(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
2020年8月6日(06.08.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/158748 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 9/15 (2006.01)　*C08F 36/04* (2006.01)
C07C 9/22 (2006.01)　*C08F 36/06* (2006.01)
C07C 11/167 (2006.01)　*C08F 212/06* (2006.01)
C07C 31/08 (2006.01)　*C08F 236/04* (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)　*C12P 7/06* (2006.01)
C07C 69/78 (2006.01)　*C07C 67/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/003026

(22) 国際出願日：　2020年1月28日(28.01.2020)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

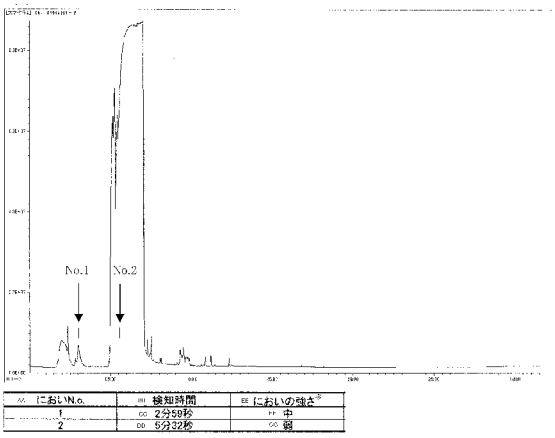
(30) 優先権データ：
特願 2019-012564　2019年1月28日(28.01.2019)　JP
特願 2019-012568　2019年1月28日(28.01.2019)　JP
特願 2019-050436　2019年3月18日(18.03.2019)　JP
特願 2019-050465　2019年3月18日(18.03.2019)　JP
特願 2019-050472　2019年3月18日(18.03.2019)　JP
特願 2019-050474　2019年3月18日(18.03.2019)　JP
特願 2019-050480　2019年3月18日(18.03.2019)　JP
特願 2019-050484　2019年3月18日(18.03.2019)　JP
特願 2019-050489　2019年3月18日(18.03.2019)　JP
特願 2019-117720　2019年6月25日(25.06.2019)　JP
特願 2019-117745　2019年6月25日(25.06.2019)　JP
特願 2019-117749　2019年6月25日(25.06.2019)　JP
特願 2019-117754　2019年6月25日(25.06.2019)　JP
特願 2019-126455　2019年7月5日(05.07.2019)　JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大

(54) **Title:** ETHANOL

(54) 発明の名称： エタノール

[図A1]



AA においNo.	BB 検知時間	EE においの強さ*
1	CC 2分59秒	FF 中
2	DD 5分32秒	GG 弱

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a novel and practically useful alcohol that has greater industrial value than existing petrochemical raw materials, and to provide a derivative product therefrom. [Solution] An ethanol that has at least one peak from the following in the gas chromatogram measured using gas chromatography-mass spectroscopy (GC/MS): (A) a peak with a retention time of 5 minutes and 25 seconds to 5 minutes and 35 seconds and two peaks with retention times of 2 minutes and 55 seconds to 3 minutes and 5 seconds, (B) a peak with a retention time of 12 minutes and 30 seconds

WO 2020/158748 A1

[続葉有]

阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者：濱地 心(**HAMACHI Kokoro**)；〒3004247 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 柳橋 宣利(**YAGIHASHI Noritoshi**)；〒3004247 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 西山 悠(**NISHIYAMA Haruka**)；〒3004247 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 夏山 和都(**NATSUYAMA Kazuto**)；〒3004247 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人：中村 行孝，外(**NAKAMURA Yukitaka et al.**)；〒1000005 東京都千代田区丸の内１丁目６番６号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 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, 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, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)）

to 12 minutes and 40 seconds, (C) a peak with a retention time of 6 minutes and 36 seconds to 6 minutes and 45 seconds, and (D) a peak with a retention time of 15 minutes and 00 seconds to 15 minutes and 15 seconds.

(57) 要約：［課題］既存の石化原料よりも産業的価値のある実用的な新規なアルコール及びその誘導品を提供する。［解決手段］ガスクロマトグラフ質量分析法（ＧＣ／ＭＳ法）により測定したガスクロマトグラフにおいて、リテンションタイムが、（Ａ）５分２５秒～５分３５秒のピークと２分５５秒～３分５秒の二つのピーク、（Ｂ）１２分３０秒～１２分４０秒のピーク、（Ｃ）６分３６秒～６分４５秒のピーク、および（Ｄ）１５分００秒～１５分１５秒のピークの少なくとも一つのピークを有するエタノール。

明　細　書

発明の名称 ： エタノール

関連出願の相互参照

[0001] 本願は、２０１９年１月２８日に出願された日本国特許出願２０１９－０１２５６４号、および日本国特許出願２０１９－０１２５６８号、２０１９年３月１８日に出願された日本国特許出願２０１９－０５０４３６号、日本国特許出願２０１９－０５０４６５号、日本国特許出願２０１９－０５０４７２号、日本国特許出願２０１９－０５０４７４号、日本国特許出願２０１９－０５０４８０号、日本国特許出願２０１９－０５０４８４号、および日本国特許出願２０１９－０５０４８９号、２０１９年６月２５日に出願された日本国特許出願２０１９－１１７７２０号、日本国特許出願２０１９－１１７７４５号、日本国特許出願２０１９－１１７７４９号、および日本国特許出願２０１９－１１７７５４号、ならびに２０１９年７月５日に出願された日本国特許出願２０１９－１２６４５５号に基づく優先権を主張するものであり、これら全体の開示内容は参照されることにより、本明細書の開示の一部とされる。

技術分野

[0002] 本発明は、エタノールに関し、より詳細には、特定の微量成分の含有量を調節したエタノール、とりわけ、従来の石油資源由来やバイオマス資源由来によらない、一酸化炭素および水素を含むガスを基質とする資源循環型の新規なエタノールに関する。

背景技術

[0003] 我々の生活のさまざまなところに、石油化学製品が使われている。一方で、身近な製品であるが故、大量生産と大量消費により様々な環境問題を引き起こしていることが地球規模で大きな問題となっている。例えば、石油化学工業製品の代表であるポリエチレン、ポリ塩化ビニルは大量消費され、使い捨てられており、それら廃棄物が環境汚染の大きな一因となっている。加え

て、石油化学工業製品を大量生産する上で、化石燃料資源の枯渇への危惧や、大気中の二酸化炭素増加という地球規模での環境問題も議論されている。

[0004] そのような環境問題への地球規模での意識の高まりから、近年、石油化学工業製品の原料であるナフサ以外の原料で各種有機物質を製造する手法が検討されている。例えば、トウモロコシ等の可食原料から糖発酵法によってバイオエタノールを製造する方法が注目されている。しかし、このような可食原料を用いた糖発酵法は、限られた農地面積を食料以外の生産に用いることから、食料価格の高騰を招く等の問題が指摘されている。

[0005] この問題点を解決するために、従来、廃棄されていたような非可食原料を用いることも検討されている。具体的には、非可食原料として廃材や古紙由来のセルロース等を使用して発酵法によりアルコール類を製造する方法や、上記のようなバイオマス原料をガス化し、合成ガスから触媒を用いてアルコール類を製造する方法等が提案されているが未だ実用化されていないのが現状である。また、これらの脱石化原料から種々の石油化学製品を製造できたとしても、最終的には自然には分解しない廃プラスチックとなるため、環境問題の抜本的な解決策としては有効ではないといえる。

[0006] ところで、現在、日本国内で廃棄されている可燃性ごみは約６，０００万トン／年にも及ぶ。そのエネルギー量は約２００兆キロカロリーに相当し、日本国内のプラスチック原料用ナフサの持つエネルギー量を大きく上回っており、これらのゴミも重量な資源であるといえる。これらごみ資源を石油化学製品に転換できれば、石油資源に依らない究極の資源循環社会を実現することが可能となる。上記観点から、特許文献１および２等には、廃棄物から合成ガス（ＣＯ及びH_2を主成分とするガス）を製造し、その合成ガスから発酵法によりエタノールを製造する技術が開示されている。

[0007] しかしながら、特許文献３においても指摘されているように、廃棄物から製造した合成ガス中には、解明されていない多種多様な不純物が含まれており、そのなかには微生物にとって毒性をもつものも存在するため、合成ガスから微生物発酵によりアルコールを生産する上でその生産性が大きな課題と

なっていた。また、合成ガスを微生物発酵して得られたアルコールにも、合成ガス中の不純物に起因した種々の成分が含まれており、これらの成分は蒸留等の精製処理によっても完全には除去できない。そのため、合成ガスの微生物発酵により得られたアルコールからの誘導品開発が大きな技術課題であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２０１６－０５９２９６号公報

特許文献2：国際公開２０１５－０３７７１０号公報

特許文献3：特開２０１８－０５８０４２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らの検討によれば、例えば、従来のエタノールに代表されるＣ２原料は、種々の化学製品の出発原料と知られているが、上述したように、石油資源やバイオマス資源によらない資源（循環型資源）から製造されるアルコールは、ナフサ由来の化学原料とは異なり、様々な微量の未知の物質が含有されていることが分かった。しかしながら、従来技術では物質の特性も不明であり、全ての物質を取り除けばよいのか、特定の物質のみを除去すればよいのか、従来は十分な検討がなされてこなかった。そのため、上記特許文献において循環型資源から製造されたアルコールが提案されていても、当該アルコールを実用化するにはまだまだ技術改良の余地が残されているのが現状であった。

[0010] 一方、上記文献によれば一般的な発酵・蒸留方法や最適な合成ガスの組成等が開示されているものの、その工程等の詳細は記載されておらず、また得られたアルコール物質の特定すらもされていない。

[0011] そこで、本発明は、かかる背景技術に鑑みなされたものであり、その課題は、既存の石化原料よりも産業的価値のある実用的な新規なアルコール及び

その誘導品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、循環型資源から製造されるアルコールに含まれる多種多様な微量な物質を特定し、更に含有量を新規な製造方法により特定範囲に制御することが可能となり、加えてその種々の誘導品が、既存の石化由来アルコールに比べて優れた効果を発揮することがわかった。例えば、エタノールからブタジエンを合成する工程において、従来の石化由来エタノールを用いた場合よりもエタノール転化率が向上し、石化由来のアルコールと同等ないしそれ以上に実用的なレベルのアルコールが得られることを見出し、本発明に至った。

[0013] より具体的には、廃棄物を炭素原とする一酸化炭素および水素を含むガス基質からエタノールを製造した場合、当該エタノールからブタジエンを合成するとエタノールの転化率が向上する事実を見出し、この理由を詳細に調べたところ、一酸化炭素および水素を含むガスを基質とする循環型資源由来のエタノールには、ガスクロマトグラフ質量分析法によって測定されたガスクロマトグラフにおいて、化石燃料由来のエタノールには見られない特有のピークが存在することが判明した。本発明はかかる知見に基づくものである。

[0014] 即ち、本発明は以下の要旨を含む。

［１］

ガスクロマトグラフ質量分析法（ＧＣ／ＭＳ法）により測定したガスクロマトグラフにおいて、

リテンションタイムが、下記（Ａ）～（Ｄ）からなる群より選択されるピークの少なくとも一つを有する、エタノール。

（Ａ）５分２５秒～５分３５秒のピークと２分５５秒～３分５秒の二つのピーク、

（Ｂ）１２分３０秒～１２分４０秒のピーク、

（Ｃ）６分３６秒～６分４５秒のピーク、および

（Ｄ）１５分００秒～１５分１５秒のピーク

［２］　前記ガスクロマトグラフにおいて、リテンションタイムが前記（Ａ）のピークに加えて更に５分３０秒～５分３５秒のピークを有する、［１］に記載のエタノール。

［３］　前記（Ｂ）のピークが、ｎ－テトラデカン由来である、［１］に記載のエタノール。

［４］　ｎ－テトラデカンの濃度が、０．０１ｍｇ／Ｌ以上１．０ｍｇ／Ｌ以下である、［３］に記載のエタノール。

［５］前記（Ｃ）のピークが、ｎ－デカン由来である、［１］に記載のエタノール。

［６］

ｎ－デカンの濃度が、０．０１ｍｇ／Ｌ以上１．０ｍｇ／Ｌ以下である、［５］に記載のエタノール。

［７］　前記（Ｄ）のピークが、のピークが、ｎ－ヘキサデカン由来である、［１］に記載のエタノール。

［８］　ｎ－ヘキサデカンの濃度が、０．０１ｍｇ／Ｌ以上１．０ｍｇ／Ｌ以下である、［７］に記載のエタノール。

［９］　一酸化炭素および水素を含むガスを基質とする、［１］～［８］のいずれか一項に記載のエタノール。

［１０］　前記一酸化炭素および水素を含むガスが廃棄物由来である、［９］に記載のエタノール。

［１１］　微生物発酵由来である、［１］～［１０］のいずれか一項に記載のエタノール。

［１２］　炭素源を一酸化炭素および水素を含む合成ガスに変換する工程と、

前記一酸化炭素および水素を含む合成ガスを微生物発酵槽に供給し、微生物発酵によりエタノール含有液を得る微生物発酵工程と、

前記エタノール含有液を、微生物を含む液体ないし固体成分とエタノールを含む気体成分とに分離する分離工程と、

前記気体成分を凝縮させて液化する液化工程と、

前記液化工程で得られた液体物からエタノールを精製する精製工程と、

を含み、

前記精製されたエタノールは、

ガスクロマトグラフ質量分析法（ＧＣ／ＭＳ法）により測定したガスクロマトグラフにおいて、

リテンションタイムが、下記（Ａ）～（Ｄ）からなる群より選択されるピークの少なくとも一つを有する、エタノールの製造方法。

（Ａ）５分２５秒～５分３５秒のピークと２分５５秒～３分５秒の二つのピーク、

（Ｂ）１２分３０秒～１２分４０秒のピーク、

（Ｃ）６分３６秒～６分４５秒のピーク、および

（Ｄ）１５分００秒～１５分１５秒のピーク

［１３］　前記合成ガスを精製する工程を更に含む、［１２］に記載の方法。

［１４］　前記炭素源が廃棄物由来である、［１２］または［１３］に記載の方法。

［１５］　化成品、ポリマー原料、または燃料に使用される、［１］～［１１］のいずれか一項に記載のエタノール。

［１６］　［１］～［１１］のいずれか一項に記載のエタノールを原料とする化成品。

［１７］　［１］～［１１］のいずれか一項に記載のエタノールおよび／または請求項１～６のいずれか一項に記載のエタノールを原料とするエチル－ｔ－ブチルエーテルを含む、燃料。

［１８］　［１］～［１１］のいずれか一項に記載のエタノールを原料とするポリマー原料。

［１９］　エチレン、プロピレン、ブタジエン、酢酸エチル、イソブテン、（メタ）アクリル酸メチル、アクリル酸、アミノヘキサン酸、およびジエチ

ルカーボネートからなる群から選択される、［１８］に記載のポリマー原料。

［２０］　［１８］または［１９］に記載のポリマー原料からなるポリマー。

［２１］　［２０］に記載のポリマーからなる成形品。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、特定の微量な有機成分を含むエタノールとすることにより、市販の工業用エタノールに比べて種々の異質な効果を得ることができる。例えば、本発明によれば、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。加えて、既存のアルコールであっても、特定の有機成分を特定量含有させることでも同様の効果が得られることが期待される。

[0016] また、本発明によるエタノールは、例えば、ブタジエン、エチレン、プロピレン、イソブテン、アセトアルデヒド、酢酸、酢酸エチル、（メタ）アクリル酸メチル、エチル－ｔ－ブチルエーテルエチレングリコール、エステル組成物、ポリエステル、アクリル酸、アミノヘキサン酸、ジエチルカーボネート、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリイソブチレン、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、エチレンプロピレンジエンゴム（ＥＰＤＭ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリエチレンフラノエート（ＰＥＦ）、ポリウレタン（ＰＵ）等の製造の原料として用いることができる。また、本発明によるエタノールは、化粧品、香水、燃料、不凍液、殺菌剤、消毒剤、清掃剤、カビ取り剤、洗剤、洗髪剤、石鹸、制汗剤、洗顔シート、溶剤、塗料、接着剤、希釈剤、食品添加物等の化成品の様々な用途に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図A1]実施例Ａ１で使用したエタノールのガスクロマトグラムである。

[図A2]比較例Ａ１で使用したエタノールのガスクロマトグラムである。

[図A3]比較例Ａ２で使用したエタノールのガスクロマトグラムである。

[図B1]実施例Ｂ１、比較例Ｂ１、比較例Ｂ２で使用したエタノールのガスクロマトグラムである。

[図B2]実施例Ｂ１のクロマトグラムの拡大図である。

[図C1]実施例Ｃ１、比較例Ｃ１、比較例Ｃ２で使用したエタノールのガスクロマトグラムである。

[図D1]実施例Ｄ１、比較例Ｄ１、比較例Ｄ２で使用したエタノールのガスクロマトグラムである。

[図D2]実施例Ｄ１のクロマトグラムの拡大図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を実施する好ましい形態の一例について説明する。ただし、下記の実施形態は本発明を説明するための例示であり、本発明は下記の実施形態に何ら限定されるものではない。

[0019] ＜定義＞

本発明において「エタノール」とは、化合物として純粋なエタノール（化学式：CH_3CH_2OHで表されるエタノール）を意味するものではなく、合成ないし精製を経て製造されたエタノールに水や不可避的に含まれる不純物（夾雑物成分）を含む組成物を意味するものとする。

また、本発明において、アルコール原料中の無機成分や有機成分等の各成分の含有量とは、アルコール１Ｌに対する各成分の量（ｍｇ）である。

[0020] ＜エタノール＞

本発明によるエタノールは、ガスクロマトグラフ質量分析法（ＧＣ／ＭＳ法）により測定したガスクロマトグラフにおいて、

リテンションタイムが、下記（Ａ）～（Ｄ）からなる群より選択されるピークの少なくとも一つを有する。

（Ａ）５分２５秒～５分３５秒のピークと２分５５秒～３分５秒の二つのピーク、

（Ｂ）１２分３０秒～１２分４０秒のピーク、

（Ｃ）６分３６秒～６分４５秒のピーク、および

（Ｄ）１５分００秒～１５分１５秒のピーク

[0021] 上記（Ａ）～（Ｄ）のピークは、エタノールを以下の分析条件にてＧＣ／ＭＳ法により分析して得られるものである。

即ち、（Ａ）の二つのピークは、エタノールを以下の分析条件にてＧＣ／ＭＳ法により分析して得られるものである。

＜ＧＣ／ＭＳ法の分析条件＞

カラム：キャピラリーカラム（長さ６０ｍ、内径０．２５ｍｍ、膜厚０．２５μｍ）

オーブン温度：４０℃、１分間→５℃／分→１００℃、１０分間→１０℃／分→２５０℃、４分間

サンプリング時間：５分

キャリアガス：Ｈｅ（３．０ｍＬ／分）

[0022] また、（Ｂ）～（Ｄ）のピークは、エタノールを以下の分析条件にてＧＣ／ＭＳ法により分析して得られるものである。

＜ＧＣ／ＭＳ法の分析条件＞

カラム：ＤＢ－５ＭＳ（長さ３０ｍ、内径０．２５ｍｍ、膜厚０．２５μｍ）

オーブン温度：４０℃→１０℃／分→３００℃

キャリアガス：Ｈｅ（１．２８ｍＬ／分）

注入口温度：３００℃

検出器温度：３００℃

検出器：水素炎イオン化検出器

注入量：１μＬ（スプリット比１：２０）

[0023] 純度が１００％、即ち不純物を全く含まないエタノールは、ＧＣ／ＭＳ法により上記条件において測定したガスクロマトグラフにおいて、リテンションタイムが２分５５秒～３分５秒のピーク、１２分３０秒～１２分４０秒の

ピーク、６分３６秒～６分４５秒のピーク、１５分００秒～１５分１５秒のピークは有なさい。また、市販されている化石燃料由来の工業用エタノールも、ＧＣ／ＭＳ法により上記条件において測定したガスクロマトグラフにおいて、リテンションタイムが２分５５秒～３分５秒のピーク、１２分３０秒～１２分４０秒のピーク、６分３６秒～６分４５秒のピーク、１５分００秒～１５分１５秒のピークは有なさい。更に、セルロース等のバイオマス原料を用いて発酵法により製造したエタノールも、リテンションタイムが２分５５秒～３分５秒のピーク、１２分３０秒～１２分４０秒のピーク、６分３６秒～６分４５秒のピーク、１５分００秒～１５分１５秒のピークは有なさい。このように、リテンションタイムが２分５５秒～３分５秒のピーク、１２分３０秒～１２分４０秒のピーク、６分３６秒～６分４５秒のピーク、１５分００秒～１５分１５秒のピークは、一酸化炭素および水素を含むガスを基質とする微生物発酵由来のエタノールに特有のものであると考えられる。

[0024] 理論に拘束されるわけではないが、一酸化炭素および水素を含むガスを基質とする微生物発酵由来のエタノールは、その製造工程において、使用される合成ガスが、一酸化炭素および水素以外にも種々の微量成分を含んでいると考えられ、蒸留等の精製工程を経て得られたアルコールであってもアルデヒド化合物等のエタノールよりも沸点が高い物質が不可避的に含まれているものと考えられる。本発明においては、これらの不可避的物質がエタノール中に含まれることにより、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたりすることができるものと考えられる。

[0025] リテンションタイムが１２分３０秒～１２分４０秒のピークはｎ－テトラデカン由来のものであると推測される。ｎ－テトラデカンの含有量は、エタノール全体に対して、好ましくは０．０１ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ましくは０．０２ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは０．０３ｍｇ／Ｌ以上であり、さらにより好ましくは０．０５ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好まし

くは１ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは０．５ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは０．２ｍｇ／Ｌ以下であり、さらにより好ましくは０．１ｍｇ／Ｌ以下である。ｎ－テトラデカンの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0026] リテンションタイムが６分３６秒～６分４５秒のピークはｎ－デカン由来のものであると推測される。ｎ－デカンの含有量は、エタノール全体に対して、好ましくは０．０１ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ましくは０．０２ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは０．０３ｍｇ／Ｌ以上であり、さらにより好ましくは０．０５ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好ましくは１ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは０．５ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは０．２ｍｇ／Ｌ以下であり、さらにより好ましくは０．１ｍｇ／Ｌ以下である。ｎ－デカンの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0027] リテンションタイムが１５分００秒～１５分１５秒のピークはｎ－ヘキサデカン由来のものであると推測される。ｎ－ヘキサデカンの含有量は、エタノール全体に対して、好ましくは０．０１ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ましくは０．０２ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは０．０３ｍｇ／Ｌ以上であり、さらにより好ましくは０．０５ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好ましくは１ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは０．５ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは０．２ｍｇ／Ｌ以下であり、さらにより好ましくは０．１ｍｇ／Ｌ以下である。ｎ－デカンの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させ

たり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0028] 一酸化炭素および水素を含むガスを基質とする微生物発酵由来のエタノールは、リテンションタイムが２分５５秒～３分５秒のピーク以外にも、リテンションタイムが５分３０秒～５分３５秒のピークを有するものであることが好ましい。上記と同様の理由により、蒸留等の精製工程を経て得られたエタノールであってもアルデヒド化合物等のエタノールと沸点が極めて近い物質が含まれているものと考えられ、これら複数の不可避的物質が、エタノールを原料とした反応工程において何らかの作用を及ぼして、エタノール転化率や反応率を向上させているものと考えられる。

[0029] 本発明のエタノールは、後記するように微生物発酵槽から得られたエタノール含有液を抽出し、更に精製して得られるものであるが、上記した不可避的物質以外に下記の他の成分が含まれていてもよい。例えば、微量の芳香族化合物が含まれていてもよい。エタノール中に含まれる芳香族化合物としては、トルエン、エチルベンゼン、ｏ－キシレン、ｍ－キシレン、およびｐ－キシレンが挙げられ、これらの１種のみが含まれても良いし、２種以上が含まれても良い。芳香族化合物としては、エチルベンゼンが含まれることが好ましい。

[0030] エタノール中に含まれる芳香族化合物の含有量（総和）の下限値は、エタノール全体に対して、０．００１ｍｇ／Ｌ以上であり、好ましくは０．０１ｍｇ／Ｌ以上、より好ましくは０．１ｍｇ／Ｌ以上、さらに好ましくは０．４ｍｇ／Ｌ以上、特に好ましくは１．０ｍｇ／Ｌ以上である。また、エタノール中に含まれる芳香族化合物の含有量（総和）の上限値は、１００ｍｇ／Ｌ以下であり、好ましくは５０ｍｇ／Ｌ以下、より好ましくは１ｍｇ／Ｌ以下、さらに好ましくは７ｍｇ／Ｌ以下、特に好ましくは３．０ｍｇ／Ｌ以下である。

[0031] 芳香族化合物の含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料と

してブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0032] エタノール中にエチルベンゼンが含まれる場合、エチルベンゼンの含有量は、エタノール全体に対して、好ましくは０．１ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ましくは０．２ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは０．３ｍｇ／Ｌ以上であり、さらにより好ましくは０．５ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好ましくは５ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは３ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは２ｍｇ／Ｌ以下であり、さらにより好ましくは１ｍｇ／Ｌ以下である。エチルベンゼンの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0033] エタノール中にトルエンが含まれる場合、トルエンの含有量は、エタノール全体に対して、好ましくは０．０１ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ましくは０．０２ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは０．０３ｍｇ／Ｌ以上であり、さらにより好ましくは０．０５ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好ましくは１ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは０．５ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは０．２ｍｇ／Ｌ以下であり、さらにより好ましくは０．１ｍｇ／Ｌ以下である。トルエンの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0034] エタノール中にｏ－キシレンが含まれる場合、ｏ－キシレンの含有量は、エタノール全体に対して、好ましくは０．１ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ま

しくは０．２ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは０．３ｍｇ／Ｌ以上であり、さらにより好ましくは０．５ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好ましくは５ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは３ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは２ｍｇ／Ｌ以下であり、さらにより好ましくは１ｍｇ／Ｌ以下である。ｏ－キシレンの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0035] エタノール中にｍ－キシレンおよび／またはｐ－キシレンが含まれる場合、ｍ－キシレンおよび／またはｐ－キシレンの含有量（総和）は、エタノール全体に対して、好ましくは０．２ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ましくは０．３ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは０．４ｍｇ／Ｌ以上であり、さらにより好ましくは０．５ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好ましくは５ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは３ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは２ｍｇ／Ｌ以下であり、さらにより好ましくは１ｍｇ／Ｌ以下である。ｍ－キシレンおよび／またはｐ－キシレンの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0036] また、本発明によるエタノールは、微量の脂肪族炭化水素がさらに含まれていてもよい。脂肪族炭化水素としては、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－ドデカン、およびｎ－テトラデカン等が挙げられ、これらの１種のみが含まれても良いし、２種以上が含まれても良い。芳香族化合物としては、ｎ－ヘキサン、およびｎ－ドデカンの１種以上が含まれることが好ましい。

[0037] エタノール中に含まれる脂肪族炭化水素の含有量（総和）は、エタノール

全体に対して、好ましくは０．００１質量ｐｐｍ以上であり、好ましくは０．００５質量ｐｐｍ以上、より好ましくは０．０１質量ｐｐｍ以上、さらに好ましくは０．１質量ｐｐｍ以上であり、また、１００質量ｐｐｍ以下であり、好ましくは５０質量ｐｐｍ以下、より好ましくは１０質量ｐｐｍ以下、さらに好ましくは５質量ｐｐｍ以下である。

[0038] エタノール中にｎ－ヘキサンが含まれる場合、ｎ－ヘキサンの含有量は、エタノール全体に対して、好ましくは０．１質量ｐｐｍ以上であり、より好ましくは０．２質量ｐｐｍ以上であり、さらに好ましくは０．３質量ｐｐｍ以上であり、さらにより好ましくは０．５質量ｐｐｍ以上であり、また、好ましくは５質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは３質量ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは２質量ｐｐｍ以下であり、さらにより好ましくは１質量ｐｐｍ以下である。

[0039] エタノール中にｎ－ヘプタンが含まれる場合、ｎ－ヘプタンの含有量は、エタノール全体に対して、好ましくは０．０１質量ｐｐｍ以上であり、より好ましくは０．０２質量ｐｐｍ以上であり、さらに好ましくは０．０３質量ｐｐｍ以上であり、さらにより好ましくは０．０５質量ｐｐｍ以上であり、また、好ましくは１質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは０．５質量ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは０．２質量ｐｐｍ以下であり、さらにより好ましくは０．１質量ｐｐｍ以下である。

[0040] エタノール中にｎ－オクタンが含まれる場合、ｎ－オクタンの含有量は、エタノール全体に対して、好ましくは０．０１質量ｐｐｍ以上であり、より好ましくは０．０２質量ｐｐｍ以上であり、さらに好ましくは０．０３質量ｐｐｍ以上であり、さらにより好ましくは０．０５質量ｐｐｍ以上であり、また、好ましくは１質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは０．５質量ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは０．２質量ｐｐｍ以下であり、さらにより好ましくは０．１質量ｐｐｍ以下である。

[0041] エタノール中にｎ－ドデカンが含まれる場合、ｎ－ドデカンの含有量は、エタノール全体に対して、好ましくは０．０１質量ｐｐｍ以上であり、より

好ましくは０．０２質量ｐｐｍ以上であり、さらに好ましくは０．０３質量ｐｐｍ以上であり、さらにより好ましくは０．０５質量ｐｐｍ以上であり、また、好ましくは１質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは０．５質量ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは０．２質量ｐｐｍ以下であり、さらにより好ましくは０．１質量ｐｐｍ以下である。

[0042] エタノール中にｎ－テトラデカンが含まれる場合、ｎ－テトラデカンの含有量は、エタノール全体に対して、好ましくは０．０１質量ｐｐｍ以上であり、より好ましくは０．０２質量ｐｐｍ以上であり、さらに好ましくは０．０３質量ｐｐｍ以上であり、さらにより好ましくは０．０５質量ｐｐｍ以上であり、また、好ましくは１質量ｐｐｍ以下であり、より好ましくは０．５質量ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは０．２質量ｐｐｍ以下であり、さらにより好ましくは０．１質量ｐｐｍ以下である。

[0043] また、本発明によるエタノールは、微量のジアルキルエーテルがさらに含まれていてもよい。ジアルキルエーテルとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、およびジペンチルエーテルが挙げられ、これらの１種のみが含まれても良いし、２種以上が含まれても良い。ジアルキルエーテルとしては、ジブチルエーテルが含まれることが好ましい。

[0044] エタノール中に含まれるジアルキルエーテルの含有量（総和）は、エタノール全体に対して、好ましくは０．００１ｍｇ／Ｌ以上であり、好ましくは０．０１ｍｇ／Ｌ以上、より好ましくは０．１ｍｇ／Ｌ以上、さらに好ましくは１．０ｍｇ／Ｌ以上であり、また、１００ｍｇ／Ｌ以下であり、好ましくは８０ｍｇ／Ｌ以下、より好ましくは５０ｍｇ／Ｌ以下、さらに好ましくは３０ｍｇ／Ｌ以下である。ジアルキルエーテルの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0045] エタノール中にジブチルエーテルが含まれる場合、ジブチルエーテルの含有量は、エタノールに対して、好ましくは１ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ましくは２ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは５ｍｇ／Ｌ以上であり、さらにより好ましくは１０ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好ましくは５０ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは４０ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは３０ｍｇ／Ｌ以下であり、さらにより好ましくは２５ｍｇ／Ｌ以下である。ジブチルエーテルの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0046] 本発明のエタノールは、上記のような有機化合物を極微量含むものであるが、Ｓｉ、Ｋ、Ｎａ、Ｆｅ、Ｃｒ等の元素を含む化合物を含んでいてもよい。これらの元素を含む化合物は、無機化合物の場合もあるが有機金属化合物の場合もある。例えば、Ｓｉを含む場合において、シリカやオルガノシロキサンが含まれていてもよい。

[0047] エタノール中にＳｉが含まれる場合、Ｓｉの含有量は、エタノールに対して、好ましくは１０ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ましくは２０ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは３０ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好ましくは１００ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは９０ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは８０ｍｇ／Ｌ以下である。Ｓｉの含有量とは、Ｓｉ化合物のＳｉ元素換算量である。Ｓｉの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0048] エタノール中にＫが含まれる場合、Ｋの含有量は、エタノールに対して、好ましくは１．０ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ましくは１．５ｍｇ／Ｌ以上

であり、さらに好ましくは２．０ｍｇ／Ｌ以上であり、さらにより好ましくは２．５ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好ましくは１０ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは７ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは５ｍｇ／Ｌ以下である。Ｋの含有量とは、Ｋ化合物のＫ元素換算量である。Ｋの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0049] エタノール中にＮａが含まれる場合、Ｎａの含有量は、エタノールに対して、好ましくは１５０ｍｇ／Ｌ以上であり、より好ましくは１７０ｍｇ／Ｌ以上であり、さらに好ましくは１９０ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好ましくは１０００ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは５００ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは４００ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは３００ｍｇ／Ｌ以下である。Ｎａの含有量とは、Ｎａ化合物のＮａ元素換算量である。Ｎａの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0050] エタノール中にＦｅが含まれる場合、Ｆｅの含有量は、エタノールに対して、好ましく２．０ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは１．５ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは１．０ｍｇ／Ｌ以下であり、さらにより好ましくは０．５ｍｇ／Ｌ以下である。Ｆｅの含有量とは、Ｆｅ化合物のＦｅ元素換算量である。Ｆｅの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0051] エタノール中にＣｒが含まれる場合、Ｃｒの含有量は、エタノールに対して、好ましくは０．６ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは０．５ｍｇ／Ｌ以下である。Ｃｒの含有量とは、Ｃｒ化合物のＣｒ元素換算量である。Ｃｒの含有量が上記数値範囲にあることで、エタノールを原料としてブタジエンを合成する際のエタノール転化率を向上させたり、カルボン酸にエタノールを加えてカルボン酸エステルを合成する際の反応率を向上させたり、エタノールを燃料として用いた際の燃焼効率を向上させたりすることができる。

[0052] 本発明のエタノールは、上記したような無機成分、および所望により微量の芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素等の有機成分が含まれるものであるが、エタノール中の主成分であるエタノール（化合物として純粋なエタノール）の濃度は、エタノール全体に対して、７５体積％以上、好ましくは８０体積％以上、より好ましくは９０体積％以上、さらに好ましくは９５体積％以上であり、さらにより好ましくは９８体積％以上であり、また、好ましくは９９．９９９体積％以下、より好ましくは９９．９９体積％以下、さらに好ましくは９９．９体積％以下、さらにより好ましくは９９．５体積％以下である。

[0053] 本発明のエタノール中のエタノール濃度は目的とする用途に応じて設定すればよく、例えば、化粧品等であれば９０体積％以上のものを、消毒剤用エタノールであれば７５体積％以上のものが好ましく用いられ、上限も同様に用途に応じて便宜設定することができる。輸送コスト等から製品としてはエタノールの濃度が高い程好ましい。

[0054] ＜エタノールの製造方法＞

上記したような特有のガスクロマトグラフピークを有するエタノールを製造する方法としては、例えば、廃棄物や排ガス由来の一酸化炭素を含む合成ガスを微生物発酵によってエタノールを製造することができる。このような方法においては、廃棄物や排ガス由来の原料ガス中の芳香族化合物等の含有量および精製条件を制御し、最終製品に含まれる芳香族化合物量等を制御してもよい。以下、一例として、廃棄物や排ガス由来の一酸化炭素を含む合成

ガスを微生物発酵によってエタノールを製造する方法について説明する。

[0055] エタノールの製造方法は、炭素源を一酸化炭素および水素を含む合成ガスに変換する工程と、前記一酸化炭素および水素を含む合成ガスを微生物発酵槽に供給し微生物発酵によりエタノール含有液を得る微生物発酵工程と、前記エタノール含有液を、微生物を含む液体ないし固体成分とエタノールを含む気体成分とに分離する分離工程と、前記気体成分を凝縮させて液化する液化工程と、液化工程で得られた液体物からエタノールを精製する精製工程と、を工程として含むが、必要に応じて、原料ガス生成工程、合成ガス調製工程、排水処理工程等を含んでもよい。以下、各工程について説明する。

[0056] ＜原料ガス生成工程＞

原料ガス生成工程は、ガス化部において、炭素源をガス化させることによって原料ガスを生成する工程である。原料ガス生成工程では、ガス化炉を用いてもよい。ガス化炉は、炭素源を燃焼（不完全燃焼）させる炉であり、例えば、シャフト炉、キルン炉、流動床炉、ガス化改質炉等が挙げられる。ガス化炉は、廃棄物を部分燃焼させることにより、高い炉床負荷、優れた運転操作性が可能となるため、流動床炉式であることが好ましい。廃棄物を低温（約４５０～６００℃）かつ低酸素雰囲気の流動床炉中でガス化することで、ガス（一酸化炭素、二酸化炭素、水素、メタン等）および炭素分を多く含むチャーに分解する。さらに廃棄物に含まれる不燃物が炉底から、衛生的でかつ酸化度の低い状態で分離されるため、不燃物中の鉄やアルミニウム等といった有価物を選択回収することが可能である。従って、このような廃棄物のガス化は、効率の良い資源リサイクルが可能である。

[0057] 原料ガス生成工程における上記ガス化の温度は、特に制限されるものではないが、通常１００～２５００℃であり、好ましくは２００～２１００℃である。

[0058] 原料ガス生成工程におけるガス化の反応時間は、通常２秒以上、好ましくは５秒以上である。

[0059] 原料ガス生成工程において使用される炭素源は、特に限定されず、例えば

、製鉄所のコークス炉、高炉（高炉ガス）、転炉や石炭火力発電所に用いる石炭、焼却炉（特にガス化炉）に導入される一般廃棄物および産業廃棄物、各種産業によって副生した二酸化炭素等、リサイクルを目的として種々の炭素含有材料も好適に利用することができる。

[0060] より詳しくは、炭素源には、廃棄物であることが好ましく、具体的には、プラスチック廃棄物、生ゴミ、都市固形廃棄物（ＭＳＷ）、産業固形廃棄物、廃棄タイヤ、バイオマス廃棄物、布団や紙等の家庭ごみ、建築部材等の廃棄物や、石炭、石油、石油由来化合物、天然ガス、シェールガス等が挙げられ、その中でも各種廃棄物が好ましく、分別コストの観点から、未分別の都市固形廃棄物がより好ましい。

[0061] 炭素源をガス化して得られる原料ガスは、一酸化炭素および水素を必須成分として含むが、二酸化炭素、酸素、窒素をさらに含んでもよい。その他の成分として、原料ガスは、スス、タール、窒素化合物、硫黄化合物、リン系化合物、芳香族系化合物等の成分をさらに含んでもよい。

[0062] 原料ガスは、上記原料ガス生成工程において、炭素源を燃焼（不完全燃焼）させる熱処理（通称：ガス化）を行うことにより、即ち、炭素源を部分酸化させることにより、一酸化炭素を、特に制限はないが、０．１体積％以上、好ましくは１０体積％以上、より好ましくは２０体積％以上含むガスとして生成してもよい。

[0063] ＜合成ガス精製工程＞

合成ガス精製工程は、原料ガスから、様々な汚染物質、ばいじん粒子、不純物、好ましくない量の化合物等の特定の物質を除去ないし低減する工程である。原料ガスが廃棄物由来である場合には、通常、原料ガスは、一酸化炭素を０．１体積％以上８０体積％以下、二酸化炭素を０．１体積％以上７０体積％以下、水素を０．１体積％以上８０体積％以下含み、さらに窒素化合物を１ｍｇ／Ｌ以上、硫黄化合物を１ｍｇ／Ｌ以上、リン化合物を０．１ｍｇ／Ｌ以上、および／または芳香族系化合物を１０ｍｇ／Ｌ以上含む傾向にある。また、その他の環境汚染物質、ばいじん粒子、不純物等の物質が含ま

れる場合もある。そのため、微生物発酵槽へ合成ガスを供給するにあたっては、原料ガスから、微生物の安定培養に好ましくない物質や、好ましくない量の化合物等を低減ないし除去し、原料ガスに含まれる各成分の含有量が微生物の安定培養に好適な範囲となるようにしておくことが好ましい。

[0064] 特に、合成ガス精製工程では、上記の再生吸着材を充填した圧力スイング吸着装置を用いて、合成ガス中の二酸化炭素ガスを再生吸着材（ゼオライト）に吸着させ、合成ガス中の二酸化炭素ガス濃度を低減する。さらに、合成ガスには、従来公知の他の処理工程を行って、不純物の除去やガス組成の調整を行ってもよい。他の処理工程としては、例えば、ガスチラー（水分分離装置）、低温分離方式（深冷方式）の分離装置、サイクロン、バグフィルターのような微粒子（スス）分離装置、スクラバー（水溶性不純物分離装置）、脱硫装置（硫化物分離装置）、膜分離方式の分離装置、脱酸素装置、圧力スイング吸着方式の分離装置（ＰＳＡ）、温度スイング吸着方式の分離装置（ＴＳＡ）、圧力温度スイング吸着方式の分離装置（ＰＴＳＡ）、活性炭を用いた分離装置、脱酸素触媒、具体的には、銅触媒またはパラジウム触媒を用いた分離装置等のうちの１種または２種以上を用いて処理することができる。

[0065] 本発明のエタノールの製造方法において使用する合成ガスは、少なくとも一酸化炭素を必須成分として含み、水素、二酸化炭素、窒素をさらに含んでもよい。

[0066] 本発明において使用する合成ガスは、炭素源をガス化させることによって原料ガスを生成し（原料ガス生成工程）、次いで、原料ガスから一酸化炭素、二酸化炭素、水素および窒素の各成分の濃度調整とともに、上記したような物質や化合物を低減ないし除去する工程を経ることで得られたガスを、合成ガスとして用いてもよい。

[0067] 合成ガス中の一酸化炭素濃度は、合成ガス中の一酸化炭素、二酸化炭素、水素および窒素の合計濃度に対して、通常２０体積％以上８０体積％以下であり、好ましくは２５体積％以上５０体積％以下であり、より好ましくは３

５体積％以上４５体積％以下である。

[0068] 合成ガス中の水素濃度は、合成ガス中の一酸化炭素、二酸化炭素、水素および窒素の合計濃度に対して、通常１０体積％以上８０体積％以下であり、好ましくは３０体積％以上５５体積％以下であり、より好ましくは４０体積％以上５０体積％以下である。

[0069] 合成ガス中の二酸化炭素濃度は、合成ガス中の一酸化炭素、二酸化炭素、水素および窒素の合計濃度に対して、通常０．１体積％以上４０体積％以下、好ましくは０．３体積％以上３０体積％以下であり、より好ましくは０．５体積％以上１０体積％以下、特に好ましくは１体積％以上６体積％以下である。

[0070] 合成ガス中の窒素濃度は、合成ガス中の一酸化炭素、二酸化炭素、水素および窒素の合計濃度に対して、通常４０体積％以下であり、好ましくは１体積％以上２０体積％以下であり、より好ましくは５体積％以上１５体積％以下である。

[0071] 一酸化炭素、二酸化炭素、水素および窒素の濃度は、原料ガス生成工程において炭素源の炭化水素（炭素および水素）や窒素の元素組成を変更することや、燃焼温度や燃焼時供給ガスの酸素濃度等の燃焼条件を適宜変更することで、所定の範囲とすることができる。例えば、一酸化炭素や水素濃度を変更したい場合は、廃プラ等の炭化水素（炭素および水素）の比率が高い炭素源に変更し、窒素濃度を低下させたい場合は原料ガス生成工程において酸素濃度の高いガスを供給する方法等がある。

[0072] 本発明において使用される合成ガスは、上記した成分以外にも、特に制限はないが、硫黄化合物、リン化合物、窒素化合物等を含んでいてもよい。これらの化合物のそれぞれの含有量は、好ましくは０．０５ｍｇ／Ｌ以上、より好ましくは０．１ｍｇ／Ｌ以上、さらに好ましくは０．５ｍｇ／Ｌ以上であり、また、好ましくは２０００ｍｇ／Ｌ以下、より好ましくは１０００ｍｇ／Ｌ以下、さらに好ましくは８０ｍｇ／Ｌ以下、さらにより好ましくは６０ｍｇ／Ｌ以下、特に好ましくは４０ｍｇ／Ｌ以下である。硫黄化合物、リ

ン化合物、窒素化合物等を下限値以上の含有量とすることにより、微生物が好適に培養できるという利点があり、また上限値以下の含有量とすることにより、微生物が消費しなかった各種栄養源によって培地が汚染されないという利点がある。

[0073] 硫黄化合物としては、通常、二酸化硫黄、CS_2，ＣＯＳ、H_2Sが挙げられ、中でもH_2Sと二酸化硫黄が微生物の栄養源として消費しやすい点で好ましい。そのため、合成ガス中にH_2Sと二酸化硫黄の和が上記範囲で含まれていることがより好ましい。 リン化合物としては、リン酸が微生物の栄養源として消費しやすい点が好ましい。そのため、合成ガス中にリン酸が上記範囲で含まれていることがより好ましい。

窒素化合物としては、一酸化窒素、二酸化窒素、アクリルニトリル、アセトニトリル、ＨＣＮ等が挙げられ、ＨＣＮが微生物の栄養源として消費しやすい点で好ましい。そのため合成ガス中に、ＨＣＮが上記範囲で含まれていることがより好ましい。

[0074] また、合成ガスは、芳香族化合物を０．０１ｍｇ／Ｌ以上９０ｍｇ／Ｌ以下含んでもよく、好ましくは０．０３ｍｇ／Ｌ以上、より好ましくは０．０５ｍｇ／Ｌ以上、さらに好ましくは０．１ｍｇ／Ｌ以上であり、かつ、好ましくは７０ｍｇ／Ｌ以下、より好ましくは５０ｍｇ／Ｌ以下、さらに好ましくは３０ｍｇ／Ｌ以下である。下限値以上の含有量とすることにより、微生物が好適に培養できる傾向にあり、又、上限値以下の含有量とすることにより、微生物が消費しなかった各種栄養源によって培地が汚染されにくい傾向にある。

[0075] ＜微生物発酵工程＞

微生物発酵工程は、微生物発酵槽において、上記した合成ガスを微生物発酵させて、エタノールを製造する工程である。微生物発酵槽は、連続発酵装置とすることが好ましい。一般に、微生物発酵槽は任意の形状のものを用いることができ、撹拌型、エアリフト型、気泡塔型、ループ型、オープンポンド型、フォトバイオ型が挙げられるが、本発明においては、微生物発酵槽が

、主槽部と還流部とを有する公知のループリアクターを好適に用いることができる。この場合、前記の液状の培地を、主槽部と還流部の間で循環させる循環工程をさらに備えるのが好ましい。

[0076] 微生物発酵槽に供給する合成ガスは、上記した合成ガスの成分条件を充足する限り、原料ガス生成工程を経て得られたガスをそのまま合成ガスとして用いてもよいし、原料ガスから不純物等を低減ないし除去したガスに、別の所定のガスを追加してから合成ガスを用いてもよい。別の所定ガスとして、例えば二酸化硫黄等の硫黄化合物、リン化合物、および窒素化合物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物を加えて合成ガスとしてもよい。

[0077] 微生物発酵槽には、合成ガスと微生物培養液とが連続的に供給されてもよいが、合成ガスと微生物培養液とを同時に供給する必要はなく、予め微生物培養液を供給した微生物発酵槽に合成ガスを供給してもよい。ある種の嫌気性微生物は、発酵作用によって、合成ガス等の基質ガスから、エタノール等を生成することが知られており、この種のガス資化性微生物は、液状の培地で培養される。例えば、液状の培地とガス資化性細菌とを供給して収容しておき、この状態で液状の培地を撹拌しつつ、微生物発酵槽内に合成ガスを供給してもよい。これにより、液状の培地中でガス資化性細菌を培養して、その発酵作用により合成ガスからエタノールを生成することができる。

[0078] 微生物発酵槽において、培地等の温度（培養温度）は、任意の温度を採用してよいが、好ましくは３０～４５℃程度、より好ましくは３３～４２℃程度、さらに好ましくは３６．５～３７．５℃程度とすることができる。また、培養時間は、好ましくは連続培養で１２時間以上、より好ましくは７日以上、特に好ましくは３０日以上、最も好ましくは６０日以上であり、上限は特に設定されないが設備の定修等の観点から７２０日以下が好ましく、より好ましくは３６５日以下である。なお、培養時間とは、種菌を培養槽に添加してから、培養槽内の培養液を全量排出するまでの時間を意味するものとする。

[0079] 微生物培養液に含まれる微生物（種）は、一酸化炭素を主たる原料として

合成ガスを微生物発酵させることによってエタノールを製造できるものであれば、特に限定されない。例えば、微生物（種）は、ガス資化性細菌の発酵作用によって、合成ガスからエタノールを生成するものであること、特にアセチルＣＯＡの代謝経路を有する微生物であることが好ましい。ガス資化性細菌のなかでも、クロストリジウム（Clostridium）属がより好ましく、クロストリジウム・オートエタノゲナムが特に好ましいが、これに限定されるものではない。以下、さらに例示する。

[0080] ガス資化性細菌は、真性細菌および古細菌の双方を含む。真性細菌としては、例えば、クロストリジウム（Clostridium）属細菌、ムーレラ（Moorella）属細菌、アセトバクテリウム（Acetobacterium）属細菌、カルボキシドセラ（Carboxydocella）属細菌、ロドシュードモナス（Rhodopseudomonas）属細菌、ユーバクテリウム（Eubacterium）属細菌、ブチリバクテリウム（Butyribacterium）属細菌、オリゴトロファ（Oligotropha）属細菌、ブラディリゾビウム（Bradyrhizobium）属細菌、好気性水素酸化細菌であるラルソトニア（Ralsotonia）属細菌等が挙げられる。

[0081] 一方、古細菌としては、例えば、Methanobacterium属細菌、Methanobrevibacter属細菌、Methanocalculus属、Methanococcus属細菌、Methanosarcina属細菌、Methanosphaera属細菌、Methanothermobacter属細菌、Methanothrix属細菌、Methanoculleus属細菌、Methanofollis属細菌、Methanogenium属細菌、Methanospirillium属細菌、Methanosaeta属細菌、Thermococcus属細菌、Thermofilum属細菌、Arcaheoglobus属細菌等が挙げられる。これらの中でも、古細菌としては、Methanosarcina属細菌、Methanococcus属細菌、Methanothermobacter属細菌、Methanothrix属細菌、Thermococcus属細菌、Thermofilum属細菌、Archaeoglobus属細菌が好ましい。

[0082] さらに、一酸化炭素および二酸化炭素の資化性に優れることから、古細菌としては、Methanosarcina属細菌、Methanothermobactor属細菌、またはMethanococcus属細菌が好ましく、Methanosarcina属細菌、またはMethanococcus属細菌が特に好ましい。なお、Methanosarcina属細菌の具体例として、例え

ば、Methanosarcina barkeri、Methanosarcina mazei、Methanosarcina acetivorans等が挙げられる。

[0083] 以上のようなガス資化性細菌の中から、目的とするエタノールの生成能の高い細菌が選択されて用いられる。例えば、エタノール生成能の高いガス資化性細菌としては、クロストリジウム・オートエタノゲナム（Clostridium autoethanogenum）、クロストリジウム・ユングダリイ（Clostridium ljungdahlii）、クロストリジウム・アセチクム（Clostridium aceticum）、クロストリジウム・カルボキシジボランス（Clostridium carboxidivorans）、ムーレラ・サーモアセチカ（Moorella thermoacetica）、アセトバクテリウム・ウッディイ（Acetobacterium woodii）等が挙げられ、これらのなかでもクロストリジウム・オートエタノゲナムが特に好ましい。

[0084] 上記した微生物（種）を培養する際に用いる培地は、菌に応じた適切な組成であれば特に限定されないが、主成分の水と、この水に溶解または分散された栄養分（例えば、ビタミン、リン酸等）とを含有する液体である。このような培地の組成は、ガス資化性細菌が良好に成育し得るように調製される。例えば、微生物にクロストリジウム属を用いる場合の培地は、米国特許出願公開２０１７／２６０５５２号の「００９７」～「００９９」等を参考にすることができる。

[0085] 微生物発酵工程により得られたエタノール含有液は、微生物やその死骸、微生物由来のタンパク質等を含む懸濁液として得ることができる。懸濁液中のタンパク質濃度は、微生物の種類により異なるが、通常は３０～１０００ｍｇ／Ｌである。なお、エタノール含有液中のタンパク質濃度は、ケルダール法により測定することができる。

[0086] ＜分離工程＞

微生物発酵工程により得られたエタノール含有液は、次いで分離工程に付される。本発明においては、エタノール含有液を、０．０１～１０００ｋＰａ（絶対圧）の条件下、室温～５００℃に加熱して、微生物を含む液体ないし固体成分と、エタノールを含む気体成分とに分離する。従来の方法では、

微生物発酵工程により得られたエタノール含有液を蒸留し、所望とするエタノールを分離精製していたが、エタノール含有液には微生物や微生物由来のタンパク質等が含まれるため、エタノール含有液をそのまま蒸留すると蒸留装置内で発泡が生じ連続的な運転が妨げられる場合があった。また、発泡性液体の精製方法として膜式エバポレーターを使用することが知られているが、膜式エバポレーターは濃縮効率が低く、固体成分を含む液体の精製には適していない。本発明においては、微生物発酵工程により得られたエタノール含有液から蒸留操作等により所望のエタノールを分離精製する前に、エタノール含有液を加熱し、微生物を含む液体ないし固体成分と、エタノールを含む気体成分とに分離し、分離されたエタノールを含む気体成分のみから、所望とするエタノールを分離精製するものである。分離工程を実施することにより、エタノールの分離精製時の蒸留操作において、蒸留装置内で発泡が生じなくなるため、連続的に蒸留操作を行うことができる。また、エタノール含有液中のエタノール濃度よりも、エタノールを含む気体成分中に含まれるエタノール濃度の方が高くなるため、後述する精製工程において、効率的にエタノールの分離精製を行うことができる。

[0087] 本発明においては、微生物やその死骸、微生物由来のタンパク質等が含まれる液体ないし固体成分と、エタノールを含む気体成分とに効率的に分離する観点から、好ましくは１０～２００ｋＰａの条件下、より好ましくは５０～１５０ｋＰａの条件下、さらに好ましくは常圧下で、好ましくは５０～２００℃の温度、より好ましくは８０℃～１８０℃の温度、さらに好ましくは１００～１５０℃の温度でエタノール含有液の加熱を行う。

[0088] 分離工程における加熱時間は、気体成分を得ることができる時間であれば特に制限はないが、効率性または経済性の観点から、通常は５秒～２時間、好ましくは５秒～１時間、より好ましくは５秒～３０分である。

[0089] 上記した分離工程は、熱エネルギーにより、エタノール含有液を液体ないし固体成分（微生物やその死骸、微生物由来のタンパク質等）と気体成分（エタノール）とに効率的に分離できる装置であれば特に制限なく使用するこ

とができ、例えば、回転乾燥機、流動層乾燥機、真空型乾燥機、伝導加熱型乾燥機等の乾燥装置を用いることができるが、特に固体成分濃度が低いエタノール含有液から液体ないし固体成分と気体成分とに分離する際の効率の観点からは伝導加熱型乾燥機を用いることが好ましい。伝導加熱型乾燥機の例としては、ドラム型乾燥機やディスク型乾燥機等が挙げられる。

[0090] ＜液化工程＞

液化工程は、上記分離工程で得られたエタノールを含む気体成分を、凝縮により液化する工程である。液化工程で用いられる装置は、特に限定されないが、熱交換器、特にコンデンサー（凝縮器）を用いることが好ましい。凝縮器の例としては、水冷式、空冷式、蒸発式等が挙げられ、それらのなかでも水冷式が好ましい。凝縮器は一段でもよいし、複数段からなるものでもよい。

[0091] 液化工程により得られた液化物には、微生物やその死骸、微生物由来のタンパク質等のエタノール含有液に含まれていた成分が含まれていないことが好ましいといえるが、本発明においては、液化物中にタンパク質が含まれていることを排除するものではない。液化物中にタンパク質が含まれる場合であっても、その濃度は、４０ｍｇ／Ｌ以下であることが好ましく、より好ましくは２０ｍｇ／Ｌ以下、さらに好ましくは１５ｍｇ／Ｌ以下である。

[0092] 凝縮器によって得られた気体成分の凝縮熱は、後述する精製工程において熱源として再利用してもよい。凝縮熱を再利用することで、効率的かつ経済的にエタノールを製造することができる。

[0093] ＜精製工程＞

次に、液化工程で得られた液化物から、エタノールを精製する。微生物発酵工程で得られたエタノール含有液は、微生物等の成分が既に除去されている場合に、上記した分離工程を経ないで精製工程に供給することができる。精製工程は、液化工程において得られたエタノール含有液を、目的のエタノールの濃度を高めた留出液と、目的のエタノールの濃度を低下させた缶出液とに分離する工程である。精製工程に用いられる装置は、例えば、蒸留装置

、浸透気化膜を含む処理装置、ゼオライト脱水膜を含む処理装置、エタノールより沸点の低い低沸点物質を除去する処理装置、エタノールより沸点の高い高沸点物質を除去する処理装置、イオン交換膜を含む処理装置等が挙げられる。これらの装置は単独でまたは２種以上を組み合わせてもよい。単位操作としては、加熱蒸留や膜分離を好適に用いてもよい。

[0094] 加熱蒸留では、蒸留装置を用いて、所望のエタノールを留出液として、高純度で得ることができる。エタノールの蒸留時における蒸留器内の温度は、特に限定されないが、１００℃以下であることが好ましく、７０～９５℃程度であることがより好ましい。蒸留器内の温度を前記範囲に設定することにより、エタノールとその他の成分との分離、即ち、エタノールの蒸留をより確実に行うことができる。

[0095] 特に、液化工程において得られたエタノール含有液を、１００℃以上のスチームを用いた加熱器を備えた蒸留装置に導入し、蒸留塔底部の温度を３０分以内に９０℃以上まで上昇させた後、上記エタノール含有液を蒸留塔中部から導入し、塔底部、塔中部、頭頂部の各部の温度差が、±１５℃以内にて蒸留工程を行うことにより、高純度のエタノールを得ることができる。蒸留温度差は、好ましくは±１３℃であり、より好ましくは±１１℃である。上記蒸留温度差であれば、その他の成分との分離、即ち、エタノールの蒸留をより確実に行うことができる。

[0096] 上記エタノール含有液には、沸点がエタノールよりも高いテトラデカンやデカンが含まれていると考えられる。本発明においては、上記の蒸留条件を調節することにより、例えば、蒸留塔の最上部の温度を通常よりも５～１０℃高温にすることで芳香族化合物も留出させて、留出液に含まれるエタノール中の芳香族化合物を調節することができる。その結果、最終的なエタノール中の芳香族化合物の含有量を調節することができる。

[0097] エタノールの蒸留時における蒸留装置内の圧力は、常圧であってもよいが、好ましくは大気圧未満、より好ましくは６０～９５ｋＰａ（絶対圧）程度である。蒸留装置内の圧力を前記範囲に設定することにより、エタノールの

分離効率を向上させること、ひいてはエタノールの収率を向上させることができる。エタノールの収率（蒸留後に留出液に含まれるエタノールの濃度）は、好ましくは９０体積％以上であり、より好ましくは９５体積％以上である。

[0098] 膜分離では、公知の分離膜を適宜用いることができ、例えばゼオライト膜を好適に用いることができる。

[0099] 精製工程において分離された留出液に含まれるエタノールの濃度は、２０体積％～９９．９９体積％であることが好ましく、より好ましくは６０体積％～９９．９体積％である。

一方、缶出液に含まれるエタノールの濃度は、０．００１体積％～１０体積％であることが好ましく、より好ましくは０．０１体積％～５体積％である。

[0100] 精製工程において分離された缶出液は、窒素化合物を実質的に含まない。なお、本発明において「実質的に含まない」とは、窒素化合物の濃度が０ｍｇ／Ｌであることを意味するものではなく、精製工程で得られる缶出液が排水処理工程を必要としない程度の窒素化合物濃度であることを意味する。分離工程においては、微生物発酵工程で得られたエタノール含有液から所望とするエタノールを精製するのではなく、上記のようにエタノール含有液を微生物を含む液体ないし固体成分と、エタノールを含む気体成分とに分離する。その際に、窒素化合物は、微生物を含む液体ないし固体成分側に残るため、エタノールを含む気体成分中には窒素化合物がほとんど含まれていない。そのため、気体成分を液化した液化物からエタノールを精製する際に得られる缶出液には窒素化合物が実質的に含まれていないと考えられる。缶出液が窒素化合物に含まれる場合であっても、窒素化合物の濃度は、０．１～２００ｍｇ／Ｌ、好ましくは０．１～１００ｍｇ／Ｌ、より好ましくは０．１～５０ｍｇ／Ｌである。

[0101] また、上記と同様の理由により、精製工程において分離された缶出液はリン化合物を実質的に含まない。なお、「実質的に含まない」とは、リン化合

物の濃度が０ｍｇ／Ｌであることを意味するものではなく、精製工程で得られる缶出液が排水処理工程を必要としない程度のリン化合物濃度であることを意味する。缶出液がリン化合物に含まれる場合であっても、リン化合物の濃度は、０．１～１００ｍｇ／Ｌ、好ましくは０．１～５０ｍｇ／Ｌ、より好ましくは０．１～２５ｍｇ／Ｌである。このように、本発明の方法によれば、エタノールの精製工程において排出される缶出液には、窒素化合物やリン化合物が実質的に含まれておらず、他の有機物も殆ど含まれていないと考えられるため、従来必要とされていた排水処理工程を簡素化することができる。

[0102] ＜排水処理工程＞

精製工程において分離された缶出液は、排水処理工程に供給されてもよい。排水処理工程において、缶出液からさらに窒素化合物やリン化合物等の有機物を除去することができる。本工程では、缶出液を嫌気処理または好気処理することで有機物を除去してもよい。除去された有機物は、精製工程における燃料（熱源）として利用してもよい。

[0103] 排水処理工程における処理温度は、通常は０～９０℃、好ましくは２０～４０℃、より好ましくは３０～４０℃である。

[0104] 分離工程を経て得られた缶出液は、微生物等を含む液体ないし固体成分が除去されているため、微生物発酵工程から直接精製工程に供給されて得られた缶出液よりも、排水処理などの負荷が軽減される。

[0105] 排水処理工程において、缶出液を処理して得られる処理液中の窒素化合物濃度は、好ましくは０．１～３０ｍｇ／Ｌ、より好ましくは０．１～２０ｍｇ／Ｌ、さらに好ましくは０．１～１０ｍｇ／Ｌであり、窒素化合物が含まれないことが特に好ましい。また、処理液中のリン化合物濃度は、好ましくは０．１～１０ｍｇ／Ｌ、より好ましくは０．１～５ｍｇ／Ｌ、さらに好ましくは０．１～１ｍｇ／Ｌであり、缶出液中にリン化合物が含まれないことが特に好ましい。

[0106] ＜エタノールの用途＞

本発明によるエタノールは、様々な有機化合物の製造原料として用いることができる。例えば、本発明によるエタノールは、ブタジエン、エチレン、プロピレン、イソブテン、アセトアルデヒド、酢酸、酢酸エチル、（メタ）アクリル酸メチル、エチル－ｔ－ブチルエーテルエチレングリコール、エステル組成物、ポリエステル、アクリル酸、アミノヘキサン酸、ジエチルカーボネート、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリイソブチレン、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、エチレンプロピレンジエンゴム（ＥＰＤＭ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリエチレンフラノエート（ＰＥＦ）、ポリウレタン（ＰＵ）等の製造の原料として用いることができる。以下、本発明のエタノールを原料としてブタジエンを合成する方法、ならびにポリエチレンおよびポリエステルを製造する方法を一例として説明するが、他の化成品やポリマー原料にも使用できることはいうまでもない。

[0107] ＜ブタジエンの合成方法＞

ブタジエンは、主に石油からエチレンを合成（即ち、ナフサクラッキング）する際に副生するＣ４留分を精製することにより製造されており、合成ゴムの原料である。しかし、近年、石油から得られる化学工業原料に代えて、化石燃料由来ではないエタノール（微生物発酵由来のエタノール）を１，３－ブタジエンに変換する技術が切望されている。このような微生物発酵由来のエタノールを原料としてブタジエンを合成する方法としては、触媒としてＭｇＯを使用する方法、Al_2O_3とＺｎＯの混合物を使用する方法、マグネシウムシリケート構造を有する触媒等が知られている。触媒としては、上記した以外にも、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ニオブ、銀、インジウム、セリウム等が使用される。

[0108] 本発明のエタノールと上記した触媒とを接触させ加熱することによりエタノール転化反応が生じて、１，３－ブタジエンを合成することができる。本発明のエタノールを原料としてブタジエンを合成することで、石油資源に依らない究極の資源循環社会を実現することが可能となる。

[0109] 当該転化反応を進行させるための加熱温度としては、反応系内の温度が、例えば３００～４５０℃、好ましくは３５０～４００℃となる程度である。反応系内の温度が上記範囲を下回ると、触媒活性が十分に得られなくなって反応速度が低下し製造効率が低下する傾向がある。一方、反応系内の温度が上記範囲を上回ると、触媒が劣化し易くなる恐れがある。

[0110] 反応は、回分式、半回分式、連続式等の慣用の方法により行うことができる。回分式または半回分式を採用した場合は、エタノールの転化率を高くすることができるが、本発明に係るエタノールであれば、連続式を採用しても、従来に比べて効率よくエタノールを転化することができる。この理由は明らかではないが、本発明のような一酸化炭素および水素を含むガスを基質とする循環型資源由来のエタノールには、ガスクロマトグラフ質量分析法によって測定されたガスクロマトグラフにおいて、化石燃料由来のエタノールには見られない特有のピークが存在することによるものと考えられる。

[0111] 原料を上記触媒に接触させる方法としては、例えば、懸濁床方式、流動床方式、固定床方式等を挙げることができる。また、気相法、液相法のいずれであってもよい。触媒の回収や再生処理が簡便な点で、上記触媒を反応管に充填して触媒層を形成し、原料をガスとして流通させて気相にて反応させる固定床式気相連続流通反応装置を用いることが好ましい。 気相で反応を行う場合、本発明のエタノールをガス化して希釈することなく反応器に供給してもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガスにより適宜希釈して反応器に供給してもよい。

[0112] エタノールの転化反応が終了した後、反応生成物（１，３－ブタジエン）は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製することができる。

[0113] ＜ポリエチレン＞

本発明によるエタノールは、汎用プラスチックとして多岐に使用されているポリエチレンの原料としても好適に使用することができる。従来のポリエチレンは、石油からエチレンを合成し、エチレンモノマーを重合することに

より製造されていた。本発明のエタノールを使用してポリエチレンを製造することにより、石油資源に依らない究極の資源循環社会を実現することが可能となる。

[0114] 先ず、本発明によるエタノールを原料として、ポリエチレンの原料であるエチレンを合成する。エチレンの製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法により得ることができ、一例として、エタノールの脱水反応によりエチレンを得ることができる。エタノールの脱水反応によりエチレンを得る際には通常触媒が用いられるが、この触媒は、特に限定されず、従来公知の触媒を用いることができる。プロセス上有利なのは、触媒と生成物の分離が容易な固定床流通反応であり、例えば、γ－アルミナ等が好ましい。

[0115] 脱水反応は吸熱反応であるため、通常加熱条件で行う。商業的に有用な反応速度で反応が進行すれば、加熱温度は限定されないが、好ましくは１００℃以上、より好ましくは２５０℃以上、さらに好ましくは３００℃以上の温度が適当である。上限も特に限定されないが、エネルギー収支および設備の観点から、好ましくは５００℃以下、より好ましくは４００℃以下である。

[0116] 反応圧力も特に限定されないが、後続の気液分離を容易にするため常圧以上の圧力が好ましい。工業的には触媒の分離の容易な固定床流通反応が好適であるが、液相懸濁床、流動床等でもよい。

[0117] エタノールの脱水反応においては、原料として供給するエタノール中に含まれる水分量によって反応の収率が左右される。一般的に、脱水反応を行う場合には、水の除去効率を考えると水が無いほうが好ましい。しかしながら、固体触媒を用いたエタノールの脱水反応の場合、水が存在しないと他のオレフィン、特にブテンの生成量が増加する傾向にある。許容される水の含有量の下限は、０．１質量％以上、好ましくは０．５質量％以上必要である。上限は特に限定されないが、物質収支上および熱収支の観点から、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは３０質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以下である。

[0118] 上記のようにしてエタノールの脱水反応を行うことにより、エチレン、水

および少量の未反応エタノールの混合部が得られるが、常温において約５ＭＰａ以下ではエチレンは気体であるため、これら混合部から気液分離により水やエタノールを除きエチレンを得ることができる。この方法は公知の方法で行えばよい。続いて気液分離により得られたエチレンはさらに蒸留され、このときの操作圧力が常圧以上であること以外は、蒸留方法、操作温度、および滞留時間等は特に制約されない。

[0119] 本発明のような一酸化炭素および水素を含むガスを基質とする循環型資源由来のエタノールには、ガスクロマトグラフ質量分析法によって測定されたガスクロマトグラフにおいて、化石燃料由来のエタノールには見られない特有のピークが存在する。そのため、エタノールから得られたエチレンには、極微量の不純物が含まれていると考えられる。エチレンの用途によっては、これら極微量の不純物が問題となるおそれがあるので、精製により除去しても良い。精製方法は、特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。好適な精製操作としては、例えば、吸着精製法をあげることができる。用いる吸着剤は特に限定されず、従来公知の吸着剤を用いることができる。例えば、エチレン中の不純物の精製方法として苛性水処理を併用してもよい。苛性水処理をする場合は、吸着精製前に行うことが望ましい。その場合、苛性処理後、吸着精製前に水分除去処理を施す必要がある。

[0120] エチレンを含むモノマーの重合方法は、特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。重合温度や重合圧力は、重合方法や重合装置に応じて、適宜調節するのがよい。重合装置についても特に限定されず、従来公知の装置を用いることができる。以下、エチレンを含むモノマーの重合方法の一例を説明する。

[0121] ポリオレフィン、特に、エチレン重合体やエチレンとα－オレフィンの共重合体の重合方法は、目的とするポリエチレンの種類、例えば、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、中密度ポリエチレン（ＭＤＰＥ）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、および直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）等の密度や分岐の違いにより、適宜選択することができる。例えば、重合触媒とし

て、チーグラー・ナッタ触媒等のマルチサイト触媒や、メタロセン系触媒等のシングルサイト触媒を用いて、気相重合、スラリー重合、溶液重合、および高圧イオン重合のいずれかの方法により、１段または２段以上の多段で行うことが好ましい。

[0122] 上記のシングルサイト触媒とは、均一な活性種を形成しうる触媒であり、通常、メタロセン系遷移金属化合物や非メタロセン系遷移金属化合物と活性化用助触媒とを接触させることにより、調整される。シングルサイト触媒は、マルチサイト触媒に比べて、活性点構造が均一であるため、高分子量かつ均一度の高い構造の重合体を重合することができるため好ましい。シングルサイト触媒としては、特に、メタロセン系触媒を用いることが好ましい。メタロセン系触媒は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第ＩＶ族の遷移金属化合物と、助触媒と、必要により有機金属化合物と、担体の各触媒成分とを含む触媒である。

[0123] シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第ＩＶ族の遷移金属化合物において、そのシクロペンタジエニル骨格とは、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基等である。置換シクロペンタジエニル基としては、炭素数１～３０の炭化水素基等の置換基を有するものである。遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム等が挙げられ、特にジルコニウム、ハフニウムが好ましい。該遷移金属化合物は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては通常２個を有し、各々のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は架橋基により互いに結合しているものが好ましい。上記した遷移金属化合物は、一種または二種以上の混合物を触媒成分とすることができる。

[0124] 助触媒としては、上記した遷移金属化合物を重合触媒として有効になしうる、または触媒的に活性化された状態のイオン性電荷を均衡させうるものをいう。助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼン可溶のアルミノキサンやベンゼン不溶の有機アルミニウムオキシ化合物、イオン交換性層状珪酸塩、ホウ素化合物、活性水素基含有あるいは非含有のカチオンと

非配位性アニオンからなるイオン性化合物、酸化ランタン等のランタノイド塩、酸化スズ、フルオロ基を含有するフェノキシ化合物等が挙げられる。

[0125] 上記した遷移金属化合物は、無機または有機化合物の担体に担持して使用されてもよい。該担体としては無機または有機化合物の多孔質酸化物が好ましく、具体的には、モンモリロナイト等のイオン交換性層状珪酸塩、SiO_2、Al_2O_3、MgO、ZrO_2、TiO_2、B_2O_3、CaO、ZnO、BaO、ThO_2等またはこれらの混合物が挙げられる。

[0126] 更に必要により使用される有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物等が例示される。このうち有機アルミニウムが好適に使用される。

[0127] また、ポリオレフィンとして、エチレンの重合体やエチレンとα－オレフィンの共重合体を、単独で用いてもよいし、二種以上混合して用いてもよい。

[0128] ＜アセトアルデヒド＞

アセトアルデヒドは工業用原料として重要な化学薬品である。アセトアルデヒドは、例えば、酢酸や酢酸エチルの原料として有用である。

[0129] アセトアルデヒドは、従来公知の方法によりエタノールを酸化して製造することができる。例えば、エタノールを塩素によって酸化して、アセトアルデヒドを製造することができる。塩素は、通常、気体状態でエタノールと反応させる。塩素は略１００％の濃度で供給してもよいし、不活性ガス（例えば、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等）によって希釈して供給してもよい。この場合の希釈の程度は、反応効率を考慮して、５０重量％以下、好ましくは２５重量％以下が挙げられる。エタノールと塩素とは、例えば、エタノール水溶液１００ｇに対して、２５～１００ｓｃｃｍの供給量で反応させることが好ましい。

[0130] エタノールの塩素による酸化は、塩素ガス、塩化水素、五塩化リン、三塩化リン、オキシ塩化リン、塩化チオニル、次亜塩素酸化合物等の塩素含有化合物を使用して行うことが好ましい。この酸化は、例えば、光反応、熱反応

、触媒反応等により実現することができる。これらの中でも、エタノールの塩素ガスによる光塩素化、熱塩素化による酸化が好ましく、より好ましくは塩素ガスによる光塩素化による酸化である。光反応としては、紫外線、可視光線等の種々の波長の光を照射する方法が挙げられるが、これらの中でも、３００～５００ｎｍ程度の波長を有する光源からの光を照射して反応させることが好ましい。光源は、特に限定されることはなく、蛍光灯、水銀ランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ、ＬＥＤランプ等を用いることができる。反応温度は、０～８０℃程度、好ましくは０～５０℃程度が適している。反応時間は、１～５時間程度が適している。

[0131] また、他の例として、エタノールを気相で酸素分子および触媒の存在下で酸化して、アセトアルデヒドを製造することができる。このような触媒としては、例えば、金微粒子を分散・固定した卑金属酸化物を用いることができる。卑金属酸化物としては、La_2O_3、MoO_3、Bi_2O_3、ＳｒＯ、Y_2O_3、ＭｇＯ、ＢａＯ、WO_3、ＣｕＯおよびそれらを１種類以上含む複合酸化物が挙げられる。

[0132] エタノールの酸化反応は、エタノールと酸素分子を含有する気体を前記触媒と、例えば１００～２８０℃で接触させることによって行われる。反応に用いられる酸素分子は、酸素ガスとして供給されてもよいし、空気が用いられてもよい。また前記気体である原料ガスには、必要に応じ希釈ガス（キャリアガス）が含有されてもよい。このとき反応に用いられる装置は、通常気相反応を行う際に利用されている一般的な装置によればよい。例えば、触媒を反応管内に充填し、反応管を所定の温度に加熱した状態で、エタノールおよび酸素ガスあるいは空気を含有する気体を反応管に送り込み、これら原料ガスと触媒とを接触させ、反応ガスを回収することにより行われる。反応圧は、常圧で行われればよく、必要であれば０．５～５Ｐａ（気圧）程度加圧してもよい。希釈ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などのいわゆる不活性ガスが用いられる。希釈ガスの使用量は、原料

ガスの組成、流量、反応熱などを勘案して適宜決定すればよいが、通常エタノールに対し、１～１００容量倍とされることが好ましい。

[0133] 反応管に供給されるエタノールと酸素分子（酸素ガス）の割合は、特に限定されるわけではないが、通常エタノールに対し、酸素ガスあるいは空気中の酸素ガス０．５～１００体積％であり、好ましくは１～１０体積％、より好ましくは２～５体積％である。触媒の使用量も、特に限定されるものではないが、反応管の内径が６～１０ｍｍの条件であれば、一般的には０．１～１．０ｇ程度とされればよい。実用的には、ガス流量との関係で、空間速度（ＳＶ）が１０，０００～４０，０００$hr^{-1}\cdot ml\cdot g_{cat}^{-1}$程度の範囲内となる量を使用することが好ましい。

[0134] さらに、アセトアルデヒドは、エタノールを触媒の存在下で脱水素化して製造することもできる。このような触媒としては、例えば、活性種としての銅を含有する固体触媒を用いることができる。活性種としての銅は、エタノールをアセトアルデヒドに変換する活性を有する形態であればよく、金属銅（単体）、銅化合物（酸化物、水酸化物、銅塩（硫酸銅、リン酸銅、硝酸銅、炭酸銅などの無機酸塩；カルボン酸の銅塩などの有機酸塩など）など）のいずれの形態であってもよい。固体触媒は、このような銅単体及び銅化合物から選択された少なくとも一種を含有すればよい。活性種としての銅は、金属銅の形態であるのが好ましい。また、銅は、金属銅又は銅化合物の形態で、そのまま用いてもよく、担体に担持させた形態で用いてもよい。なお、活性種としての銅は、固体触媒の主たる触媒として作用すればよく、助触媒などと組み合わせて用いてもよい。また、固体触媒は、銅及び助触媒の双方が担体に担持された形態であってもよい。

[0135] 上記脱水素反応は、エタノールを固体触媒と接触できればよく、液相反応であってもよいが、通常、気体状のエタノールと固体触媒とを気相で接触させる気相反応である場合が多い。エタノールとアセトアルデヒドとの平衡関係、触媒寿命などの点から、１５０～３５０℃、好ましくは１７０～３００℃、さらに好ましくは２００～２８０℃程度であってもよい。なお、反応温

度は、高温であるほど、平衡がアセトアルデヒド側に移行するため、転化率を向上できる。反応は、加圧下で行ってもよいが、簡便性の点から常圧下で行ってもよい。また、エタノール転化率に有利である点から減圧下で行うこともできる。

[0136] ＜酢酸＞

酢酸は工業用原料として重要な化学薬品である。酢酸は、例えば、酢酸ビニルモノマー、無水酢酸、酢酸エステル等の原料として有用である。

[0137] 酢酸は、従来公知の方法によりアセトアルデヒドの酸化によって製造することができる。例えば、アセトアルデヒドを触媒の存在下で空気酸化によって、酢酸を製造することができる。触媒としては、酢酸マンガンや酢酸コバルトが挙げられる。

[0138] ＜エチル－ｔ－ブチルエーテル＞

エチル－ｔ－ブチルエーテル（ＥＴＢＥ）は工業用原料として重要な化学薬品である。ＥＴＢＥは、例えば、ガソリンの代替燃料、特にハイオク燃料として有用である。

[0139] ＥＴＢＥは、従来公知の方法によりエタノールとイソブテンから合成することができる。例えば、エタノールとイソブテンを反応触媒の存在下で反応させて製造することができる。原料のエタノールに対するイソブテンのモル比は０．１～１０モルであることが好ましく、０．５～２モルであることがより好ましい。

[0140] 反応触媒としては陽イオン交換樹脂を用いることが好ましく、強酸性陽イオン交換樹脂を用いることがより好ましい。このような強酸性陽イオン交換樹脂としては、イオン交換基としてスルホン酸基（－SO_3H）等の強酸基が導入された多孔質タイプ（ＭＲ形）のスチレン系樹脂が好ましい。強酸性陽イオン交換樹脂の粒径は、０．５～１．０ｍｍであることが好ましい。反応触媒の使用量は、エタノール1モルに対して、１～９０ｇであることが好ましく、１～９０ｇであることがより好ましく、４～９ｇであることが更に好ましい。

[0141] また、反応触媒の使用方法は、特に限定されず、固定床、流動床、懸濁床の状態で反応に用いることができる。また、イソブテンとエタノールとを反応させる形式は、特に制限はないが、エタノールが液相を保持出来る加圧気液混相反応方式で施すことが好ましい。この場合、得られるＥＴＢＥの収率がより向上する。

[0142] ＜エステル＞

エタノールを種々のカルボン酸と反応させることにより多種多様なエステルを合成することができる。例えば、エタノールと安息香酸とから安息香酸エチルが得られ、またエタノールからエチレンを経てポリエステルの原料であるジエチレングリコール等を得ることもできる。本発明のエタノールを使用してポリエチレンを製造することにより、石油資源に依らない究極の資源循環社会を実現することが可能となる。

[0143] ポリエステルは、ジオール単位とジカルボン酸単位とからなり、ジオール単位としてエチレングリコールを用い、ジカルボン酸単位としてテレフタル酸およびイソフタル酸等を用いて重縮合反応により得られるものである。エチレングリコールは、本発明のエタノールを原料としたものであり、例えば、エタノールを、従来公知の方法により、エチレンオキサイドを経由してエチレングリコールを生成する方法等によりエチレングリコールを得ることができる。

[0144] ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、およびそれらの誘導体を制限なく使用することができる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸およびイソフタル酸等が挙げられ、芳香族ジカルボン酸の誘導体としては、芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステル、具体的には、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステルおよびブチルエステル等が挙げられる。これらの中でも、テレフタル酸が好ましく、芳香族ジカルボン酸の誘導体としては、ジメチルテレフタレートが好ましい。また、脂肪族ジカルボン酸としては、具体的には、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸ならびにシクロ

ヘキサンジカルボン酸等の通常炭素数が２以上４０以下の鎖状或いは脂環式ジカルボン酸が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸の誘導体として、上記脂肪族ジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステルおよびブチルエステル等の低級アルキルエステルや、例えば無水コハク酸等の上記脂肪族ジカルボン酸の環状酸無水物が挙げられる。これらのなかでも、アジピン酸、コハク酸、ダイマー酸またはこれらの混合物が好ましく、コハク酸を主成分とするものが特に好ましい。脂肪族ジカルボン酸の誘導体としては、アジピン酸およびコハク酸のメチルエステル、またはこれらの混合物がより好ましい。

[0145] ポリエステルは、上記したジオール単位とジカルボン酸単位とを重縮合させる従来公知の方法により得ることができる。具体的には、上記のジカルボン酸成分とジオール成分とのエステル化反応及び／又はエステル交換反応を行った後、減圧下での重縮合反応を行うといった溶融重合の一般的な方法や、有機溶媒を用いた公知の溶液加熱脱水縮合方法によって製造することができる。

[0146] 重縮合反応は、重合触媒の存在下に行うのが好ましく、重合触媒としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物及びゲルマニウム化合物等が挙げられる。

[0147] ジカルボン酸成分とジオール成分とのエステル化反応及び／又はエステル交換反応の反応温度は、通常、１５０～２６０℃の範囲であり、反応雰囲気は、通常窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下である。

[0148] 重縮合反応工程において、鎖延長剤（カップリング剤）を反応系に添加してもよい。鎖延長剤は、重縮合終了後、均一な溶融状態で、無溶媒で反応系に添加し、重縮合により得られたポリエステルと反応させる。

[0149] 得られたポリエステルは、固化させた後、さらに重合度を高めたり、環状三量体などのオリゴマーを除去するために、必要に応じて固相重合を行ってもよい。

[0150] ポリエステルの製造工程において、その特性が損なわれない範囲において

各種の添加剤を添加してもよく、例えば、可塑剤、紫外線安定化剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、摩擦低減剤、離型剤、抗酸化剤、イオン交換剤、着色顔料等を添加することができる。

[0151] 本発明によるエタノールは、上記したポリマーに限られず、他の種々のポリマーの原料として使用することができ、得られたポリマーの成形品はカーボンニュートラルな材料であるため、石油資源に依らない究極の資源循環社会を実現することが可能となる。

[0152] ＜エタノールを含む製品＞

本発明によるエタノールは、上記したようなポリマー原料としてのみならず、様々な製品にも使用することができる。製品としては、例えば、化粧品、香水、燃料、不凍液、殺菌剤、消毒剤、清掃剤、カビ取り剤、洗剤、洗髪剤、石鹸、制汗剤、洗顔シート、溶剤、塗料、接着剤、希釈剤、食品添加物等の化成品が挙げられる。これらの用途に用いることで、用途に応じた適切な効果を発揮することができる。

[0153] ＜燃料＞

本発明によるエタノールは、燃料（例えば、ジェット燃料、灯油、軽油、ガソリン）等の原材料にも使用することができる。エタノールは、高い殺菌能を有するため、これらは、エンジンや配管のような燃料系内で細菌等が繁殖するのを防止するための殺菌剤としても機能することができる。

[0154] 日本国の社団法人自動車技術会規格（２００６）では、燃料エタノール中のエタノールの濃度は、９９．５体積％以上と定められている。他国でも（例えば、インド）でも、燃料エタノール中のエタノールの濃度は、９９．５体積％以上と規定されている。したがって、純度９９．５～９９．９体積％のエタノールは、エタノール専用車に好適に使用することができる。また、燃料エタノールは、エタノール専用車以外の用途にも使用することができるため、純度９９．５～９９．９体積％のエタノールは、汎用性が特に高くなる。

[0155] また、発明によるエタノールはガソリンと混合して、エタノール混合ガソ

リンとして使用することもできる。エタノール混合ガソリンを用いることで、環境負荷を低減することができる。エタノール混合ガソリンに用いられるエタノールは、純度が９２．０体積％以上であって、好ましくは９５．０体積％以上、更に好ましくは９９．５体積％以上である。

[0156] エタノール混合ガソリン中のエタノールの含有量は好ましくは１体積％以上１５体積％以下であり、より好ましくは２体積％以上１２体積％以下であり、更に好ましくは３体積％以上１０体積％以下である。エタノールの含有量が１体積％以上であれば、エタノール配合によるオクタン価向上の利点が得られ、１５体積％以下とすることで他のガソリン基材との共沸現象により蒸発特性が著しく変化することがなく、ガソリン自動車の適正な運転性が確保できる。

[0157] また、エタノール混合ガソリン中の水分量は好ましくは０．０１質量％以上０．９質量％以下であり、より好ましくは０．０１質量％以上０．７質量％以下である。水分量の下限はガソリン基材の飽和水分量やエタノール中の水分量に依存するものであるが、実質的に０．０１質量％程度である。上限は０．９質量％以下であれば、相分離を防止することができ、相分離した場合であっても、ガソリン層によってガソリンエンジンの適正な運転が可能となる。なお、水分量は、ＪＩＳ Ｋ ２２７５に記載の“原油及び石油製品－水分試験方法”により測定することができ、例えばカールフィッシャー式電量滴定法を用いることができる。

[0158] ガソリン基材としては、通常使用されるガソリン基材を任意に用いることができ、特に限定されない。ガソリン基材としては、例えば、原油を常圧蒸留して得られる軽質ナフサ、好ましくはそれを脱硫した脱硫軽質ナフサ、重質ナフサを脱硫後、接触改質して得られる接触改質ガソリン、及びそれを脱ベンゼン処理した脱ベンゼン接触改質ガソリン、脱ベンゼン軽質接触改質ガソリン、脱ベンゼン重質接触改質ガソリン、及びそれらを混合したもの、接触分解や水素化分解法などで得られる分解ガソリン、軽質分解ガソリン、重質分解ガソリン、及びそれらを混合したもの、軽質ナフサを異性化して得ら

れる異性化ガソリン等が挙げられる。

[0159] さらに、発明によるエタノールを原料としたＥＴＢＥはガソリンと混合して、ＥＴＢＥ混合ガソリンとして使用することができる。ＥＴＢＥ混合ガソリンを用いることで、環境負荷を低減することができる。ＥＴＢＥ混合ガソリンのＥＴＢＥの含有量は好ましくは１体積％以上１５体積％以下であり、より好ましくは２体積％以上１２体積％以下であり、更に好ましくは３体積％以上１０％以下である。ＥＴＢＥの含有量が１体積％以上であれば、ＥＴＢＥ配合によるオクタン価向上の利点が得られ、１５体積％以下とすることで他のガソリン基材との共沸現象により蒸発特性が著しく変化することがなく、ガソリン自動車の適正な運転性が確保できる。

実施例

[0160] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0161] ［実施例Ａ］

＜エタノール成分評価方法＞

以下の実施例、比較例において、エタノールの成分評価を、におい嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析装置（ＪＭＳ－Ｑ１０５０ＧＣ　Ｕｌｔｒａ　Ｑｕａｄ　ＧＣ／ＭＳ日本電子社製）を用いた解析により行った。測定条件は以下のとおりとした。

＜ＧＣ／ＭＳ法の分析条件＞

カラム：ＤＢ－ＷＡＸ（長さ６０ｍ、内径０．２５ｍｍ、膜厚０．２５μｍ）

オーブン温度：４０℃、１分間→５℃／分→１００℃、１０分間→１０℃／分→２５０℃、４分間

サンプリング時間：５分

キャリアガス：Ｈｅ（３．０ｍＬ／分）

[0162] ＜ブタジエン定量方法＞

ブタジエンの定量評価を、ガスクロマトグラフィー装置（ＧＣ－２０１４

、ＳＨＩＭＡＤＺＵ社製）を用いた解析により行った。測定条件は以下のとおりとした。

＜ＧＣ／ＭＳ法の分析条件＞

カラム：Ｒｔ－Ｑ－ＢＯＮＤ（長さ３０ｍ、内径０．３２ｍｍ、膜厚１０μｍ）

オーブン温度：６０℃、１１．５分間→１０℃／分→１００℃、１４．５分間→１０℃／分→２５０℃

サンプリング時間：５分

キャリアガス：Ｈｅ（３０ｃｍ／ｓ）

スプリット比率：７５

[0163] ＜安息香酸エチル定量方法＞

安息香酸エチルの定量評価を、ガスクロマトグラフィー装置を用いた解析により行った。測定条件は以下のとおりとした。

＜ＧＣ／ＭＳ法の分析条件＞

カラム：ＤＢ－１（長さ３０．０ｍ、内径０．２５４ｍｍ、膜厚０．２５ｍ）

昇温条件：３０℃－３００℃　１５℃／ｍｉｎ

キャリアガス：Ｈｅ　１００ｋＰａ

スプリット比：５０

[0164] ＜燃焼効率定量方法＞

エタノールの燃焼効率の定量評価をＦＴＴ社製のコーンカロリーメータを用いた総発熱量解析により行った。

[0165] ［実施例Ａ１］

＜エタノールの調製＞

以下のようにして、エタノールを製造した。

（原料ガス生成工程）

ごみ焼却設備で一般廃棄物を燃焼した後に排出されるガスを用いた。原料ガスの成分は、一酸化炭素約３０体積％、二酸化炭素約３０体積％、水素約

３０体積％および窒素は約１０体積％であった。

[0166]（合成ガス精製工程）

上記にて製造された原料ガスを不純物除去装置であるＰＳＡ装置を用いて、ガス温度を８０℃まで加温した条件にて、合成ガス中に含まれている二酸化炭素を、もとの含有量（約３０体積％）の６０～８０体積％となるように除去した後、１５０℃のスチームを用いた二重管式熱交換器にて、ガスの昇温と２５℃の冷却水を用いた二重管式熱交換器を用いて再冷却を行い、不純物を析出させ析出した不純物をフィルターで除去することにより、合成ガスを製造した。

[0167]（微生物発酵工程）

主反応器、合成ガス供給孔、および排出孔を備えた、クロストリジウム・オートエタノゲナム（微生物）の種菌と、菌培養用の液状培地（リン化合物、窒素化合物および各種ミネラル等を適切量含む）を充填した連続発酵装置（微生物発酵槽）に、上記のようにして得られた合成ガスを連続的に供給し、培養（微生物発酵）を連続３００時間行った。その後、排出孔からエタノールを含有する培養液を約８０００Ｌ抜き出した。

[0168]（分離工程）

上記発酵工程で得られた培養液を、固液分離フィルター装置を用いて培養液導入圧２００ｋＰａ以上の条件にて、エタノール含有液を得た。

[0169]（蒸留工程）

続いて、エタノール含有液を、１７０℃のスチームを用いた加熱器を備えた蒸留装置に導入した。蒸留塔底部の温度を８～１５分以内に１０１℃まで上昇させた後、上記エタノール含有液を蒸留塔中部から導入し、連続運転時においては、塔底部を１０１℃、塔中部を９９℃、頭頂部を９１℃にて、１５秒／Ｌの条件にて連続運転し、精製されたエタノールを得た。

[0170]（エタノール成分評価）

上記のようにして得られたエタノールについて、ガスクロマトグラフ分析結果は図Ａ１に示すとおりであった。

[0171] （ブタジエンの製造方法）

上記のようにして得られたエタノールを用いてブタジエンを製造した。先ず、得られたエタノールは、反応に供するガスとするため、９０℃に熱した単管にエタノールを通して気化させ、気化したエタノールガスを窒素と合流させた。この際のエタノールガスの流量をＳＶ３６０Ｌ／ｈｒ／Ｌ、窒素をＳＶ８４０Ｌ／ｈｒ／Ｌとなるようにマスフローでコントロールすることでエタノール３０体積％（気体換算）と窒素７０体積％（気体換算）との混合ガスとした。続いて、Ｈｆ、ＺｎおよびＣｅを主成分とするブタジエン合成用触媒０．８５ｇが充填された直径１／２インチ（１．２７ｃｍ）、長さ１５．７インチ（４０ｃｍ）のステンレス製の円筒型の反応管を、温度３５０℃、圧力（反応床の圧力）０．１ＭＰａに保持しながら上記混合ガスを連続的に供給することにより、ブタジエン含有ガスを得た。得られたブタジエン含有ガスをＧＣ－２０１４（ＳＨＩＭＡＤＺＵ社製）のガスクロマトグラフィー装置を用いてブタジエンの含有量を定量した。結果は表Ａ１に示されるとおりであった。

[0172] ［比較例Ａ１］

化石燃料由来エタノールである９９度エタノール（甘糟化学産業株式会社製）を用いて、実施例Ａ１と同様の方法によりブタジエンを製造し、実施例Ａ１と同様にしてブタジエンの含有量を定量した。結果は表Ａ１に示されるとおりであった。なお、使用したエタノールの成分評価を実施例Ａ１と同様にして行った。ガスクロマトグラフ分析結果は図Ａ２に示すとおりであった。

[0173] ［比較例Ａ２］

植物の糖化発酵由来である９９度エタノール（甘糟化学産業株式会社製）を用いて、実施例Ａ１と同様の方法によりブタジエンを製造し、実施例Ａ１と同様にしてブタジエンの含有量を定量した。結果は表Ａ１に示されるとおりであった。なお、使用したエタノールの成分評価を実施例Ａ１と同様にして行った。ガスクロマトグラフ分析結果は図Ａ３に示すとおりであった。

[0174] [表A1]

表A1:ブタジエン含有量

	エタノール	ブタジエン含有量(%)
実施例A1	合成ガス由来	61.2
比較例A1	化石燃料由来	57.2
比較例A2	糖化発酵由来	57.5

[0175] 表Ａ１に示されるとおり、ごみ焼却設備で一般廃棄物を燃焼した後に排出されるガスを用いて製造されたエタノールは、従来の化石燃料由来のエタノールや植物からの糖化発酵由来のエタノールに比べて、ブタジエンへの変換効率が高いことが分かった。

[0176] ［実施例Ａ２］

（安息香酸エチルの製造）

実施例Ａ１で使用したエタノールと同じエタノールを用い、以下のようにして安息香酸エチルを製造した。先ず、アルゴン気流下において、安息香酸３６．８ｇとエタノール２００ｍｌを混合させ、濃硫酸９ｍｌを加えて還流させながら５時間攪拌した。その後、室温まで放冷し、減圧下で未反応エタノールを除去し、ジエチルエーテル１００ｍｌで合成した安息香酸エチルを回収した。回収した液を蒸留水で洗浄し、硫化マグネシウムを用いて乾燥させた後、ろ過濃縮した。

得られたろ液を、ガスクロマトグラフィー装置を用いて成分分析を行い、安息香酸エチル合成量を定量した。その際の分析条件を以下に示す。分析結果は表Ａ２に示されるとおりであった。

カラム：ＤＢ－１（長さ３０．０ｍ、内径０．２５４ｍｍ、膜厚０．２５ｍ）

昇温条件：３０－３００℃　１５℃／ｍｉｎ

キャリアガス：Ｈｅ　１００ｋＰａ

スプリット比：５０

[0177] ［比較例Ａ３］

比較例Ａ１で使用した石油化学由来のエタノールを用いた以外は実施例Ａ２と同様にして安息香酸エチルを製造し、定量した。分析結果は表Ａ２に示されるとおりであった。

[0178] ［比較例Ａ４］

比較例Ａ２で使用した石油化学由来のエタノールを用いた以外は実施例Ａ２と同様にして安息香酸エチルを製造し、定量した。分析結果は表Ａ２に示されるとおりであった。

[0179] [表A2]

表A2:安息香酸エチル含有量

	エタノール	安息香酸エチル含有量(%)
実施例A1	合成ガス由来	94.4
比較例A1	化石燃料由来	93.2
比較例A2	糖化発酵由来	93.4

[0180] 表Ａ２に示されるとおり、ごみ焼却設備で一般廃棄物を燃焼した後に排出されるガスを用いて製造されたエタノールは、従来の化石燃料由来のエタノールや植物からの糖化発酵由来のエタノールに比べて、安息香酸エチルへの変換効率が高いことが分かった。

[0181] ［実施例Ａ３］

実施例Ａ１で使用したエタノールと同じエタノールを用いエタノールの燃焼効率を定量した。燃料効率は、無加熱条件下にて、長さ６０ｍｍ×幅６０ｍｍ×高さ３０ｍｍの耐熱容器にエタノール３０ｇを加えたのち着火し、コーンカロリーメータ（ＦＴＴ社製）内で完全に燃焼しきるまでの酸素減少量を測定し、酸素減少量に基づいて総発熱量を算出することにより定量した。定量結果は表Ａ３に示されるとおりであった。

[0182] ［比較例Ａ５］

比較例Ａ１で使用したエタノールを使用した以外は、実施例Ａ３と同様にしてエタノールの燃焼効率を定量した。定量結果は表Ａ３に示されるとおりであった。

[0183] ［比較例Ａ６］

比較例Ａ２で使用したエタノールを使用した以外は、実施例Ａ３と同様にしてエタノールの燃焼効率を定量した。定量結果は表Ａ３に示されるとおりであった。

[0184] [表A3]

表A3:燃焼効率

	エタノール	燃焼効率(kw/kg)
実施例A1	合成ガス由来	7.78
比較例A1	化石燃料由来	7.54
比較例A2	糖化発酵由来	7.57

[0185] ［実施例Ｂ］

＜エタノール成分評価方法＞

以下の実施例、比較例において、エタノールの成分評価を、ガスクロマトグラフィー装置（ＧＣ－２０１４、ＳＨＩＭＡＤＺＵ社製）ＧＣ／ＭＳ法を用いて測定した。測定条件は以下のとおりとした。

＜ＧＣ／ＭＳ法の分析条件＞

カラム：ＤＢ－５ＭＳ（長さ３０ｍ、内径０．２５ｍｍ、膜厚０．２５μｍ）

オーブン温度：４０℃→１０℃／分→３００℃

キャリアガス：Ｈｅ（１．２８ｍＬ／分）

注入口温度：３００℃

検出器温度：３００℃

検出器：水素炎イオン化検出器

注入量：１μＬ（スプリット比１：２０）

[0186] ＜ブタジエン定量方法＞

ブタジエンの定量評価は、実施例Ａと同様にして行った。

[0187] ＜安息香酸エチル定量方法＞

安息香酸エチルの定量評価は、実施例Ａと同様にして行った。

[0188] ＜燃焼効率定量方法＞

エタノールの燃焼効率の定量評価は、実施例Ａと同様にして行った。

[0189] ［実施例Ｂ１］

＜エタノールの調製＞

実施例Ａと同様にしてエタノールを調製した。

[0190] （エタノール成分評価）

上記のようにして得られたエタノールについて、ガスクロマトグラフ分析結果は図Ｂ１および図Ｂ２（拡大図）に示すとおりであった。リテンションタイムが１２分３０秒～１２分４０秒のピークは、ｎ－テトラデカン（Ｃ１４）の標品とリテンションタイムが一致したことから、ｎ－テトラデカン由来のものであることを確認した。また、得られたエタノール中のｎ－テトラデカンの含有量は０．０３ｍｇ／Ｌであった。

[0191] （ブタジエンの製造方法）

上記のようにして得られたエタノールを用いて、実施例Ａと同様にしてブタジエンを製造した。得られたブタジエン含有ガスをＧＣ－２０１４（ＳＨＩＭＡＤＺＵ社製）のガスクロマトグラフィー装置を用いてブタジエンの含有量を定量した。結果は表Ｂ１に示されるとおりであった。

[0192] ［比較例Ｂ１］

化石燃料由来エタノールである９９度エタノール（甘糟化学産業株式会社製）を用いて、実施例Ｂ１と同様の方法によりブタジエンを製造し、実施例Ｂ１と同様にしてブタジエンの含有量を定量した。結果は表Ｂ１に示されるとおりであった。なお、使用したエタノールの成分評価を実施例Ｂ１と同様にして行った。ガスクロマトグラフ分析結果は図Ｂ１に示すとおりであった。ガスクロマトグラフの拡大図（図示せず）において、ｎ－テトラデカン由来のリテンションタイムが１２分３０秒～１２分４０秒のピークは検出されなかった。

[0193] ［比較例Ｂ２］

植物の糖化発酵由来である９９度エタノール（甘糟化学産業株式会社製）

を用いて、実施例Ｂ１と同様の方法によりブタジエンを製造し、実施例Ｂ１と同様にしてブタジエンの含有量を定量した。結果は表Ｂ１に示されるとおりであった。なお、使用したエタノールの成分評価を実施例Ｂ１と同様にして行った。ガスクロマトグラフ分析結果は図Ｂ１に示すとおりであった。ガスクロマトグラフの拡大図（図示せず）において、ｎ－テトラデカン由来のリテンションタイムが１２分３０秒～１２分４０秒のピークは検出されなかった。

[0194] [表B1]

表 B1:ブタジエン含有量

	エタノール	ブタジエン含有量(%)
実施例 B1	合成ガス由来	61.2
比較例 B1	化石燃料由来	57.2
比較例 B2	糖化発酵由来	57.5

[0195] 表Ｂ１に示されるとおり、ごみ焼却設備で一般廃棄物を燃焼した後に排出されるガスを用いて製造されたエタノールは、従来の化石燃料由来のエタノールや植物からの糖化発酵由来のエタノールに比べて、ブタジエンへの変換効率が高いことが分かった。

[0196] ［実施例Ｂ２］

（安息香酸エチルの製造）

実施例Ａ１で使用したエタノールと同じエタノールを用い、実施例Ａと同様にして、安息香酸エチルを製造し、続いてガスクロマトグラフィー装置を用いて成分分析を行い、安息香酸エチル合成量を定量した。分析結果は表Ｂ２に示されるとおりであった。

[0197] ［比較例Ｂ３］

比較例Ｂ１で使用した石油化学由来のエタノールを用いた以外は実施例Ｂ２と同様にして安息香酸エチルを製造し、定量した。分析結果は表Ｂ２に示されるとおりであった。

[0198] ［比較例Ｂ４］

比較例Ｂ２で使用した石油化学由来のエタノールを用いた以外は実施例Ｂ２と同様にして安息香酸エチルを製造し、定量した。分析結果は表Ｂ２に示されるとおりであった。

[0199] [表B2]

表 B2:安息香酸エチル含有量

	エタノール	安息香酸エチル含有量(%)
実施例 B1	合成ガス由来	94.4
比較例 B1	化石燃料由来	93.2
比較例 B2	糖化発酵由来	93.4

[0200] 表Ｂ２に示されるとおり、ごみ焼却設備で一般廃棄物を燃焼した後に排出されるガスを用いて製造されたエタノールは、従来の化石燃料由来のエタノールや植物からの糖化発酵由来のエタノールに比べて、安息香酸エチルへの変換効率が高いことが分かった。

[0201] ［実施例Ｂ３］

実施例Ｂ１で使用したエタノールと同じエタノールを用いエタノールの燃焼効率を定量した。燃料効率は、無加熱条件下にて、長さ６０ｍｍ×幅６０ｍｍ×高さ３０ｍｍの耐熱容器にエタノール３０ｇを加えたのち着火し、コーンカロリーメータ（ＦＴＴ社製）内で完全に燃焼しきるまでの酸素減少量を測定し、酸素減少量に基づいて総発熱量を算出することにより定量した。定量結果は表Ｂ３に示されるとおりであった。

[0202] ［比較例Ｂ５］

比較例Ｂ１で使用したエタノールを使用した以外は、実施例Ｂ３と同様にしてエタノールの燃焼効率を定量した。定量結果は表Ｂ３に示されるとおりであった。

[0203] ［比較例Ｂ６］

比較例Ｂ２で使用したエタノールを使用した以外は、実施例Ｂ３と同様にしてエタノールの燃焼効率を定量した。定量結果は表Ｂ３に示されるとおりであった。

[0204] [表B3]

表 B3:燃焼効率

	エタノール	燃焼効率(kw/kg)
実施例 B1	合成ガス由来	7.78
比較例 B1	化石燃料由来	7.54
比較例 B2	糖化発酵由来	7.57

[0205] ［実施例Ｃ］

＜エタノール成分評価方法＞

エタノール成分評価方法は、上記した実施例Ａと同様にして行った。

[0206] ＜ブタジエン定量方法＞

ブタジエンの定量評価は、実施例Ａと同様にして行った。

[0207] ＜安息香酸エチル定量方法＞

安息香酸エチルの定量評価は、実施例Ａと同様にして行った。

[0208] ＜燃焼効率定量方法＞

エタノールの燃焼効率の定量評価は、実施例Ａと同様にして行った。

[0209] ［実施例Ｃ１］

＜エタノールの調製＞

実施例Ａと同様にしてエタノールを調製した。

[0210] （エタノール成分評価）

上記のようにして得られたエタノールについて、ガスクロマトグラフ分析結果は図Ｃ１に示すとおりであった。リテンションタイムが６分３６秒～６分４５秒のピークは、ｎ－デカン（Ｃ１０）の標品とリテンションタイムが一致したことから、ｎ－デカン由来のものであることを確認した。また、得られたエタノール中のｎ－デカンの含有量は０．３２ｍｇ／Ｌであった。

[0211] （ブタジエンの製造方法）

上記のようにして得られたエタノールを用いて、実施例Ａと同様にしてブタジエンを製造した。得られたブタジエン含有ガスをＧＣ－２０１４（ＳＨＩＭＡＤＺＵ社製）のガスクロマトグラフィー装置を用いてブタジエンの含

有量を定量した。結果は表Ｃ１に示されるとおりであった。

[0212] ［比較例Ｃ１］

化石燃料由来エタノールである９９度エタノール（甘糟化学産業株式会社製）を用いて、実施例Ｃ１と同様の方法によりブタジエンを製造し、実施例Ｃ１と同様にしてブタジエンの含有量を定量した。結果は表Ｃ１に示されるとおりであった。なお、使用したエタノールの成分評価を実施例Ｃ１と同様にして行った。ガスクロマトグラフ分析結果は図Ｃ１に示すとおりであった。ガスクロマトグラフにおいて、ｎ－デカン由来のリテンションタイムが６分３６秒～６分４５秒のピークは検出されなかった。

[0213] ［比較例Ｃ２］

植物の糖化発酵由来である９９度エタノール（甘糟化学産業株式会社製）を用いて、実施例Ｃ１と同様の方法によりブタジエンを製造し、実施例Ｃ１と同様にしてブタジエンの含有量を定量した。結果は表Ｃ１に示されるとおりであった。なお、使用したエタノールの成分評価を実施例Ｃ１と同様にして行った。ガスクロマトグラフ分析結果は図Ｃ１に示すとおりであった。ガスクロマトグラフにおいて、ｎ－デカン由来のリテンションタイムが６分３６秒～６分４５秒のピークは検出されなかった。

[0214] [表C1]

表 C1:ブタジエン含有量

	エタノール	ブタジエン含有量(%)
実施例 C1	合成ガス由来	61.2
比較例 C1	化石燃料由来	57.2
比較例 C2	糖化発酵由来	57.5

[0215] 表Ｃ１に示されるとおり、ごみ焼却設備で一般廃棄物を燃焼した後に排出されるガスを用いて製造されたエタノールは、従来の化石燃料由来のエタノールや植物からの糖化発酵由来のエタノールに比べて、ブタジエンへの変換効率が高いことが分かった。

[0216] ［実施例Ｃ２］

（安息香酸エチルの製造）

実施例Ｃ１で使用したエタノールと同じエタノールを用い、実施例Ａと同様にして、安息香酸エチルを製造し、続いてガスクロマトグラフィー装置を用いて成分分析を行い、安息香酸エチル合成量を定量した。分析結果は表Ｃ２に示されるとおりであった。

[0217] ［比較例Ｃ３］

比較例Ｃ１で使用した石油化学由来のエタノールを用いた以外は実施例Ｃ２と同様にして安息香酸エチルを製造し、定量した。分析結果は表Ｃ２に示されるとおりであった。

[0218] ［比較例Ｃ４］

比較例Ｃ２で使用した石油化学由来のエタノールを用いた以外は実施例Ｃ２と同様にして安息香酸エチルを製造し、定量した。分析結果は表Ｃ２に示されるとおりであった。

[0219] [表C2]

表 C2:安息香酸エチル含有量

	エタノール	安息香酸エチル含有量(%)
実施例 C1	合成ガス由来	94.4
比較例 C1	化石燃料由来	93.2
比較例 C2	糖化発酵由来	93.4

[0220] 表Ｃ２に示されるとおり、ごみ焼却設備で一般廃棄物を燃焼した後に排出されるガスを用いて製造されたエタノールは、従来の化石燃料由来のエタノールや植物からの糖化発酵由来のエタノールに比べて、安息香酸エチルへの変換効率が高いことが分かった。

[0221] ［実施例Ｃ３］

実施例Ｃ１で使用したエタノールと同じエタノールを用いエタノールの燃焼効率を定量した。燃料効率は、無加熱条件下にて、長さ６０ｍｍ×幅６０ｍｍ×高さ３０ｍｍの耐熱容器にエタノール３０ｇを加えたのち着火し、コーンカロリーメータ（ＦＴＴ社製）内で完全に燃焼しきるまでの酸素減少量

を測定し、酸素減少量に基づいて総発熱量を算出することにより定量した。定量結果は表Ｃ３に示されるとおりであった。

[0222] ［比較例Ｃ５］

比較例Ｃ１で使用したエタノールを使用した以外は、実施例Ｃ３と同様にしてエタノールの燃焼効率を定量した。定量結果は表Ｃ３に示されるとおりであった。

[0223] ［比較例Ｃ６］

比較例Ｃ２で使用したエタノールを使用した以外は、実施例Ｃ３と同様にしてエタノールの燃焼効率を定量した。定量結果は表Ｃ３に示されるとおりであった。

[0224] [表C3]

表 C3:燃焼効率

	エタノール	燃焼効率(kw/kg)
実施例 C1	合成ガス由来	7.78
比較例 C1	化石燃料由来	7.54
比較例 C2	糖化発酵由来	7.57

[0225] ［実施例Ｄ］

＜エタノール成分評価方法＞

エタノール成分評価方法は、上記した実施例Ａと同様にして行った。

[0226] ＜ブタジエン定量方法＞

ブタジエンの定量評価は、上記した実施例Ａと同様にして行った。

[0227] ＜安息香酸エチル定量方法＞

安息香酸エチルの定量評価は、上記した実施例Ａと同様にして行った。

[0228] ＜燃焼効率定量方法＞

エタノールの燃焼効率の定量評価は、上記した実施例Ａと同様にして行った。

[0229] ［実施例Ｄ１］

＜エタノールの調製＞

実施例Ａと同様にしてエタノールを調製した。

[0230]（エタノール成分評価）

上記のようにして得られたエタノールについて、ガスクロマトグラフ分析結果は図Ｄ１および図Ｄ２（拡大図）に示すとおりであった。リテンションタイムが１５分００秒～１５分１５秒のピークは、ｎ－ヘキサデカン（Ｃ１６）の標品とリテンションタイムが一致したことから、ｎ－ヘキサデカン由来のものであることを確認した。また、得られたエタノール中のｎ－ヘキサデカンの含有量は０．０５ｍｇ／Ｌであった。

[0231]（ブタジエンの製造方法）

上記のようにして得られたエタノールを用いて、実施例Ｂと同様にしてブタジエンを製造した。得られたブタジエン含有ガスをＧＣ－２０１４（ＳＨＩＭＡＤＺＵ社製）のガスクロマトグラフィー装置を用いてブタジエンの含有量を定量した。結果は表Ｄ１に示されるとおりであった。

[0232]［比較例Ｄ１］

化石燃料由来エタノールである９９度エタノール（甘糟化学産業株式会社製）を用いて、実施例Ｄ１と同様の方法によりブタジエンを製造し、実施例Ｄ１と同様にしてブタジエンの含有量を定量した。結果は表Ｄ１に示されるとおりであった。なお、使用したエタノールの成分評価を実施例Ｄ１と同様にして行った。ガスクロマトグラフ分析結果は図Ｄ１に示すとおりであった。ガスクロマトグラフの拡大図（図示せず）において、ｎ－ヘキサデカン由来のリテンションタイムが１５分００秒～１５分１５秒のピークは検出されなかった。

[0233]［比較例Ｄ２］

植物の糖化発酵由来である９９度エタノール（甘糟化学産業株式会社製）を用いて、実施例Ｄ１と同様の方法によりブタジエンを製造し、実施例Ｄ１と同様にしてブタジエンの含有量を定量した。結果は表Ｄ１に示されるとおりであった。なお、使用したエタノールの成分評価を実施例Ｄ１と同様にして行った。ガスクロマトグラフ分析結果は図Ｄ１に示すとおりであった。ガ

スクロマトグラフの拡大図（図示せず）において、ｎ－ヘキサデカン由来のリテンションタイムが１５分００秒～１５分１５秒のピークは検出されなかった。

[0234] [表D1]

表 D1:ブタジエン含有量

	エタノール	ブタジエン含有量(%)
実施例 D1	合成ガス由来	61.2
比較例 D1	化石燃料由来	57.2
比較例 D2	糖化発酵由来	57.5

[0235] 表Ｄ１に示されるとおり、ごみ焼却設備で一般廃棄物を燃焼した後に排出されるガスを用いて製造されたエタノールは、従来の化石燃料由来のエタノールや植物からの糖化発酵由来のエタノールに比べて、ブタジエンへの変換効率が高いことが分かった。

[0236] ［実施例Ｄ２］

（安息香酸エチルの製造）

実施例Ｄ１で使用したエタノールと同じエタノールを用い、実施例Ｂと同様にして、安息香酸エチルを製造し、続いてガスクロマトグラフィー装置を用いて成分分析を行い、安息香酸エチル合成量を定量した。

[0237] ［比較例Ｄ３］

比較例Ｄ１で使用した石油化学由来のエタノールを用いた以外は実施例Ｄ２と同様にして安息香酸エチルを製造し、定量した。分析結果は表Ｄ２に示されるとおりであった。

[0238] ［比較例Ｄ４］

比較例Ｄ２で使用した石油化学由来のエタノールを用いた以外は実施例Ｄ２と同様にして安息香酸エチルを製造し、定量した。分析結果は表Ｄ２に示されるとおりであった。

[0239]

[表D2]

表 D2:安息香酸エチル含有量

	エタノール	安息香酸エチル含有量(%)
実施例 D1	合成ガス由来	94.4
比較例 D1	化石燃料由来	93.2
比較例 D2	糖化発酵由来	93.4

[0240] 表Ｄ２に示されるとおり、ごみ焼却設備で一般廃棄物を燃焼した後に排出されるガスを用いて製造されたエタノールは、従来の化石燃料由来のエタノールや植物からの糖化発酵由来のエタノールに比べて、安息香酸エチルへの変換効率が高いことが分かった。

[0241] ［実施例Ｄ３］

実施例Ｄ１で使用したエタノールと同じエタノールを用いエタノールの燃焼効率を定量した。燃料効率は、無加熱条件下にて、長さ６０ｍｍ×幅６０ｍｍ×高さ３０ｍｍの耐熱容器にエタノール３０ｇを加えたのち着火し、コーンカロリーメータ（ＦＴＴ社製）内で完全に燃焼しきるまでの酸素減少量を測定し、酸素減少量に基づいて総発熱量を算出することにより定量した。定量結果は表Ｄ３に示されるとおりであった。

[0242] ［比較例Ｄ５］

比較例Ｄ１で使用したエタノールを使用した以外は、実施例Ｄ３と同様にしてエタノールの燃焼効率を定量した。定量結果は表Ｄ３に示されるとおりであった。

[0243] ［比較例Ｄ６］

比較例Ｄ２で使用したエタノールを使用した以外は、実施例Ｄ３と同様にしてエタノールの燃焼効率を定量した。定量結果は表Ｄ３に示されるとおりであった。

[0244]

[表D3]

表 D3:燃焼効率

	エタノール	燃焼効率(kw/kg)
実施例 D1	合成ガス由来	7.78
比較例 D1	化石燃料由来	7.54
比較例 D2	糖化発酵由来	7.57

[0245] 表Ａ３～Ｄ３に示されるとおり、ごみ焼却設備で一般廃棄物を燃焼した後に排出されるガスを用いて製造されたエタノールは、従来の化石燃料由来のエタノールや植物からの糖化発酵由来のエタノールに比べて、燃焼効率が高いことが分かった。

請求の範囲

[請求項1] ガスクロマトグラフ質量分析法（ＧＣ／ＭＳ法）により測定したガスクロマトグラフにおいて、

リテンションタイムが、下記（Ａ）～（Ｄ）からなる群より選択されるピークの少なくとも一つを有する、エタノール。

（Ａ）５分２５秒～５分３５秒のピークと２分５５秒～３分５秒の二つのピーク、

（Ｂ）１２分３０秒～１２分４０秒のピーク、

（Ｃ）６分３６秒～６分４５秒のピーク、および

（Ｄ）１５分００秒～１５分１５秒のピーク

[請求項2] 前記ガスクロマトグラフにおいて、リテンションタイムが前記（Ａ）のピークに加えて更に５分３０秒～５分３５秒のピークを有する、請求項１に記載のエタノール。

[請求項3] 前記（Ｂ）のピークが、ｎ－テトラデカン由来である、請求項１に記載のエタノール。

[請求項4] ｎ－テトラデカンの濃度が、０．０１ｍｇ／Ｌ以上１．０ｍｇ／Ｌ以下である、請求項３に記載のエタノール。

[請求項5] 前記（Ｃ）のピークが、ｎ－デカン由来である、請求項１に記載のエタノール。

[請求項6] ｎ－デカンの濃度が、０．０１ｍｇ／Ｌ以上１．０ｍｇ／Ｌ以下である、請求項５に記載のエタノール。

[請求項7] 前記（Ｄ）のピークが、のピークが、ｎ－ヘキサデカン由来である、請求項１に記載のエタノール。

[請求項8] ｎ－ヘキサデカンの濃度が、０．０１ｍｇ／Ｌ以上１．０ｍｇ／Ｌ以下である、請求項７に記載のエタノール。

[請求項9] 一酸化炭素および水素を含むガスを基質とする、請求項１～８のいずれか一項に記載のエタノール。

[請求項10] 前記一酸化炭素および水素を含むガスが廃棄物由来である、請求項

９に記載のエタノール。

[請求項11] 微生物発酵由来である、請求項１～１０のいずれか一項に記載のエタノール。

[請求項12] 炭素源を一酸化炭素および水素を含む合成ガスに変換する工程と、

前記一酸化炭素および水素を含む合成ガスを微生物発酵槽に供給し、微生物発酵によりエタノール含有液を得る微生物発酵工程と、

前記エタノール含有液を、微生物を含む液体ないし固体成分とエタノールを含む気体成分とに分離する分離工程と、

前記気体成分を凝縮させて液化する液化工程と、

前記液化工程で得られた液体物からエタノールを精製する精製工程と、

を含み、

前記精製されたエタノールは、

ガスクロマトグラフ質量分析法（ＧＣ／ＭＳ法）により測定したガスクロマトグラフにおいて、

リテンションタイムが、下記（Ａ）～（Ｄ）からなる群より選択されるピークの少なくとも一つを有する、エタノールの製造方法。

（Ａ）５分２５秒～５分３５秒のピークと２分５５秒～３分５秒の二つのピーク、

（Ｂ）１２分３０秒～１２分４０秒のピーク、

（Ｃ）６分３６秒～６分４５秒のピーク、および

（Ｄ）１５分００秒～１５分１５秒のピーク

[請求項13] 前記合成ガスを精製する工程を更に含む、請求項１２に記載の方法。

[請求項14] 前記炭素源が廃棄物由来である、請求項１２または１３に記載の方法。

[請求項15] 化成品、ポリマー原料、または燃料に使用される、請求項１～１１のいずれか一項に記載のエタノール。

[請求項16] 請求項１～１１のいずれか一項に記載のエタノールを原料とする化成品。

[請求項17] 請求項１～１１のいずれか一項に記載のエタノールおよび／または請求項１～６のいずれか一項に記載のエタノールを原料とするエチル－ｔ－ブチルエーテルを含む、燃料。

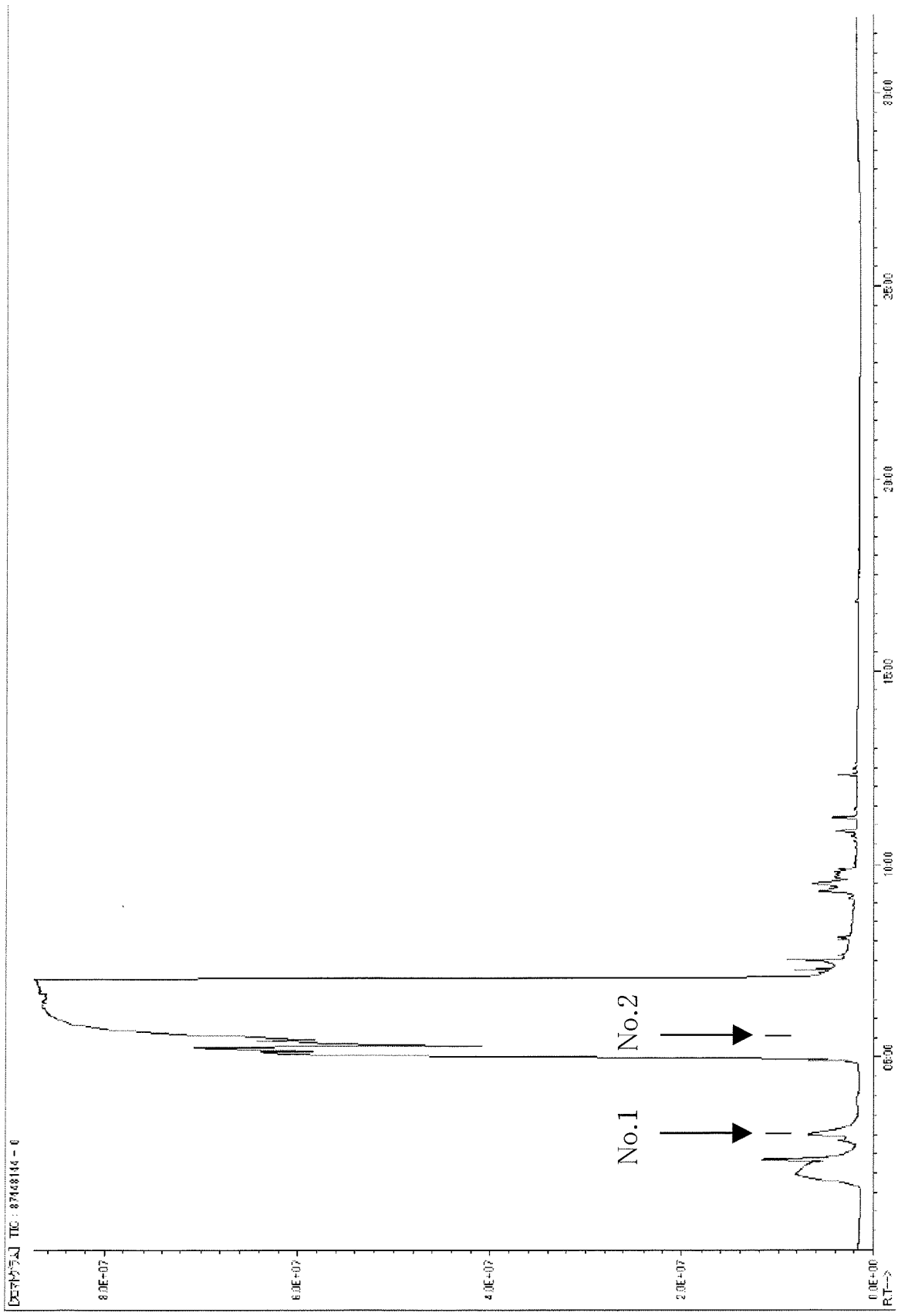
[請求項18] 請求項１～１１のいずれか一項に記載のエタノールを原料とするポリマー原料。

[請求項19] エチレン、プロピレン、ブタジエン、酢酸エチル、イソブテン、（メタ）アクリル酸メチル、アクリル酸、アミノヘキサン酸、およびジエチルカーボネートからなる群から選択される、請求項１８に記載のポリマー原料。

[請求項20] 請求項１８または１９に記載のポリマー原料からなるポリマー。

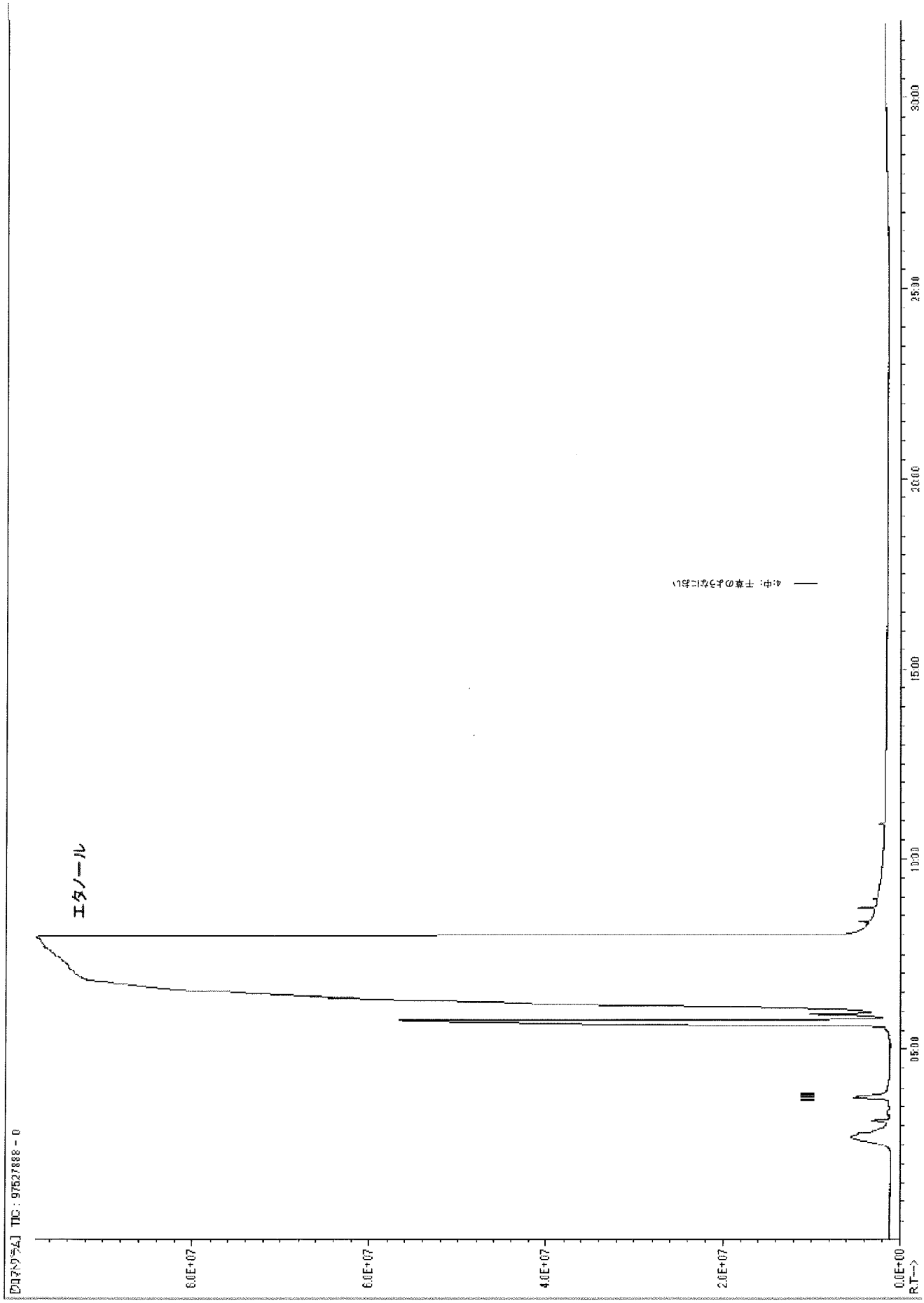
[請求項21] 請求項２０に記載のポリマーからなる成形品。

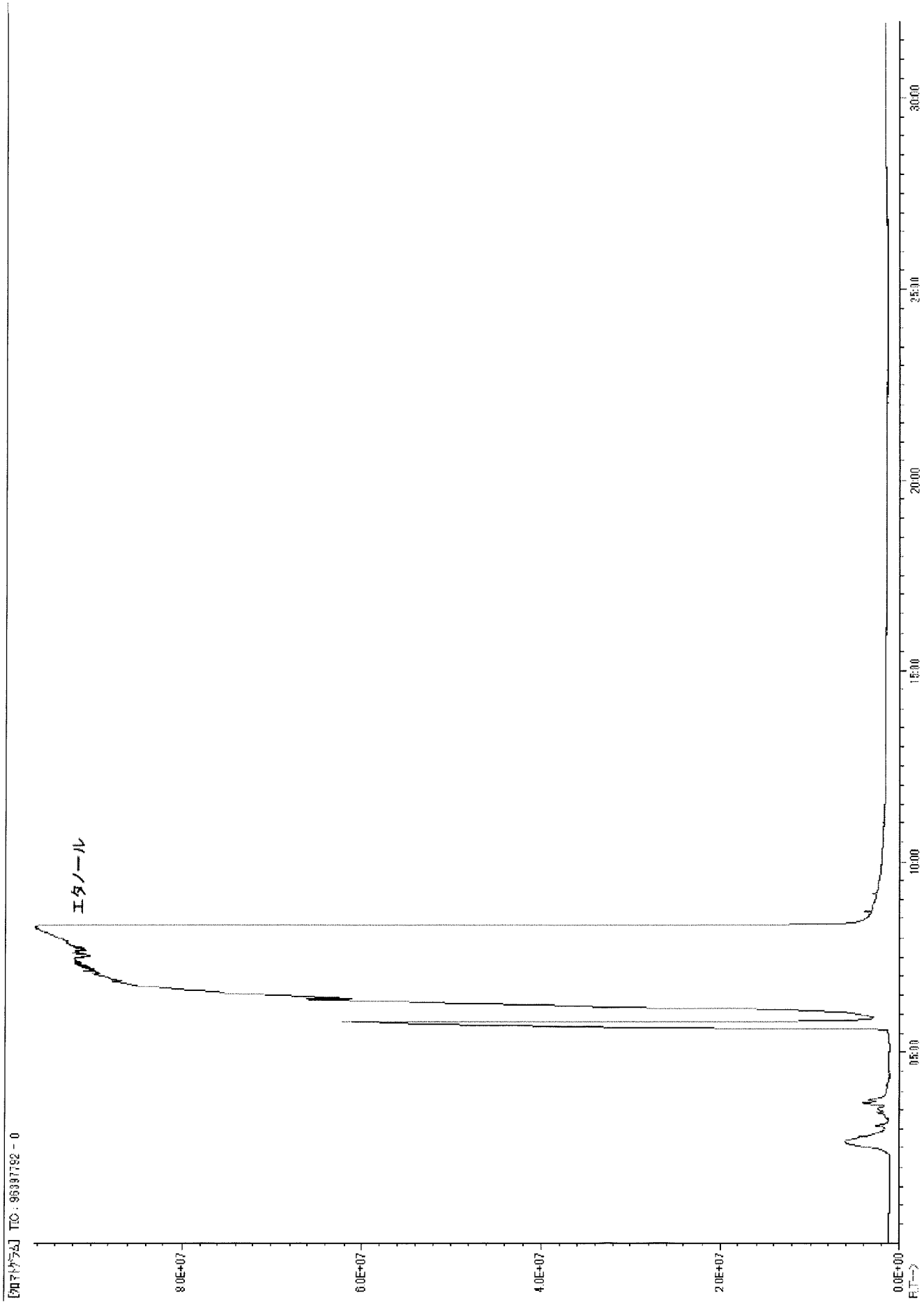
[図 A1]



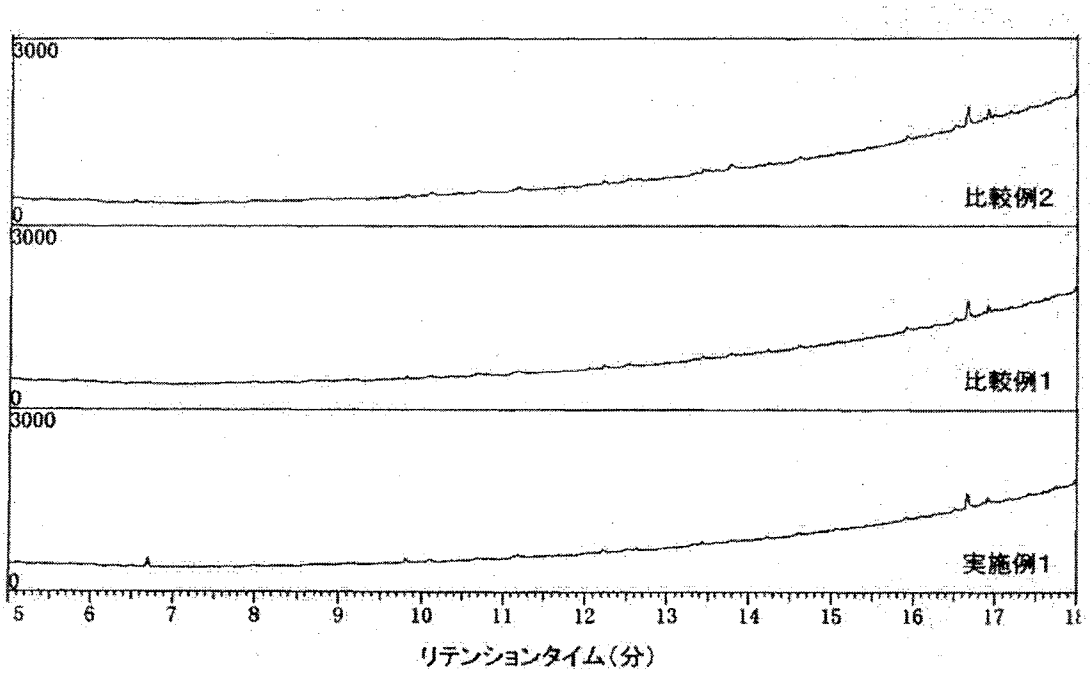
においN.o.	検知時間	においの強さ※
1	2分59秒	中
2	5分32秒	弱

[図 A2]

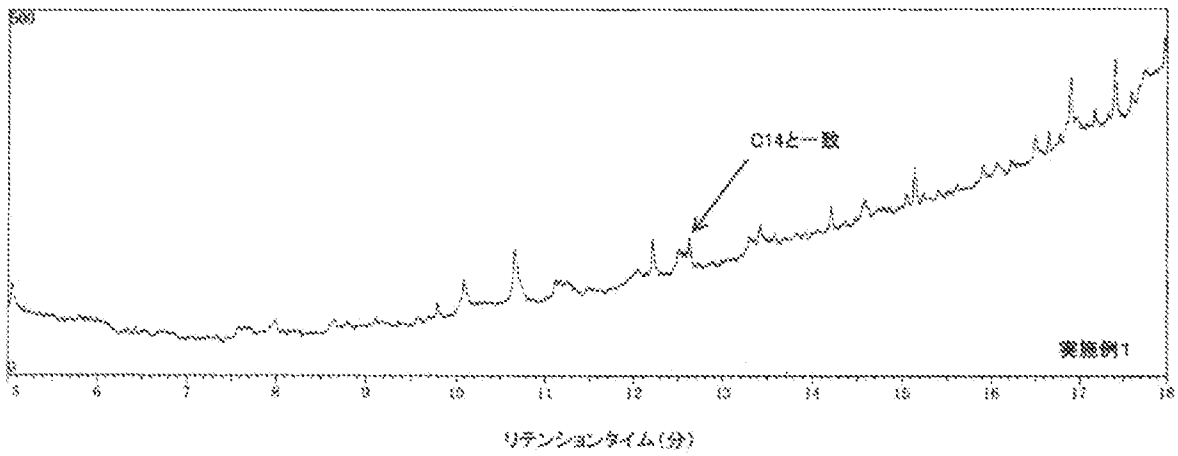

エタノール
4:中: 干草のような匂い
R.T--->
0.0E+00
2.0E+07
4.0E+07
6.0E+07
8.0E+07
05:00
10:00
15:00
20:00
25:00
30:00


エタノール
8.0E+07
6.0E+07
4.0E+07
2.0E+07
0.0E+00
5.00
10.00
15.00
20.00
25.00
30.00

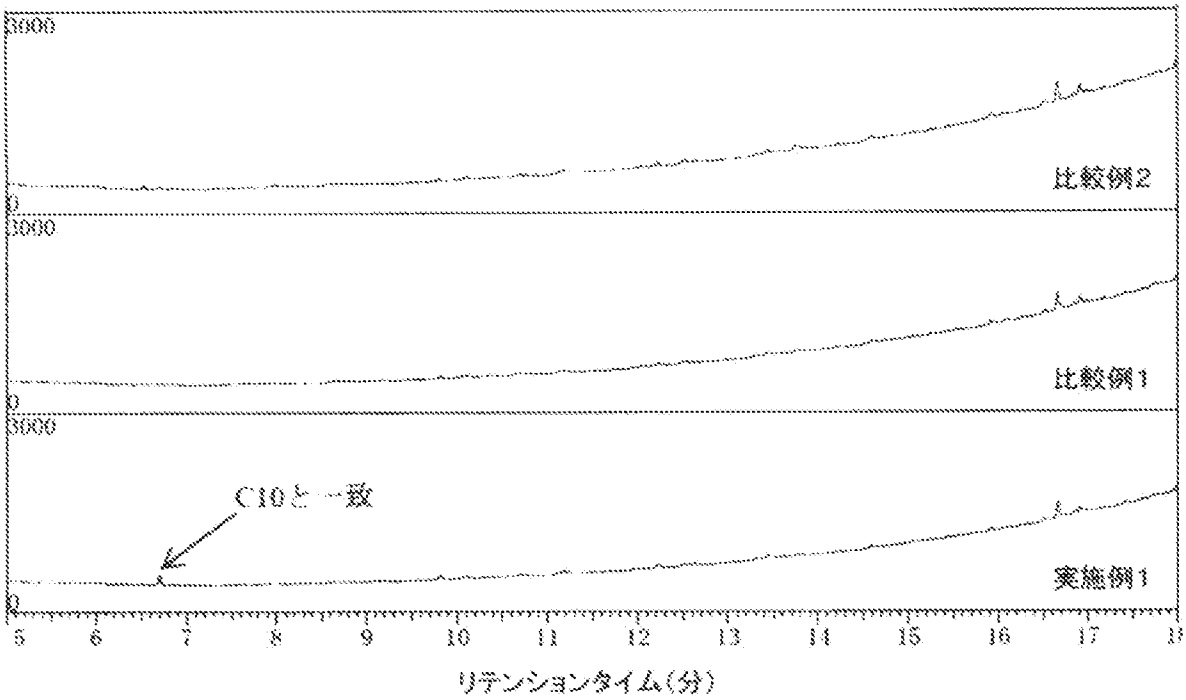
[図B1]


3000
0
比較例2
3000
0
比較例1
3000
0
実施例1
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
リテンションタイム(分)

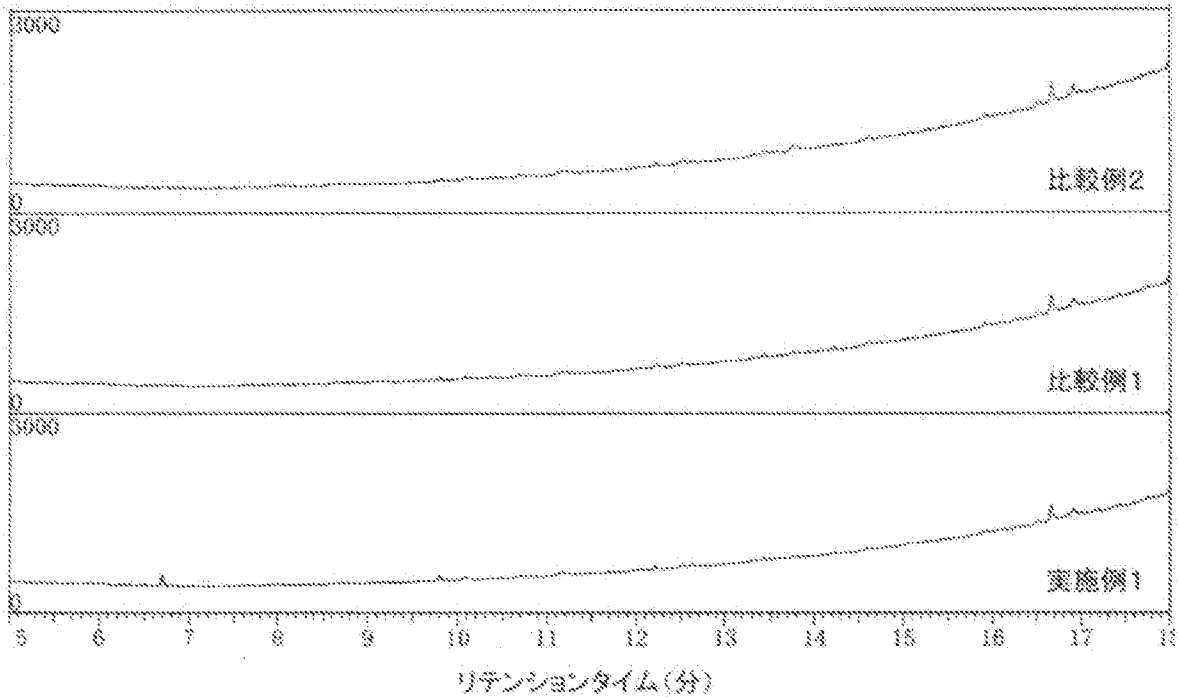
[図B2]


C14と一致
実施例1
リテンションタイム(分)

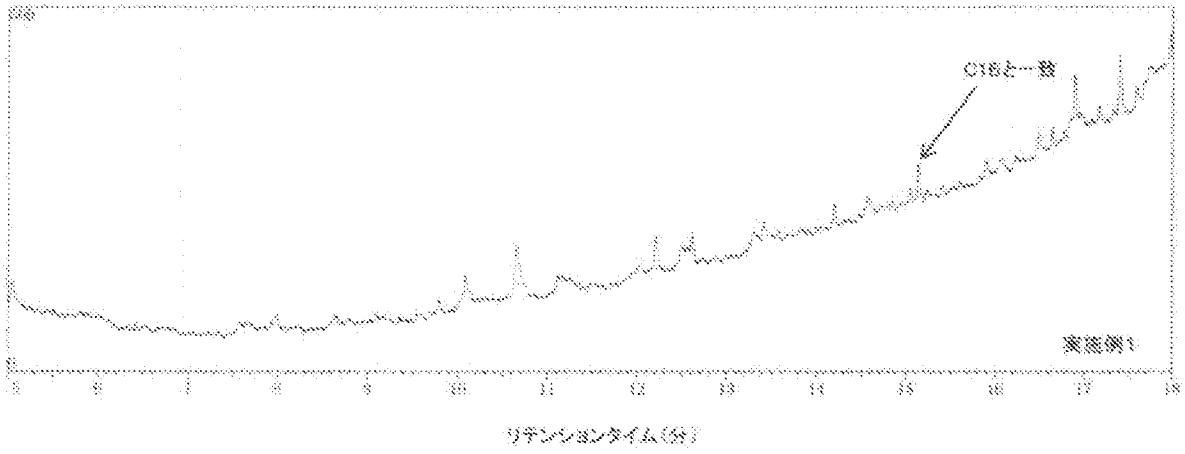
[図C1]


3000
0
比較例2
3000
0
比較例1
3000
0
C10と一致
実施例1
5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17
リテンションタイム(分)

[図D1]


3000
0
比較例2
3000
0
比較例1
3000
0
実施例1
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
リテンションタイム(分)

[図D2]


C16と一致
実施例1
リテンションタイム(分)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/003026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C 9/15(2006.01)i; C07C 9/22(2006.01)i; C07C 11/167(2006.01)i; C07C 31/08(2006.01)i; C07C 43/04(2006.01)i; C07C 69/78(2006.01)i; C08F 36/04(2006.01)i; C08F 36/06(2006.01)i; C08F 212/06(2006.01)i; C08F 236/04(2006.01)i; C12P 7/06(2006.01)i; C07C 67/08(2006.01)i
FI: C12P7/06; C07C9/15; C07C9/22; C07C11/167; C07C31/08; C07C43/04 Z; C07C67/08; C07C69/78; C08F36/04; C08F36/06; C08F212/06; C08F236/04
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)
C07C9/15; C07C9/22; C07C11/167; C07C31/08; C07C43/04; C07C69/78; C08F36/04; C08F36/06; C08F212/06; C08F236/04; C12P7/06; C07C67/08

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	JP 2018-070465 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 10.05.2018 (2018-05-10) claims 1-15, table 2	1-21
A	WO 2010/082202 A2 (NOVARENA TECHNOLOGIES LTD.) 22.07.2010 (2010-07-22) table 5	1-21

☐ 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 02 April 2020 (02.04.2020)	Date of mailing of the international search report 14 April 2020 (14.04.2020)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/003026

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-070465 A	10 May 2018	(Family: none)	
WO 2010/082202 A2	22 Jul. 2010	JP 2012-515080 A table 5 US 2011/0272858 A1 EP 2387475 A2 KR 10-2011-0104567 A CN 102348514 A MX 2011007626 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/003026

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 9/15(2006.01)i; C07C 9/22(2006.01)i; C07C 11/167(2006.01)i; C07C 31/08(2006.01)i; C07C 43/04(2006.01)i; C07C 69/78(2006.01)i; C08F 36/04(2006.01)i; C08F 36/06(2006.01)i; C08F 212/06(2006.01)i; C08F 236/04(2006.01)i; C12P 7/06(2006.01)i; C07C 67/08(2006.01)i
FI: C12P7/06; C07C9/15; C07C9/22; C07C11/167; C07C31/08; C07C43/04 Z; C07C67/08; C07C69/78; C08F36/04; C08F36/06; C08F212/06; C08F236/04

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））

C07C9/15; C07C9/22; C07C11/167; C07C31/08; C07C43/04; C07C69/78; C08F36/04; C08F36/06; C08F212/06; C08F236/04; C12P7/06; C07C67/08

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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 2018-070465 A (積水化学工業株式会社) 10.05.2018 (2018-05-10) 請求項1-15、表2	1-21
A	WO 2010/082202 A2 (NOVARENA TECHNOLOGIES LTD.) 22.07.2010 (2010-07-22) Table 5	1-21

☐ 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抵触するものではなく、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
02.04.2020	14.04.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
野村　英雄 4N 4155
電話番号 03-3581-1101 内線 3448

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/003026

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-070465 A	10.05.2018	（ファミリーなし）	
WO 2010/082202 A2	22.07.2010	JP 2012-515080 A 表５ US 2011/0272858 A1 EP 2387475 A2 KR 10-2011-0104567 A CN 102348514 A MX 2011007626 A	