(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
2018年9月20日(20.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/168978 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 29/76 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 61/36 (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *C07C 31/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/010109

(22) 国際出願日： 2018年3月15日(15.03.2018)

(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 2017-053578 2017年3月17日(17.03.2017) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

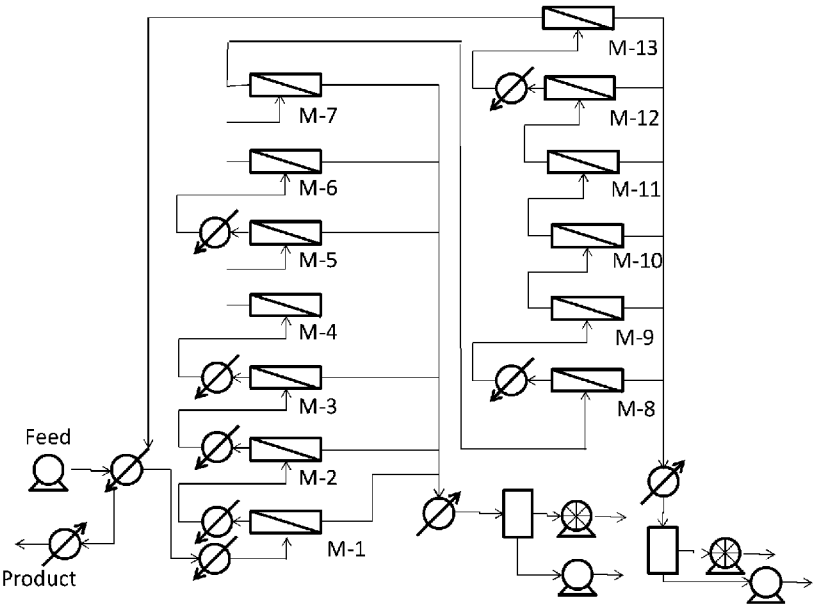
(72) 発明者: 日▲高▼ 秀人 (HIDAKA, Hideto); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 陽平 (SATO, Yohei); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 佐貫 伸一，外(SANUKI, Shinichi et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目４番１０号 アクロポリス２１ビル８階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) **Title:** WATER-ALCOHOL SEPARATION SYSTEM AND WATER-ALCOHOL SEPARATION METHOD FOR PRODUCING ALCOHOL

(54) 発明の名称： アルコールの製造のための水－アルコール分離システム及び水－アルコール分離方法



(57) **Abstract:** Provided are a water-alcohol separation system and water-alcohol separation method for achieving energy savings through the entirety of a process and producing high-purity alcohol. The water-alcohol separation system is provided with: a plurality of separation membrane modules connected in series; a decompression device for decompressing permeating sides of the separation membrane modules; and a condenser for condensing vapor that has passed through a membrane, wherein the permeating sides of the separation membrane modules are decompressed in a plurality of independent decompression systems.

WO 2018/168978 A1

［続葉有］

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).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: プロセス全体として省エネルギーを達成する、純度の高いアルコールを製造する水－アルコール分離システム及び水－アルコール分離方法を提供する。直列に接続された複数の分離膜モジュール、該分離膜モジュールの透過側を減圧する減圧装置、及び膜を透過した蒸気を凝縮する凝縮器を備え、複数の独立した減圧系統で分離膜モジュールの透過側が減圧される、水－アルコール分離システム。

明　細　書

発明の名称 ：

アルコールの製造のための水－アルコール分離システム及び水－アルコール分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルコールの製造のための水－アルコール分離システム及び水－アルコール分離方法に関し、特には、プロセス全体として省エネルギーを達成する、純度の高いアルコールを製造する、水－アルコール分離システム及び水－アルコール分離方法に関する。

背景技術

[0002] アルコール類、ケトン類、エーテル類などの有機化合物と水との混合物から水分のみを除去することは、水と有機化合物との混合物が最低沸点を有する共沸混合物となり、通常の精留のみでは高純度で有機化合物を精製することは困難である。

そのため、有機化合物と水の混合物から有機化合物のみを高純度で取り出す方法としては、まず蒸留にて大部分の水分を除去し、その後吸着剤を用いた圧力スイング吸着装置（Ｐｒｅｓｓｕｒｅ　Ｓｗｉｎｇ　Ａｄｓｏｒｐｔｉｏｎ、以下ＰＳＡとも略称する。）により残りの水分を除去する方法が提案されている（特許文献１参照）。

[0003] また、装置を大型化せず有機化合物と水の混合物を脱水する方法として、蒸留塔とＰＳＡの間に膜分離手段を介在させる方法が提案されている。また、ＰＳＡから排出されたパージガスを膜分離手段に供給して、高純度の有機化合物を得る方法が提案されている（特許文献２参照）。

[0004] 更に、ＰＳＡから脱着した水を含む水－有機化合物の混合液を、特定のゼオライト膜を備えた膜分離装置に供給することで、プロセス全体として効率的な有機化合物の製造方法が報告されている（特許文献３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０００－３３４２５７号公報

特許文献2：特開２００８－８６９８８号公報

特許文献3：特開２０１４－１１８３７７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１、２で用いられるＰＳＡはその性能を向上させる（アルコール濃度をより高める）ためには大型化する必要があったり、あるいは性能向上の一方で再生操作によりアルコールの回収率が低下することにつながるが、特許文献３で用いられている膜分離装置は、その性能を向上させるためには、膜分離装置を複数直列に接続すればよい。

他方、複数の膜分離装置を直列に接続した場合、プロセス下流に進むにつれ、アルコール濃度が上昇するため、真空度を上げて減圧する必要が生じる。そうすると、膨大なエネルギーが必要であり、またポンプの容量を大きくする必要があるという問題がある。

本発明は上記に鑑み、プロセス全体として省エネルギーを達成する、純度の高いアルコールを製造する水－アルコール分離システム及び水－アルコール分離方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために諸種の検討を行った結果、複数の分離膜モジュールを直列に配置してなる水－アルコール分離システムにおいて、減圧系統を複数設けることで、減圧に必要なエネルギーを低減させられることに想到した。さらに、減圧系統が一系統のみである場合には、真空引きして分離した気体を凝縮する際に用いる冷媒も１種となり、凝縮の際のエネルギー効率が不十分であったところ、減圧系統を複数設け、分離膜モジュールで得られた膜透過蒸気（透過成分）の凝縮器をそれぞれの減圧系統に設けることにより、必要条件に合わせてエネルギー効率の良い冷媒を使うこ

とが可能となり膜透過蒸気（透過成分）の凝縮に必要なエネルギーを低減でき、全体としてのエネルギー消費量低減を実現できることに想到した。本発明はこれらの知見に基づいて成し遂げられたものである。

[0008] すなわち、本発明の概要は、以下のとおりである。

［１］ 直列に接続された複数の分離膜モジュール、

該分離膜モジュールの透過側を減圧する減圧装置、及び

膜を透過した蒸気を凝縮する凝縮器を備え、

複数の独立した減圧系統で分離膜モジュールの透過側が減圧される、水－アルコール分離システム。

［２］ 前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、

該第一の減圧系統が減圧する第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの膜の減圧側の圧力P_1が、該第二の減圧系統が減圧する第二の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの膜の減圧側の圧力P_2より高い、［１］記載の水－アルコール分離ユニット。

［３］ 前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度T_1が、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度T_2より高い、［１］又は［２］記載の水－アルコール分離システム。

［４］ 前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が２０℃以上であり、前記第二の凝縮器の含む冷媒の温度が３５℃以下である、［１］又は［２］記載の水－アルコール分離システム。

［５］ 前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が０℃以上で

あり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度が５℃以下である、［１］又は［２］記載の水－アルコール分離システム。

［６］　前記複数の独立した減圧系統が、少なくとも第一の減圧系統、第二の減圧系統及び第三の減圧系統を含み、第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第三の減圧系統が第三の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が２０℃以上であり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度が３５℃以下であり、該第三の凝縮器の含む冷媒の温度が５℃以下である、［１］又は［２］記載の水－アルコール分離システム。

［７］　前記第一の減圧系統が減圧する第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力が２０ｋＰａ（絶対圧）以下である、［２］～［６］のいずれかに記載の水－アルコール分離システム。

［８］　前記分離膜モジュールは、無機多孔質支持体表面にゼオライト膜を備えた、無機多孔質支持体－ゼオライト膜複合体を有する、［１］～［７］のいずれかに記載の水－アルコール分離システム。

［９］　直列に接続された複数の分離膜モジュールに水－アルコール混合物を導入する工程、及び該直列に接続された複数の分離膜モジュールを複数の独立した減圧系統によって制御して水－アルコールを分離する分離工程を備え、

該分離工程は１つの減圧系統により膜モジュールを減圧して水－アルコール混合物を分離する第一の分離工程、及び別の減圧系統により膜モジュールを減圧して第一の分離工程後の水－アルコール混合物を分離する第二の分離工程を含み、

該第一の分離工程の圧力P_1と該第二の分離工程の圧力P_2が異なる、水－アルコール分離方法。

［１０］　前記複数の独立した減圧系統が第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、

該第一の減圧系統で第一の膜モジュールユニットの透過側を減圧する第一の分離工程、及び該第二の減圧系統で第二の膜モジュールユニットの透過側を減圧する第二の分離工程を含み、

該第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力P_1は該第二の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力P_2より高い、［９］記載の水－アルコール分離方法。

［１１］　前記第一の分離工程で得られた膜を透過した蒸気を凝縮する第一の凝縮工程、及び前記第二の分離工程で得られた膜を透過した蒸気を凝縮する第二の凝縮工程を備え、

該第一の凝縮工程の凝縮器の含む冷媒の温度T_1が該第二の凝縮工程の凝縮器の含む冷媒の温度T_2より高い、［９］又は［１０］記載の水－アルコール分離方法。

［１２］　前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が２０℃以上であり、前記第二の凝縮器の含む冷媒の温度が３５℃以下である、［９］又は［１０］記載の水－アルコール分離方法。

［１３］　前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が０℃以上であり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度が５℃以下である、［９］又は［１０］記載の水－アルコール分離方法。

［１４］　前記複数の独立した減圧系統が、少なくとも第一の減圧系統、第二の減圧系統及び第三の減圧系統を含み、第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第三の減圧系統が第三の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が２０℃以上であり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度が３５℃以下であり、該第三の凝縮器の含む冷

媒の温度が５℃以下である、［９］又は［１０］記載の水－アルコール分離方法。

［１５］　前記第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力が２０ｋＰａ以下である、［１０］～［１４］のいずれか記載の水－アルコール分離方法。

［１６］　前記分離膜モジュールは、無機多孔質支持体表面にゼオライト膜を備えた、無機多孔質支持体－ゼオライト膜複合体を有する、［９］～［１５］のいずれかに記載の水－アルコール分離方法。

また、上記［１２］の方法が効果的なのは、分離工程で得られる濃縮アルコールの濃度が９８％以上のとき、より好ましくは９９％以上のときである。

また、上記［１３］あるいは［１４］の方法が効果的なのは、分離工程で得られる濃縮アルコールの濃度が９９％以上のとき、より好ましくは９９．８％以上のときである。

発明の効果

[0009] 本発明によると、プロセス全体として省エネルギーを達成する、純度の高いアルコールを製造する、水－アルコール分離システム及び水－アルコール分離方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態である第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含む水－アルコール分離システムの概念図を示す。

[図2]減圧系統が一系統である水－アルコール分離システムの概念図を示す。

[図3]アルコールの製造方法を示すフロー図である。

[図4]実施例１において、水－アルコール分離システムへの負荷を示すシミュレーション結果である。

[図5]比較例１において、水－アルコール分離システムへの負荷を示すシミュレーション結果である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施形態に即して詳細に説明する。ただし、本発明は本明細書に明示的又は黙示的に記載された実施形態に限定されるものではない。また、本明細書に記載された各実施形態は、発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、様々に変形することができる。

[0012] １．水－アルコール分離システム

本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムは、アルコールの製造のための水－アルコール分離装置として好適に用いられる。

一般的に、アルコールの製造方法は、アルコール発酵原料を発酵させ、水－アルコール混合物を得る発酵工程、該水－アルコール混合物を蒸留塔に導入して濃縮する濃縮工程、及び該濃縮工程を経た水－アルコール混合物（液体又は気体）を膜分離装置に導入して、混合物中の水とアルコールとを分離する分離工程を有する。

膜による脱水（分離工程）においては、透過側は透過時の水の分圧差を大きくするために減圧にするのが一般的な方法である。このとき、減圧系統の減圧装置、例えば真空ポンプへ透過した透過成分（膜透過蒸気）が吸い込まれないように、真空ポンプの上流に凝縮器（熱交換器）を設置し、透過成分の蒸気圧が、透過側の圧力よりも低くなるように冷却し凝縮させる必要がある。凝縮の熱負荷（ｋＷ）は、透過液（透過成分）の透過量と凝縮潜熱の積で表される。ここで、凝縮温度は、目的とするアルコール（最終製品）濃度によって異なる。これは、被濃縮流体中のアルコール濃度が高くなるほど、被濃縮流体中の水分圧が低くなるため、透過時の水の分圧差を確保するために、透過側の圧力を下げる必要があるためである。透過側の圧力を下げる（真空度を高くする）のに伴い、凝縮させるための凝縮温度も低下することになる。すなわち、減圧系統が一系統の場合には、最終製品の濃度に応じて設定した凝縮温度の冷熱減で凝縮負荷を賄う必要がある。

[0013] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムは、直列に接続された複数の分離膜モジュール、該分離膜モジュールの透過側を減圧する減圧装置及び膜を透過した蒸気を凝縮する凝縮器を備え、複数の独立した減圧系

統で分離膜モジュールの透過側が減圧される。

すなわち、直列に接続された、２段以上の分離膜モジュール（以下、単に「膜モジュール」ともいう。）を備える水－アルコール分離システムにおいて、複数の独立した減圧系統は少なくとも２つの減圧装置及び凝縮器を有し、異なる透過側圧力で、膜脱水を可能とすることで、上流の膜モジュールに供給される被濃縮流体では、下流に供給される被濃縮流体よりも水の濃度が高いので、そのときの水分圧に応じた凝縮温度で凝縮負荷を賄うことができる。クーリングタワーによる冷却水、並びに冷水チラー及びブラインチラー等の冷熱源は、温度が低くなるほど冷却負荷に対して必要な動力が大きくなることから、減圧系統を２系統以上とし、上流の膜モジュールの凝縮温度を高くすることで冷熱源の動力を低減することができる。冷熱源の動力負荷の低減の他にも、１系統の減圧系統で処理する場合よりも上流の膜モジュールの透過側圧力を高く（真空度を低く）することができるため、減圧装置のポンプ容量を小さくすることができ、ポンプの消費電力を抑えることができる。

[0014] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムにおいて、分離システムは、分離膜モジュール、減圧系統、熱交換器である凝縮器等を含む。また、分離膜モジュールは、膜、容器シェル（殻）、被濃縮流体の供給口、濃縮液の流出口、及び膜を介して隔てられた透過側流出口を含む。本明細書においては、分離膜モジュールを「膜モジュールユニット」ともいう。

水－アルコール分離システムが備える分離膜モジュールの数は２個以上であればよく、被濃縮流体の濃度、目的とする濃縮液の濃度（プロダクツのアルコール濃度）、処理量等により適宜設定すればよい。例えば、水－アルコール分離システムに供給する被濃縮流体のアルコール濃度が８７質量％、濃縮液のアルコール濃度が９８．９質量％の場合、第一の膜モジュールユニットは、直径８５０ｍｍの容器シェルに直径約１２ｍｍ、長さ約１２００ｍｍの円筒状ゼオライト膜を約４０００本備える膜モジュールを１０個直列に接続し、第一の膜モジュールユニットで濃縮された濃縮液を脱水する第二の膜

モジュールユニットは、同様の膜モジュールを６個直列に接続する形態としてもよい。

分離膜モジュールの透過側流出口は減圧系統に接続される。減圧系統は、分離膜モジュールの透過側を減圧する減圧装置、透過側空間内の気体を排気する排気配管を含む。減圧装置は膜モジュールの透過側の気体を排出して、膜モジュールの透過側の圧力を低下させるものであり、所望の真空度を得られれば特に限定されず、具体的にはターボ分子ポンプ及びドライポンプなどの真空ポンプが挙げられる。

凝縮器は、減圧系統の減圧装置へ透過した透過成分（膜透過蒸気）が吸い込まれないように、膜を透過した蒸気を凝縮して液体にするためのものであり、減圧装置の上流に設置される。凝縮器の冷熱源としては、クーリングタワーによる冷却水、冷水チラー、ブラインチラーなどが挙げられる。冷媒は透過成分を凝縮するための冷却温度により選択すればよく、具体的には、水；メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等を主成分とした有機系ブライン；ＮａＣｌブライン；アンモニア冷媒等の流体が挙げられる。

[0015] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムが含む減圧系統の数は２以上である。モジュール数、システムの処理量にもよるが、減圧系統の数の増加に伴い、設計の複雑さ、減圧装置のコストは増加する傾向にあるが、消費エネルギーが抑制されるので、システム全体としては、消費エネルギーが抑制され、コスト低減が実現できる。コスト、設計、エネルギー抑制のバランスの観点から、減圧系統の数は好ましくは２以上４以下であり、より好ましくは２以上３以下である。

[0016] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムにおいて、エネルギー効率の観点から、前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が減圧する第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力P_1が、該第二の減圧系統が減圧する第二の膜モジュールユニットの最下流に配置

された分離膜モジュールの減圧側の圧力P_2より高い態様も好ましい。なお、該第一の減圧系統が減圧する膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力P_1は、該第一の減圧系統が減圧する第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの透過側流出口の絶対圧力であり、該第二の減圧系統が減圧する第二の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの第二の減圧側の圧力P_2は、該第二の減圧系統が減圧する第二の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの透過側流出口の絶対圧力である。

[0017] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムにおいて、前記第一の減圧系統の最下流に配置された分離膜モジュールの膜の減圧側の圧力P_1は通常２０ｋＰａ（絶対圧）以下であり、好ましくは１０ｋＰａ（絶対圧）以下であり、さらに好ましくは７ｋＰａ以下である。すなわち、第一の減圧装置が、第一の減圧系統の最下流に配置された分離膜モジュールの透過側にこの範囲の減圧を生じることが好ましい。

[0018] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムは、エネルギー効率とコストのバランスの観点から、前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度T_1が、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度T_2より高い態様が好ましい。

本発明に用いられる凝縮器は、複数の熱交換器が直列に接続されたものでもよく、その複数の熱交換器の含む冷媒の温度が違ってもよいが、「凝縮器の含む冷媒の温度」とは、複数の熱交換器が直列に接続された熱交換器の内、最下流の熱交換器に供給される冷媒の温度を意味する。

ここで、温度T_1は０℃以上が好ましく、２℃以上がより好ましく、２０℃以上が更に好ましく、２５℃以上が特に好ましい。また、温度T_1は３５℃以下が好ましく、３０℃以下がより好ましい。

また、温度T_2は３５℃以下が好ましく、３０℃以下がより好ましく、５℃

以下が更に好ましく、０℃以下が特に好ましい。また、温度T_2は－１０℃以上が好ましく、－５℃以上がより好ましい。

さらに以下のとおり、第三の減圧系統を含む場合は、該第三の凝縮器の含む冷媒の温度T_3が、３０℃以下が好ましく、５℃以下がより好ましく、０℃以下が更に好ましい。また、温度T_3は－１０℃以上が好ましく、－５℃以上がより好ましい。

[0019] また、本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムは、エネルギー効率とコストのバランスの観点から、前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度T_1が２０℃以上であり、前記第二の凝縮器の含む冷媒の温度T_2が３５℃以下である態様も好ましい。この実施形態において、第一の凝縮器の冷熱源としてクーリングタワーによる冷却水が、また、第二の凝縮器の冷熱源として冷水チラーが好ましく用いられる。

[0020] また、本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムは、より純度の高いアルコール製造の観点から、前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度T_1が０℃以上であり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度T_2が５℃以下である態様も好ましい。第一の凝縮器の冷熱源として冷水チラーが、また、第二の凝縮器の冷熱源としてブラインチラーが好ましく用いられる。

[0021] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムにおいて、より純度の高いアルコール製造の観点から、前記複数の独立した減圧系統が、少なくとも第一の減圧系統、第二の減圧系統及び第三の減圧系統を含み、第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第三の減圧系統が第三の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度T_1が２０℃以上であり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度T_2が３５℃以下で

あり、該第三の凝縮器の含む冷媒の温度T_3が５℃以下である態様も好ましい。

この実施形態において、第一の凝縮器の冷熱源としてクーリングタワーによる冷却水が、第二の凝縮器の冷熱源として冷水チラーが、第三の凝縮器の冷熱源としてブラインチラーが好ましく用いられる。

[0022] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムにおいて、分離膜モジュールの膜は通常脱水機能を有する分離膜であり、例えば、ポリイミド膜などの高分子膜、ゼオライト膜などが挙げられ、その形状も特定されるものではなく、平板状、管状、ハニカム状、モノリス、中空糸状のいずれであってもよい。また、分離膜モジュールを構成する、容器シェル（殻）、被濃縮流体の供給口、濃縮液の流出口、及び膜を介して隔てられた透過側流出口の材料は公知の材料を用いることができる。

本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムは、１系統の減圧系統で処理するよりも、上流の膜モジュールの透過側真空度を低く（圧力を高く）することができるため、水の透過流束を好ましい範囲に維持することを可能とする。最下流側の膜モジュールの水の透過流束は０．１ｋｇ／（m^2・ｈ）以上であることが好ましく、より好ましくは２．０ｋｇ／（m^2・ｈ）以上、さらに好ましくは５．０ｋｇ／（m^2・ｈ）以上である。水の透過流束が上記範囲であることにより、水－アルコール分離システムからそのままプロダクツを得る場合は、その生産効率を高めることになり、水－アルコール分離システムから、後述の吸着装置に戻す場合においては、吸着装置のエネルギー効率を高めることになる。また、透過流束の値が大きい場合、水－アルコール分離システムにおける所望の濃縮量および濃縮速度を保ったまま、分離膜面積を減らす設計をすることも可能であり、装置のコンパクト化も可能となる。

[0023] 以下、分離膜の一例としてゼオライト膜について詳細に説明する。

ゼオライト膜としては、多孔質支持体上に形成された多孔質支持体－ゼオライト膜複合体（以下、ゼオライト膜複合体という）を用いることが好まし

い。

多孔質支持体としては、表面にゼオライトを膜状に固着、好ましくは結晶化できるような化学的安定性があり、多孔質であれば特に制限されるものではない。なかでも無機多孔質支持体が好ましく、たとえば、シリカ、α－アルミナ、γ－アルミナ、ムライト、ジルコニア、チタニア、イットリア、窒化珪素、炭化珪素などのセラミックス焼結体、鉄、ブロンズ、ステンレス等の焼結金属や、ガラス、カーボン成型体などが挙げられる。

[0024] 無機多孔質支持体の中でも、基本的成分あるいはその大部分が無機の非金属物質から構成されている固体材料であるセラミックスを焼結したもの（セラミックス支持体）を含む多孔質の支持体は、その一部がゼオライト膜合成中にゼオライト化することで界面の密着性を高める効果があるために特に好ましい。

具体的にはシリカ、α－アルミナ、γ－アルミナ、ムライト、ジルコニア、チタニア、イットリア、窒化珪素、炭化珪素などを含むセラミックス焼結体（セラミックス支持体）があげられる。その中でもアルミナ、シリカ、ムライトのうち少なくとも１種を含む多孔質支持体は、多孔質支持体の部分的なゼオライト化が容易であるため、多孔質支持体とゼオライトの結合が強固になり緻密で分離性能の高い膜が形成されやすくなる点でより好ましい。

ゼオライト膜複合体は支持体を有することによって機械的な強度が増し、取り扱いが容易になり、種々の装置設計が可能であるほか、無機多孔質支持体である場合には無機物で構成されるため、耐熱性、耐薬品性に優れる。

[0025] 多孔質支持体の形状は、液体または気体の混合物を有効に分離できるものであれば制限されるものではなく、具体的には平板状、管状のもの、または円筒状、円柱状や角柱状の孔が多数存在するハニカム状のものやモノリスなどが挙げられ、いずれの形状のものでもよい。

多孔質支持体は、その表面（以下「多孔質支持体表面」ともいう。）においてゼオライトを結晶化させることが好ましい。

[0026] 前記多孔質支持体表面が有する平均細孔径は特に制限されるものではない

が、細孔径が制御されているものが好ましく、通常０．０２μｍ以上、好ましくは０．０５μｍ以上、さらに好ましくは０．１μｍ以上、特に好ましくは０．５μｍ以上であり、通常２０μｍ以下、好ましくは１０μｍ以下、さらに好ましくは５μｍ以下の範囲が好ましい。

平均細孔径が小さすぎると透過量が小さくなる傾向があり、大きすぎると支持体自体の強度が不十分になることがあり、支持体表面の細孔の割合が増えて緻密なゼオライト膜が形成されにくくなることがある。

[0027] 多孔質支持体の平均厚さ（肉厚）は、通常０．１ｍｍ以上、好ましくは０．３ｍｍ以上、より好ましくは０．５ｍｍ以上、特に好ましくは０．７ｍｍ以上であり、通常７ｍｍ以下、好ましくは５ｍｍ以下、より好ましくは３ｍｍ以下である。

支持体はゼオライト膜に機械的強度を与える目的で使用しているが、支持体の平均厚さが薄すぎると多孔質支持体－ゼオライト膜複合体が十分な強度を持たず多孔質支持体－ゼオライト膜複合体が衝撃や振動等に弱くなり実用上問題が生じる傾向がある。支持体の平均厚さが厚すぎると透過した物質の拡散が悪くなり透過流束が低くなる傾向がある。

[0028] 多孔質支持体が円筒管である場合、円筒管の外径は通常３ｍｍ以上、好ましくは５．５ｍｍ以上、より好ましくは９．５ｍｍ以上、特に好ましくは１１ｍｍ以上であり、通常５１ｍｍ以下、好ましくは３１ｍｍ以下、より好ましくは２１ｍｍ以下、さらに好ましくは１７ｍｍ以下、特に好ましくは１５ｍｍ以下である。

[0029] 支持体はゼオライト膜に機械的強度を与える目的で使用しているが、支持体が円筒管の場合、その外径が小さすぎると多孔質支持体－ゼオライト膜複合体が十分な強度を持たず多孔質支持体－ゼオライト膜複合体が衝撃や振動等に弱くなり実用上問題が生じる傾向がある。支持体が円筒管の場合、その外径が大きすぎると体積当たりの膜面積が小さくなるため、必要な膜面積を得るために必要な膜の体積が大きくなり、広い設置場所が必要になったり、大型のモジュールが必要になったりして、経済的に不利になる傾向がある。

また、多孔質支持体の表面は滑らかであることが好ましく、必要に応じて、表面をやすり等で研磨してもよい。

[0030] なお、多孔質支持体表面とは例えばゼオライトを結晶化させる無機多孔質支持体表面部分を意味し、表面であればそれぞれの形状のどこの表面であってもよく、複数の面であってもよい。たとえば円筒管の支持体の場合には外側の表面でも内側の表面でもよく、場合によっては外側と内側の両方の表面であってよい。

また多孔質支持体の、多孔質支持体表面以外の部分の細孔径は制限されるものではない。

[0031] 多孔質支持体の気孔率は通常２０％以上、好ましくは２５％以上、より好ましくは３０％以上であり、通常７０％以下、好ましくは６０％以下、より好ましくは５０％以下である。

多孔質支持体の気孔率は、気体や液体を分離する際の透過流量を左右し、前記下限未満では透過物の拡散を阻害する傾向があり、前記上限超過では多孔質支持体の強度が低下する傾向がある。

ゼオライト膜を構成する主たるゼオライトのSiO_2／Al_2O_3モル比は、好ましくは５以上、より好ましくは８以上、さらに好ましくは１０以上、特に好ましくは１２以上であり、また、通常２０００以下、好ましくは１０００以下、より好ましくは５００以下、さらに好ましくは１００以下、特に好ましくは２０以下、最も好ましくは１７以下である。SiO_2／Al_2O_3モル比が下限未満では耐久性が低下する傾向があり、上限を超えると疎水性が強すぎるため、透過流束が小さくなる傾向がある。

なお、本発明におけるSiO_2／Al_2O_3モル比は、走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＳＥＭ－ＥＤＸ）により得られた数値である。数ミクロンの膜のみの情報を得るために通常はＸ線の加速電圧を１０ｋＶで測定する。

[0032] ゼオライト膜を構成する主たるゼオライトのフレームワーク密度は、特に制限するものではないが、好ましくは１０．０Ｔ／１０００Å以上、より好

ましくは１４．０Ｔ／１０００Å以上であり、好ましくは１８．０Ｔ／１０００Å以下、より好ましくは１７．０Ｔ／１０００Å以下、さらに好ましくは、１６．０Ｔ／１０００Å以下、最も好ましくは１５．０／１０００Å以下である。この範囲であることが、耐久性の点で好ましい。

[0033] フレームワーク密度とは、ゼオライトの１０００Å^{3}あたりの酸素以外の骨格を構成するＴ元素の数を意味し、この値はゼオライトの構造により決まるものである。なお、フレームワーク密度とゼオライトとの構造の関係は、ＡＴＬＡＳ ＯＦ ＺＥＯＬＩＴＥ ＦＲＡＭＥＷＯＲＫ ＴＹＰＥＳ Ｆｉｆｔｈ Ｒｅｖｉｓｅｄ Ｅｄｉｔｉｏｎ ２００１ ＥＬＳＥＶＩＥＲに示されている。

[0034] ゼオライト膜を構成する主たるゼオライトは、通常、酸素６－１２員環構造を有するゼオライトであり、好ましくは酸素６－１０員環構造、より好ましくは酸素８員環構造を有するゼオライトである。

ここでいう酸素ｎ員環を有するゼオライトのｎの値は、ゼオライト骨格を形成する酸素とＴ元素で構成される細孔の中で最も酸素の数が大きいものを示す。例えば、ＭＯＲ型ゼオライトのように酸素１２員環と８員環の細孔が存在する場合は、酸素１２員環のゼオライトとみなす。

[0035] 酸素６－１０員環構造を有するゼオライトの一例を挙げれば、ＡＥＩ、ＡＥＬ、ＡＦＧ、ＡＮＡ、ＢＲＥ、ＣＡＳ、ＣＤＯ、ＣＨＡ、ＤＡＣ、ＤＤＲ、ＤＯＨ、ＥＡＢ、ＥＰＩ、ＥＳＶ、ＥＵＯ、ＦＡＲ、ＦＲＡ、ＦＥＲ、ＧＩＳ、ＧＩＵ、ＧＯＯ、ＨＥＵ、ＩＭＦ、ＩＴＥ、ＩＴＨ、ＫＦＩ、ＬＥＶ、ＬＩＯ、ＬＯＳ、ＬＴＡ、ＬＴＮ、ＭＡＲ、ＭＥＰ、ＭＥＲ、ＭＥＬ、ＭＦＩ、ＭＦＳ、ＭＯＮ、ＭＳＯ、ＭＴＦ、ＭＴＮ、ＭＴＴ、ＭＷＷ、ＮＡＴ、ＮＥＳ、ＮＯＮ、ＰＡＵ、ＰＨＩ、ＲＨＯ、ＲＲＯ、ＲＴＥ、ＲＴＨ、ＲＵＴ、ＳＧＴ、ＳＯＤ、ＳＴＦ、ＳＴＩ、ＳＴＴ、ＴＥＲ、ＴＯＬ、ＴＯＮ、ＴＳＣ、ＴＵＮ、ＵＦＩ、ＶＮＩ、ＶＳＶ、ＷＥＩ、ＹＵＧ等がある。

酸素１０員環構造よりも大きい場合は細孔径が大きくなり、サイズの小さな有機物では分離性能が低下するため、用途が限定的になる場合がある。

[0036] 前記の中でゼオライトの構造としては、好ましくは、ＡＥＩ、ＣＨＡ、ＫＦＩ、ＬＥＶ、ＬＴＡ、ＰＡＵ、ＲＨＯ、ＲＴＨ、ＵＦＩであり、さらに好ましくは、ＣＨＡ、ＬＥＶ、ＬＴＡ、ＵＦＩであり、より好ましくはＣＨＡまたはＬＴＡであり、特に好ましくはＬＴＡである。

[0037] ゼオライト膜の厚さとしては、特に制限されるものではないが、通常、０．１μｍ以上であり、好ましくは０．６μｍ以上、さらに好ましくは１．０μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上、特に好ましくは７μｍ以上である。また、ゼオライト膜の厚さは通常１００μｍ以下であり、好ましくは６０μｍ以下、さらに好ましくは２０μｍ以下、特に好ましくは１０μｍ以下の範囲である。膜厚が大きすぎると透過量が低下する傾向があり、小さすぎると選択性や膜強度が低下する傾向がある。

[0038] ゼオライト膜を形成するゼオライトの粒子径は特に限定されるものではないが、小さすぎると粒界が大きくなるなどして透過選択性などを低下させる傾向があることから、通常３０ｎｍ以上、好ましくは５０ｎｍ以上、より好ましくは１００ｎｍ以上であり、上限は膜の厚さ以下である。さらに好ましくはゼオライトの粒子径が膜の厚さと同じである場合である。これはゼオライトの粒子径が膜の厚さと同じであるときに、ゼオライトの粒界が最も小さくなるためである。水熱合成で得られたゼオライト膜は、ゼオライトの粒子径と膜の厚さが同じになる場合があるので好ましい。

[0039] ゼオライト膜は、従来より知られる水熱合成法等により製造されればよく、ゼオライト膜には必要に応じてシリル化剤を用いてシリル化処理をしてもよい。

[0040] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムにおいて、前記分離膜モジュールは、無機多孔質支持体表面にゼオライト膜を備えた、無機多孔質支持体－ゼオライト膜複合体を有することが好ましい。

[0041] ２．水－アルコール分離方法

本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離方法は、アルコールの製造のための分離工程に好適に用いることができる。

以下、アルコールの製造方法が一般的に備える、アルコール発酵原料を発酵させ水－アルコール混合物を得る発酵工程、該水－アルコール混合物を蒸留塔に導入して濃縮する濃縮工程、及び前記濃縮工程を経た水－アルコール混合物（液体及び／又は気体）を膜分離装置に導入して、混合物（液体及び／又は気体）中の水とアルコールとを分離する分離工程について説明する。

製造されるアルコールとしては、工業的に量産される低級アルコールが好ましくあげられ、具体的にはメタノール、エタノール及びこれらの混合物が例示される。

[0042] 発酵工程は、アルコール発酵原料を、発酵菌などの微生物によってアルコール発酵する工程であり、アルコール発酵によって、水－アルコール混合物が得られる。

発酵菌としてはグルコース及びグルコースの２量体、多量体のいずれか１以上を炭素源としてアルコール発酵を行う微生物であれば特に限定されず、一例として酵母菌やザイモモナスがあげられる。

なお、発酵工程に原料を供給する前に、粉砕処理や酵素処理などの前処理工程を有してもよい。

[0043] 発酵工程で得られる水－アルコール混合物のアルコール濃度は、通常１質量％以上、２０質量％以下であり、後述する濃縮工程を得てアルコール濃度が高められる。

なお、発酵工程で得られる水－アルコール混合物のアルコール濃度が低い場合には、濃縮工程に先立って水－アルコール混合物をもろみ塔などの予備蒸留塔に供給し、アルコール濃度を高めてもよい。エネルギー消費量を少なくする観点から、予備蒸留塔においてアルコール濃度を通常３０質量％以上、好ましくは３５質量％以上、より好ましくは４０質量％以上、さらに好ましくは４５質量％以上まで濃縮することが好ましい。上限は特に制限されないが、通常７０質量％未満、好ましくは６５質量％以下、より好ましくは６０質量％以下、さらに好ましくは５５質量％以下である。アルコール濃度が上記範囲であると、還流がほとんど必要なく、また、蒸発させる水の量も少

ない。

また、必要に応じて不要物や溶液中の高分子量成分を取り除く精密ろ過、限外ろ過、ナノろ過などのろ過や中和処理を単独で、又は組み合わせて行ってもよい。

[0044] 本実施形態において濃縮工程は、水－アルコール混合物のアルコール濃度を高める工程であり、発酵工程で得られた水－アルコール混合物を蒸留塔に導入し、アルコール濃度を高める。蒸留塔によって蒸留された留出物、例えば蒸留塔の塔頂留出物は、アルコール濃度が通常７０質量％以上、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは８５質量％以上であり、通常９８質量％以下、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９０質量％以下である。アルコール濃度が上限以下であることにより、蒸留塔の負荷を減らし、プロセス全体のエネルギー効率を向上させる傾向にある。また、アルコール濃度が下限以上であることにより、水濃度が高すぎず、吸着材の充填量が増加することなく、吸着設備が大型化し設備面コストが増加する恐れが回避できる。そのため、吸着装置の吸着剤の再生頻度を抑えられ、運転コストも抑制できる傾向にある。

蒸留塔は、サイドストリッパを備えていてもよく、サイドストリッパを備えることで蒸留塔の途中の段のうち１か所乃至は数か所から水－アルコール混合物の抜き出しをし、精製を行うことができる。

[0045] 分離工程は、濃縮工程を経た水－アルコール混合物を水－アルコール分離システムに導入して混合物中の水とアルコールを分離する工程である。

濃縮工程を経た水－アルコール混合物をそのまま分離装置に導入してもよく、また、濃縮工程を経た水－アルコール混合物を吸着装置に導入し、混合物中の水を除去する吸着工程を経てから分離装置に導入してもよい。ここで、水－アルコール混合物は液体及び／又は気体である。

[0046] 吸着工程で用いられる吸着塔は、圧力スイング吸着（ＰＳＡ）によるもの、温度スイング吸着（ＴＳＡ）によるもの、両者を組み合わせた圧力温度スイング吸着（ＰＴＳＡ）のいずれであってもよい。

ＰＳＡは、圧力を高くすることにより水などを吸着剤に吸着させ、圧力を低くすることにより吸着剤から水などを脱着させる機能を備えている。一方、ＴＳＡは、水などを吸着剤に吸着させ、加熱ガス（窒素など）を供給して温度を高くすることにより吸着剤から水などを脱着させる機能を備えている。

ＰＳＡ、ＴＳＡ、ＰＴＳＡは、装置構成が比較的簡単であるために広く使用されており、吸着剤としては、脱水能力が高いことから合成ゼオライトである「モレキュラシーブ」（商品名）が好適に使用される。

[0047] 吸着塔に導入される水－アルコール混合物中のアルコール濃度は、特に限定されるものではないが、例えば、通常９５質量％以下、好ましくは９２質量％以下であり、通常５０質量％以上、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、さらに好ましくは８５質量％以上である。アルコール濃度が上限以下であることにより、前段の蒸留塔などへの負荷が少なく、全体のエネルギー効率が向上する傾向にある。アルコール濃度が下限以上であることにより、水濃度が高すぎず、吸着材の充填量が増加することなく、吸着設備が大型化し設備面コストが増加する恐れが回避できる。そのため、吸着装置の吸着剤の再生頻度を抑えられ、運転コストも抑制できる傾向にある。

[0048] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離方法は、直列に接続された複数の分離膜モジュールに水－アルコール混合物を導入する工程、及び該直列に接続された複数の分離膜モジュールを複数の独立した減圧系統によって制御して水－アルコールを分離する分離工程を備え、該分離工程は１つの減圧系統により膜モジュールを減圧して水－アルコール混合物を分離する第一の分離工程、及び別の減圧系統により膜モジュールを減圧して第一の分離工程後の水－アルコール混合物を分離する第二の分離工程を含み、該第一の分離工程の圧力と該第二の分離工程の圧力が異なる。なお、各分離工程の圧力とは、最下流の分離膜モジュールの透過側流出口の絶対圧力であり、減圧系統の備える減圧装置により制御される。

[0049] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離方法は、前記複数の独立した減圧系統が第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統で第一の膜モジュールユニットの透過側を減圧する第一の分離工程、及び該第二の減圧系統で第二の膜モジュールユニットの透過側を減圧する第二の分離工程を含み、該第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力P_1は該第二の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力P_2より高い態様も好ましい。該第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力P_1は、該第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの透過側流出口の絶対圧力であり、該第二の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの第二の減圧側の圧力P_2は、該第二の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの透過側流出口の絶対圧力である。

本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離方法によると、このように、分離工程の減圧系統を複数の独立した減圧系統で制御することにより、分離工程を二段階以上の異なる真空度で減圧することが可能となり、上流の膜モジュールの透過側圧力を高く（真空度を低く）することができるため、減圧装置のポンプ容量を小さくすることができ、ポンプの消費電力を抑えることができ、プロセス全体として省エネルギーを達成する、純度の高いアルコールの製造を実現することができる。

[0050] 本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離方法において、前記第一の減圧系統で減圧する膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの膜の減圧側の圧力P_1は、エネルギー効率の観点から、通常２０ｋＰａ（絶対圧）以下であり、好ましくは１０ｋＰａ（絶対圧）以下であり、さらに好ましくは７ｋＰａ（絶対圧）以下である。すなわち、第一の減圧系統が減圧する膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの透過側にこの範囲の減圧を生じるように第一の減圧装置を制御することが好ましい。

[0051] また、本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離方法は、前記第一の分離工程で得られた膜を透過した蒸気を凝縮する第一の凝縮工程、及び前記第二の分離工程で得られた膜を透過した蒸気を凝縮する第二の凝縮工程を備え、該第一の凝縮工程の凝縮器の含む冷媒の温度T_1が該第二の凝縮工程の凝縮器の含む冷媒の温度T_2より高い態様も好ましい。

分離工程に本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離方法を用いることで、冷熱源の動力負荷を低減することができ、プロセス全体として省エネルギーを達成する、純度の高いアルコールの製造を実現することができる。

[0052] エネルギー効率の観点から、本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離方法は、前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が２０℃以上であり、前記第二の凝縮器の含む冷媒の温度が３５℃以下である態様も好ましい。この態様が効果的なのは、分離工程で得られる濃縮アルコールの濃度が９８％以上のときであり、より好ましくは９９％以上のときである。

[0053] より純度の高いアルコール製造の観点から、本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離方法は、前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が０℃以上であり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度が５℃以下である態様も好ましい。この態様が効果的なのは、分離工程で得られる濃縮アルコールの濃度が９９％以上のときであり、より好ましくは９９．８％以上のときである。

[0054] より純度の高いアルコール製造の観点から、本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離方法は、前記複数の独立した減圧系統が、少なくとも第一の減圧系統、第二の減圧系統及び第三の減圧系統を含み、第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第三の減圧系統が第三の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が２０℃以

上であり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度が３５℃以下であり、該第三の凝縮器の含む冷媒の温度が５℃以下である態様も好ましい。この態様が効果的なのは、分離工程で得られる濃縮アルコールの濃度が９９％以上のときであり、より好ましくは９９．８％以上のときである。

[0055] 本実施形態において分離工程は、パーベーパレーション（ＰＶ）法またはベーパーパーミエーション（ＶＰ）法が採用されるが、エネルギー効率の点からパーベーパレーション（ＰＶ）法を採用することがより好ましい。

ＰＶ法は、分離膜に液体を接触させて水を透過させる。すなわち、この方式は、透過気化法または浸透気化法とも呼ばれ、混合物（供給液）を分離膜を介して蒸発させ、その際、水のみを透過させることにより、アルコールを分離して濃縮する。供給液は気化熱で冷却されるため、それを補うための加熱手段が必要となる。

ＰＶ法の場合、分離膜モジュールに供給される水－アルコール混合物（液体及び／又は気体）の温度は、通常２５～２００℃、好ましくは７０～１５０℃である。操作圧力は、通常０．１～１．５ＭＰａ、好ましくは０．２～０．８ＭＰａである。

ＶＰ法の場合、分離膜モジュールに供給されるアルコール－水混合物の過熱蒸気の温度は、飽和蒸気圧温度をＴとすると、通常Ｔ＋１～Ｔ＋１００℃、好ましくはＴ＋５～Ｔ＋３０℃である。操作圧力（供給側圧力）は、通常０．１～１．５ＭＰａ、好ましくは０．２～０．８ＭＰａである。

[0056] 分離工程において膜分離装置に導入することにより得られたアルコールは、その濃度が十分に高い場合にはそのままプロダクツ（製品）とすることも可能であり、また、濃度が十分高くない場合には、再度吸着工程又は、分離工程に戻すこともできる。

なお、膜分離装置における水の透過流束は０．１ｋｇ／（ｍ^2・ｈ）以上であることが好ましく、より好ましくは２．０ｋｇ／（ｍ^2・ｈ）以上、さらに好ましくは５．０ｋｇ／（ｍ^2・ｈ）以上である。水の透過流束が上記範囲であることにより、膜分離装置からそのままプロダクツを得る場合は、その生

産効率を高めることになり、膜分離装置から吸着装置に戻す場合においては、吸着装置のエネルギー効率を高めることになる。また、透過流束の値が大きい場合、膜分離装置における所望の濃縮量および濃縮速度を保ったまま、分離膜面積を減らす設計をすることも可能であり、装置のコンパクト化も可能となる。

[0057] 膜分離装置には、本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システムを用いることができる。

以下、図を用いて具体的な実施形態について説明するが、本発明は以下説明する具体的な実施形態にのみ限定されるものではない。

[0058] 図１は、本発明の一実施形態である第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含む水－アルコール分離システムの概念図を示す。被濃縮流体である水－アルコール混合物はシステムに投入され、膜モジュールＭ－１～Ｍ－１３を経て、アルコール濃縮液がプロダクトとして回収される。第一の減圧系統は膜モジュールＭ－１～Ｍ－７に接続され、第二の減圧系統は膜モジュールＭ－８～Ｍ－１３に接続される。各減圧系統はそれぞれ備える真空ポンプにより減圧され、真空ポンプの上流には凝縮器である熱交換器が配置され、凝縮された透過成分はタンクに溜められ、排出される。供給液は気化熱で冷却されるため、それを補うための加熱手段も設けられている。

[0059] 図２は減圧系統が一系統である水－アルコール分離システムの概念図を示す。被濃縮流体である水－アルコール混合物はシステムに投入され、膜モジュールＭ－１～Ｍ－１３を経て、アルコール濃縮液がプロダクトとして回収される。全ての膜モジュールＭ－１～Ｍ－１３が１つの減圧系統に接続され、一台の真空ポンプにより減圧され、真空ポンプの上流には凝縮器である熱交換器が配置されている。

[0060] 図３は、本発明に係る一実施形態である水－アルコール分離システムを用いるアルコール製造方法を示すフロー図である。

フローに投入する原料１０には、でんぷん質原料、繊維質原料などがあげられる。原料１０はミルなどの粉砕機１に導入され、粉砕される。粉砕機に

より、原料は所望の粒径に粉砕され、また、その粒径も均一化される。

粉砕機１で粉砕された原料は、発酵槽２に供給される。発酵槽２には酵母タンク（図示せず）が備えられ、酵母タンクから発酵槽２に酵母が供給されて、原料をアルコールに変換するアルコール発酵が行われる。アルコール発酵により、水－アルコール混合物が得られる。なお、発酵槽２は、必要に応じ酵素タンク（図示せず）が備えられ、酵素タンクから発酵槽２に酵素が供給され、原料は酵素処理されることで、アルコール発酵が効率化される。

発酵槽２で得られた水－アルコール混合物は、もろみ塔３に供給されて予備蒸留が行われることでアルコール濃度が高められ、次いでもろみ塔３のベーパは蒸留塔４に供給され、アルコール濃度が更に高められた後、蒸留塔４のベーパは膜分離装置５に供給される。もろみ塔３の排水は、例えば飼料化工程（図示せず）へ供給してもよい。

膜分離装置５において、アルコール濃度がさらに高められ、高濃度アルコールはプロダクツとして供給される。膜分離装置５において、本発明の一実施形態に係る水－アルコール分離システム又は水－アルコール分離方法を採用することにより、単位アルコール製造に必要なエネルギーが減少し、プロセス全体として省エネルギーを達成する高純度のアルコールの製造が実現できる。

また、膜分離装置５では、分離された水にはほとんどアルコールが含まれず、効率良くアルコールプロダクツを製造することができる。そのため、十分な精製処理能力を有し、原料に対し粉砕処理、酵素処理を行うことでの利点を十分に生かすことができる。

実施例

[0061] 以下、実施例として本発明者らが実施したシミュレーションを示す。

図３に示すフローにおいて膜分離装置５に分離膜システムを用いるエタノール製造の脱水工程をシミュレートした。

[0062] ＜実施例１＞

図４に示すフローによりエタノール製造の脱水工程をシミュレートした。

プロセス比較検討の前提として、以下のとおり運転条件を設定した。

・原料：９０．０質量％エタノール含有水－アルコール混合物

・原料供給流量：約１５０ｋｇ／ｈｒ

・第一の減圧系統：

凝縮器（Ｉ）：冷却塔（クーリングタワー）による冷水（２０℃以上）を冷媒として用いる

・第二の減圧系統：

凝縮器（ＩＩ）：ブラインチラー（冷媒：アンモニア）により５℃以下に冷却

・製品エタノール濃度：９９．９質量％

膜モジュールに供給された９０．０質量％エタノール含有水－アルコール混合物は、第一の膜モジュールユニットを経て、９９．０質量％のエタノールへ濃縮され、続いて、第二の膜モジュールユニットにてさらに脱水され、９９．９質量％のエタノールが得られる。膜モジュールユニットは真空ポンプで減圧され、第一の膜モジュールユニットの透過成分は真空ポンプの上流に設置された凝縮器（Ｉ）で凝縮され、透過液タンクに溜められ、排出される。第二の膜モジュールユニットの透過成分は真空ポンプの上流に設置された凝縮器（ＩＩ）で凝縮され、透過液タンクに溜められ、排出される。結果を表１、図４に示す。

[0063] ＜比較例１＞

図５に示すフローによりエタノール製造の脱水工程をシミュレートした。プロセス比較検討の前提として、以下のとおり運転条件を設定した。

・原料：９０．０質量％エタノール含有水－アルコール混合物

・原料供給流量：約１５０ｋｇ／ｈｒ

・第一の減圧系統：

凝縮器（Ｉ）：ブラインチラー（冷媒：アンモニア）により５℃以下に冷却

・製品エタノール濃度：９９．９質量％

膜モジュールに供給された９０．０質量％エタノール含有水－アルコール混合物は、第一の膜モジュールユニットにて脱水され、９９．９質量％のエタノールが得られる。膜モジュールユニットは真空ポンプで減圧され、第一の膜モジュールユニットの透過成分は真空ポンプの上流に設置された凝縮器（Ｉ）で凝縮され、透過液タンクに溜められ、排出される。結果を表１、図５に示す。

[0064] [表1]

表1

	実施例１	比較例１
凝縮負荷（Ｉ） [kW]	9	10
冷却塔　成績係数	10	-
冷却塔　動力 [kW]	0.9	-
凝縮負荷（ＩＩ）[kW]	1	-
ブラインチラー　成績係数	2	2
ブラインチラー　動力 [kW]	0.5	5.0
動力負荷合計 [kW]	1.4	5.0

ここで、成績係数（ＣＯＰ）は、各冷熱機器の（冷却能力ｋＷ）／（投入電力ｋＷ）を意味する。

[0065] 表１並びに図４及び５から、実施例である水－アルコール分離システムでは、全体として、一系統の減圧系統を用いる比較例より７２％負荷が低減されていることが理解できる。以上から、本発明の一実施形態により、プロセス全体として省エネルギーを達成する、純度の高いアルコールを製造する、水－アルコール分離システム及び水－アルコール分離方法を提供できることが示された。

符号の説明

[0066] １　粉砕機

２　発酵槽

３　もろみ塔

４　蒸留塔

５　膜分離装置

１０　セルロース含有原料

請求の範囲

[請求項1] 直列に接続された複数の分離膜モジュール、

該分離膜モジュールの透過側を減圧する減圧装置、及び

膜を透過した蒸気を凝縮する凝縮器を備え、

複数の独立した減圧系統で分離膜モジュールの膜の透過側が減圧される、水－アルコール分離システム。

[請求項2] 前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、

該第一の減圧系統が減圧する第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの膜の減圧側の圧力P_1が、該第二の減圧系統が減圧する第二の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの膜の減圧側の圧力P_2より高い、請求項１記載の水－アルコール分離ユニット。

[請求項3] 前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度T_1が、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度T_2より高い、請求項１又は２記載の水－アルコール分離システム。

[請求項4] 前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が２０℃以上であり、前記第二の凝縮器の含む冷媒の温度が３５℃以下である、請求項１又は２記載の水－アルコール分離システム。

[請求項5] 前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が０℃以上であり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度が５℃以下である、請求項１又は２記載の水－アルコール分離システム。

[請求項6] 前記複数の独立した減圧系統が、少なくとも第一の減圧系統、第二の減圧系統及び第三の減圧系統を含み、第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第三の減圧系統が第三の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が２０℃以上であり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度が３５℃以下であり、該第三の凝縮器の含む冷媒の温度が５℃以下である、請求項１又は２記載の水－アルコール分離システム。

[請求項7] 前記第一の減圧系統が減圧する第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力が２０ｋＰａ（絶対圧）以下である、請求項２～６のいずれか１項に記載の水－アルコール分離システム。

[請求項8] 前記分離膜モジュールは、無機多孔質支持体表面にゼオライト膜を備えた、無機多孔質支持体－ゼオライト膜複合体を有する、請求項１～７のいずれか１項に記載の水－アルコール分離システム。

[請求項9] 直列に接続された複数の分離膜モジュールに水－アルコール混合物を導入する工程、及び該直列に接続された複数の分離膜モジュールを複数の独立した減圧系統によって制御して水－アルコールを分離する分離工程を備え、

該分離工程は１つの減圧系統により膜モジュールを減圧して水－アルコール混合物を分離する第一の分離工程、及び別の減圧系統により膜モジュールを減圧して第一の分離工程後の水－アルコール混合物を分離する第二の分離工程を含み、

該第一の分離工程の圧力P_1と該第二の分離工程の圧力P_2が異なる、水－アルコール分離方法。

[請求項10] 前記複数の独立した減圧系統が第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、

該第一の減圧系統で第一の膜モジュールユニットの透過側を減圧する第一の分離工程、及び該第二の減圧系統で第二の膜モジュールユニ

ットの透過側を減圧する第二の分離工程を含み、

該第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力P_1は該第二の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力P_2より高い、請求項９記載の水－アルコール分離方法。

[請求項11] 前記第一の分離工程で得られた膜を透過した蒸気を凝縮する第一の凝縮工程、及び前記第二の分離工程で得られた膜を透過した蒸気を凝縮する第二の凝縮工程を備え、

該第一の凝縮工程の凝縮器の含む冷媒の温度T_1が該第二の凝縮工程の凝縮器の含む冷媒の温度T_2より高い、請求項９又は１０記載の水－アルコール分離方法。

[請求項12] 前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が２０℃以上であり、前記第二の凝縮器の含む冷媒の温度が３５℃以下である、請求項９又は１０記載の水－アルコール分離方法。

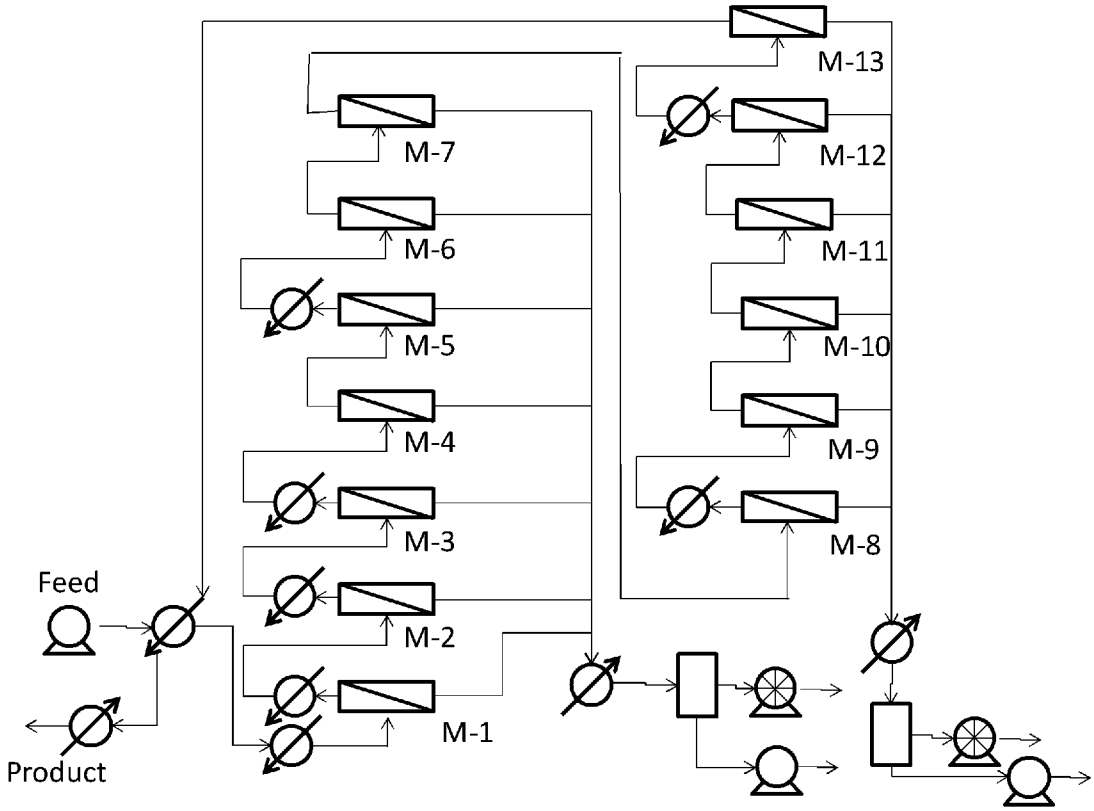
[請求項13] 前記複数の独立した減圧系統が少なくとも第一の減圧系統及び第二の減圧系統を含み、該第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が０℃以上であり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度が５℃以下である、請求項９又は１０記載の水－アルコール分離方法。

[請求項14] 前記複数の独立した減圧系統が、少なくとも第一の減圧系統、第二の減圧系統及び第三の減圧系統を含み、第一の減圧系統が第一の凝縮器を備え、該第二の減圧系統が第二の凝縮器を備え、該第三の減圧系統が第三の凝縮器を備え、該第一の凝縮器の含む冷媒の温度が２０℃以上であり、該第二の凝縮器の含む冷媒の温度が３５℃以下であり、該第三の凝縮器の含む冷媒の温度が５℃以下である、請求項９又は１０記載の水－アルコール分離方法。

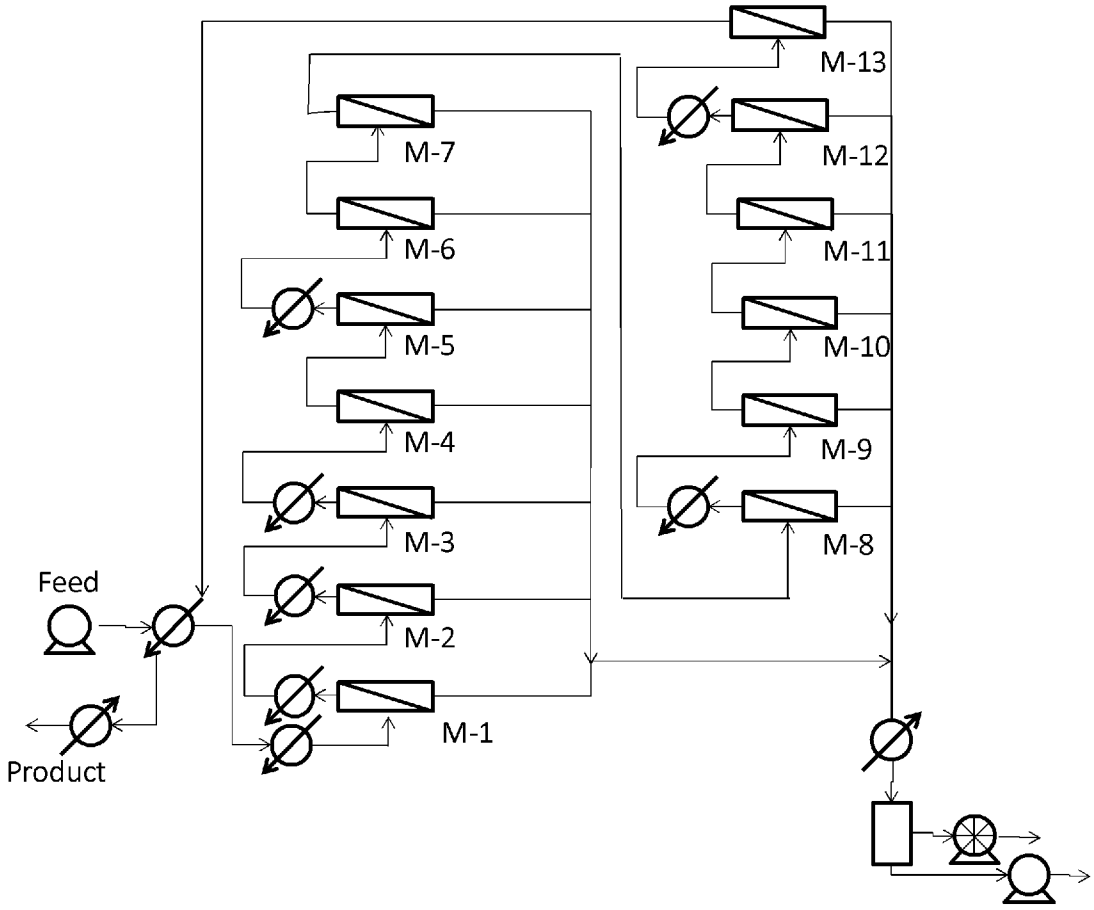
[請求項15] 前記第一の膜モジュールユニットの最下流に配置された分離膜モジュールの減圧側の圧力が２０ｋＰａ以下である、請求項１０～１４のいずれか１項記載の水－アルコール分離方法。

[請求項16] 前記分離膜モジュールは、無機多孔質支持体表面にゼオライト膜を備えた、無機多孔質支持体－ゼオライト膜複合体を有する、請求項９～１５のいずれか１項に記載の水－アルコール分離方法。

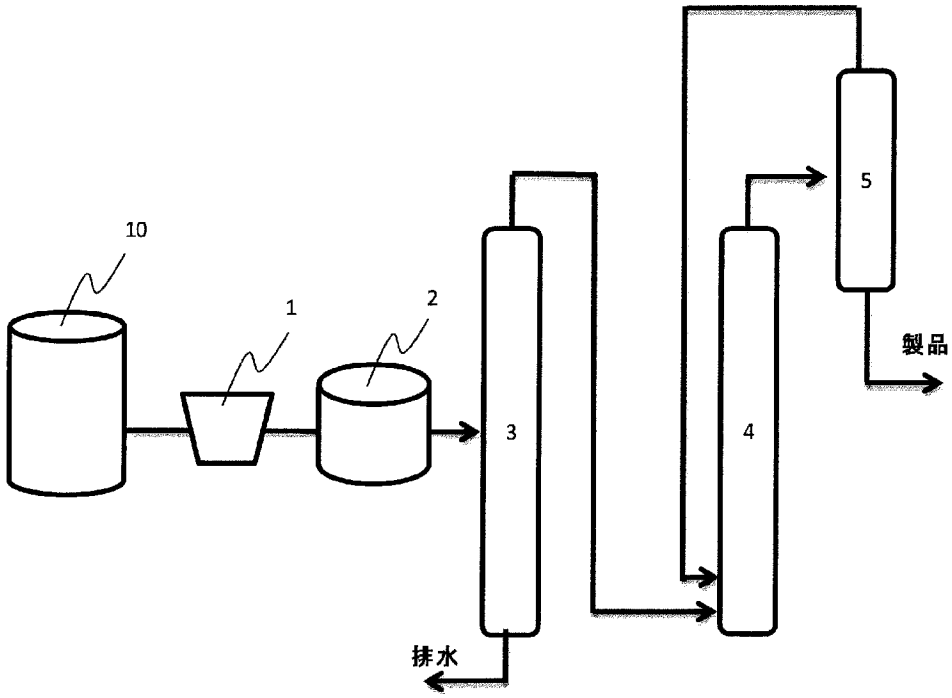
[図1]


M-13
M-7
M-12
M-6
M-11
M-5
M-10
M-4
M-9
M-3
M-8
Feed
M-2
M-1
Product

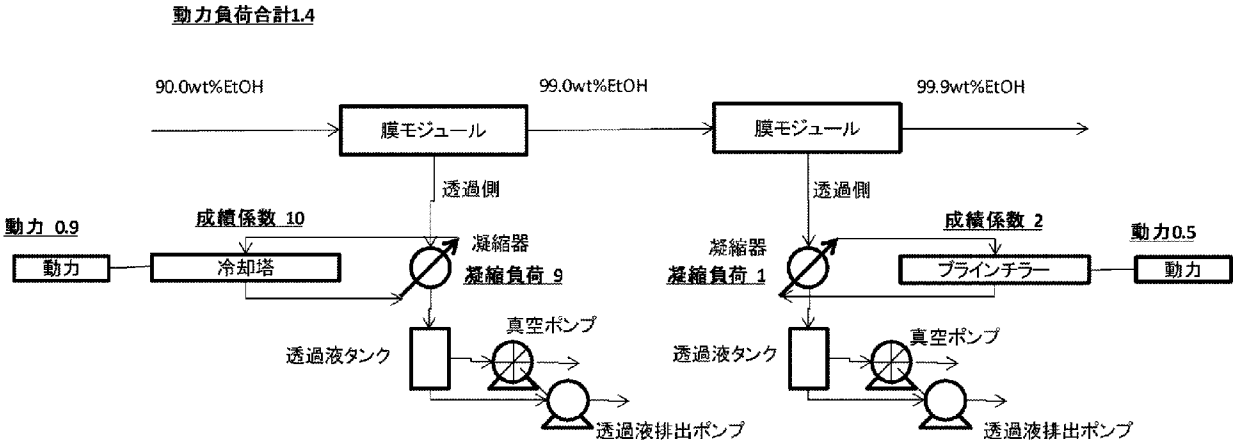
[図2]


M-13
M-7
M-12
M-6
M-11
M-5
M-10
M-4
M-9
M-3
M-8
Feed
M-2
M-1
Product

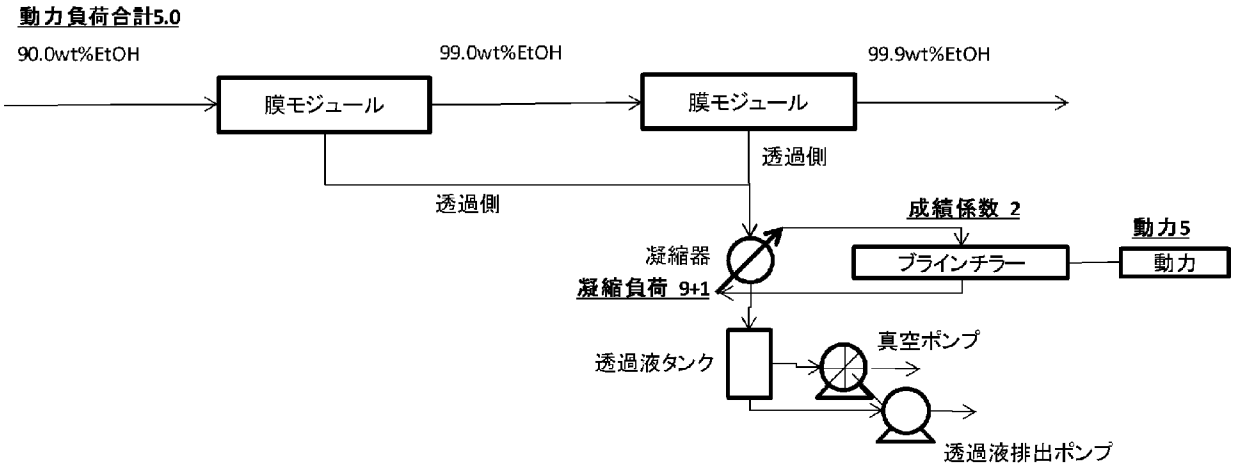
[図3]


10
1
2
3
4
5
製品
排水

[図4]


動力負荷合計1.4
90.0wt%EtOH
99.0wt%EtOH
99.9wt%EtOH
膜モジュール
膜モジュール
透過側
透過側
動力 0.9
成績係数 10
凝縮器
凝縮負荷 9
動力
冷却塔
凝縮器
凝縮負荷 1
成績係数 2
ブラインチラー
動力0.5
動力
真空ポンプ
透過液タンク
透過液排出ポンプ
真空ポンプ
透過液タンク
透過液排出ポンプ

[図5]


動力負荷合計5.0
90.0wt%EtOH
99.0wt%EtOH
99.9wt%EtOH
膜モジュール
膜モジュール
透過側
透過側
成績係数 2
凝縮器
凝縮負荷 9+1
ブラインチラー
動力5
動力
真空ポンプ
透過液タンク
透過液排出ポンプ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/010109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C07C29/76(2006.01)i, B01D61/36(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C07C31/08(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)
Int.Cl. C07C29/76, B01D61/36, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02, C07C31/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-177535 A (BUSSAN NANOTECH RESEARCH INSTITUTE INC.) 07 July 2005, claims, paragraphs [0041]-[0048], fig. 1, 4 (Family: none)	1, 2, 7-10, 15, 16 3-6, 11-14
Y	JP 63-162002 A (MITSUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO., LTD.) 05 July 1988, claims, page 4, lower right column, line 14 to page 5, upper left column, line 4 (Family: none)	2-16
X Y	JP 2009-165994 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 30 July 2009, claims, paragraphs [0001], [0024]-[0026], fig. 1 & US 2010/0206789 A1 : claims, paragraphs [0001], [0060], [0061] & EP 2230003 A1	1 2-16

☒ 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 06 June 2018 (06.06.2018)	Date of mailing of the international search report 19 June 2018 (19.06.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/010109

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-240795 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 05 December 2013, claims, paragraph [0002], fig. 5 (Family: none)	1 2-16
X Y	JP 05-000226 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 08 January 1993, claims, paragraph [0011], fig. 1 (Family: none)	1 2-16
X Y	JP 05-103956 A (DICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 April 1993, claims, paragraphs [0045]-[0047], fig. 6 (Family: none)	1 2-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１０１０９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C29/76(2006.01)i, B01D61/36(2006.01)i, B01D69/10(2006.01)i, B01D69/12(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C07C31/08(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C29/76, B01D61/36, B01D69/10, B01D69/12, B01D71/02, C07C31/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

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 2005-177535 A（株式会社物産ナノテク研究所）2005.07.07, 特許請求の範囲,[0041]-[0048],[図1],[図4]（ファミリーなし）	1,2,7-10,15,16
Y		3-6,11-14
Y	JP 63-162002 A（三井造船株式会社）1988.07.05, 特許請求の範囲,4ページ右下欄14行目-5ページ左上欄4行目（ファミリーなし）	2-16

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．０６．２０１８	１９．０６．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｈ　５２７５
佐溝　茂良
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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
X Y	JP 2009-165994 A (三菱重工業株式会社) 2009.07.30, 特許請求の範囲,[0001],[0024]-[0026],[図 1] & US 2010/0206789 A1:claims,[0001],[0060],[0061] & EP 2230003 A1	1 2-16
X Y	JP 2013-240795 A (三菱重工業株式会社) 2013.12.05, 特許請求の範囲,[0002],[図 5] (ファミリーなし)	1 2-16
X Y	JP 05-000226 A (宇部興産株式会社) 1993.01.08, 特許請求の範囲,[0011],[図 1] (ファミリーなし)	1 2-16
X Y	JP 05-103956 A (ダイセル化学工業株式会社) 1993.04.27, 特許請求の範囲,[0045]-[0047],[図 6] (ファミリーなし)	1 2-16