

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5282996号
(P5282996)

(45) 発行日 平成25年9月4日 (2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年6月7日 (2013.6.7)

(51) Int. Cl.	F 1
B O 1 D 11/04 (2006.01)	B O 1 D 11/04 B
B O 1 D 17/12 (2006.01)	B O 1 D 17/12 A
B O 1 D 17/05 (2006.01)	B O 1 D 17/05 5 O 1 Z

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-113793 (P2008-113793)	(73) 特許権者	000115980
(22) 出願日	平成20年4月24日 (2008.4.24)		レンゴー株式会社
(65) 公開番号	特開2009-262041 (P2009-262041A)		大阪府大阪市福島区大開4丁目1番186号
(43) 公開日	平成21年11月12日 (2009.11.12)		
審査請求日	平成23年2月1日 (2011.2.1)	(74) 代理人	100074206
			弁理士 鎌田 文二
		(74) 代理人	100161746
			弁理士 地代 信幸
		(74) 代理人	100087538
			弁理士 鳥居 和久
		(74) 代理人	100112575
			弁理士 田川 孝由
		(74) 代理人	100117400
			弁理士 北川 政徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸水溶液の回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも硫酸である酸、水、及び炭素数が5乃至8である疎水性アルコールを含有し、酸の水溶液としての濃度が前記疎水性アルコールに相溶して一相となりうるものである水と酸との質量比が70:30、又は70:30よりも酸過剰である水-疎水性アルコール相溶液に、水を添加して酸の水溶液としての濃度を低下させることで、酸水溶液の前記疎水性アルコールに対する溶解度を低下させ、前記酸水溶液の容量を、前記疎水性アルコールが溶解しうる前記酸水溶液の溶解度以上とすることで前記水-疎水性アルコール相溶液を二相に分離させ、前記酸水溶液を前記疎水性アルコールの相と分離させて回収した後に濃縮する、酸水溶液の回収方法。

【請求項 2】

水添加後における水と上記酸との合計を100とした質量比が、水添加前における前記質量比よりも、水の比率が10以上高くなる量の水を添加することを特徴とする、請求項1に記載の酸水溶液の回収方法。

【請求項 3】

上記分離後の上記疎水性アルコールの相を構成する溶液に、さらに水を添加して、上記疎水性アルコールの相中に残存する上記酸水溶液をさらにアルコール相と水溶液相とに相分離させる工程を1回以上行い、それぞれの工程で得られる水溶液の相から上記酸水溶液を回収することを特徴とする、請求項1又は2に記載の酸水溶液の回収方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

この発明は、疎水性アルコールと相溶した酸水溶液を回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

工場の廃液処理などの工程で、アルコールと酸とが混合した溶液が生じることがある。このような溶液はそのまま廃棄すると環境によく無いので、出来るだけ酸とアルコールを分離し、再利用するなどといった処理を行うことが求められている。

【0003】

例えば、特許文献1には、塩類を溶存する無機酸水溶液に親水性アルコールを添加して塩類を分離し、さらに疎水性有機溶剤を添加して酸水溶液を相分離させて回収する方法が記載されている。ただし、酸水溶液を相分離させて回収した後のアルコール溶液には、親水性アルコールとともに疎水性有機溶剤と水とが混在しており、疎水性有機溶剤と親水性アルコールとをそれぞれ回収するために、別途分留等の操作を行う必要があった。

10

【0004】

ところで、酸とアルコールとの混合液から酸を回収する方法としては、一般的には蒸留によりアルコール成分を除去する方法がよく用いられる。

【0005】

【特許文献1】特公昭43-26369号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、酸と水とアルコールとの混合溶液から蒸留によりアルコール成分を除去する際には、加熱によってアルコール分子が二分子縮合したエーテル化合物が生成しやすく、蒸留したアルコール中にこのエーテル化合物が含まれてしまう。アルコール成分の除去率を上げるためには高温で蒸留する必要があるが、高温では上記の縮合反応が起こりやすくなるため、エーテル化合物の生成量も多くなってしまう。揮発性の高いエーテルが混在すると、引火性が増し、設備全体の安全確保を困難にしてしまうという問題もあった。

【0007】

そこでこの発明は、酸水溶液と相溶しているアルコールから、加熱によるエーテルの生成を起こす加熱を行わずに、酸水溶液とアルコールとを分離して酸水溶液を回収することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

この発明は、少なくとも酸、水、及び炭素数が5乃至8である疎水性アルコールを含有し、酸の水溶液としての濃度が前記疎水性アルコールに相溶して一相となりうるものである水-疎水性アルコール相溶液に、水を添加して酸の水溶液としての濃度を低下させることで、酸水溶液の前記疎水性アルコールに対する溶解度を低下させ、上記酸水溶液の容量を、上記疎水性アルコールが溶解しうる上記酸水溶液の溶解度以上とすることで前記水-疎水性アルコール相溶液を二相に分離させることで、前記酸水溶液を前記疎水性アルコールの相と分離させて回収可能にして、上記の課題を解決したのである。

40

【0009】

この解決手段は、炭素数5～8の疎水性アルコールが有する、新たに見出した性質を利用している。その性質とは、これらの疎水性アルコールは、純水や希酸との相溶性は低いが、濃酸に対しては、相溶性が著しく高くなるというものである。このような特異な相溶性の差は、酸の種類によるが、水を添加する前の水と酸との質量比が70:30、又は70:30よりも酸過剰であり、水の添加前後の、水と酸との合計を100とした質量比の変化が、水の比率にして10以上高くなる程度の水を添加すると特に顕著に現れる。なお、塩酸だけは例外であり、水と塩化水素との質量比が80:20、又はそれよりも酸過剰である場合に、上記の同様の水を添加することで、顕著に表れる。

50

【0010】

これはすなわち、高濃度の酸水溶液であれば上記疎水性アルコールに溶解して一相となりうるものの、水を加えて酸の水溶液としての濃度を低下させれば、上記疎水性アルコールへの溶解度が低下し、溶解度を超過した分の酸水溶液が上記疎水性アルコールに溶解していられなくなり二相に分離するということである。

【0011】

この回収方法を実際に用いるには、まず、なんらかの濃酸水溶液と有機溶媒とを併存する処理において用いる有機溶媒を炭素数5～8の疎水性アルコールとしておく。結果として生じる濃酸水溶液含有疎水性アルコールに対しては、それに水を添加して酸水溶液の濃度を低下させ、水と酸との質量比を70：30又はそれよりも水過剰とすることで、溶解度を超過した分の酸水溶液を上記疎水性アルコールの相から分離させることができる。相が分離させた溶液は分液ロートなどで静置しておくことで、二つの層として別々に回収することができる。この分離された酸水溶液は、上記疎水性アルコールの含有量が最大でも5質量%程度であり、上記疎水性アルコールの種類次第ではより含有量が低いものとなる。このように不純物が少ないので、得られた酸水溶液は水とアルコールとを除去して再利用がしやすいものとなる。

10

【0012】

この発明で用いる酸としては、特に限定されないが、硫酸、硝酸、リン酸、塩酸、酢酸、蟻酸を用いることができるが、高濃度の酸水溶液が示す溶解度の向上は、特に硫酸及びリン酸において顕著であり、また、硫酸及びリン酸は揮発性がなく回収しやすいので、上記の手順は酸として硫酸又はリン酸を用いるのが最も好ましい。なお、塩酸のみは溶解度が大きく変わる濃度が大きく異なるが、同様のことが可能である。

20

【0013】

また、上記の溶解度を超過して酸水溶液を分離した後に残る、上記疎水性アルコールからなる相には、まだ分離しきらない酸水溶液が上記疎水性アルコールと相溶している場合がある。このアルコールの相を取り出し、さらに水を添加して再度相分離させて、新たなアルコール相と酸水溶液相とに分けることで、新たな酸水溶液相として上記と同様に酸を回収することができる。この工程はさらに繰り返すことができ、新たなアルコール相にさらに水を添加することで、同様に酸水溶液相を取り出し、酸を回収することができる。

【発明の効果】

30

【0014】

この発明により、高濃度の酸水溶液を含有する疎水性アルコールから、その疎水性アルコールの混入を抑制しつつ、酸水溶液を分離することができる。疎水性アルコールの含有量が少ないため、分離した酸水溶液を濃縮し、再利用することが容易にできる。これにより、酸水溶液を含有する疎水性アルコールを生じる工程で、用いる酸水溶液の工程全体での消費量を抑えることができる。また、この発明にかかる回収方法では、疎水性アルコールに対する加熱を行わないので、疎水性アルコールからエーテルが生じる可能性を抑えることができ、安全性を十分に確保して分離作業を行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

40

以下、この発明について詳細に説明する。

この発明は、酸水溶液と疎水性アルコールとが相溶して一相となりうる水-疎水性アルコール相溶液から酸水溶液を分離させる酸水溶液の回収方法である。

【0016】

上記の疎水性アルコールの疎水性であるとは、具体的には、その疎水性アルコールに対する純水の溶解度が10質量%以下であることをいう。また、この発明にかかる方法での回収を行うために、酸濃度が20質量%以上（塩酸の場合は10質量%以上）である酸水溶液の溶解度が10質量%以上となるものである必要がある。好ましくは、酸濃度が40質量%以上（塩酸の場合は20質量%以上）である酸水溶液の溶解度が30質量%以上である。

50

【0017】

また、上記疎水性アルコールの炭素数は5～8であることが必要であり、具体的には、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノールなどが挙げられ、これらはいずれも前記の溶解度の値を満たすものである。炭素数4以下では親水性であるので、上記酸水溶液の分離が不十分となる。一方、炭素数が多い方が親水性が低いために、上記酸水溶液との分離がしやすくなるが、炭素数が8を超えるものは、十分に疎水性であるので、それ以上炭素数が増加しても溶解度がほとんど変わらず、回収できる酸水溶液の濃度を向上させる効果ほとんど見込めない。また、炭素数がさらに高い10以上のものでは、融点が常温に近づき、固体化しやすくなるので、この発明の実施が困難となる。なお、炭素数5～8の範囲では、炭素数が高いほど、同じ回収率であっても回収可能な酸水溶液の酸濃度

10

【0018】

この発明で回収できる上記酸水溶液とは、一般的な酸の水溶液であり、炭素数が3以上の有機酸以外の酸であれば、特に限定されるものではなく、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、酢酸、蟻酸などが挙げられる。この中でも特に硫酸、リン酸が、揮発性が無く、また、後述する溶解度の向上が顕著であるので回収しやすく好ましい。なお、この中で塩酸のみは塩化水素ガスによるものであるため、後述する溶解度が変化する閾値が異なる。一方、炭素数が3以上である有機酸は、疎水性が高くなりすぎて、他の酸と同様の挙動を示さず、析出が不十分になる可能性があるため、好ましくない。

【0019】

20

この発明で回収を行う、上記疎水性アルコールに相溶している上記酸水溶液は、上記疎水性アルコールと相溶して一相となりうる程度に高濃度であることが必要であり、具体的には、水と酸との質量比が70：30、又はそれよりも酸が過剰であると好ましい。上記疎水性アルコールに対する純水や希酸の溶解度は低い、ある程度以上に酸の濃度が高くなると、酸水溶液の上記疎水性アルコールへの溶解度が著しく向上する。酸と上記疎水性アルコールの種類によりこの溶解度の急激な上昇を示し始める厳密な質量比は多少前後するが、塩酸以外の上記酸水溶液の場合は、水と酸との質量比が70：30又はそれよりも酸が過剰になると、水100gに対する溶解度が30～40gを超えて顕著に向上し、50：50よりも酸過剰の酸水溶液では、上記疎水性アルコールに対して無限に溶解、すなわち相溶しうるものとなる。なお、酸が過剰である場合の含有率は特に制限されるものではないが、15：85を超えて酸過剰である疎水性アルコールとの相溶液は、15：85の質量比において十分疎水性アルコールと相溶するため実用的でない。

30

【0020】

なお、塩酸だけは上記の例外であり、80：20、又はそれよりも酸が過剰であると、溶解度が急激に上昇し始める。塩酸、すなわち塩化水素水溶液の飽和溶液は37質量%であるが、水と酸との質量比が70：30を超える、すなわち30質量%を超えると、無限に上記疎水性アルコールに溶解するようになる。

【0021】

このような、高濃度であるために上記疎水性アルコールと相溶している酸水溶液を、上記疎水性アルコールから分離するために、水を添加する。その添加量は、少なくとも水の添加によって濃度が低下した酸水溶液が、上記疎水性アルコールへの溶解度を超過した分だけ相分離を起こし得る量である必要がある。その上で、はっきりとした相分離を起こさせるには、水添加後における水と上記酸との合計を100とした質量比が、水添加前における前記質量比よりも、水の比率が10以上高くなる量であると好ましい。この程度に質量比が変化する量の水を添加すると、それまでは高濃度であるために上記疎水性アルコールに溶解できていた酸水溶液の溶解度が著しく低下する。このとき、添加する水の量を増やして酸水溶液を低濃度にすればするほど、上記疎水性アルコールへの溶解度は低下するため、分離作業自体は効率よく進む。しかし、添加する水の量が増えると、その分、分離して得られる酸水溶液の濃度も低下してしまい、回収して得られた酸水溶液の再利用が困難となってしまう。従って、酸水溶液を希釈処理するのではなく、回収して再利用するの

40

50

であれば、水と酸との質量比が70：30～80：20の範囲であるように、希釈の程度を抑えることが好ましく、その中でも水の添加量を出来るだけ少なくすることが好ましい。なお、塩酸の場合、この値は80：20～90：10となる。

【0022】

上記の相分離した溶液を、実際に分離する方法としては、水を添加した後、静置することで、上記酸水溶液相の層と、未だ溶解し続ける酸水溶液の一部を含む上記疎水性アルコールの相からなる層とに分離させるといった方法が挙げられる。具体的には、分液ロートなどを用いることができる。

【0023】

ここで得られる酸水溶液の層に含まれる上記疎水性アルコールの含有量は、上記疎水性アルコールと酸との組み合わせにもよるが、概ね5質量%以下である。具体的には、酸が硫酸である場合、上記疎水性アルコールが1-ペンタノールであると約5質量%であり、1-ヘキサノールであると約3質量%となる。上記疎水性アルコールの炭素数が多くなり、疎水性の性質が強くなるほどに、この含有量は小さくなる。

【0024】

このように上記疎水性アルコールの混入量が少ないので、得られた上記酸水溶液の層を、蒸留するために加熱したとしても、混入しているアルコールは水と共沸して最初に留去されるため、エーテルが生成することはほとんどない。このため、この発明で回収する上記酸水溶液から、水を除去することで高濃度の酸を得ることは容易にできる。

【0025】

ただし、分離の際に添加する水の量を抑えようと、酸水溶液の濃度が十分に低下しないために、回収される上記酸水溶液の濃度の低下を抑えることができる反面、溶解度の低下も限定的なものとなり、上記疎水性アルコール中に上記酸水溶液が残留しやすくなり、上記酸水溶液の回収率を低下させることとなる。この場合には、一度上記酸水溶液と分離した後に残された上記疎水性アルコールの相を取り出し、これにさらに水を添加して、この疎水性アルコールの相中に残存する上記酸水溶液を分離するとよい。この際、添加する水の量は、残存する酸の量に応じて決定するとよい。さらに、このような水の添加と相分離とからなる工程は1回のみ限定されず、2回以上繰り返し行って、それぞれの工程で得られる酸水溶液の相として、上記酸水溶液を回収すると、初期の工程では比較的高濃度の上記酸水溶液を得ることができるとともに、工程全体での酸水溶液の回収率を高めることができる。

【0026】

また、上記のように添加する水の量を抑える場合でなくとも、上記疎水性アルコールの相には、まだ溶解している酸及び水が含まれている場合がある。この場合は、一度上記疎水性アルコールの相のみを取り出し、この疎水性アルコールの相にさらに水を添加して、溶液中に残存する酸水溶液の濃度を低下させて上記疎水性アルコールへの溶解度を低下させて、さらに新たなアルコールの相と酸水溶液の相に分けると、新たな酸水溶液相としてさらに酸水溶液を回収することができる。また、新たなアルコール相を取り出してさらに同様に水を添加することを繰り返すことで、徹底した酸水溶液の回収が可能であり、回収率を向上させることができる。

【0027】

なお、添加する水の代わりに、低濃度、すなわち水と酸との質量比が70：30よりも水過剰である酸水溶液を使用すると、上記疎水性アルコールに含まれる酸水溶液の酸濃度が高い場合と同様に、全体として、水を添加する場合よりも高濃度の酸水溶液を回収することができる。

【0028】

この発明により酸水溶液の回収を行うことができる、上記酸水溶液を含有する上記疎水性アルコールとしては、例えば、多糖類を分解して得られる多糖解重合物を疎水性アルコールの添加により析出させて多糖解重合物を分離する工程で得られる酸含有疎水性アルコールや、金属の酸洗工程から出る酸廃液中の塩類を疎水性アルコールの添加により析出さ

10

20

30

40

50

せて分離除去した後に得られる遊離酸を含有した疎水性アルコールなどが挙げられる。これらの上記酸水溶液を含有する上記疎水性アルコールから回収した上記酸水溶液は、添加した分の水を除去して濃度を高めた後、上記の工程で用いる酸水溶液として再利用することができる。

【0029】

上記のように、水を添加することで行う上記酸と上記疎水性アルコールの分離方法は、従来行われていた蒸留によるアルコール成分の除去と比べて、アルコールの縮合が起こりにくいという利点がある。従来行われていた分離方法である蒸留では、アルコールの除去率を上げるためには高温での作業が必要になり、縮合によるエーテルの生成量が無視でなくなる。エーテルが不純物として多く生じると、得られたアルコールの再利用が困難になるだけでなく、エーテルの揮発性が高い分引火性が増し、設備全体の安全性を低下させる場合があった。上記の分離方法ではこれらの問題点をすべて解決できる。

【実施例】

【0030】

以下、この発明についての具体例を挙げて説明する。

【0031】

(参考例1)

まず、参考例として、酸として硫酸を用いた場合に、水との質量比によってアルコールへの溶解度がどのように変化するかを示す。

【0032】

本参考例で用いるアルコールの詳細を以下に示す。

- ・1-ペンタノール（ナカライテスク（株）製：特級）
- ・1-ヘキサノール（ナカライテスク（株）製：特級）
- ・1-オクタノール（ナカライテスク（株）製：特級）
- ・1-デカノール（ナカライテスク（株）製：特級）

これらのアルコール100gに対して、30℃の環境で濃度の異なる硫酸水溶液が何g溶けるかを溶解度（重量％）として測定した。硫酸としてはナカライテスク（株）製：特級を用いて、10質量％ずつ濃度を高めていった硫酸水溶液を用意し、溶解度が急激に高まる濃度付近ではより細かい濃度幅で濃度を上げた硫酸水溶液を用いて測定を行った。その結果を図1のグラフ及び表1に示す。

【0033】

【表1】

1-ペンタノール		1-ヘキサノール		1-オクタノール		1-デカノール	
硫酸水溶液 濃度(wt%)	溶解度 (wt%)	硫酸水溶液 濃度(wt%)	溶解度 (wt%)	硫酸水溶液 濃度(wt%)	溶解度 (wt%)	硫酸水溶液 濃度(wt%)	溶解度 (wt%)
0	6.8	0	3	0	3	0	3
10	8.1	10	3.3	10	4.6	10	3.4
20	14.3	20	10.6	30	10.4	30	10.2
30	20	30	15.4	50	21.3	50	20.5
40	32.3	40	20.9	60	44.9	60	44.6
50	60.1	50	35.7	70	酸水溶液 が全て 相溶	70	酸水溶液 が全て 相溶
53	123.7	55	52.9	80		80	
54	酸水溶液 が全て 相溶	60	106.7	90		90	
55		61	121.9				
60		62					
70		65	酸水溶液 が全て 相溶				
80		70					
90		80					
	90						

【0034】

いずれのアルコールの場合も、40質量％を超えたところで溶解度が著しく向上しはじめ、特に1-ペンタノールと1-ヘキサノールでその傾向が顕著であった。さらに濃度が

高い硫酸水溶液では、50～60質量%付近で急激に溶解度が向上し、溶解度が120質量%を超えて、アルコールと酸水溶液とが全部相溶するようになった。

【0035】

(参考例2)

次に、参考例として、1-ペンタノールに対する酸水溶液の濃度ごとの溶解度の変化を、リン酸、硝酸、塩酸、硫酸について測定した。その結果を図2のグラフ及び表2に示す。

【0036】

【表2】

硫酸		リン酸		硝酸		塩酸	
酸水溶液濃度(wt%)	溶解度(wt%)	酸水溶液濃度(wt%)	溶解度(wt%)	酸水溶液濃度(wt%)	溶解度(wt%)	酸水溶液濃度(wt%)	溶解度(wt%)
0	6.8	0	6.8	0	3	0	3
10	8.1	10	12.9	5	7	5	11.1
20	14.3	30	16.9	10	13.6	10	14
30	20	50	27.7	30	38.5	20	45.4
40	32.3	60	46.7	60	76	30	全て相溶
50	60.1	70	115.2	70	全て相溶	37	
53	123.7	71	135.4				
54	全て相溶	72	163.7				
55		73	208.4				
60		75	全て相溶				
70		80					
80		85					
90							

【0037】

塩酸は酸濃度が10質量%を超えたところで急激に溶解度が向上しはじめ、20質量%を超えると全て相溶するようになった。その他の酸は塩酸よりも低いものの、40質量%を超えると、溶解度の上昇が著しくなる傾向が示された。特に硫酸、リン酸は、低濃度では他の酸に比べて比較的溶解度が低いものの、硫酸では50質量%を超えたところ、リン酸では70質量%を超えたところで完全に1-ペンタノールと相溶するようになり、本件発明において利用する溶解度の変化が最も効果的なものであることがわかった。従って、測定したいずれの酸でも溶解度の差を利用した酸の回収が可能であることがわかり、特に高濃度の硫酸、リン酸を用いると溶解度の差が顕著であるのでこの発明に好適であることがわかった。

【0038】

(参考例3)

水と酸との質量比が25:75である硫酸水溶液5gと、表3に示すペンタノール又はヘキサノール20gとの混合溶液25gに、水を表3に記載の値だけ添加して、分離される酸水溶液相の硫酸濃度と、その酸水溶液相から回収可能な硫酸の、元の硫酸に対する濃度を測定した。その結果を図3のグラフ及び表3に示す。より炭素数が多く疎水性が高いヘキサノールの方が、回収される硫酸水溶液の濃度が高い状態で、より高い硫酸回収率を示し、使用した硫酸のうちの多くを回収することができた。

【0039】

【表 3】

1-ペンタノール			1-ヘキサノール		
添加水量 (g)	酸水溶液層 硫酸濃度 (重量%)	硫酸 回収率 (%)	添加水量 (g)	酸水溶液層 硫酸濃度 (重量%)	硫酸 回収率 (%)
4.9	32.2	27.9	3.1	37.7	18.5
7	29.7	52.6	4.9	34.3	48.1
7.9	27.4	59.1	7	30.4	68.5
9.3	26.3	71.3	7.9	28.9	75.1
12	22.2	79.5	9.3	27.1	84
18.6	16.7	92	12	23.2	91.1
27.9	11.8	96.2	18.6	16.2	94.9
			27.9	11.5	96.8

10

【0040】

(実施例1)

多糖類である結晶性セルロース（MERCK社製：アビセル）10gに、75%硫酸水溶液40g（水：酸の質量比が25：75）を添加し、40℃で攪拌しながら30分間加水分解して、セルロースの解重合物の酸水溶液を得た。なお、平均分子量の測定はTOSH OH製：GPC-8020により行った。この酸水溶液に1-ヘキサノール（ナカライテスク（株）製：特級）80gを添加して攪拌し、セルロース解重合物を沈殿析出させた。この析出物を、濾紙を用いて濾過し、1-ヘキサノールと硫酸水溶液との混合溶液である母液を得た。

20

【0041】

上記の母液である硫酸水溶液含有1-ヘキサノール溶液の量は114gであった。硫酸の溶液全体に対する濃度は23.7質量%であり、水と硫酸との質量比は当初使用した硫酸水溶液と同様に、25：75であり、70：30よりも酸過剰であった。また、濾液中の硫酸の量は27gであり、水の量は9gである。

【0042】

この濾液を分液ロートに入れて、水150gを添加して混合後静置した。このときの水と硫酸との質量比は159：27=85.5：14.5であり、添加前よりも水の比率が60.5高くなっている。ロート中で二層に分離したうちの下層である酸水溶液層のみを取り出した。取り出した硫酸水溶液は180gであり、濃度が14.6質量%であった。この硫酸水溶液で回収できた硫酸の回収率は、硫酸水溶液含有1-ヘキサノール溶液中の硫酸量に比して97.3%であり、当初使用した硫酸量に比して87.6%となった。

30

【0043】

(実施例2)

多糖類としてコーンスターチ（日本コーンスターチ（株）製：含有水分率12.5%）11.4g（コーンスターチ固形分：10g）を、2規定の水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH7に調整しつつ、20質量%の水溶液とした。次に酵素として α -アミラーゼ（ノボザイム社製：BAN-240L）をコーンスターチ固形分に対して0.084%分添加して、70℃で10分間加水分解した。その後、加温して溶液温度95℃以上で10分間加熱して α -アミラーゼを失活させ、澱粉の解重合物（平均分子量3300）の溶液を得た。この溶液に85質量%リン酸（ナカライテスク（株）製：特級）40gを添加し、水とリン酸との質量比が58：42である澱粉の解重合物の溶液90gを得た。この溶液に1-ペンタノール286gを添加して攪拌し、澱粉の解重合物を沈殿析出させた。この析出物を、濾紙を用いて濾過し、1-ペンタノールとリン酸水溶液との混合溶液である母液を得た。なお、析出物から得られる澱粉の解重合物は9.6g（収率96%）であった。

40

【0044】

50

上記の母液であるリン酸水溶液含有1-ペンタノール溶液の量は356 gであり、リン酸の溶液全体に対する濃度は9質量%であり、水とリン酸との質量比は、上記の通り58：42であり、70：30よりも酸過剰であった。

【0045】

このリン酸水溶液含有1-ペンタノール溶液を分液ロートに入れ、水356 gを添加した。このときの水とリン酸との質量比は92：8であり、添加前よりも水の比率が34高くなっている。水の添加によって相分離した後静置し、二層に分離したうちの酸水溶液層を分液ロートから回収し、リン酸濃度8質量%であるリン酸溶液395 gを回収した。このリン酸水溶液で回収できたリン酸の回収率は、リン酸水溶液含有1-ペンタノール溶液中のリン酸量に比して98.8%であり、当初使用したリン酸量に比して92.9%となった。

10

【0046】

(実施例3)

多糖類を含むバイオマス原料として段ボール古紙（セルロース含有率70%）10 gを用い、これと75質量%硫酸40 g（水：酸の質量比が25：75）とを40℃で攪拌しながら30分間かけて加水分解し、セルロースの解重合物（平均1100）を得た。第一の操作として、この溶液に1-ペンタノール160 gを添加して攪拌し、セルロースの解重合物を沈殿析出させた。ただし、析出した沈殿物と残渣分とが混在した状態となった。この混在した沈殿物を濾過により分離し、硫酸を含む1-ペンタノール溶液を母液として得た。

20

【0047】

一方、分離させた析出物は、1-ペンタノールで洗浄した後、減圧乾燥して1-ペンタノールを除去し、セルロースの解重合物と残渣分との混合物9.1 gを得た。第二の操作として、得られた混合物に水34 gを添加して、混合物のうちのセルロースの解重合物のみを再溶解させ、不溶のままの残渣分を濾過により除去して、セルロースの解重合物を6.8 g含有するセルロースの解重合物の溶液41 gを得た。この溶液に硫酸（98%）を41 g添加して、水と酸との質量比が34：41=45：55（溶液全体に対しては硫酸濃度50質量%）となる溶液を82 g得た。この溶液に1-ペンタノール137 gを添加して攪拌し、セルロースの解重合物を析出させた。この析出物を濾過により分離して、硫酸水溶液を含む1-ペンタノール溶液を得た。なお、析出物を1-ペンタノールで洗浄した後、減圧乾燥させて1-ペンタノールを除去し、セルロースの解重合物6.7 g（収率96%、段ボール古紙中に含有するセルロース分に対して）を得ることができた。

30

【0048】

第一の操作で沈殿物と分離した、硫酸水溶液を含む1-ペンタノール溶液192 g（うち、水9 g、硫酸27 g、1-ペンタノール156 g、水：硫酸=25：75、全体に対する硫酸濃度14.1質量%）と、第二の操作でセルロースの解重合物と固液分離した、硫酸水溶液を含む1-ペンタノール溶液209 g（うち、水：33 g、硫酸：40 g、1-ペンタノール136 g、水：硫酸=45：55、全体に対する硫酸濃度：19.1質量%）とを混合し、硫酸水溶液含有1-ペンタノール溶液を401 g（うち、水：42 g、硫酸：67 g、1-ペンタノール：292 g、水：硫酸=39：61、全体に対する硫酸濃度10.5質量%）を得た。なお、これは水と硫酸との比が70：30よりも酸過剰である。

40

【0049】

この硫酸水溶液含有1-ペンタノール溶液を分液ロートに入れ、水401 gを添加して相分離を起こさせた。このときの水と硫酸との質量比は、443：67=87：13であり、添加前よりも水の比率が48高くなっている。静置して層分離した下層の酸水溶液層を分液ロートから抜き出し、511 gの硫酸水溶液（硫酸濃度は13質量%）を回収した。この硫酸水溶液で回収できた硫酸の回収率は、硫酸水溶液含有1-ペンタノール溶液中の硫酸量に比して99.1%であり、使用した全硫酸量に比して93.6%となった。

【0050】

50

(実施例 4)

<酸水溶液含有疎水性アルコールの生成>

多糖類であるコーンスターチ（日本コーンスターチ（株）製：含有水分率 12.5%）11.4 g（コーンスターチ固形分：10 g）に、75%硫酸水溶液 20 g（水と酸との質量比が 25 : 75）を添加して、40℃で攪拌しながら 1 時間加水分解して、平均分子量 1200 の澱粉の解重合物の酸水溶液を得た。この酸水溶液に 1-ペンタノール（ナカライテスク（株）製：特級）80 g を添加して攪拌し、澱粉の解重合物を沈殿析出させ、この析出物を濾紙を用いて濾去した。その母液として、硫酸水溶液含有 1-ペンタノール溶液 99 g を得た。

【0051】

この溶液中の硫酸の溶液全体に対する濃度は 14.1 質量%であり、水と硫酸との質量比は 30 : 70 であった。上記参考例によれば、この質量比の硫酸水溶液は 1-ペンタノールに無限大に相溶するので、この母液の 1-ペンタノールと硫酸水溶液も相溶していると考えられる。なお、この母液中の硫酸の量は 14 g であり、硫酸水溶液の量は 20 g である。

【0052】

<回収工程 1 度目>

この母液を分液ロートに入れ、水 22 g を添加して混合した後、静置した。このときの水と硫酸との質量比は、 $28 : 14 = 66 : 34$ であり、水添加前よりも水の比率が 36 高くなっている。分液ロート中で二層に層分離したうちの下層である酸水溶液層のみを取り出した。この取り出した酸水溶液層を構成する硫酸水溶液は 25 g であり、濃度は 30 質量%（硫酸は 7.5 g）であった。この硫酸水溶液で回収できた硫酸の回収率は、硫酸水溶液含有 1-ペンタノール溶液中の硫酸量に比して 53.5% であった。

【0053】

<回収工程 2 度目>

1 度目の工程で、分液ロート中に残った上層（1-ペンタノール溶液、質量 98 g 中、水：12.5 g、硫酸：6.5 g、1-ペンタノール：79 g）に再度水 8 g を添加して、混合後、静置した。このときの水と硫酸との質量比は $20.5 : 6.5 = 76 : 24$ であり、水添加前よりも水の比率が 10 高くなっている。分液ロート中で二層に分離したうちの下層である酸水溶液層のみを取り出した。この取り出した酸水溶液層を構成する硫酸水溶液は 9.3 g であり、濃度が 25.9 質量%（硫酸は 2.4 g）であった。この硫酸水溶液で回収できた硫酸の回収率は、硫酸水溶液含有 1-ペンタノール溶液中の硫酸量に比して 17.1% であり、1 度目と合わせた累計回収率は 70.7% であった。

【0054】

<回収工程 3 度目>

2 度目の工程で、分液ロート中に残った上層（1-ペンタノール溶液、質量 96.7 g 中、水：13.6 g、硫酸：4.1 g、1-ペンタノール：79 g）に再度水 17 g を添加して混合後、静置した。このときの水と硫酸との質量比は $30.6 : 4.1 = 88 : 12$ であり、水添加前よりも水の比率が 12 高くなっている。分液ロート中で二液に層分離したうちの下層である酸水溶液層のみを取り出した。この取り出した酸水溶液層を構成する硫酸水溶液は、29 g であり、濃度は 12.5 質量%（硫酸は 3.6 g）であった。この硫酸水溶液で回収できた硫酸の回収率は、硫酸水溶液含有 1-ペンタノール溶液中の硫酸量に比して 25.7% であった。

【0055】

3 回に分けて回収した硫酸水溶液を混合した。混合した硫酸水溶液は 63.3 g であり、濃度は 21.3 質量%（硫酸は 13.5 g）であった。この硫酸水溶液の濃度は、当初澱粉の解重合物と固液分離した硫酸水溶液含有 1-ペンタノールの溶液の硫酸濃度（14.1 質量%）よりも大きく向上したものとなった。また、3 回の工程を通した硫酸水溶液で回収できた硫酸の回収率は、硫酸水溶液含有 1-ペンタノール溶液中の硫酸量に比して 96.4% であり、使用した全硫酸量に比して 90.0% となった。

【0056】

(実施例5)

多糖類を含むバイオマス原料である段ボール古紙(同上)を10gを用い、これと7.5%硫酸水溶液20g(水：酸の質量比が25：7.5)とを、40℃で攪拌しながら1時間加水分解した。ついでこの反応物に水を30g添加して(水：酸の質量比が25：7.5から70：30になった。)、90℃で攪拌しながら1時間加水分解し、セルロースの解重合物(平均分子量175)の酸水溶液を得た。この酸水溶液から濾過により、残渣分を除去した。濾過により得られた濾液は55gとなった(セルロースの解重合物：7g、硫酸水溶液：48g)。この濾液に1-ペンタノール(ナカライテスク(株)製：特級)24.5gを添加して攪拌し、セルロースの解重合物を沈殿析出させた。この析出物を、濾紙を用いて濾過した。

10

【0057】

上記の濾過後、濾液を取り出した。この濾液は硫酸水溶液含有1-ペンタノール溶液であり、その量は29.4gであった。なお、硫酸の溶液全体に対する濃度は5質量%であり、疎水性アルコール中の硫酸水溶液の水と硫酸との質量比は70：30であった。また、濾液中の硫酸の量は14.5gであり、水の量は33.5gであった。

【0058】

この濾液を分液ロートに入れて、水24.2gを添加して混合後静置した。このときの水と硫酸との質量比は27.5：14.5=95：5であり、水添加前よりも水の比率が2.5高くなっている。分液ロート中で二層に層分離したうちの下層である酸水溶液層のみを抜き出し、硫酸濃度が4.8質量%の硫酸水溶液は28.5gを回収した。この硫酸水溶液で回収できた硫酸の回収率は、硫酸水溶液含有1-ペンタノール溶液中の硫酸量に比して94.3%であり、使用した全硫酸量に比して91.2%となった。

20

【図面の簡単な説明】

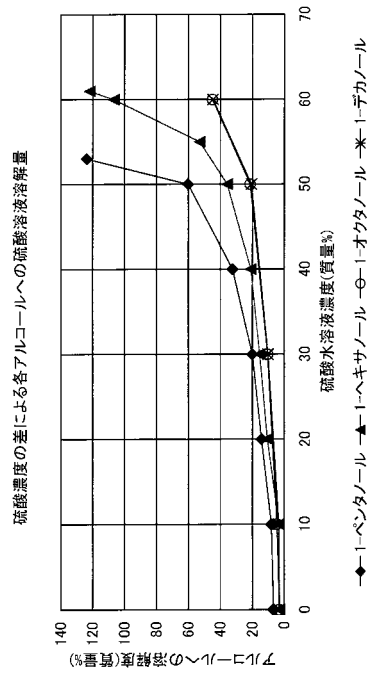
【0059】

【図1】参考例1の結果を示すグラフ

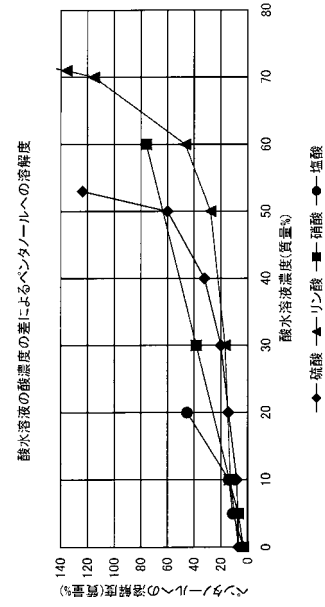
【図2】参考例2の結果を示すグラフ

【図3】参考例3の結果を示すグラフ

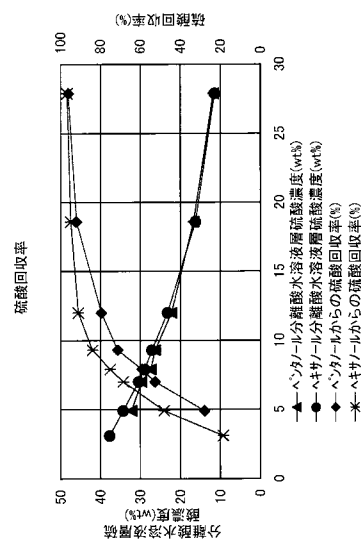
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 久保 純一
福井県あわら市自由ヶ丘一丁目８番１０号 レンゴー株式会社中央研究所（福井）内
- (72)発明者 小役丸 孝俊
大阪府大阪市福島区大開４－１－１８６ レンゴー株式会社中央研究所内
- (72)発明者 伊藤 健一
福井県あわら市自由ヶ丘一丁目８番１０号 レンゴー株式会社中央研究所（福井）内

審査官 神田 和輝

- (56)参考文献 特開昭４７－０３３７９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０７０２９４（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３４５８７６（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------------------|
| B 0 1 D | 1 1 / 0 0 - 1 1 / 0 4 |
| B 0 1 D | 1 7 / 0 0 - 1 7 / 1 2 |
| C 0 7 B | 3 1 / 0 0 - 6 3 / 0 4 |
| C 0 7 C | 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4 |