(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
2010 年 8 月 19 日(19.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/092819 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 29/16 (2006.01) *C07C 31/08* (2006.01)
B01J 23/656 (2006.01) *C10J 3/00* (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000861

(22) 国際出願日: 2010 年 2 月 12 日(12.02.2010)

(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 2009-054173 2009 年 2 月 12 日(12.02.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 有限会社市川事務所(**Ichikawa Office Inc.**) [JP/JP]; 〒1600004 東京都新宿区四谷二丁目８番地　第５三和ビル２０１ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川勝(**ICHIKAWA, Masaru**) [JP/JP]; 〒1670031 東京都杉並区本天沼２丁目２５番１７号 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 米澤明，外(**YONEZAWA, Akira** et al.); 〒1100005 東京都台東区上野３丁目１６番３号 上野鈴木ビル７階　梓特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

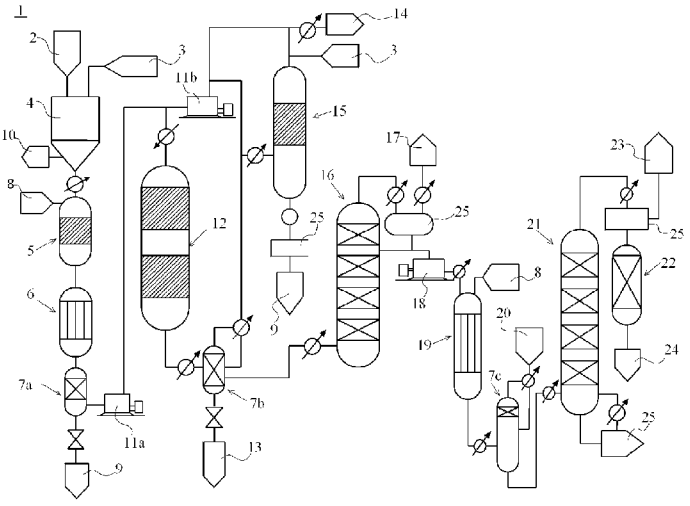
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING ETHANOL

(54) 発明の名称 : エタノールの製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed is a method for producing ethanol whereby ethanol can be synthesized using, as a starting material, a biomass material which can hardly be fermented such as grasses, woods or rice straw or an industrial waste biomass material such as construction woods or pulp so that the range of starting materials for the production of ethanol can be broadened. Specifically disclosed is a method for producing ethanol comprising reacting a starting gas material, which is obtained by thermochemical gasification of a biomass, with rhodium and at least one transition metal in the presence of a catalyst comprising at lease one element selected from among lithium, magnesium and zinc.

(57) 要約: 草木材、稲わらなどの醗酵しにくいバイオマス原料や建築木材やパルプなど産業廃棄バイオマスなどを原料としてエタノールを合成することができ、これによりエタノール製造の原料範囲を拡大できるエタノールの製造法であり、バイオマスの熱化学的ガス化反応によって得られる原料気体を、ロジウム、少なくとも一種の遷移金属と、リチウム、マグネシウム、亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素を含む触媒の存在下で反応させるエタノールの製造方法。

WO 2010/092819 A1

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： エタノールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エタノールの製造方法に関するものであり、バイオマス、すなわち再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたものを熱化学的ガス化反応でよって生成する原料気体を利用したエタノールの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 地球温暖化対策の一環として、地球温暖化の大きな要因とされている二酸化炭素の大気中への排出量を減少するための対策が求められている。バイオマスは、光合成により二酸化炭素の固定により生育したものであるため二酸化炭素の排出量を増加させない有力な候補として様々な利用方法が提案されている。

なかでも、バイオマスを原料として、重要な化学品であって、自動車の燃料としても期待されているエタノールの効率的な製造方法の確立が求められている。

バイオマスを原料としたエタノールの製造方法として、発酵等の生物学的プロセスを使用してバイオマスから直接エタノールを合成する方法が提案されている。

しかしながら、木質系のバイオマスでは３０質量%前後含有されるリグニンやセルロースをエタノールに変換するための前処理には、多大な工程が必要であり高コストであって技術的および経済性の問題があった。また、バイオマスの残渣物が多量に発生し、バイオマスの利用率が低いという問題もある。

[0003] これに対して、バイオマスから熱化学的ガス化によって発生させた、水素、一酸化炭素、メタン、エタン等の低級炭化水素、二酸化炭素を主成分とする気体を製造する方法が提案されている（例えば、特許文献１参照）。なお

、以下において、バイオマスの熱化学的ガス化によって発生させた気体をバイオマスガスと称す。

しかしながら、バイオマスを熱化学的ガス化反応においては、例えば固定床或いは流動床等のガス化炉等を用いて一酸化炭素と水素の混合ガスを生成することが一般的であるが、発生条件によっては、水素の割合が少なくエタノールを直接合成する目的に使用した場合には、効率的なエタノール合成の原料とならないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２００９－５３２４８３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、バイオマスのガス化により得られる、水素、一酸化炭素を含む原料気体を、高効率・高収量でエタノールに直接変換するエタノールの製造方法を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、バイオマスの熱化学的ガス化反応によって発生させた原料気体を、ロジウムと、少なくとも一種の遷移金属と、リチウム、マグネシウム、亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素と、を含む触媒の存在下で反応させるエタノールの製造方法である。

また、触媒が、シリカ担体に担持した、ロジウム、マンガン、リチウム、およびスカンジウムからなる触媒、シリカ担体に担持した、ロジウム、モリブデン、イリジウム、銅、およびパラジウムからなる触媒、または、シリカ担体に担持した、ロジウム、マグネシウム、ジルコニウム、およびリチウムからなる触媒のいずれかである前記のエタノールの製造方法である。

バイオマスから熱化学的ガス化反応によって発生させた原料気体を精製し、エタノール合成装置において反応させ、反応生成物から分離した、未反応

原料気体および副生気体を低級炭化水素改質処理装置によって一酸化炭素と水素に改質反応処理した後に、前記エタノール合成装置に循環し、次いで、多段蒸溜塔で粗エタノール液を分離し、さらに水素との反応触媒を設けた水素化処理装置によって、残留アセトアルデヒド、酢酸，酢酸エチルをエタノールに変換する前記のエタノールの製造方法である。

発明の効果

[0007] 本発明のエタノールの製造方法は、ロジウムと共に少なくとも一種の遷移金属、更に他の金属を含む触媒を用いたので、バイオマスの熱化学的ガス化反応によって得られる一酸化炭素及び水素を含有する気体を用いて高効率で直接エタノールを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、バイオマスのガス化からエタノールの製造までの工程を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明のエタノールの製造方法およびエタノールの製造触媒は、一酸化炭素、水素を含有する気体であれば、任意の気体を原料気体として利用することが可能であるが、バイオマスの熱化学的反応によって得られる一酸化炭素、水素を含有するバイオマスガスを原料気体に用いる方法を例に挙げて説明する。

[0010] 図１は、バイオマスの熱化学的反応によるガス化からエタノールの製造までの工程を説明する図である。

本発明のエタノール製造工程１は、バイオマス供給部２と水蒸気供給部３から供給されるバイオマスと過熱水蒸気を、改質触媒を備えたガス化炉４に供給して高温度で、水素と一酸化炭素を含有する原料気体を発生させる。

ガス化炉４には各種のものを用いることができるが、流動床式のものが好ましい。また、ガス化炉にはバイオマスを供給する供給手段と、改質触媒を含むガス化炉を加熱する加熱手段、バイオマスを供給するバイオマス供給手段と、過熱水蒸気と酸化剤を供給する手段を有している。

[0011] バイオマスの熱化学反応で得られたバイオマスガスに含まれるメタンやエタンなどの副生低炭化水素やベンゼン、多縮合環芳香族炭化水素等や油タール成分をさらに改質ガス化することができる。これによりバイオマスのガス化の変換効率を向上してバイオマス基準で６０％以上のバイオマスガスを得ることができる。バイオマスガスには、一酸化炭素、水素、メタン、エタン、エチレン、二酸化炭素を主成分にするガスを得ることができる。加えて副生するメタン、エタン、エチレンなどの低級炭化水素の高効率なガス化反応により水素収率を増大して、エタノール合成反応に供給する原料気体中の水素／一酸化炭素比が２以上の原料ガスを供給でき、これによりバイオマスのガス化装置に連結するエタノール合成装置を用いて高収量かつ高選択率でエタノールを製造することができる。

[0012] 本発明で用いるバイオマスとしては、杉等の木材、木質建築廃材、草木ソルガム、サトウキビの絞りかす絞りかすであるハガス、甜菜の絞りかす、稲わら等の、草木質バイオマスや産業廃棄バイオマスを挙げることができる。また、上下水道の乾燥汚泥、畜産糞尿など広く未利用のバイオマス原料を粉砕・乾燥したもの等も挙げることができる。

[0013] バイオマスの粉砕物の平均粒径は、５ｍｍ以下とすることが好ましく、平均粒径が５ｍｍを超えたものでは反応の進行が遅くなり高効率のガス化が困難となる。一方、０．０５ｍｍ以下では、粉砕効率が悪くなる。

[0014] 杉木材粉、草木ソルガムや稲わらなどの乾燥バイオマスを用いて８００℃での熱分解反応と、改質触媒を備えた水蒸気改質ガス化によって、体積比で一酸化炭素３０－５０％水素、メタン５－１５％、エタン２－５％、二酸化炭素６－１２％からなる４５－７５％の合成ガスを含む原料気体を、バイオマス１ｋｇ当たり１－２Ｎm3を得ることができる。

[0015] 一般に、バイオマスを原料に水蒸気を添加して、改質触媒の存在下で熱分解反応を行う場合には、以下の反応が進行する。

ＣＯ＋Ｈ2Ｏ → ＣＯ2 ＋Ｈ2 式１

Ｃ＋Ｈ2Ｏ → ＣＯ＋Ｈ2 式２

Ｃ＋２Ｈ2 Ｏ → ＣＯ2 ＋２Ｈ2 式３

ＣＨ4＋Ｈ2Ｏ → ＣＯ＋３Ｈ2 式４

ＣＨ4＋ＣＯ2 → ２ＣＯ＋２Ｈ2 式５

[0016] 水素と一酸化炭素からなる合成ガスを含む原料気体を用いて、エタノールを高収量でかつ高選択率で合成するためには、水素／一酸化炭素のモル比を２以上にすることが好ましい。このために、上記式１－５の反応が円滑に行われるように反応条件を調整する必要がある。

[0017] ガス化炉４内の反応温度は、７００～１０００℃に調整することが好ましい。また、改質触媒を含むガス化炉内部温度を高温領域に制御することにより水素収率が増大して水素／一酸化炭素のモル比が２以上の原料気体が得られる。また、改質触媒は４００～６５０℃に調整することが好ましい。

[0018] ガス化炉４内に設ける改質触媒には、ニッケル系の触媒を用いることができる。これによって、バイオマスから生成したメタンやエタンなどの副生低級炭化水素、ベンゼン、多縮合環芳香族炭化水素、タール成分をさらに改質してガス化することができる。その結果、バイオマスのガス化の変換効率を向上してバイオマス基準で６０%以上の原料気体を得ることができる。

加えて副生するメタン、エタンなどの低級炭化水素の効率なガス化反応により水素収率を増大して原料気体中の水素／一酸化炭素比が２以上の原料気体が得られる。これによりバイオマスのガス化装置に連結するエタノール合成装置を用いて高収量で高選択率でバイオエタノールを製造することができる。

[0019] ガス化炉４からは灰分取りだし口１０から灰分を取り出すと共に、生成した原料気体を水素還元装置５に供給して、水素供給部８から供給された水素と反応させて、イオウ化合物、アンモニア、アミン類等の窒素化合物を還元処理する。水素還元装置５には、コバルト・モリブデン触媒等を備えた装置を用いることができる。水素供給部８には、低級炭化水素改質処理装置によって得られる水素を提供することができる。

[0020] 次いで、脱硫装置６において、硫化水素（Ｈ2Ｓ）、硫化カルボニル（ＣＯ

Ｓ）、二硫化炭素（ＣＳ2）等のイオウ化合物を除去する脱硫が行われる。脱硫装置６としては酸化亜鉛脱硫剤等を設けたものを用いることができる。

水素還元装置５と脱硫装置６によって精製された原料気体は、脱硫装置６の出口部に連結された気液分離装置７ａにおいて分離した凝縮水を凝縮水排出口９から分離する。

[0021] 精製後の原料気体を圧縮機１１ａで圧力を、０．２－５．１ＭＰａの範囲、好ましくは１．０－３ＭＰａの範囲に昇圧し、２００－４００℃の温度範囲、好ましくは２５０－３００℃の温度範囲に加熱して、原料気体の空時速度（ＳＶ：原料気体の速度Ｌ／ｈ／触媒の体積Ｌ）が１０００－１２０００Ｌ／ｈ、好ましくはＳＶ＝３０００－１００００Ｌ／ｈの反応条件でエタノール合成装置１２に具備したエタノール合成触媒に原料気体を接触させてエタノール生成反応を行う。

[0022] エタノール合成装置１２には、エタノール合成触媒に原料気体を供給する供給手段と、エタノール合成触媒を加熱する加熱手段がエタノール合成触媒を包囲するように設けられており、エタノール合成触媒の出口部に連結された気液分離装置７ｂによって５０－６０体積%濃度エタノール等の液状生成物を、未反応原料気体や副生メタンやエタンを含む出口反応ガスから分離回収する。

[0023] 気液分離装置７ｂで分離された未反応原料気体や副生メタンやエタンなどを含む出口ガスを循環圧縮機１１ｂで昇圧循環し、あるいは分離された出口ガス中のメタンやエタンなどの低級炭化水素を、低級炭化水素改質処理装置１５に備えたニッケル・ルテニウム触媒によって合成ガス（Ｈ２、ＣＯ）に改質反応処理した後に昇圧循環してエタノール合成装置１２に導入して３から５回の循環反応を行なう。また、同時にオフガスをオフガス取り出し口１４から排出する。

これにより原料気体からのエタノールの合成工程において、一酸化炭素基準での原料気体からのエタノール変換収率と選択率を向上すると共に単位バイオマス１トンから製造できるエタノールの収量を０．３－０．５トンに増

大することができる。

[0024] 気液分離装置７ｂで分離された液状生成物を多段蒸留塔１６に供給される。また、気液分離装置７ｂには、液状生成物取り出し口１３が設けられている。

多段蒸溜塔１６においてエタノール濃度７９－９０体積%に濃縮すると共に、低沸点残留分である酢酸、アセトアルデヒド、プロパノール、メタノールなどを回収手段１７で分離回収する。多段蒸溜塔１６には、ラシッヒリングを備えた蒸溜塔を用いることができる。

前記多段蒸溜塔１６で得られた粗エタノール液を、液体供給ポンプ１８によって水素との反応触媒を設けた水素化処理装置１９によって、残留する酢酸、アセトアルデヒド、酢酸エチル等をエタノールへと変換させることによって収量を増加させることができる。水素との反応触媒としては、ＣｕＺｎＯ触媒やＰｄＦｅ触媒を挙げることができる。

また、水素化処理装置には、低級炭化水素改質処理装置において生成する水素を利用することができる。

[0025] 水素化処理後のエタノールを水酸化ナトリウム水溶液供給口２０から供給された水酸化ナトリウム水溶液と接触させて酸性物質を除去した後に、気液分離装置７ｃにおいて分離する。次いで、エタノールを多段蒸留塔２１に供給して９５体積%のエタノールをエタノール取り出し口２３から回収する。また、エタノールを除いた残留成分は残留成分取り出し口２５から排出する。

更に、ゼオライト吸着分離塔２２で水分を除去して９９体積%エタノールをエタノール取り出し口２４から回収する。

[0026] また、本発明のロジウム触媒を具備するエタノール合成装置での実施試験では、一酸化炭素と水素の混合ガスに体積比１０%のメタン、エタン、エチレンや二酸化炭素をそれぞれ含むガス原料と、非含有ガス原料ではエタノールの生成活性が２－１０%ほど向上するとともに触媒性能の安定性が改良される。

実施例

[0027] 実施例１

触媒１の調製

シリカ担体（表面積１８５m^2／ｇ）に、ロジウム、マンガン、リチウム、スカンジウムを各金属原子比で１：０．０５：０．３：０．１５となるそれぞれの塩化物のエタノール水溶液に含浸した後に、水素と窒素（１：４体積比）の混合気流下で１００℃まで１時間昇温し、２時間保持し、４００℃まで２時間昇温して２時間保持して２５℃に降温することによって活性化処理をし、シリカ担体にロジウム、マンガン、リチウム、スカンジウムを担持した触媒１を調製した。

[0028] Ｃｕ／ＺｎＯ触媒１の調製

シリカ担体（表面積２６５m^2／ｇ）に、銅と亜鉛を各金属原子比で１：０．８となるそれぞれの硝酸塩のエタノール水溶液に含浸した後に、水素と窒素（１：２体積比）の混合気流下で１００℃まで１時間昇温し、２時間保持し、４００℃まで２時間昇温して２時間保持し、２５℃に降温することによって活性化処理し、シリカ担体に銅と酸化亜鉛（ＺｎＯ）を担持したＣｕ／ＺｎＯ触媒１を調製した。

[0029] 原料気体の調製

図１で示す装置に、１時間当たり杉木粉１０ｋｇを供給して８００℃において、水蒸気を供給しながらガス化炉で原料気体を１時間当たり１５Nm^3、水素／一酸化炭素（容量比）＝２を製造した。

得られた原料気体の体積組成は、一酸化炭素２６％、水素５４％、メタン１０％、エタン１％、二酸化炭素５％、残部は窒素であった。また、原料気体は、ＣｏＭｏ触媒による水素化と、酸化亜鉛を用いた脱硫処理装置で精製した。

[0030] エタノールの合成試験

精製した原料気体を２．５ＭＰａ、温度２８０℃において、触媒１を充填した反応器Ａに導入した後、反応器Ａに直結した反応器Ｂにシリカ担時Ｃｕ

／ＺｎＯ触媒１を充填して、２．５ＭＰａ、温度２８０℃において接触循環反応を行いエタノール選択率８０％（一酸化炭素基準）、エタノール空時収率３２０g／触媒Ｌ／ｈでエタノールが生成した。

１０００時間の反応経過においてもエタノール合成性能が維持された。気液分離装置で回収されたエタノール（エタノール５２％＋水３９％（容量比））を蒸留分離とゼオライト吸着精製処理を行なって水を除去して、９９体積%エタノール３．５ｋｇを得た。

[0031] 実施例２

触媒２の調製

シリカ担体（表面積２１５m^2／ｇ）に、ロジウム、モリブデン、イリジウム、銅とパラジウムを各金属原子比で１：０．３：０．２：０．５：０．３となるそれぞれＲｈ，Ｍｏ，Ｉｒ，Ｐｄの各塩化物と硝酸銅のエタノール水溶液に含浸した後に、水素と窒素（１：３体積比）の混合気流下で１５０度Cまで１時間昇温し、２時間保持し、４５０℃まで２時間昇温して２時間保持して室温に降温することによって活性化処理し、シリカ担体にロジウム、モリブデン、イリジウム、銅とパラジウムを担持した触媒２を調製した。

[0032] 原料気体の調製

バイオマスとして稲わら毎時５ｋｇを用いた点を除き実施例１と同様にして原料気体を製造した。原料気体の体積組成は一酸化炭素２８%、水素４８%、メタン３%、エタン１%、二酸化炭素１５%、残部は窒素であった。

エタノールの合成試験

精製した原料気体を２．５ＭＰａ、温度２８０℃において、触媒２と、希釈材としてのセラミックボールを体積比４：１で混合して充填した反応器に供給した。

反応気体を７．１ＭＰａ、３００℃、ＳＶ＝９０００Ｌ／ｈで接触反応して一酸化炭素転化率５８%、エタノール２５０ｇ触媒Ｌ／ｈとメタノール４８０ｇ／触媒Ｌ／ｈが得られた。

[0033] 実施例３

触媒３の調製

シリカ担体（表面積２１５m^2／ｇ）に、ロジウム、ジルコニウム、リチウム、マグネシウムを各金属原子比で１：０．３：０．５：０．８となるそれぞれの塩化物のエタノール水溶液に含浸した後に、水素と窒素（１：４体積比）の混合気流下で１００℃まで１時間昇温し、２時間保持し、４００度Ｃまで２時間昇温して２時間保持し、室温に降温することによって活性化処理し、シリカ担体にロジウム、ジルコニウム、リチウム、マグネシウムを担持した触媒３を調製した。

[0034] ＣｕＺｎＴｉ触媒の調製

シリカ担体（表面積１６５m^2／ｇ）に、銅、亜鉛とチタンを各金属原子比で１：０．８：０．２となるように、硝酸銅、硝酸亜鉛、塩化チタン（ＩＩＩ）のエタノール水溶液に含浸した後に、水素と窒素ガス（１：２体積比）の混合気流下で１００℃まで１時間昇温し、２時間保持し、４５０℃まで２時間昇温して２時間保持して室温に降温にして活性化処理して、シリカ担体に銅と亜鉛とチタンを担持したＣｕＺｎＴｉ触媒を調製した。

[0035] 原料気体の調製

実施例１と同様にして、杉木材ペレット毎時１０ｋｇを用いて原料気体１０Ｎm^3／ｈ、水素／一酸化炭素モル比＝１．５を調整した。

エタノールの合成試験

生成した原料気体を触媒３と、ＣｕＺｎＴｉ触媒を充填した装置に、７．１ＭＰａ、２９０℃、ＳＶ＝６０００Ｌ／ｈにおいて接触反応させてエタノールを４６０ｋｇ／触媒Ｌ／ｈ、および酢酸２９０ｇ／触媒Ｌ・ｈの空時収率を得た。

[0036] 比較例

触媒４の調製

シリカ担体（表面積２４５m^2／ｇ）に、イリジウム、銅とパラジウムを各金属原子比で１：０．５：０．５となるそれぞれイリジウム塩化物、パラジウム塩化物、および硝酸銅のエタノール水溶液に含浸した後に、水素と窒素

（１：２体積比）混合気流下で１００℃まで１時間昇温し、２時間保持し、３５０℃まで２時間昇温して２時間保持した後に、室温に降温することによって活性化処理し、シリカ担体にイリジウム、銅とパラジウムを担持した触媒４を調製した。

[0037] エタノールの合成試験

実施例１で使用した原料気体と触媒４を充填した反応器に２．５ＭＰａ、２８０℃の条件で反応させた点を除き実施例１と同様の条件でエタノール合成試験を行なったところ、１００時間後には、エタノールは０．５－１ｇ／触媒Ｌ／ｈのであり、一酸化炭素基準でのエタノール選択率は１％以下であった。

産業上の利用可能性

[0038] 本発明のエタノール製造方法、およびエタノール製造触媒は、バイオマスの熱化学的ガス化反応によって得られる原料気体から、エタノールを高収率で製造することができる。これにより、草木材、稲わらなどの醗酵しにくいバイオマス原料や建築木材やパルプなど産業廃棄バイオマスなどを原料としてエタノールを合成することができ、これによりエタノール製造の原料範囲を拡大でき、かつ経済的なエタノール合成法を提供する。

符号の説明

[0039] １　エタノール製造工程

１　バイオマス供給部

２　水蒸気供給部

３　ガス化炉

４　還元装置

５　脱硫装置

７ａ　気液分離装置

７ｂ　気液分離装置

７ｃ　気液分離装置

８　水素供給部

９　凝縮水排出口

１０　灰分取りだし口

１１ａ　循環圧縮機

１１ｂ　循環圧縮機

１２　エタノール合成装置

１３　液状生成物取り出し口

１４　オフガス取り出し口

１５　低級炭化水素改質処理装置

１６　多段蒸留塔

１７　回収手段

１８　液体供給ポンプ

１９　水素化処理装置

２０　水酸化ナトリウム水溶液供給口

２１　多段蒸留塔

２２　ゼオライト吸着分離塔

２３　エタノール取り出し口

２４　エタノール取り出し口

２５　残留成分取り出し口

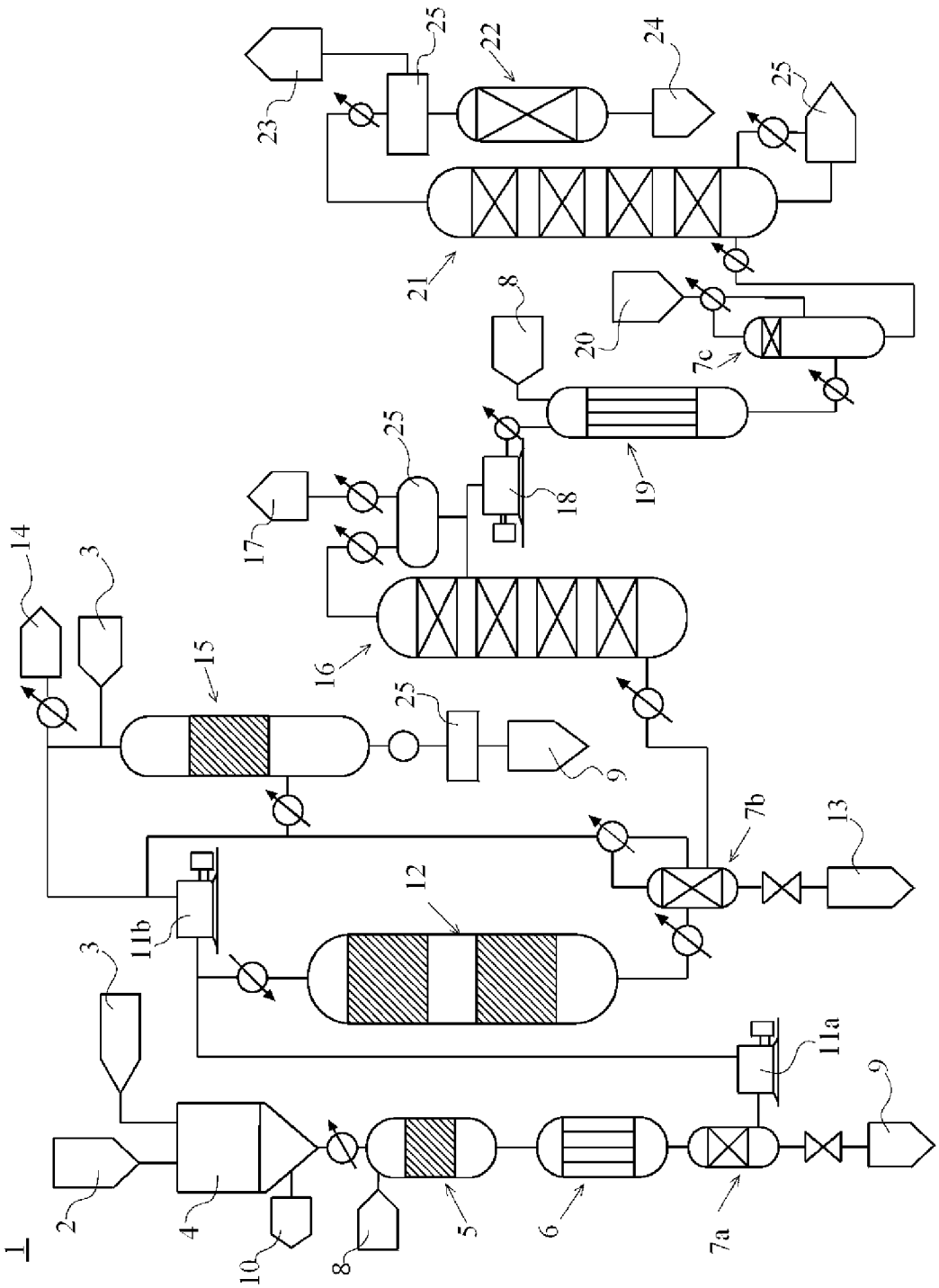
請求の範囲

[請求項1] バイオマスの熱化学的ガス化反応によって得られる原料気体を、ロジウムと、少なくとも一種の遷移金属と、リチウム、マグネシウム、亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素と、を含む触媒の存在下で反応させることを特徴とするエタノールの製造方法。

[請求項2] 触媒が、シリカ担体に担持した、ロジウム、マンガン、リチウム、およびスカンジウムからなる触媒、シリカ担体に担持した、ロジウム、モリブデン、イリジウム、銅、およびパラジウムからなる触媒、または、シリカ担体に担持した、ロジウム、マグネシウム、ジルコニウム、およびリチウムからなる触媒のいずれかであることを特徴とする請求項１記載のエタノールの製造方法。

[請求項3] バイオマスから熱化学的によって発生させた原料気体を精製し、エタノール合成装置において反応させ、反応生成物から分離した、未反応原料気体および副生気体を低級炭化水素改質処理装置によって一酸化炭素と水素に改質反応処理した後に、前記エタノール合成装置に循環し、次いで、多段蒸溜塔で粗エタノール液を分離し、水素との反応触媒を設けた水素化処理装置によって、アセトアルデヒド、酢酸，酢酸エチルをエタノールに変換することを特徴とする請求項１または２記載のエタノールの製造方法。

[図1]


1
2
3
4
5
6
7a
7b
7c
8
9
10
11a
11b
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/000861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C29/16(2006.01)i, *B01J23/656*(2006.01)i, *B01J23/89*(2006.01)i, *C07C31/08*(2006.01)i, *C10J3/00*(2006.01)i, *C07B61/00*(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)
C07C29/16, B01J23/656, B01J23/89, C07C31/08, C10J3/00, C07B61/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	WO 2007/117590 A2 (Woodland Chemical Systems INC.), 18 October 2007 (18.10.2007), claim 1; page 1 & JP 2009-532483 A & US 2007/0270511 A1 & EP 2004583 A	1-3
Y	JP 61-178935 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 11 August 1986 (11.08.1986), claims 1, 2 (Family: none)	1-3

☒ 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	Date of mailing of the international search report
25 March, 2010 (25.03.10)	06 April, 2010 (06.04.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/000861

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 62-148438 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 02 July 1987 (02.07.1987), claim 1; examples 1, 2 (Family: none)	1-3
Y	JP 2001-31602 A (BASF AG.), 06 February 2001 (06.02.2001), claims 1 to 9; examples 3, 4, 6, 8 & US 2002/0037938 A1 & EP 1064997 A3 & DE 19929281 A1	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０００８６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C29/16(2006.01)i, B01J23/656(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, C07C31/08(2006.01)i, C10J3/00(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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.　C07C29/16, B01J23/656, B01J23/89, C07C31/08, C10J3/00, C07B61/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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
Y	WO 2007/117590 A2 (Woodland Chemical Systems INC.) 2007.10.18, Claim 1, p.1 等 & JP 2009-532483 A & US 2007/0270511 A1 & EP 2004583 A	１－３
Y	JP 61-178935 A（工業技術院長）1986.08.11, 請求項 1,2 等（ファミリーなし）	１－３
Y	JP 62-148438 A（工業技術院長）1987.07.02, 請求項 1, 実施例 1,2 等（ファミリーなし）	１－３

☑　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 ２５．０３．２０１０	国際調査報告の発送日 ０６．０４．２０１０
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　３９７１ 宮田　和彦 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
Ｙ	JP 2001-31602 A（ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト）2001.02.06, 請求項1～9, 実施例3,4,6,8等 & US 2002/0037938 A1 & EP 1064997 A3 & DE 19929281 A1	１－３