

(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
2016年5月26日(26.05.2016)

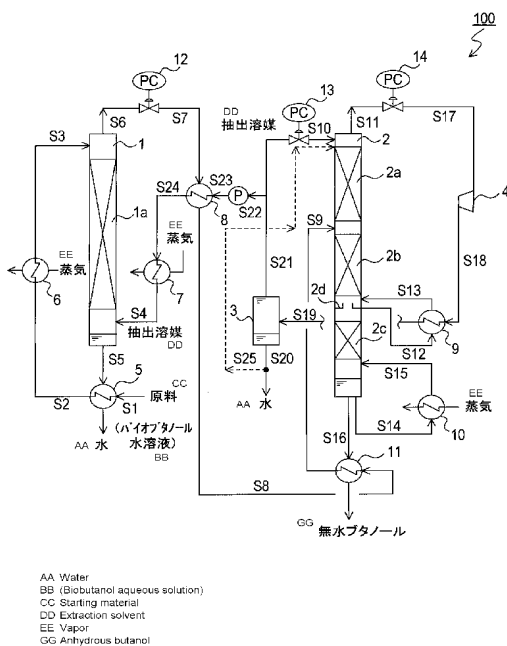
WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/080531 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 29/80 (2006.01) C07C 29/86 (2006.01)
C07C 31/12 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/082741
 - (22) 国際出願日: 2015年11月20日(20.11.2015)
 - (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 2014-235495 2014年11月20日(20.11.2014) JP
 - (71) 出願人: 国立大学法人名古屋大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市中区千種区不老町1番 Aichi (JP).
 - (72) 発明者: 堀添 浩俊 (HORIZOE, Hirotoishi); 〒4648601 愛知県名古屋市中区千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 町田 洋 (MACHIDA, Hiroshi); 〒4648601 愛知県名古屋市中区千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP).
 - (74) 代理人: 名古屋国際特許業務法人 (NAGOYA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県
- 名古屋市中区錦一丁目20番19号 名神ビル Aichi (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, JP, 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), ユーロパ (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: METHOD FOR CONCENTRATING AND DEHYDRATING BUTANOL

(54) 発明の名称: ブタノールの濃縮脱水方法



(57) Abstract: A method for concentrating and dehydrating butanol according to one aspect of the present invention comprises: an extraction step for bringing a butanol aqueous solution into contact with an extraction solvent that is one or more substances selected from the group consisting of butane, isopentane, and n-pentane at an extraction temperature T and an extraction pressure P, and removing an extract containing the extraction solvent and extracted butanol; and a separation step for separating said extract, by distillation, into a gas-phase component containing butanol, water, and the extraction solvent and a liquid-phase component containing butanol, extracting the butanol contained in the gas-phase component using the liquid extraction solvent, adding the extracted butanol to the liquid-phase component, and removing the liquid-phase component. The extraction temperature T is within the range of 100-250°C and is 0.95 T_c or less, where T_c indicates the critical temperature of the extraction solvent. The extraction pressure P is greater than or equal to the vapor pressure of the extraction solvent at the extraction temperature T.

(57) 要約: 一局面のブタノールの濃縮脱水方法は、ブタノール水溶液と、ブタン、イソペンタン、及びノルマルペンタンから成る群から選択される1種以上である抽出溶媒とを、抽出温度T及び抽出圧力Pの条件下で接触させ、前記抽出溶媒、及び抽出されたブタノールを含む抽出物を取り出す抽出工程と、前記抽出物を、蒸留により、ブタノール、水、及び前記抽出溶媒を含む気相成分と、ブタノールを含む液相成分とに分離するとともに、前記気相成分に含まれるブタノールを液状の前記抽出溶媒により抽出し、抽出されたブタノールを前記液相成分に加え、前記液相成分を取り出す分離工程と、を

備える。前記抽出温度Tは、100~250°Cの範囲内であり、且つ前記抽出溶媒の臨界温度をT_cとしたとき、0.95T_c以下であり、前記抽出圧力Pは、前記抽出温度Tにおける前記抽出溶媒の蒸気圧以上である。

WO 2016/080531 A1

明 細 書

発明の名称：ブタノールの濃縮脱水方法

関連出願の相互参照

[0001] 本国際出願は、2014年11月20日に日本国特許庁に出願された日本国特許出願第2014-235495号に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願第2014-235495号の全内容を本国際出願に参照により援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、ブタノールの濃縮脱水方法に関する。

背景技術

[0003] バイオブタノールはバイオエタノール比べて、発熱量大、吸湿性小、ガソリン蒸気圧増加作用無、ガソリン及び軽油に添加可能であること等、自動車燃料として優れた性状を有する。また、C5糖のエタノール発酵では遺伝子組換え酵母が必要であるが、ブタノール発酵では既存酵母を使用可能である等多くの長所があり、ポストエタノールとして注目されている。

しかし、サトウキビ、トウモロコシ、草、木等のバイオマスを糖化発酵して製造されるバイオブタノールの濃度は、ブタノールの強い発酵阻害のため、0.5～1.0wt%と希薄であり、残りは水分である。

[0004] バイオブタノールは、ノルマルブタノールまたはイソブタノールを主成分とする水溶液であり、よく知られているABE発酵では、ノルマルブタノール約1.0wt%、アセトン約0.6wt%、エタノール約0.1wt%の濃度の水溶液が得られる。近年、遺伝子組み換えにより、ブタノール発酵阻害に耐性を持たせた酵母が開発され、バイオブタノールにおけるブタノール濃度を向上させることが行われており、約2.0～3.0wt%程度のブタノール発酵濃度が実現可能である。

[0005] バオブタノールの主な用途であるガソリン添加剤として使用するには、バオブタノールを濃縮・脱水して水分濃度0.1wt%以下の無水ブタノール

にする必要がある。バイオブタノールはカーボンニュートラルであるため、二酸化炭素削減に寄与するが、その製造エネルギーが少ないほどその効果は大きくなる。しかし、従来の蒸留濃縮脱水法は、バイオブタノール発熱量 34 MJ/kg と同等の大量のエネルギーが必要であり、その削減が急務の課題である。

[0006] ブタノールの濃縮脱水方法として、以下の方法が提案されている。

(1) 濃度約 1.0 wt% の希薄ブタノール水溶液から、ブタノール透過膜で濃度約 80 wt% の濃縮ブタノールを回収し、その 80 wt% 濃縮ブタノール液から、水透過膜で水分を分離して無水ブタノールを分離回収する方法 (特許文献 1 参照)。

[0007] (2) ブタノールの溶解度と選択性の高い 2 オクタノールを常温で液体溶媒として用いる溶媒抽出法。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1 : 特許第 5578565 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記 (1) の方法に要するエネルギーは約 5 MJ/kg と少ないが、実用化のためには、膜の透過速度向上、膜劣化や不純物による膜内部および表面への汚れ付着の課題を解決する必要があると考えられる。また、上記 (2) の方法に要するエネルギーも約 5 MJ/kg と少ないが、2 オクタノールは酵母に対する毒性が大きく、水に溶解した 2 オクタノールを無害な溶媒で抽出分離しなければならず、抽出塔 2 基と蒸留塔 2 基とを備えた複雑なシステムが必要となる。

[0010] 本開示の一局面は新規なブタノールの濃縮脱水方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本開示の一局面のブタノールの濃縮脱水方法は、ブタノール水溶液と、ブタン、イソペンタン、及びノルマルペンタンから成る群から選択される1種以上である抽出溶媒とを、抽出温度 T 及び抽出圧力 P の条件下で接触させ、前記抽出溶媒、及び抽出されたブタノールを含む抽出物を取り出す抽出工程と、前記抽出物を、蒸留により、ブタノール、水、及び前記抽出溶媒を含む気相成分と、ブタノールを含む液相成分とに分離するとともに、前記気相成分に含まれるブタノールを液状の前記抽出溶媒により抽出し、抽出されたブタノールを前記液相成分に加え、前記液相成分を取り出す分離工程と、を備える。前記抽出温度 T は、 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、且つ前記抽出溶媒の臨界温度を T_c としたとき、前記抽出温度 T は $0.95T_c$ 以下であり、前記抽出圧力 P は、前記抽出温度 T における前記抽出溶媒の蒸気圧以上である。

[0012] 本開示のブタノールの濃縮脱水方法は、ブタノールの濃縮脱水に要するエネルギーを低減できる。また、本開示のブタノールの濃縮脱水方法は、必ずしも透過膜を使用しなくてもよいので、透過膜に関する問題が生じにくい。また、本開示のブタノールの濃縮脱水方法は、必ずしも2オクタノールを使用しなくてもよいので、2オクタノールを無害な溶媒で抽出分離する工程が必須ではない。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、炭素数1から10までのパラフィン系炭化水素と炭素数6から8の環式炭化水素化合物の主要物性を表す表である。

[図2]図2は、温度とブタノール選択性との関係を表すグラフである。

[図3]図3は、温度とブタノール溶解度との関係を表すグラフである。

[図4]図4は、ブタノールの濃縮脱水方法に使用する装置の構成を表す説明図である。

[図5]図5は、ノルマルブタノール(NBA)／水系の気液平衡線図である。

[図6]図6は、ブタノールの濃縮脱水方法の実験条件と、実験結果とを表す表である。

[図7]図7は、ブタノール水溶液におけるブタノール濃度と、濃縮脱水熱エネルギーとの関係を表すグラフである。

符号の説明

[0014] 1…抽出塔、1 a…気液接触部、2…蒸留塔、2 a…上層気液接触部、2 b…中層気液接触部、2 c…下層気液接触部、2 d…液中間保持部、3…水分離槽、4…圧縮機、5、6、7、8、11…熱交換器、9…中間加熱器、10…リボイラー、12、13、14…圧力制御装置、100…装置

発明を実施するための形態

[0015] 本開示の実施形態を説明する。本開示で用いるブタノール水溶液は、水以外の成分としてノルマルブタノールまたはイソブタノールを主成分とする水溶液であり、ノルマルブタノールまたはイソブタノールが1～80%、水が99～20%含まれ、好ましくは、ノルマルブタノールまたはイソブタノールが1～3%、水が99～7%含まれる。通常、発酵法で得られるバイオブタノールを対象とするが、合成化学反応工程や洗浄工程等から回収されて得られるブタノール水溶液であってもよい。バイオブタノールとしては、ABE発酵 (Acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation: デンプンからアセトン、ノルマルブタノール、エタノールを合成する。) 遺伝子組み換え酵母による発酵から得られるブタノール水溶液であってもよい。また、バイオエタノールから触媒合成反応で得られるブタノール水溶液であってもよい。本開示で用いる抽出溶媒は、疎水性でブタノールの溶解度が高く、ブタノールの選択性が高く、高濃度のブタノールを抽出できるものが好ましい。更には、抽出工程の後に排出される抽出排水をバイオブタノールの発酵工程に循環使用する場合は、抽出溶媒は毒性のないものが好ましい。また、抽出溶媒の損失防止のため、抽出溶媒は抽出排水 (例えば水) に溶解しないものが好ましい。更には、ブタノールと共沸を形成せず、且つブタノールより沸点の低い抽出溶媒が好ましい。共沸を形成すると、抽出溶媒にブタノールが同伴してブタノールの損失が増加する。また、ブタノールより沸点が高いと、抽出溶媒とブタノールとの分離が

困難となる。

[0016] 本開示の発明者は、これらの条件に適合して水に殆ど溶解せず、酵母に対する毒性の低いパラフィン系炭化水素に注目した。従来、パラフィン系炭化水素はブタノールの溶解度が低く、抽出溶媒としては不適とされてきた。

[0017] しかし、本開示の発明者は、ブタノールの温度を上げるとその蒸気圧が増大し、特に、ブタノールの沸点（イソブタノールの沸点：381 K、ノルマルブタノールの沸点：390.9 K）近傍では温度上昇とともに指数的に蒸気圧が増大して、抽出溶媒へのブタノールの溶解度が急激に増加することを見出した。

[0018] また、ブタノールは疎水性が強いので、抽出溶媒は疎水性かつ密度が大きいほど、ブタノールとの分子間引力が大きくなり、溶解度と選択性が増加する。パラフィン系炭化水素は疎水性で、その密度は臨界温度に近づくと急激に減少するので、臨界温度がブタノールの沸点近傍である約100℃よりも大きいパラフィン系炭化水素を抽出溶媒とすることが好ましい。

[0019] 図1に炭素数1から10までのパラフィン系炭化水素と炭素数6から8の環式炭化水素化合物の主要物性を示す。このなかで、メタン、エタン、プロパンの臨界温度はブタノールの沸点より低く、抽出溶媒として好ましくない。

[0020] 環式炭化水素はブタノールとの共沸を形成するため好ましくない。C8（炭素数8）以上のパラフィン炭化水素は沸点がブタノールより高いので好ましくない。ベンゼンは発がん性があるため、好ましくない。C7、C8のパラフィン炭化水素はブタノールと無視できない共沸を形成するので好ましくない。ブタン、イソペンタン、ノルマルペンタン又はこれらの混合物が抽出溶媒として全ての条件に適合して好ましいことを見出した。よって、抽出溶媒は、ブタン、イソペンタン、及びノルマルペンタンから成る群から選択される1種以上である。

[0021] 一方、抽出温度Tは、基本的には、高いほど好ましいが、抽出温度Tが約250℃を超えると濃縮ブタノール濃度の低下とブタノールの熱分解反応が

進行するので、 250°C 以下にすべきである。更には、抽出溶媒の密度を高く保持する観点から、対臨界温度 T_R （抽出温度 T ／抽出溶媒の臨界温度 T_c ：温度は絶対温度 K ）を 0.95 以下にし、抽出圧力 P は抽出溶媒の抽出温度 T における蒸気圧以上にすることが望ましい。すなわち、抽出温度 T は $0.95 T_c$ 以下である。抽出溶媒の蒸気圧以上では抽出溶媒の密度の圧力依存性は低く、高圧化による溶解度の増加や選択性の向上効果は小さいこと、及び抽出塔の圧力は圧力制御弁の作動により $\pm 0.1 \sim 0.2 \text{ MPa}$ 程度変動することから、抽出圧力 P は抽出温度における抽出溶媒の蒸気圧の 1.1 倍以上 1.2 倍以下にして、蒸気圧以下に絶対にならないようにすることが好ましい。これ以上の高圧は装置肉厚の増大による設備コスト増加およびポンプ動力増加による運転コスト増加のデメリットが優勢となり好ましくない。

[0022] 以上のとおり、ブタン、イソペンタン、ノルマルペンタン又はこれらの混合物からなる抽出溶媒を用いて、抽出温度 T は、 $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、且つ前記抽出温度 T は $0.95 T_c$ 以下であり、抽出圧力 P は抽出温度 T における抽出溶媒の蒸気圧以上、蒸気圧の 1.2 倍以下であるという条件下で、ブタノール水溶液と抽出溶媒とを接触（例えば向流接触）させることにより、ブタノールの溶解度と選択性を向上できることを見出した。

[0023] 抽出圧力 P は 4 MPa 、抽出温度 T は $40 \sim 170^{\circ}\text{C}$ の条件下で、ノルマルブタノール濃度 $1.0 \text{ wt}\%$ 水溶液（平衡時におけるノルマルブタノール濃度が $1.0 \text{ wt}\%$ である水溶液）にブタン溶媒（抽出溶媒の一例）を添加して抽出工程を行い、抽出後におけるブタン溶媒中のブタノール濃度及び水分濃度を分析した。ブタノール選択性（ブタノール濃縮濃度）の測定結果を図2に示し、ブタノール溶解度の測定結果を図3に示す。なお、ブタノール選択性は、気相に含まれるブタノールと水との全量を 100 としたとき、気相に含まれるブタノールの量（すなわち、溶媒フリーでのブタノール濃度）である。また、ブタノール溶解度は、気相におけるブタノールの濃度である。

[0024] 図2、図3に示す結果から、ブタノール選択性とブタノール溶解度の両方を同時に大きくできる好ましい抽出温度Tは、110～130℃であることがわかる。また、ブタノール選択性とブタノール溶解度の両方を同時に大きくできる抽出溶媒の対臨界温度TRは、0.90～0.948の範囲である。

[0025] なお、110℃での対臨界温度TRは、 $(110 + 273) / (152 + 273) = 0.90$ である。また、130℃での対臨界温度TRは、 $(130 + 273) / (152 + 273) = 0.948$ である。

(実施例1)

1. ブタノールの濃縮脱水方法に使用する装置100の構成、ブタノールの濃縮脱水方法に使用する装置100の構成を図4に基づき説明する。

[0026] 装置100は、抽出塔1と、蒸留塔2と、水分離槽3と、圧縮機4と、熱交換器5、6、7、8、11と、中間加熱器9と、リボイラー10と、圧力制御装置12、13、14と、を備える。また、装置100の各部位は、配管により接続されており、その配管を経由して物質の移送が可能である。図1におけるS1～S24は、配管を経由した物質の移送を表すストリーム番号である。

[0027] 抽出塔1は、縦型円筒容器であり、その内部に気液接触部1aを備える。気液接触部1aとしては、気液の接触効率を増大させるために一般に使用される棚段、不規則充填物、規則充填物等を用いることができる。

[0028] 蒸留塔2は、縦型円筒容器であり、その内部に上層気液接触部2a、中層気液接触部2b、及び下層気液接触部2cを備える。上層気液接触部2a、中層気液接触部2b、及び下層気液接触部2cの構成は、それぞれ、気液接触部1aと同様である。

[0029] 蒸留塔2の内部のうち、中層気液接触部2bと下層気液接触部2cとの間に、液中間保持部2dが存在する。液中間保持部2dは、上方から流下した液体を一定量まで保持する。液中間保持部2dに保持された液量が一定量を超えると、液体はオーバーフローし、液中間保持部2dよりも下方に流下す

る。

[0030] 抽出塔 1 及び蒸留塔 2 内の温度は、図示しない温調機構により制御される。また、抽出塔 1、蒸留塔 2、及び水分離槽 3 内の圧力は、圧力制御装置 12、14、13 によりそれぞれ制御される。

[0031] 2. ブタノールの濃縮脱水方法

(2-1) 抽出工程

バイオブタノール水溶液（濃度：約 0.5～2.0 wt%）を熱交換器 5、6 で予熱後に、S3 から抽出塔 1 の上部に供給する。また、抽出溶媒を、熱交換器 8、7 で予熱後に、S4 から抽出塔 1 の下部に供給する。

[0032] このとき、抽出塔 1 内の温度（以下、抽出温度 T とする）と、抽出塔 1 内の圧力（以下、抽出圧力 P とする）は、以下の条件を満たすものとする。

抽出温度 T：100～250℃の範囲内であり、且つ 0.95 T_c 以下である。ここで、T_c は、抽出溶媒の臨界温度である。

[0033] 抽出圧力 P：抽出温度 T における抽出溶媒の蒸気圧以上であること。

抽出塔 1 の上部から流下するバイオブタノール水溶液と、抽出塔 1 の下部から上昇する抽出溶媒とは向流接触し、バイオブタノール水溶液中のブタノールは、抽出溶媒中に抽出される。抽出塔 1 の上部から S6 に、抽出されたブタノールと抽出溶媒とを含む抽出物を取り出す。また、抽出塔 1 の底部から S5 に、水を取り出す。この水にはブタノールと抽出溶媒とは実質的に含まれない。

[0034] (2-2) 分離工程

抽出塔 1 の上部から取り出した抽出物を、熱交換器 8、11 を経由して S9 から蒸留塔 2 に供給する。抽出物は、蒸留塔 2 内で、ブタノール、水、及び抽出溶媒を含む気相成分と、ブタノールを含む液相成分とに分離する。ブタノールを含む液相成分は蒸留塔 2 の下方に流下し、蒸留塔 2 の底部から S16 に取り出される。

[0035] また、S10 から液状の抽出溶媒を蒸留塔 2 に供給する。液状の抽出溶媒は上層気液接触部 2a で気相中のブタノールを吸収しながら流下し、中層気

液接触部 2 b では S 9 から供給された抽出物中のブタノールを選択的に抽出しながら流下して液中間保持部 2 d に至る。液状の抽出溶媒と抽出されたブタノールのうち、液状の抽出溶媒は下層気液接触部 2 c において気化し、蒸留塔 2 の上方に移動する。残ったブタノールは、蒸留塔 2 の下方に流下し、上述した液相成分に加わり、蒸留塔 2 の底部から S 1 6 に取り出される。

[0036] 以上のようにして、蒸留塔 2 の底部から S 1 6 に、実質的に抽出溶媒と水分とを含まないブタノールを取り出すことができる。

なお、図 5 に示すように、ブタノール／水系の気液平衡は、液相ブタノール濃度が 80 wt % 以上で液相にブタノールが濃縮され無水化できることを示しており、抽出溶媒のブタノール抽出特性と気液平衡特性との相乗効果により容易に無水化できる。

[0037] 蒸留塔 2 の塔頂から S 1 1 に、実質的にブタノールを含まない抽出溶媒と水の混合蒸気を取り出し、圧縮機 4 で圧縮し、S 1 8 を介して中間加熱器 9 に供給し、その凝縮潜熱で中間保持液を加熱することにより、蒸気の潜熱を回収する。ここで、中間保持液とは、液中間保持部 2 d に溜まった液を、S 1 2 に取り出したものである。液中間保持部 2 d の温度が、蒸留塔 2 の塔頂の温度より 3 ~ 20 °C、好ましくは 5 ~ 10 °C の範囲で高くなるように、中間保持液を加熱する中間加熱器 9 での加熱量を調整する。このことにより、圧縮機 4 の動力とリボイラー 10 の熱負荷を最少にできる。

[0038] 上記のように中間加熱器 9 に供給された蒸気は、中間加熱器 9 において凝縮液化し、S 1 9 を介して水分離槽 3 に供給される。水分離槽 3 に供給される液体のうち、抽出溶媒の比重は約 0.6 ~ 0.8 と水より軽いので、重力沈降分離により水と抽出溶媒とに容易に分離される。分離された水は、水分離槽 3 の下部から S 2 0 に取り出され、抽出溶媒は水分離槽 3 の上部から S 2 1 に取り出される。取り出された水の一部は、S 2 5 から蒸留塔 2 の塔頂に還流する。このことにより、蒸留精製効果を高めることができる。また、水分離槽 3 の上部から S 2 1 に取り出された抽出溶媒は、S 1 0 及び S 4 に供給され、再利用される。

[0039] 3. 実験

上述したブタノールの濃縮脱水方法を、図6に示す条件で行った。そして、抽出塔1の上部から取り出した抽出物について、抽出溶媒中のブタノール溶解度と、抽出溶媒中のブタノール濃度とを測定した。その結果を図6に示す。

[0040] また、図6に示す各条件について、バイオブタノール水溶液から、実質的に抽出溶媒と水分とを含まないブタノールを得るために必要なエネルギーである、濃縮脱水熱エネルギーをシミュレーションにより算出した。その結果を図6及び図7に示す。

[0041] 本開示によれば、低い濃縮脱水熱エネルギーで、実質的に抽出溶媒と水分とを含まないブタノールを得ることができる。特に、バイオブタノール水溶液におけるブタノール濃度が高い場合、濃縮脱水熱エネルギーが一層低くなる。

[0042] これは、本開示の濃縮脱水方法では、バイオブタノール水溶液におけるブタノール濃度が高くなっても、溶媒へのブタノール溶解度はブタノール濃度にほぼ比例して増加し、濃縮脱水熱エネルギーは増加しないので、バイオブタノール水溶液におけるブタノール濃度が高くなるほど、ブタノールの単位重量当りの濃縮脱水熱エネルギーは低くなるためである。

[0043] 一方、従来膜分離法では、その原理上、バイオブタノール水溶液におけるブタノール濃度によらず、ブタノールの単位重量当たりのエネルギーは殆ど変化しない。そのため、バイオブタノール水溶液におけるブタノール濃度が高い場合は、本開示の方法に比べ、ブタノールの単位重量当たりのエネルギーが高くなる。

[0044] 4. 効果

本開示のブタノールの濃縮脱水方法によれば、実質的に抽出溶媒と水分とを含まないブタノールを得るために要するエネルギーを低減することができる。

[0045] また、本開示のブタノールの濃縮脱水方法は、必ずしも透過膜を使用しな

くてもよいので、透過膜に関する問題が生じにくい。また、本開示のブタノールの濃縮脱水方法は、必ずしも2オクタノールを使用しなくてもよいので、2オクタノールを無害な溶媒で抽出分離する工程が必須ではない。

[0046] 以上、本開示の実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態に限定されることなく、種々の形態を採り得る。

例えば、ブタノール水溶液は、発酵ブタノール（バイオブタノール）水溶液であってもよい。また、ブタノール水溶液は、アセトン、エタノール、又はその両方を含んでいてもよい。また、本開示により得られる精製物は、ブタノールと他の成分（例えば、アセトン、エタノール、又はその両方等）とを含む混合液であってもよい。

請求の範囲

[請求項1]

ブタノール水溶液と、ブタン、イソペンタン、及びノルマルペンタンから成る群から選択される1種以上である抽出溶媒とを、抽出温度 T 及び抽出圧力 P の条件下で接触させ、前記抽出溶媒、及び抽出されたブタノールを含む抽出物を取り出す抽出工程と、

前記抽出物を、蒸留により、ブタノール、水、及び前記抽出溶媒を含む気相成分と、ブタノールを含む液相成分とに分離するとともに、前記気相成分に含まれるブタノールを液状の前記抽出溶媒により抽出し、抽出されたブタノールを前記液相成分に加え、前記液相成分を取り出す分離工程と、

を備え、

前記抽出温度 T は、 $100 \sim 250$ °C の範囲内であり、且つ前記抽出溶媒の臨界温度を T_c としたとき、前記抽出温度 T は $0.95 T_c$ 以下であり、

前記抽出圧力 P は、前記抽出温度 T における前記抽出溶媒の蒸気圧以上であるブタノールの濃縮脱水方法。

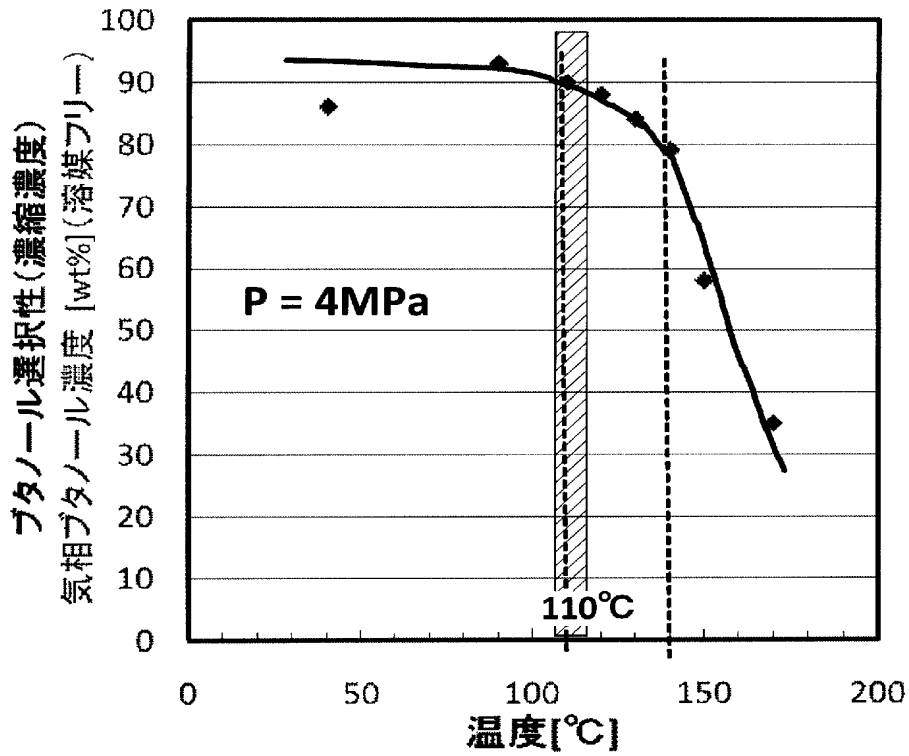
[請求項2]

前記抽出工程では、抽出塔の上部からブタノール水溶液を供給し、前記抽出塔の下部から前記抽出溶媒を供給し、前記ブタノール水溶液及び前記抽出溶媒を向流接触させる請求項1に記載のブタノールの濃縮脱水方法。

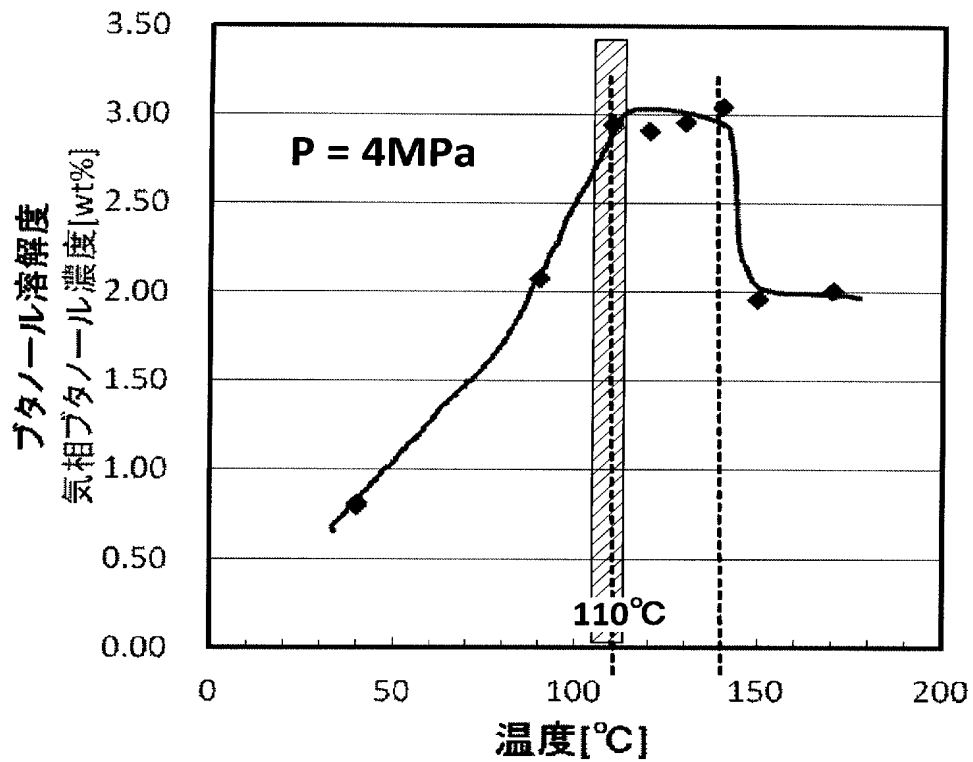
[図1]

	パラフィン系炭化水素	化学式	毒性	ブタノールとの 共沸の有無	沸点Tb [K]	臨界温度 Tc [K]	臨界温度 Tc [°C]	臨界圧力 Pc [MPa]
抽出溶媒に好適な条件			毒性の無いこと		溶媒の沸点は、 ブタノールの沸点より 小さいこと	溶媒の臨界温度は ブタノールの沸点より 大きいこと		
原料 ブタノール	ノルマルブタノール	C4H9OH			390.9			
	イソブタノール	C4H9OH			381			
溶媒 パラフィン系炭化水素	メタン	CH4	無	無	111.7	190.6	-82.6	4.60
	エタン	C2H6	無	無	184.5	305.4	32.2	4.88
	プロパン	C3H8	無	無	231.1	369.8	96.6	4.24
	ブタン	C4H10	無	無	272.7	425.2	152.0	3.80
	ノルマルペンタン	C5H12	無	実質無(低濃度)	309.2	469.6	196.4	3.37
	イソペンタン	C5H12	無	無	301.0	460.4	187.2	3.38
	ヘキサン	C6H14	無	有	341.9	507.4	234.2	2.97
	ヘプタン	C7H16	無	有	371.6	540.2	267.0	2.74
	オクタン	C8H18	無	無	398.8	568.8	295.6	2.48
	ノナン	C9H20	無	無	424	594.6	321.4	2.31
溶媒 環式炭化水素化合物	デカン	C10H22	無	無	447.3	615	341.8	2.21
	シクロヘキサン	C6H12	無	有	353.9	553.4	280.2	4.07
	ベンゼン	C6H6	発がん性有	有	353.3	562.1	288.9	4.89
	トルエン	C7H8	無	有	383.8	591.7	318.5	4.11
	キシレン	C8H10	無	有	409.3~417.6	616.2~630.2	343~357	3.52~3.73

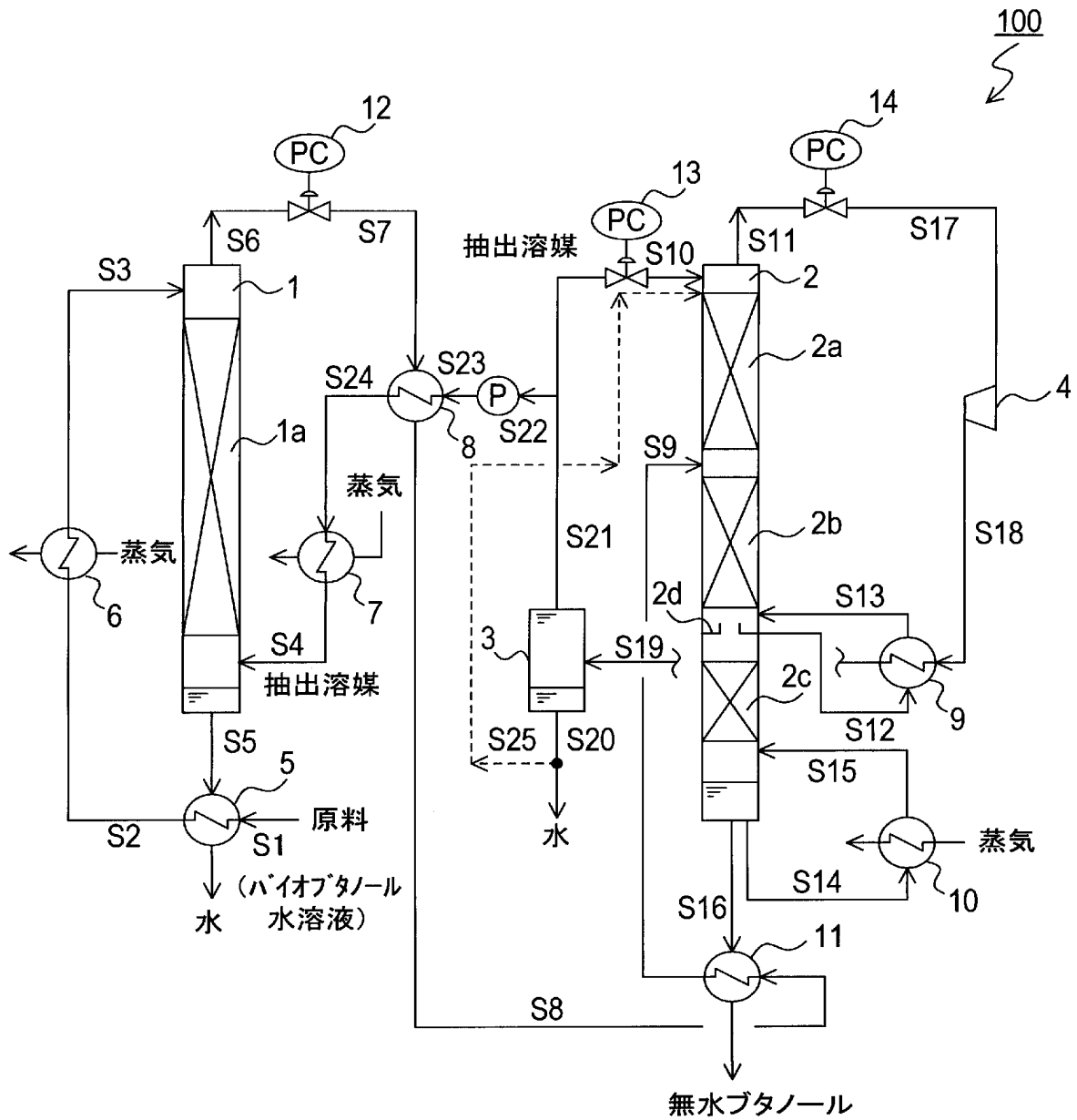
[図2]



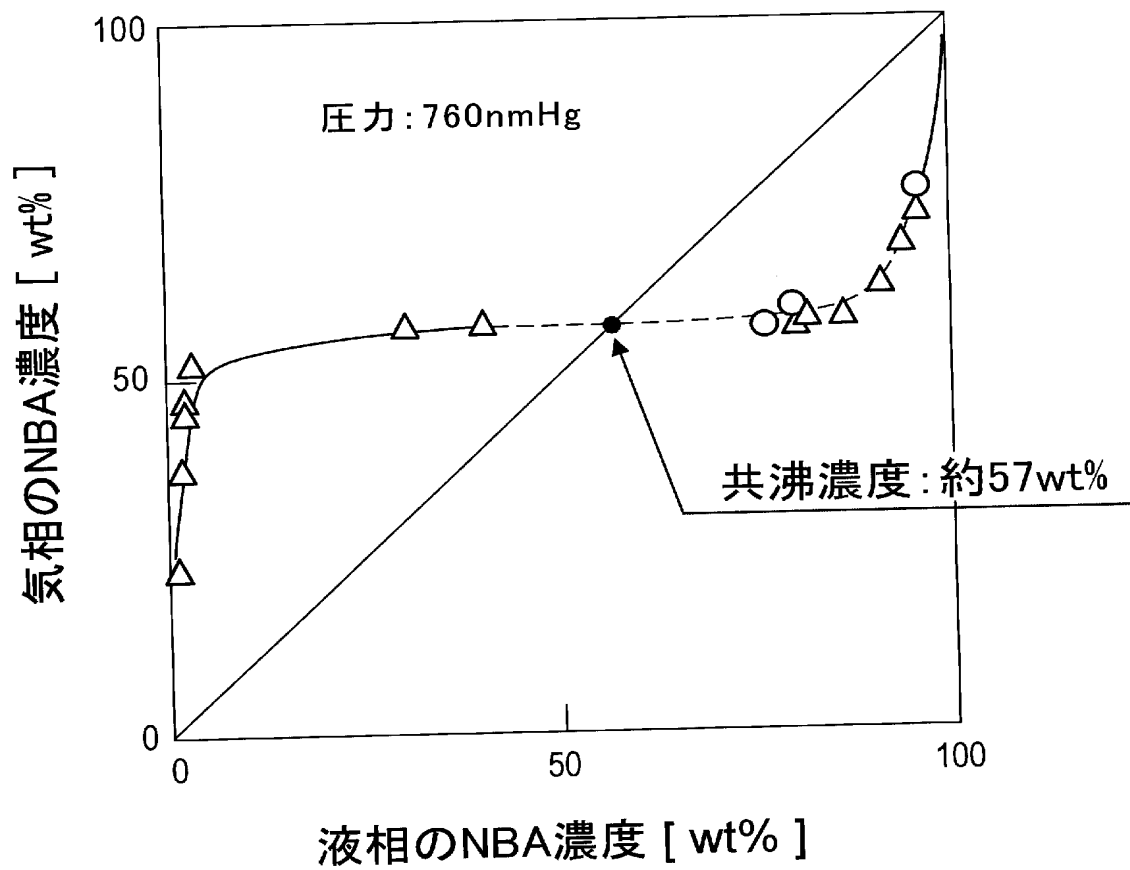
[図3]



[図4]



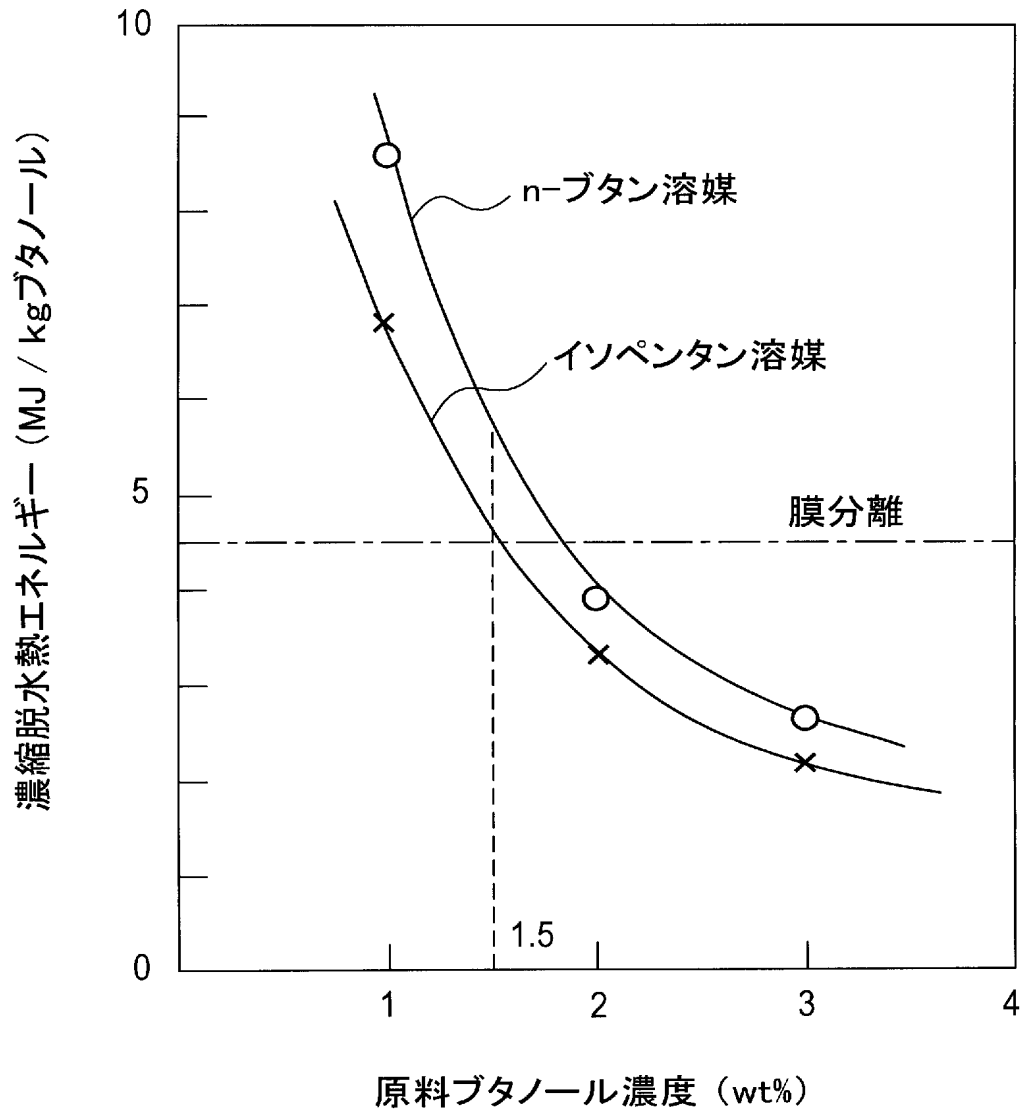
[図5]



[図6]

ブタノールの種類	ブタノール濃度 [wt%]	抽出溶媒	抽出溶媒の 臨界温度 TC [°C]	抽出条件			抽出結果		濃縮脱熱エネルギー [MJ/kgブタノール]	
				抽出温度 T [°C]	対臨界温度 $TR=(T+273)/(TC+273)$ [-]	抽出 圧力 P [MPa]	抽出溶媒中の ブタノール溶解度 [wt%]	抽出溶媒中の ブタノール濃度 [wt% 溶媒フリー]	実施例	比較例 膜分離の推定値 (ブタノール透過膜 +水透過膜)
ノルマルブタノール	1.0	ノルマルブタン n-C4H10	152	110	0.90	4.0	3.0	90	8.6	約 4 ~ 5
同上	2.0	同上	同上	同上	同上	同上	5.9	91	4.1	
同上	3.0	同上	同上	同上	同上	同上	9.0	91	2.7	
同上	1.0	イソペンタン i-C5H12	187	150	0.92	3.5	3.5	85	6.9	
同上	2.0	同上	同上	同上	同上	同上	7.1	87	3.3	
同上	3.0	同上	同上	同上	同上	同上	10.8	88	2.2	

[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/082741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C29/80(2006.01)i, C07C31/12(2006.01)i, C07C29/86(2006.01)n

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)

C07C29/80, C07C31/12, C07C29/86

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Akio WATANABE et al., "Arinkai Butane Yobai Chushutsuho ni yoru Biobutanol Noshuku Dassui Kenkyu", Abstracts of Autumn Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, 2015.09, Dai 47 Kai, B116	1-2
Y	Motonobu GOTO, "The Society of Separation Process Engineers, Japan Nenkai 2014 - Session Hokoku S4 Chushutsu · Chorinkai Chushutsu", Bunri Gijutsu, 30 September 2014 (30.09.2014), 44(5), page 25, ISSN 1343-7860	1-2

 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

28 January 2016 (28.01.16)

Date of mailing of the international search report

09 February 2016 (09.02.16)

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/JP2015/082741

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-27336 A (Director General of Basic Industries Bureau of Ministry of International Trade and Industry), 05 February 1991 (05.02.1991), claims; page 2, upper right column to page 4, upper right column; example 2; table 1; fig. 1 (Family: none)	1-2
Y	JP 6-262002 A (Director General of Basic Industries Bureau of Ministry of International Trade and Industry), 20 September 1994 (20.09.1994), paragraphs [0008] to [0012]; fig. 1 (Family: none)	1-2
A	JP 49-132004 A (BASF AG.), 18 December 1974 (18.12.1974), & US 3950442 A & GB 1444968 A & DE 2252685 A & FR 2204600 A	1-2
A	JP 2013-511551 A (Butamax Advanced Biofuels LLC), 04 April 2013 (04.04.2013), & US 2011/0288345 A1 & WO 2011/063325 A1 & EP 2842929 A1 & CN 102666458 A	1-2

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C07C29/80(2006.01)i, C07C31/12(2006.01)i, C07C29/86(2006.01)n</p>												
<p>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. C07C29/80, C07C31/12, C07C29/86</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2016年											
日本国実用新案登録公報	1996-2016年											
日本国登録実用新案公報	1994-2016年											
<p>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） JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P, X</td> <td>渡部彰夫ほか，亜臨界ブタン溶媒抽出法によるバイオブタノール濃縮脱水研究，化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集，2015.09，第47回，B116</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>後藤元信，分離技術会年会2014-セッション報告 S4 抽出・超臨界抽出，分離技術，2014.09.30，44 (5)，p.25，ISSN 1343-7860</td> <td>1-2</td> </tr> </tbody> </table>			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	渡部彰夫ほか，亜臨界ブタン溶媒抽出法によるバイオブタノール濃縮脱水研究，化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集，2015.09，第47回，B116	1-2	Y	後藤元信，分離技術会年会2014-セッション報告 S4 抽出・超臨界抽出，分離技術，2014.09.30，44 (5)，p.25，ISSN 1343-7860	1-2	
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	渡部彰夫ほか，亜臨界ブタン溶媒抽出法によるバイオブタノール濃縮脱水研究，化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集，2015.09，第47回，B116	1-2										
Y	後藤元信，分離技術会年会2014-セッション報告 S4 抽出・超臨界抽出，分離技術，2014.09.30，44 (5)，p.25，ISSN 1343-7860	1-2										
<p>☞ 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。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	「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	「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	「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	「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）	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「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	「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											
「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	「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											
「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）	「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											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日 28.01.2016</p>	<p>国際調査報告の発送日 09.02.2016</p>											
<p>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</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員） 土橋 敬介 電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>	<p>4H 3839</p>										

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	JP 3-27336 A (通商産業省基礎産業局長) 1991.02.05, 特許請求の範囲、第2頁右上欄～第4頁右上欄、実施例2, 表1, 第1図 (ファミリーなし)	1-2
Y	JP 6-262002 A (通商産業省基礎産業局長) 1994.09.20, 段落[0008]-[0012]、図1 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 49-132004 A (バスフ アクチエンゲゼルシャフト) 1974.12.18, & US 3950442 A & GB 1444968 A & DE 2252685 A & FR 2204600 A	1-2
A	JP 2013-511551 A (ビュータマックス・アドバンスド・バイオフィューエルズ・エルエルシー) 2013.04.04, & US 2011/0288345 A1 & WO 2011/063325 A1 & EP 2842929 A1 & CN 102666458 A	1-2