

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

7a (19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

(43) 国際公開日
2013年3月14日 (14.03.2013)

W O P O | P C T

W O 2013/035849 A 1

- (51) 国際特許分類 :
C07C 29/76 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
BOW 61/36 (2006.01) C07C 31/08 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/072927
 - (22) 国際出願日 : 2012年9月7日 (07.09.2012)
 - (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 2011-197560 2011年9月9日 C09.09.2011 JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) : 宝酒造株式会社 (AKARA SHUZO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒612806 1 京都府京都市伏見区竹中町609番地 Kyoto (JP).
 - () 発明者 ; および
 - () 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) : 佐々木 秀男 (SASAKI Hideo) [JP/JP]; 〒2710052 千葉県松戸市新字高田111番地 宝酒造株式会社松戸工場内 Chiba (JP). 浜野 充博 (HAMANO Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒2710052 千葉県松戸市新字高田111番地 宝酒造株式会社松戸工場内 Chiba (JP). 内木 正人 (UCHIKI Masato) [JP/JP]; 〒6008688 京都府京都市下京区四条通烏丸東入長刀鉾町20番地 宝酒造株式会社本社事務所内 Kyoto (JP).
 - (74) 代理人 : 藤田 隆, 外 (UJITA Takashi et al.); 〒5300044 大阪府大阪市北区東天満2丁目10番19号 マークベストビル3階 Osaka (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, 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, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第21条(3))



W O 2013/035849 A 1

(54) Title: ABSOLUTE ALCOHOL MANUFACTURING PROCESS AND ABSOLUTE ALCOHOL

(54) 発明の名称 : 無水アルコールの製造方法、並びに、無水アルコール

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a high-quality absolute alcohol which is highly safe and free from any foreign odor; and a manufacturing process therefor. The present invention provides an absolute alcohol manufacturing process characterized by subjecting a raw material alcohol which is obtained by distillation of a crude alcohol and which has an alcohol concentration of 95v/v% or higher, an acetaldehyde content of 5mg/L or less and a total organic impurities content of 60mg/L or less to treatment with a zeolite membrane to obtain an absolute alcohol having an acetal content of 0.4mg/L or less. According to the present invention, an absolute alcohol which has high safety for the human body and such a quality that no foreign odor is organoleptically detected can be manufactured. Further, it is preferable that the raw material alcohol has a diacetyl content and a crotonaldehyde content which do not exceed specific levels respectively.

(57) 要約 : 安全性が高く、かつ異臭のない高品質の無水アルコールとその製造方法を提供することを課題とする。粗留アルコールを蒸留して得られるアルコール濃度が95v/v%以上の原料アルコールであって、アセトアルデヒド含量が5mg/L以下でかつ全有機不純物含量が60mg/L以下の原料アルコールを、ゼオライト膜で処理し、アセトアル含量が0.4mg/L以下の無水アルコールを得ることを特徴とする無水アルコールの製造方法が提供される。本発明によれば、人体に対する安全性が高く、かつ人間の官能で異臭を感じない品質を備えた無水アルコールを製造することができる。さらに、原料アルコールのジアセチル含量とクロトンアルデヒド含量を特定値以下にしてもよい。

明 細 書

発明の名称 :

無水アルコールの製造方法、並びに、無水アルコール

技術分野

[0001] 本発明は、無水アルコールの製造方法、並びに、無水アルコールに関する。さらに詳細には、本発明は、粗留アルコールを原料として使用する、アセタール含量が所定値以下である無水アルコールの製造方法、及び無水アルコールに関する。本発明の無水アルコールは、安全性が高く、かつ異臭のない高品質のものである。

背景技術

[0002] エタノール（アルコール）は、酒類としての飲料用のみならず、化学工業、食品工業、医薬品など広く工業用に使用されている。酒類用や食品添加物のエタノールは、醸造アルコール又は発酵アルコールとも呼ばれ、糖蜜、甘藷、穀類などの天然物原料から発酵法で製造されている。

[0003] 醸造アルコール以外の工業用アルコールは、エチレン原料から化学合成で製造されており、合成アルコールと呼ばれている。醸造アルコール及び医薬品以外のエタノールはほとんどが変性アルコールと呼ばれるものであり、メタノールやイソプロピルアルコール等の物質が添加されている。外用剤や化粧品等に用いられている変性アルコールは、変性剤としてメタノールを使用していないが、メタノールよりは毒性の低いイソプロピルアルコールを添加するか、あるいは苦味や匂いを付加することにより、飲用には適さないものとしている。

[0004] 近年、日本における醸造アルコールの製造方法は、海外において天然物原料を発酵させた醪を比較的簡単な蒸留機で蒸留して得られたアルコール（「粗留アルコール」という）を輸入し、日本の高度な蒸留方式で精製し、極めて不純物の少ない高純度のエタノールを製造する方法となっている。例えば、高度な蒸留方式として、スーパーアロスパス方式の蒸留機がある（非特許

文献 1)。この方式は、醪塔 (A 塔)、分離塔 (A 1 塔)、濃縮塔 (A 2 塔)、抽出塔 (D 塔)、精留塔 (B 塔)、精製塔 (C 塔)、不純物処理塔 (G 塔)、減圧塔 (H 塔) などの多数の塔を使用して、アルデヒド類、メタノールなどの低沸点不純物、及び 1-プロパノールなどのフーゼル油成分を含む中・高沸点不純物などの大部分の不純物を分離している。特に D 塔においては、塔頂部から熱水を注入して塔内のエタノール濃度を 10 w/w% 程度に保持することにより、エタノールと他の低沸点不純物及び中・高沸点不純物の比揮発度を変化させ、塔頂部よりそれらの不純物を効果的に分離している。しかしながら、粗留アルコールは、エタノール分が 90 質量%以上に濃縮されているものの、上記のスーパーアロスパス方式では分離できないその他微量の不純物が含まれていることが知られている。

[0005] エタノール (アルコール) には、15℃でエタノールを 99.5 v/v% 以上含む「無水エタノール」(無水アルコール) というものがある。無水アルコールの一般的な製法としては、共沸法がある。すなわち、含水エタノールを酢酸エチルやベンゼンと共沸し、エタノール含量を 99.5 v/v% まで上げている。ただし、共沸法によって得られる無水アルコールでは、微量の酢酸エチルやベンゼンの混入を防ぐことは困難である。したがって、外用剤や化粧品のような直接人体に触れる物の原材料として、共沸法で製造した無水エタノールを採用することは好ましくない場合がある。

[0006] 上記共沸法に代わる技術として、膜分離によって無水アルコールを製造する技術開発が検討されている。例えば、蒸留と膜分離を組み合わせた無水アルコールの製造技術が知られている (例えば、特許文献 1, 2)。

特許文献 1 には、蒸留手段と、蒸留手段の塔頂から留出する混合蒸気を分離するゼオライト膜を有する膜分離手段とからなる分離装置が提案されている。ここには、蒸留手段でエタノール/水混合液をエタノール濃度が 91.0 質量% (約 94 v/v% に相当) の蒸気とし、次いでゼオライト膜でエタノール濃度が 99.5 質量% (99.69 v/v% に相当) になるまで精製することが記載されている。

特許文献 2 にも、特許文献 1 とほぼ同じ考え方の分離装置が開示されている。この装置は、複数の分離膜モジュールを備えることにより、分離性能の向上が図れるというものである。

[0007] また、膜分離技術によって、醱酵アルコール水溶液から無水アルコールを得るための精製処理方法が知られている（特許文献 3～5）。この技術によれば、エタノール濃度が 7.3 質量%（約 9 v / v % に相当）の醱酵エタノール水溶液を精製処理し、99.8 質量%（99.88 v / v % に相当）の無水エタノールをエネルギー効率よく得ることができるとされている。ただし、この技術ではエネルギー効率を重視しているため、もろみ塔と蒸留塔の 2 塔で不純物の分離を行っているにすぎず、また、蒸留塔におけるエタノール濃度は、高くても 85～90 質量%（約 90～93.5 v / v % に相当）となっている。

[0008] このように、特許文献 1～5 に記載されているような蒸留と膜分離との組み合わせによれば、共沸法のような酢酸エチルやベンゼンの微量混入の問題はない。なお、蒸留と膜分離を組み合わせ得られる無水アルコールは、石油の代替燃料としてのバイオエタノールとして実用化されつつある。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献 1 :特開 2006_263561 号公報
特許文献 2 :特開 2009_66519 号公報
特許文献 3 :国際公開第 2009/107840 号
特許文献 4 :国際公開第 2009/123222 号
特許文献 5 :国際公開第 2009/123223 号

非特許文献

- [0010] 非特許文献 1 :醸造の事典、1988 年 11 月 10 日、株式会社朝倉書店発行、（初版第 1 刷）、第 366～367 頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 1] 前記したように、外用薬や化粧品の原材料として用いられるエタノールは、安全性の面で酢酸エチルやベンゼン等を含まないものであることが好ましいが、さらに、異臭のないことが強く求められる。なお、上記した特許文献 1～5 には、得られる無水アルコールの異臭の有無については全く言及されていない。

そこで本発明は、安全性が高く、かつ異臭のない高品質の無水アルコールとその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[001 2] 本発明者らは、膜分離による無水エタノールの製造技術を検討している過程で、しばしば異臭を伴うエタノールが製造されることに気付いた。そこで、異臭発生の原因を特定することを試みた。その結果、アセタールが異臭の原因物質の 1 つであることを見出した。さらに、当該アセタールの生成が、主に膜分離前の原料に存在するアセトアルデヒドに起因することを見出し、さらに、膜分離前の原料にジアセチルとクロトンアルデヒドのような有機不純物が特定量以上存在することも、無水アルコールの品質に大きな影響を与えることを見出した。そして、アセトアルデヒド含量と総有機不純物含量が少ないアルコール濃度 95 v / v % 以上の原料アルコールを膜処理することにより、人間の官能で異臭を感じない、すなわち異臭のない無水アルコールを製造できることを見出し、本発明を完成した。すなわち、上記した課題を解決するために提供される本発明は、以下のとおりである。

[001 3] 本発明の 1 つの様相は、粗留アルコールを蒸留して得られるアルコール濃度が 95 v / v % 以上の原料アルコールであって、アセトアルデヒド含量が 5 mg / L 以下でかつ全有機不純物含量が 60 mg / L 以下の原料アルコールを、ゼオライト膜で処理し、アセタール含量が 0.4 mg / L 以下の無水アルコールを得ることを特徴とする無水アルコールの製造方法である。

[0014] 本様相の無水アルコールの製造方法は、粗留アルコールを蒸留して得られる原料アルコールを、ゼオライト膜で処理するものである。本様相では、前

記原料アルコールとして、アルコール濃度が95 v / v %以上であり、アセトアルデヒド含量が5 mg / L以下かつ全有機不純物含量が60 mg / L以下のものを用い、アセタール含量が0.4 mg / L以下の無水アルコールを得ることを特徴としている。本様相によれば、安全性が高く、かつ人間の官能で異臭を感じない品質を備えた無水アルコールを製造することができる。

[001 5] 「アルコール濃度」とは、エチルアルコール（エタノール）の濃度をいう。すなわち、本明細書において「アルコール」と記載した場合は、特に断らない限りエチルアルコール（エタノール）を指す。

[001 6] 「無水アルコール」とは、15℃でエタノールを99.5 v / v %以上含むエタノールを指す。

「粗留アルコール」とは、天然物原料を発酵させた醪を比較的簡単な蒸留機で蒸留して得られたアルコールを指す。

[001 7] 「有機不純物」とは、エタノール以外の有機化合物全体を指す。典型的には、当該有機不純物は、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトアルデヒド、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、活性アミルアルコール、アセトン、1,4-ジオキサン、ジアセチル、及びクロトンアルデヒドの12種を主成分とするものである。さらに典型的には、当該有機不純物は前記12種の有機化合物からなる。

「全有機不純物含量」とは、有機不純物含量の総和である。

[001 8] 「アセタール」とは、アセトアルデヒドジエチルアセタール（ $(C_2H_5O)_2C_2H_4$ ）のことである。

[001 9] 好ましくは、前記有機不純物は、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトアルデヒド、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、活性アミルアルコール、アセトン、1,4-ジオキサン、ジアセチル、及びクロトンアルデヒドからなるものである。すなわち、これら12種の有機不純物の含量の総和が6

0 mg / L 以下であることが好ましい。

- [0020] 好ましくは、前記原料アルコールは、ダイアセチル含量が 0.03 mg / L 以下でかつクロトンアルデヒド含量が 0.3 mg / L 以下のものである。
- [0021] この好ましい様相は、前記有機不純物として、アセトアルデヒドに加えて、ダイアセチルとクロトンアルデヒドに着目したものである。
- [0022] 好ましくは、前記原料アルコールは、ダイアセチル含量が 0.01 mg / L 以下でかつクロトンアルデヒド含量が 0.2 mg / L 以下のものである。
- [0023] 好ましくは、前記原料アルコールは、アセトアルデヒド含量が 3 mg / L 以下、ダイアセチル含量が 0.01 ~ 0.03 mg / L、かつクロトンアルデヒド含量が 0.2 mg / L 以下のものである。
- [0024] 好ましくは、前記原料アルコールは、アセトアルデヒド含量が 2 mg / L 以下、ダイアセチル含量が 0.01 mg / L 以下、かつクロトンアルデヒド含量が 0.2 ~ 0.3 mg / L のものである。
- [0025] 好ましくは、前記原料アルコールは、アセトアルデヒド含量が 1 mg / L 以下、ダイアセチル含量が 0.01 ~ 0.03 mg / L、かつクロトンアルデヒド含量が 0.2 ~ 0.3 mg / L のものである。
- [0026] 好ましくは、前記原料アルコールを加熱して得られる気体混合物を、前記ゼオライト膜に接触させる。
- [0027] 好ましくは、前記有機不純物は、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトアルデヒド、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、活性アミルアルコール、アセトン、1,4-ジオキサン、ダイアセチル、及びクロトンアルデヒドからなり、前記原料アルコールは、ダイアセチル含量が 0.03 mg / L 以下でかつクロトンアルデヒド含量が 0.3 mg / L 以下のものであり、前記原料アルコールを加熱して得られる気体混合物を、前記ゼオライト膜に接触させる。
- [0028] 本発明の他の様相は、粗留アルコールを原料として製造されたものであり、アセタール含量が 0.4 mg / L 以下であることを特徴とする無水アルコ

ールである。

[0029] 本様相の無水アルコールは、粗留アルコールを原料として製造されたものであり、アセタール含量が特定量以下であることを特徴としている。本様相の無水アルコールは、安全性が高く、かつ人間の官能で異臭を感じない品質を備えている。本発明の無水アルコールは、外用剤や化粧品などの原材料として好適である。

[0030] 本発明のさらに他の様相は、上記の無水アルコールの製造方法により得られる、アセタール含量が0.4 mg/L以下であることを特徴とする無水アルコールである。

[0031] 本様相の無水アルコールは、上記した本発明の無水アルコールの製造方法により得られるものである。本様相の無水アルコールは、安全性が高く、かつ人間の官能で異臭を感じない品質を備えている。本様相の無水アルコールは、外用剤や化粧品などの原材料として好適である。

発明の効果

[0032] 本発明の無水アルコールの製造方法によれば、安全性が高く、かつ人間の官能で異臭を感じない、すなわち異臭のない無水アルコールを得ることができ。

[0033] 本発明の無水アルコールは、安全性が高く、かつ異臭がない。そのため、外用剤や化粧品などの原材料として好適である。

発明を実施するための形態

[0034] 以下、本発明の実施形態について具体的に説明する。

[0035] 本発明の無水アルコールの製造方法は、粗留アルコールを蒸留して得られるアルコール濃度が95 v/v%以上の原料アルコールであって、アセトアルデヒド含量が5 mg/L以下でかつ全有機不純物含量が60 mg/L以下の原料アルコールを、ゼオライト膜で処理し、アセタール含量が0.4 mg/L以下の無水アルコールを得るものである。

本発明では、ゼオライト膜処理に供する原料アルコールの有機不純物に関して、アセトアルデヒド含量が5 mg/L以下でかつ全有機不純物含量が6

0 mg/L 以下である。これにより、その後ゼオライト膜処理を行った際に、人間の官能で異臭を感じない、換言すれば異臭のない無水アルコールを得ることができる。なお、本明細書においては、人間の官能で異臭を感じないことを「異臭のない」という語句に統一して使用している。

[0036] 上述したように、本発明でいう「粗留アルコール」とは、天然物原料を発酵させた醪を比較的簡単な蒸留機で蒸留して得られたアルコールである。

また上述したように、本発明でいう「有機不純物」とは、エタノール以外の有機化合物全体を指す。典型的には、当該有機不純物は、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトアルデヒド、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、活性アミルアルコール、アセトン、1,4-ジオキサン、ダイアセチル、及びクロトンアルデヒドの12種を主成分とするものである。さらに典型的には、当該有機不純物は前記12種の有機化合物からなる。すなわち、好ましい実施形態では、前記12種の有機不純物の含量の総和が60 mg/L 以下である。

[0037] 本発明においては、原料アルコールの全有機不純物含量は60 mg/L 以下であるが、より好ましくは55 mg/L 以下であり、さらに好ましくは50 mg/L である。

[0038] 本発明においては、原料アルコールのアセトアルデヒド含量は5 mg/L 以下であるが、より好ましくは3 mg/L 以下であり、さらに好ましくは2 mg/L、特に好ましくは1 mg/L である。

[0039] なお、主にアセトアルデヒドに起因すると推定されるアセタール以外にも、無水アルコールの品質（異臭）に影響を与えるものがある。例えば、原料アルコールに有機不純物であるダイアセチルとクロトンアルデヒドが特定量含まれていると、無水アルコールの品質に影響を与えることになる。そこで本発明においては、原料アルコールが、ダイアセチル含量が0.03 mg/L 以下かつクロトンアルデヒド含量が0.3 mg/L 以下のものであることが好ましい。さらに、原料アルコールが、ダイアセチル含量が0.01 m

g/L以下でかつクロトンアルデヒド含量が0.2mg/L以下のものであることが好ましい。

[0040] また原料アルコールが、アセトアルデヒド含量が3mg/L以下、ダイアセチル含量が0.01~0.03mg/L、かつクロトンアルデヒド含量が0.2mg/L以下のものであることが好ましい。また原料アルコールは、アセトアルデヒド含量が2mg/L以下、ダイアセチル含量が0.01mg/L以下、かつクロトンアルデヒド含量が0.2~0.3mg/Lのものであることが好ましい。また原料アルコールが、アセトアルデヒド含量が1mg/L以下、ダイアセチル含量が0.01~0.03mg/L、かつクロトンアルデヒド含量が0.2~0.3mg/Lのものであることが好ましい。

[0041] 粗留アルコールの蒸留方法としては特に限定はなく、高純度の原料エタノールが得られる蒸留方法であればよいが、工業的規模で行うには、例えば、前述のスーパーアロスパス方式が最適である。粗留アルコールを蒸留して、アルコール濃度が95v/v%以上、アセトアルデヒド含量が5mg/L以下、かつ全有機不純物含量が60mg/L以下の原料アルコールを得る。そして、この原料アルコールをゼオライト膜処理に供する。なお、蒸留時のエネルギー効率を考慮すると、得られる原料アルコールのアルコール濃度を95~97v/v%の範囲とすることが好ましい。

[0042] 膜分離法を利用した分離手段には、液体混合物を分離膜の片側（供給側）に接触させて、反対側（透過側）を減圧することにより、特定の液体（透過物質）を気化させ分離するパーバレーション法（PV法、浸透気化法）や、気体混合物を蒸気状態で供給し分離膜に接触させて、透過側を減圧して特定の蒸気を分離するベーパーパーミエーション法（VP法、蒸気透過法）などがある。本発明においては、PV法とVP法のいずれも採用可能であるが、原料アルコールを気体混合物としてゼオライト膜に接触させるVP法が好ましい。VP法を採用する場合には、例えば、原料アルコールを110~130℃、より好ましくは110~120℃に加熱し、気体混合物を生成させる。その後、当該気体混合物をゼオライト膜処理に供する。

[0043] 前述のとおり、本発明でいう「ゼオライト膜処理」とは、液体混合物あるいは気体混合物をゼオライト膜により分離処理することである。

ゼオライト膜の種類は、選択的に透過するものの性状により適宜選択することができる。例えば、混合蒸気である気体混合物の分離処理として、エタノール/水混合系蒸気から水を選択的に分離する場合には、A型ゼオライト膜、Y型ゼオライト膜、NaX型ゼオライト膜、T型ゼオライト膜、低Si/AI比のモルデナイト及び低Si/AI比のZSM-5型ゼオライト膜などの、水選択透過性を有するゼオライト膜から選べばよい。中でも水選択透過性が高いA型ゼオライト膜、特にNaA型ゼオライト膜を使用するのが好ましい。

[0044] また、ゼオライト膜が格納されたゼオライト膜モジュールを用いることができる。例えば、NaA型ゼオライト膜が複数格納されたゼオライト膜モジュールを用いることにより、大きい膜面積を確保することができる。大量にゼオライト膜処理を行いたい場合には、このようなゼオライト膜モジュールを併設すればよい。

[0045] ゼオライト膜処理における2次側（透過側）の減圧の程度は、ほぼ真空で行えばよく、例えば、大気圧760 Torrであるのに対し10 Torr以下の圧力、換言すれば大気圧に対して-750 mmHg以下で行えばよい。

[0046] 次に、本発明の無水アルコールの製造方法について、さらに説明する。

粗留アルコールを蒸留して、アルコール濃度95 v/v%以上の原料アルコールを得る方法について例示する。アルコール濃度95 v/v%の原料アルコールを製造する方法については特に限定はなく、スーパーアロスパス方式の蒸留機を用いて極めて不純物の少ない高純度の原料アルコールの製法を基礎として行うことができる。醪塔（A塔）、精留塔（B塔）、精製塔（C塔）を使用することが基本であり、粗留アルコールの有機不純物含量が多い場合には、抽出塔（D塔）、減圧塔（H塔）などを適宜使用すればよい。

クロトンアルデヒドなどの有機不純物が多い場合には、例えば、特開2002-345495号公報に記載の方法により有機不純物含量を減少させれ

ばよい。有機不純物として 1, 4-ジオキサンが多い場合には、例えば、特開 2006-83129 号公報に記載の方法により 1, 4-ジオキサンを減少させればよい。

[0047] 粗留アルコールを蒸留して、アセトアルデヒド含量が 5 mg/L かつ有機不純物含量の総和が 60 mg/L 以下、好ましくは 55 mg/L 以下、より好ましくは 50 mg/L 以下であるアルコール濃度 95 v/v % 以上の原料アルコールを得、次いでゼオライト膜モジュールを用いて、アルコール濃度 99.9 v/v % の無水アルコールを製造する。得られた無水アルコールは、アセタール含量が 0.4 mg/L 以下である異臭のない高品質な無水アルコールとなる。

[0048] なお本発明の方法により、アルコール濃度 99.9 v/v % の無水アルコールが得られることを確認済みである。

[0049] 本発明の無水アルコールは、粗留アルコールを原料として製造されたものであり、アセタール含量が 0.4 mg/L 以下のものである。なお、アセタール含量が 0.4 mg/L 超であると、人間の官能で異臭を感じる無水アルコールとなる。外用剤や化粧品のうち、例えば整髪料では、その成分中に無水アルコールを使用しており、直接人体に触れるものであるので、異臭のない無水アルコールでないと、商品自体の価値を損なってしまう。したがって、アセタール含量が 0.4 mg/L 以下である異臭のない無水アルコールとすることにより、高品質なものとなる。なお、ゼオライト膜を構成している無機物などの成分の溶出がないことは確認済みである。

[0050] 本発明は、粗留アルコールを蒸留して得られる原料アルコールであって、アルコール濃度が 95 v/v % 以上、アセトアルデヒド含量が 5 mg/L 以下、かつ全有機不純物含量が 60 mg/L 以下の原料アルコールを、ゼオライト膜で処理して得られた、アセタール含量が 0.4 mg/L 以下の無水アルコールも包含する。

実施例

[0051] 以下に、実施例をもって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこ

れらの実施例に限定されるものではない。

[0052] 実施例 1)

エタノール濃度 95.0 v/v % の粗留アルコールを用い、スーパーアロspas方式の連続式蒸留機を用いて蒸留を行い、エタノール濃度 95.5 v/v % の原料アルコールを得た。原料アルコールの成分分析は、ガスクロマトグラフに質量選択型検出器を連結した GC/MS で常法通り行った。その結果、アセトアルデヒド含量は 1.0 mg/L、ダイアセチル含量は 0.01 mg/L、クロトンアルデヒド含量は 0.1 mg/L、その他の有機不純物 (アセトアルデヒド、ダイアセチル、クロトンアルデヒド以外の有機不純物) 含量は 38 mg/L であった。

[0053] 得られた原料アルコールを加熱して気体混合物とし、VP法によるゼオライト膜処理を施し、エタノール濃度 99.9 v/v % の無水アルコールを得た。ゼオライト膜として、NaA型ゼオライト膜が8本格納された膜面積 2400 cm² のゼオライト膜モジュールを用いた。無水アルコールの成分分析を GC/MS で常法通り行った。その結果、アセトアルデヒド含量は 1.0 mg/L、ダイアセチル含量は 0.01 mg/L、クロトンアルデヒド含量は 0.1 mg/L、その他の有機不純物含量は 40 mg/L であった。アセトアルは不検出であった (検出限界 0.01 mg/L)。

[0054] 実施例 1 で得られた原料アルコールと無水アルコールについて、異臭の有無等を、熟練したパネラー 11 名により官能評価試験を行った。その結果、原料アルコールと無水アルコールのいずれにおいても、11 名中 11 名が、異臭を全く感じず高品質で良好であると回答した。

[0055] 比較例 1)

実施例 1 で用いたエタノール濃度 95.0 v/v % の粗留アルコールにアセトアルデヒドを添加し、アセトアルデヒド含量が 6.0 mg/L の粗留アルコールサンプルを調製した。このサンプルについて、スーパーアロspas方式の連続式蒸留機を用いて蒸留を行い、エタノール濃度 95.5 v/v % の原料アルコールを得た。得られた原料アルコールに、再度アセトアルデヒ

ドを添加し、アセトアルデヒド含量が6.0 mg/Lのアルコールサンプルを調製し、実施例1と同様にゼオライト膜処理を施して、エタノール濃度99.9 v/v%の無水アルコールを得た。この無水アルコールのアセトアルデヒド含量は6.1 mg/L、ダイアセチル含量は0.01 mg/L、クロトンアルデヒド含量は0.1 mg/L、その他の有機不純物含量は40 mg/Lであった。アセタール含量は0.5 mg/Lであった。

[0056] 比較例1で得られた原料アルコールと無水アルコールについて、異臭の有無等を、熟練したパネラー11名により官能評価試験を行った。その結果、原料アルコールについては、11名中11名が、異臭を全く感じず高品質で良好であると回答した。一方、無水アルコールについては、11名中11名が、異臭ありと回答した。

[0057] 比較例2)

実施例1とは異なるロットの、エタノール濃度95.0 v/v%の粗留アルコールを用いた。この粗留アルコールは、クロトンアルデヒドを多く含むものである。この粗留アルコールにアセトアルデヒドとダイアセチルを添加し、クロトンアルデヒドを多く含み、アルデヒド含量が6.0 mg/Lで、かつダイアセチル含量が0.04 mg/Lの粗留アルコールサンプルを調製した。このサンプルについて、スーパーアロスパス方式の連続式蒸留機を用いて蒸留を行い、エタノール濃度95.5 v/v%の原料アルコールを得た。得られた原料アルコールに、再度アセトアルデヒドを添加し、アセトアルデヒド含量が6.0 mg/Lのアルコールサンプルを調製し、実施例1と同様にゼオライト膜処理を施して、エタノール濃度99.9 v/v%の無水アルコールを得た。この無水アルコールのアセトアルデヒド含量は6.1 mg/L、ダイアセチル含量は0.04 mg/L、クロトンアルデヒド含量は0.2 mg/L、その他の有機不純物含量は46 mg/Lであった。アセタールは0.5 mg/Lであった。

[0058] 比較例2で得られた原料アルコールと無水アルコールについて、異臭の有無等を、熟練したパネラー11名により官能評価試験を行った。その結果、

原料アルコールについては、11名中11名が、異臭をやや感じると回答した。また、無水アルコールについては、11名中11名が、異臭ありと回答した。

請求の範囲

- [請求項1] 粗留アルコールを蒸留して得られるアルコール濃度が95 v / v %以上の原料アルコールであって、アセトアルデヒド含量が5 mg / L以下でかつ全有機不純物含量が60 mg / L以下の原料アルコールを、ゼオライト膜で処理し、アセチル含量が0.4 mg / L以下の無水アルコールを得ることを特徴とする無水アルコールの製造方法。
- [請求項2] 前記有機不純物は、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトアルデヒド、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、活性アミルアルコール、アセトン、1,4-ジオキサン、ダイアセチル、及びクロトンアルデヒドからなることを特徴とする請求項1に記載の無水アルコールの製造方法。
- [請求項3] 前記原料アルコールは、ダイアセチル含量が0.03 mg / L以下でかつクロトンアルデヒド含量が0.3 mg / L以下のものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の無水アルコールの製造方法。
- [請求項4] 前記原料アルコールは、ダイアセチル含量が0.01 mg / L以下でかつクロトンアルデヒド含量が0.2 mg / L以下のものであることを特徴とする請求項3に記載の無水アルコールの製造方法。
- [請求項5] 前記原料アルコールは、アセトアルデヒド含量が3 mg / L以下、ダイアセチル含量が0.01~0.03 mg / L、かつクロトンアルデヒド含量が0.2 mg / L以下のものであることを特徴とする請求項3に記載の無水アルコールの製造方法。
- [請求項6] 前記原料アルコールは、アセトアルデヒド含量が2 mg / L以下、ダイアセチル含量が0.01 mg / L以下、かつクロトンアルデヒド含量が0.2~0.3 mg / Lのものであることを特徴とする請求項3に記載の無水アルコールの製造方法。
- [請求項7] 前記原料アルコールは、アセトアルデヒド含量が1 mg / L以下、ダイアセチル含量が0.01~0.03 mg / L、かつクロトンアル

デヒド含量が0.2~0.3 mg/Lのものであることを特徴とする請求項3に記載の無水アルコールの製造方法。

[請求項8] 前記原料アルコールを加熱して得られる気体混合物を、前記ゼオライト膜に接触させることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の無水アルコールの製造方法。

[請求項9] 前記有機不純物は、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトアルデヒド、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、活性アミルアルコール、アセトン、1,4-ジオキサン、ダイアセチル、及びクロトンアルデヒドからなり、

前記原料アルコールは、ダイアセチル含量が0.03 mg/L以下でかつクロトンアルデヒド含量が0.3 mg/L以下のものであり、

前記原料アルコールを加熱して得られる気体混合物を、前記ゼオライト膜に接触させることを特徴とする請求項1に記載の無水アルコールの製造方法。

[請求項10] 粗留アルコールを原料として製造されたものであり、アセタール含量が0.4 mg/L以下であることを特徴とする無水アルコール。

[請求項11] 請求項1~8のいずれか1項に記載の無水アルコールの製造方法により得られうる、アセタール含量が0.4 mg/L以下であることを特徴とする無水アルコール。

[請求項12] 請求項9に記載の無水アルコールの製造方法により得られうる、アセタール含量が0.4 mg/L以下であることを特徴とする無水アルコール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C 0 7 C 2 9 / 7 6 (2 0 0 6 . 0 1) i , B 0 1 D 6 1 / 3 6 (2 0 0 6 . 0 1) i , B 0 1 D 7 1 / 0 2 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 7 C 3 1 / 0 8 (2 0 0 6 . 0 1) 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)

C 0 7 C 2 9 / 7 6 , B 0 1 D 6 1 / 3 6 , B 0 1 D 7 1 / 0 2 , C 0 7 C 3 1 / 0 8

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2012
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2012	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2012

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 A	J P 5 8 - 0 2 1 6 2 9 A (S h o W a Denko Kabushi ki Kai sha) , 0 8 February 1 9 8 3 (0 8 . 0 2 . 1 9 8 3) , claims ; example s ; page 2 , lowe r r i g h t c o l u m n , l i n e s 3 t o 7 , (F a m i l y : n o n e)	1 - 2 , 8 , 1 0 - 1 2 3 - 7 , 9
Y A	W O 2 0 0 9 / 1 2 3 2 2 2 A I (U b e I n d u s t r i e s , L t d .) , 0 8 O c t o b e r 2 0 0 9 (0 8 . 1 0 . 2 0 0 9) , claims ; paragraph [0 0 4 4] & J P 2 0 0 9 - 2 6 3 3 5 5 A & U S 2 0 1 1 / 0 0 2 8 7 6 7 A I & C N 1 0 2 0 3 7 1 2 8 A	1 - 2 , 8 , 1 0 - 1 2 3 - 7 , 9
Y A	J P 6 1 - 0 7 4 5 6 8 A (K F E n g i n e e r i n g K a b u s h i k i K a i s h a) , 1 6 A p r i l 1 9 8 6 (1 6 . 0 4 . 1 9 8 6) , claims ; example s (F a m i l y : n o n e)	1 - 2 , 8 , 1 0 - 1 2 3 - 7 , 9



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

"I" 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

"I" 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

1 6 November , 2 0 1 2 (1 6 . 1 1 . 1 2)

Date of mailing of the international search report

2 7 November , 2 0 1 2 (2 7 . 1 1 . 1 2)

Name and mailing address of the ISA/

J a p a n e s e P a t e n t O f f i c e

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 57-145822 A (BP Chemicals Ltd.), 09 September 1982 (09.09.1982), examples & US 4448644 A & EP 53917 A1	1-2, 8, 10-12 3-7, 9
Y A	JP 57-028016 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 15 February 1982 (15.02.1982), examples & US 4395576 A & EP 42185 A1	1-2, 8, 10-12 3-7, 9
A	JP 10-147546 A (Japan Synthetic Alcohol Co., Ltd.), 02 June 1998 (02.06.1998), paragraphs [0003] to [0004]; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2011-105601 A (Hitachi Zosen Corp.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims (Family: none)	1-12
A	JP 04-193304 A (Director General of Basic Industries Bureau of Ministry of International Trade and Industry), 13 July 1992 (13.07.1992), claims; page 2, upper left column, 1st paragraph (Family: none)	1-12

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, 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, 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	1922-19
日本国公開実用新案公報	1971-20
日本国実用新案登録公報	1996-20
日本国登録実用新案公報	1994-20

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)
 年

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 A	JP 58-021629 A (昭和電工株式会社) 1983. 02. 08, 特許請求の範囲、実施例、第2頁右下欄第3行—第7行等 (フアミリーなし)	1-2, 8, 10-12 3-7, 9
Y A	Wo 2009/123222 A1 (宇部興産株式会社) 2009. 10. 08, 請求の範囲、【0044】等 & JP 2009-263355 A & US 2011/0028767 AI & CN 102037128 A	1-2, 8, 10-12 3-7, 9

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

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの」
 IE 「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」
 I 「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)」
 Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 IP 「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」
 IY 「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」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日 16. 11. 2012	国際調査報告の発送日 27. 11. 2012
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) 神野 将志 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 A	JP 61-074568 A (ケイエフェンジンアリング株式会社) 1986. 04. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-2 , 8 , 10-12 3-7 , 9
Y A	JP 57-145822 A (ビーピー・ケミカルズ・リミテッド) 1982. 09. 09, 実施例 & US 4448644 A & EP 53917 A1	1-2 , 8 , 10-12 3-7 , 9
Y A	JP 57-028016 A (シェル・インターナショナル・リサーチ・マー チヤツビイ・ペー・ウイ) 1982. 02. 15 , 実施例 & US 4395576 A & EP 42185 A1	1-2 , 8 , 10-12 3-7 , 9
A	JP 10-147546 A (日本合成アルコール株式会社) 1998. 06. 02, 【0003】 - 【0004】、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2011-105601 A (日立造船株式会社) 2011. 06. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 04-193304 A (通商産業省基礎産業局長) 1992. 07. 13 , 特許請求の範囲、第2頁左上欄第1段落 (ファミリーなし)	1-12