 A1 & WO 2005/078140 A1	1-11
A	Masahiro MATSUNAGA, "Arinkaisui Shori ni yoru Mokuzai no Koritsuteki Toka Gijutsu no Kaihatsu", Separation Process Engineering, 31 July 2008 (31.07.2008), vol.38, no.4, pages 230 to 234	1-11
P,X	JP 5600203 B1 (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 01 October 2014 (01.10.2014), entire text (Family: none)	1-11
P,A	WO 2014/102858 A1 (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), entire text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C12P19/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C13K1/02(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（I P C））

Int.Cl. C12P19/00, B09B3/00, C13K1/02

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	WO 2013/103138 A1（株式会社 I H I）2013.07.11, 全文（ファミリーなし）	1-11
A	US 2013/0060067 A1（TRAHANOVSKY et al.）2013.05.07, 全文（ファミリーなし）	1-11
A	WO 2013/046624 A1（川崎重工業株式会社）2013.04.04, 全文 & US 2014/0234936 A1 & CN 103748231 A	1-11

☒ 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

0 7 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 2 . 2 0 1 5

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

大久保 智之

4 B

3 4 4 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 8

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	WO 2013/046622 A1 (川崎重工業株式会社) 2013.04.04, 全文 & US 2014/0234935 A1 & CN 103748232 A	1-11
A	WO 2013/005202 A1 (HOLLINGFORD LIMITED) 2013.01.10, 全文 & US 2014/0154767 A1	1-11
A	JP 2012-75357 A (川崎重工業株式会社) 2012.04.19, 全文 & US 2013/0171709 A1 & EP 2623606 A1 & WO 2012/042840 A1 & CN 103052714 A	1-11
A	JP 2012-44875 A (学校法人 創価大学) 2012.03.08, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2012-22 A (月島機械株式会社) 2012.01.05, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2011-32388 A (新日鉄エンジニアリング株式会社) 2011.02.17, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2010-268705 A (日立造船株式会社) 2010.12.02, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2010/013324 A1 (株式会社ケー・イー・エム) 2010.02.04, 全文 & US 2011/0129890 A1 & WO 2010/013324 A1 & CN 102112619 A	1-11
A	JP 2009-261276 A (カワサキプラントシステムズ株式会社) 2009.11.12, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2009-261275 A (カワサキプラントシステムズ株式会社) 2009.11.12, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2008/050740 A1 (カワサキプラントシステムズ株式会社) 2008.05.02, 全文 & JP 4990271 B & US 2010/0175690 A1 & EP 2075347 A1 & CN 101346476 A	1-11
A	JP 2005-229822 A (日揮株式会社) 2005.09.02, 全文 & US 2007/0148750 A1 & WO 2005/078140 A1	1-11
A	松永正弘, 亜臨界水処理による木材の効率的糖化技術の開発, 分離技術, 2008.07.31, 第38巻第4号, 230-234頁	1-11

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
P, X	JP 5600203 B1 (川崎重工業株式会社) 2014. 10. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-11
P, A	WO 2014/102858 A1 (川崎重工業株式会社) 2014. 07. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-11