(12) **PATENT**

(19) NO (11) **341184** (13) **B1**

NORGE (51) Int Cl.
B01D 9/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20080984	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2006.07.26 PCT/CH2006/000391
(22)	Inng.dag	2008.02.25	(85)	Videreføringsdag	2008.02.25
(24)	Løpedag	2006.07.26	(30)	Prioritet	2005.07.26, CH, 1254/05
(41)	Alm.tilgj	2008.02.25			
(45)	Meddelt	2017.09.04			

(73) Innehaver Sulzer Chemtech AG, Sulzer-Allee 48, CH-8404 WINTERTHUR, Sveits
Resitec Participacoes Ltda, Av Anchieta, 173, 110 Andar, Sala 113, Centro, BR-CEP-13015-903 CAMPINAS, SP, Brasil

(72) Oppfinner Rodolfo Rohr, Av Anchieta, 173, 110 Andar, Sala 113, Centro, BR-CEP-13015-903 CAMPINAS, SP, Brasil
Ali Nikzad, c/o Sulzer Chemtech AG, Sulzer Allee 48, CH-8404 WINTERTHUR, Sveits
Andrzej Kuszlik, c/o Sulzer Chemtech AG, Sulzer Allee 48, CH-8404 WINTERTHUR, Sveits

(74) Fullmektig Tandberg Innovation AS, Postboks 1570 Vika, 0118 OSLO, Norge

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte og anordning for rensing av høytsmeltende organiske råprodukter eller blandinger av forbindelser ved fraksjonert lagvis krystallisering**

(56) Anførte publikasjoner
US 4420427 A
US 4672218 A
US 5961935 A
EP 0646399 A
US 3649708 A
WO 0121572 A
US 6664419 B1

(57) Sammendrag

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte og en anordning for rensing og/eller separering av fortrinnsvis høytsmeltende organiske råprodukter eller blandinger av forbindelser inneholdende, spesielt, høytsmeltende og/eller spaltbare steroler, ved lagvis krystallisering på første varmevekslerflater. Råproduktet mottas i et oppløsningsmiddel eller en oppløsningsmiddelblanding og bringes deretter i kontakt med varmevekslerflater. Det ønskede produkt krystalliserer på varmevekslerflatene ved langsom kjøling. Oppløsningsmiddel som fordamper under krystalliseringen eller utsvettingsprosessen, kondenseres og tilbakeføres til blandingen.

Oppfinnelsesområde

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte og en anordning for rensing av fortrinnsvis høytsmeltende organiske råprodukter eller blandinger av forbindelser ved fraksjonert lagvis krystallisering ut fra oppløsningsmiddelblandinger.

Teknikkens stand

Rensing av organiske forbindelser ved fraksjonert krystallisering på vertikale varmevekslerflater – enten i en statisk krystallisator eller i en dynamisk krystallisator med fallende film – er blitt benyttet i flere tiår i industrien for å oppnå organiske forbindelser i industriell målestokk med en høy grad av renhet. Én fordel ved fraksjonert krystallisering er at bruk av et oppløsningsmiddel vanligvis kan unngås. En forhåndsrenset blanding, som allerede inneholder den ønskede forbindelse i en høy konsentrasjon, blir ofte benyttet ved fraksjonert krystallisering.

Bruk av oppløsningsmidler ved fraksjonert lagvis krystallisering er derfor uønsket, fordi virkningsgraden av prosessene vil rammes. Spesielt vil energibalansen være langt mer ugunstig, fordi det kreves mer energi for oppvarming og kjøling av blandingen. Dessuten vil det være en risiko for at det rensede produkt fortsatt vil være forurenset med spor av det benyttede oppløsningsmiddel. Rensing av relativt høytsmeltende organiske forbindelser, som smelter ved temperatur over ca. 100 °C, fra oppløsningsmidler er aldri tidligere blitt vurdert i prosesser i industriell målerstokk, fordi oppløsningsmidlet i det tilfelle ville fordampe i det minste delvis. På grunn av fordampningen av oppløsningsmidlet vil sammensetningen og følgelig blandingens separasjonsegenskaper variere. Imidlertid ville det oppstå en høy sikkerhetsrisiko som følge av en ledsagende økning i trykket ved avdampning av oppløsningsmidler i tillegg til de uønskede utslipp. For øvrig ville det påløpe meget høye utbyggingskostnader, dersom krystallisatorene skulle utformes og bygges for drift ved så høye trykk. Dessuten ville en oppgradering av eksisterende anlegg ikke være mulig.

I US patentskrift nr. 3 621 664 (Saxer) beskrives en fremgangsmåte og en anordning for utskillelse av stoffer fra en væskeblanding. Innretningen består av en krystallisator med anordninger for å danne en væskefilm på kjølende overflater som kan oppvarmes eller kjøles ved hjelp av et varmeoverføringsmedium. Denne metode er egnet for krystallisering av den angjeldende forbindelse fra smelten eller fra en oppløsning inneholdende den ønskede forbindelse.

I WO00/45928 beskrives en fremgangsmåte og en anordning for rensing av forbindelser ved krystallisering. Under krystalliseringen blir en smelte eller en blanding inneholdende hovedsakelig den ønskede forbindelse og forurensninger krystallisert på kjølende flater. En tilstrekkelig mengde av et oppløsningsmiddel tilsettes til smelten for å holde i oppløsning minst én forbindelse som har tendens til å utfelles. Oppløsningsmidlet tilsettes direkte gjennom et forbindelsespunkt til krystallisatoren. Det angis

imidlertid i WO00/45928 at det bør tilsettes så lite oppløsningsmiddel som mulig til smelten.

Krystallisering fra oppløsninger kan utføres i de tidligere kjente krystalliseringsanordninger kun dersom temperaturene som benyttes under krystalliseringsprosessen er langt lavere enn kokepunktene for de benyttede oppløsningsmidler. I motsatt fall vil uønsket fordampning av oppløsningsmidlet finne sted allerede under krystallisering og sågar under smelting av krystallene. Uønskede konsentrasjonsgradienter frembringes i oppløsningsblandingen som følge av oppløsningsmiddelfordampning, hvilket har en forstyrrende innvirkning på en ensartet krystallisering. Det kan også skje at når forbindelser som smelter ved høyere temperaturer krystalliseres, vil damptrykket av det benyttede oppløsningsmiddel allerede være relativt høyt, slik at konsentrasjonen av de oppløste forbindelser øker som følge av fordampning av oppløsningsmidlet uten markert koking.

I US patentskrift nr. 4 420 427 beskrives en fremgangsmåte for å oppnå steroler eller sterolblandinger fra ikke-forsåpbare fraksjoner av ekstrakter av vegetabilsk opprinnelse, spesielt av nøytrale forbindelser av rå såpe fra sulfat-cellulose-prosessen. Ved den beskrevne fremgangsmåte oppløses sterolfraksjonen i en blanding av alkohol og vann under oppvarming, hvoretter det foretas kjøling med utfelning av sitosterol. Dette svarer til en klassisk oppslemningskrystallisasjon. Den utfelte sitosterol frafiltreres, og ikke-sterolforbindelsene elueres med aceton eller en blanding av aceton og metanol. I US patentskrift nr. 4 420 427 angis det videre at en sitosterolblanding fås ved bruk av metanol som oppløsningsmiddel, hvilken blanding har den følgende omtrentlige sammensetning: kamposterol (4-5 %), β-sitosterol (65-75 %) og α-sitosterol (15-25 %). Denne blanding kan så separeres, for eksempel ved fraksjonert krystallisasjon (oppslemningskrystallisasjon), slik at det fås ren α-sitosterol. Dersom ren β-sitosterol skal oppnås, anbefales det å benytte metyletylketon og vann som oppløsningsmiddel. Ulempen ved fremgangsmåten er imidlertid at det er vanskelig å befri krystallene fullstendig fra vedheftende moderlut ved filtrering eller sentrifugering. Dessuten medfører håndteringen av residuet, transporten av faststoffene og mange bevegelige deler store kostnader i teknisk henseende.

I US patentskrift nr. 6 344 573 beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av rå fytosterol, ved hvilken råmaterialet først forsåpes, hvoretter den uforsåpede fraksjon, som inneholder all fytosterolen, fjernes fra såpematriksen ved fordampning og destillasjon under høyt vakuum. Dermed oppnås en blanding med et sterolinnhold på ca. 50 %. For å tilfredsstille kravene som stilles i næringsmiddelindustrien og den farmasøytiske industri, må den urene fytosterol konsentreres og renses ytterligere. Metodene som for tiden anvendes, er ekstraksjon og oppslemningskrystallisasjon ved hjelp av egnede oppløsningsmidler, med påfølgende faseseparasjon ved filtrering/-sentrifugering eller ved ekstraksjon med superkritiske fluider.

Ekstraksjon med oppløsningsmidler er en kompleks prosess, da de tilgjengelige oppløsningsmidler ikke er tilstrekkelig selektive, slik at det må benyttes en blanding av flere oppløsningsmidler. Dette krever en omfattende gjenvinning av oppløsningsmiddel.

Gjenstanden for oppfinnelsen

Med utgangspunkt i denne kjente teknikk foreslås det med den foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte og en anordning som er egnede for utrensing av relativt høytsmeltende blandinger/forbindelser, som for eksempel vegetabilske og animalske steroler, fra oppløsningsmidler. Spesielt er det et siktemål å tilveiebringe en fremgangsmåte og en anordning som egner seg for rensing av høytsmeltende råproduktblandinger eller spaltbare (temperaturfølsomme) forbindelser eller slike som har tendens til å krystallisere til ugunstige krystallformer. Et ytterligere siktemål er å tilveiebringe en fremgangsmåte og en anordning for rensing av vegetabilske og animalske steroler med et relativt høyt smeltepunkt.

Beskrivelse

I henhold til den foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte og en anordning for å rense et høytsmeltende organisk råprodukt eller blandinger av forbindelser som angitt i kravene 1 og 27. Fremgangsmåten for å rense et høytsmeltende organisk råprodukt eller blandinger av forbindelser med et smeltepunkt på 80 °C ved fraksjonert lagvis krystallisering,
Omfatter de følgende trinn:

- å oppløse det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser i et oppløsningsmiddel eller en oppløsningsmiddelblanding for fremstilling av en oppløsningsblanding av en ønsket sammensetning,
- å bringe oppløsningsblandingen i kontakt med første varmevekslerflater av en krystallisator og å tillate den å avkjøles langsomt, slik at det dannes et krystallag med den ønskede forbindelse på de første varmevekslerflater, og
- å kondensere det fordampende oppløsningsmiddel under den fraksjonerte lagvise krystalliseringen, og å tilbakeføre det til krystallisatoren.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen medfører den fordel at høytsmeltende forbindelser som for eksempel steroler, som ikke kan krystalliseres fra deres smelte, kan renses ved fraksjonert lagvis krystallisering. I motsetning til ved suspensjonskrystallisering kan det unngås bruk av filtre og sentrifuger. Ved kondenseringen av fordampet væske er det mulig å benytte konvensjonelle krystallisatorer, fordi de ikke trenger å være utformet for høyt trykk. Ved bruk av kondensatorer kan trykkøkningen holdes lav under driften. Trykkøkningen kan holdes lavere enn 100 mbar og fortrinnsvis lavere enn 50 mbar, hvilke verdier er akseptable for konvensjonelle typer av lag-

krystallisatorer. På grunn av den umiddelbare kondensering av fordampende oppløsningsmiddel og dets tilbakeføring til blandingen, bibeholdes blandingens sammensetning under krystalliseringen, og dette gir ikke opphav til noen uønsket/forstyrrende konsentrasjonsgradient. En ytterligere fordel består i at forbindelser som ikke kan krystalliseres fra smelten, eller som krystalliserer til ugunstige krystallformer eller har tendens til å undergå termisk nedbrytning, også kan renses ved denne fremgangsmåte. Fremgangsmåten medfører også den fordel at relativt høytsmeltende forbindelser med et smeltepunkt på 80 °C eller høyere også kan renses. Fremgangsmåten er derfor også egnet for krystallisering av forbindelser fra oppløsninger som inneholder et overskudd (på vektbasis) av oppløsningsmiddel.

Det benyttede oppløsningsmiddel kan ha et kokepunkt som er lavere eller høyere enn smeltepunktet for den ønskede forbindelse. Fortrinnsvis benyttes et lavtkokende oppløsningsmiddel, spesielt et oppløsningsmiddel med et kokepunkt som er lavere enn smeltepunktet for den ønskede forbindelse. Dette medfører den fordel at oppløsningsmiddelresiduet lettere lar seg fjerne fra krystallene enn i det tilfelle hvor det benyttes høytkokende oppløsningsmidler. På grunn av den samtidige kondensering av oppløsningsmidlet, i det minste under krystalliseringsprosessen, kan den opprinnelige sammensetning av blandingen opprettholdes. I denne forbindelse er det hensiktsmessig å veie mengdene av den tilsatte urene blanding og det tilsatte oppløsningsmiddel, eller å bestemme mengdene av dem på andre måter, for eksempel ved å måle oppfyllingsnivåene eller ved å måle og integrere strømningshastigheten under overføringen til mottakerbeholderen.

Oppløsningsmidlet eller oppløsningsmiddelblandingen mottas fortrinnsvis med en forhåndsbestemt temperatur. Råblandingen oppvarmes og smeltes om nødvendig, og innføres deretter i det mottatte oppløsningsmiddel eller den mottatte oppløsningsmiddelblanding på en egnet måte. På en slik måte kan en meget plutselig og heftig fordampning av oppløsningsmidlet forhindres, dersom det benyttede oppløsningsmiddels kokepunkt er lavere enn størkningspunktet for råproduktet eller blandingen av forbindelser som skal renses. Oppløsningsmidlet eller oppløsningsmiddelblandingen blir med fordel omrørt eller tvangssirkulert (f.eks. ved rundpumping) under oppløsningen av råblandingen. Dette kan bidra til å hindre lokal overopphetning og overdreven koking av det mottatte oppløsningsmiddel. Oppløsningsmiddel som fordamper i mottakerbeholderen, blir fortrinnsvis kondensert og tilbakeført til denne. Dette gjør det mulig å holde konsentrasjonsforholdene konstante i stor grad.

I henhold til en foretrukket fremgangsmåte avstedkommes turbulent blanding, spesielt nær veggen, ved kontrollert oppløsningsmiddelkoking. Dette innebærer at en tilstekkelig mengde varmeenergi tilføres til oppløsningsblandingen for å oppnå en lett koking og bobling direkte ved veggene. Dette akselererer i betydelig grad oppløsningen av smeltede forbindelser som flokkulerer når de innføres i oppløsningsmidlet som

koker ved lavere temperatur enn den smeltede forbindelses størkningspunkt. Varmeoverføringsmediet føres fortrinnsvis inn i mottakerens varmekappe på en slik måte at senkningen av dets temperatur når det passerer gjennom varmekappen, kompenserer for variasjonen i oppløsningsmidlets kokepunkt, hvilket varierer lokalt i henhold til dybden under væskeflaten. Derfor tilføres tilstrekkelig mye varmeenergi til oppløsningsmiddelblandingen for å oppnå en temperaturgradient i varmekappen som kompenserer nøyaktig for trykkavhengigheten av oppløsningsmidlets kokepunkt. Fordelen med dette er at ensartet koking finner sted langs hele den oppvarmede vegg. Samtidig kan væsken sirkuleres for å bidra til å oppnå blanding av oppløsningsmidlet og råproduktet som skal oppløses.

Krystallaget blir med fordel utsvettet etter at det ikke-krystalliserte residuum (restoppløsningen) er blitt drenert, og de gjenværende krystaller renses ytterligere (dvs. omkrystalliseres) i ytterligere trinn. På denne måte kan det oppnås sluttprodukter med hvilke som helst renhetsnivåer. I henhold til en foretrukket fremgangsmåte skilles krystallaget fra det første krystalliseringstrinn fra krystalliseringsflatene (de første varmevekslerflater) i det første krystalliseringstrinn, og krystallaget skilles fra krystalliseringsflatene (første varmevekslerflater) ved at det føres oppløsningsmiddel over disse snarere enn ved smelting. Mengden av oppløsningsmiddel blir fortrinnsvis bestemt på forhånd, for eksempel ved utveiing, slik at blandingen til slutt har den krevde sammensetning for det neste krystalliseringstrinn. Det kan være aktuelt å utføre flere første krystalliseringstrinn, å samle opp det utsvettede krystallisat og å rense det i et andre krystalliseringstrinn etter at en tilstrekkelig mengde er blitt akkumulert (dette gjelder på tilsvarende måte for flere enn to trinn).

Fortrinnsvis blir en utsvettingsfraksjon fra det andre krystalliseringstrinn lagret midlertidig og senere blandet med friskt råprodukt og oppløsningsmiddel og renset i et nytt første krystalliseringstrinn. Avhengig av den ønskede renhet av sluttproduktet blir krystallisatet (krystallene) fortrinnsvis blandet med en egnet mengde oppløsningsmiddel, slik at det dannes en blanding med en sammensetning som er egnet for den neste krystallisering, hvilken blanding så renses i et ytterligere (andre) krystalliseringstrinn.

I en foretrukket variant sørges det for at enten kjølevann eller damp ledes gjennom varmevekslerflatene via et primært kjøle-/oppvarmingskretsløp, som er forbundet med de primære varmevekslerflater. Fordelen med dette er at krystalliseringen, utsvettingen og smelteprosessene alltid utføres med ett og samme medium (sekundært kretsløp) og er i stand til å finne sted meget raskere, fordi varmeoverføringsmediet allerede foreligger ved egnede temperaturer.

Én mulig anvendelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er for rensing av blandinger inneholdende fytosteroler. Ønskede forbindelser, som skal fremstilles med en høy grad av renhet, inkluderer for eksempel β-sitosteroler, stanol, fytostanol, deres

derivater, spesielt deres esterderivater, eller steroler av animalsk opprinnelse. De uønskede forbindelser (forurensninger) som skal skilles ut fra den urene blanding av forbindelser, innbefatter, i disse eksempler, kampestaner, sitostaner, kampestanoner, sitostanoser, fettalkoholer, α-steroler, fettsyrer og andre komponenter, spesielt kromatogene komponenter. Rensingen av urene sterolblandinger og utvinningen av kolesterol, sitosterol, kamposterol, stigmasterol, avenasterol eller brassikasterol, eller to eller flere av de ovennevnte forbindelser fra en blanding som inneholder ytterligere (uønskede) forbindelser, er et ytterligere, uavhengig siktemål med oppfinnelsen.

Etanol og/eller propanol foretrekkes som oppløsningsmiddel for rensing av sterol- eller fytosterolblandinger. Fordelen med disse oppløsninger er at de også kan anvendes i påfølgende prosesser og derfor ikke har noen forstyrrende innvirkning på de påfølgende fremgangsmåtetrinn. Oppløsningsmidlet som inneholdes i krystallsjiktet, fjernes med fordel ved fordampning forut for smeltingen av krystallene. På denne måte er det mulig å oppnå nesten oppløsningsmiddelfrie produkter.

En anordning for rensing av et høytsmeltende organisk råprodukt eller blandinger av forbindelser ved fraksjonert lagvis krystallisering, i henhold til oppfinnelsen, omfatter:

- en krysallisator med første varmevekslerflater gjennom hvilke et varmeoverførings-medium er i stand til å strømme eller sirkulere,
- minst én første tank for mottak av det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser,
- minst én andre tank for lagring av sluttproduktet eller produktfraksjonene, og
- rørledninger for tilførsel av det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser til krystallisatoren og for å overføre det rensede produkt til den andre tanken, hvor;
- en mottakertank og en tank for lagring av oppløsningsmiddel er tilveiebrakt,
- den første tank for råproduktet er forbundet med mottakertanken (61) via et tilførselsrør, og
- tanken for lagring av oppløsningsmiddel er forbundet via rørledninger med mottakertanken og med krystallisatoren,
- krystallisatoren er forbundet med andre varmevekslerflater for kondensering av oppløsningsmiddel fordampet under krystalliseringen og for å returneres til krystallisatoren og
- en kondensator er forbundet med mottakertanken.

Anordning omfatter mottagerbeholder og en lagringstank for oppløsningsmiddel, ved at den første beholder for råproduktet er forbundet med mottakerbeholderen via et tilførselsrør, ved at lagringstanken for oppløsningsmiddel er forbundet med rørledninger til mottakerbeholderen og til krystallisatoren, ved at krystallisatoren er forbundet med andre varmevekslerflater (kondensator), og ved at en kondensator er anbrakt i eller på mottakerbeholderen. Krystallisatoren ifølge oppfinnelsen medfører den fordel at forbindelser som ikke tidligere kunne krystalliseres fra smelten, eller krystalliserte til ugunstige krystallformer, nå kan renses ved lagvis krystallisering på varmevekslerflater. Anvendelsesområdet for krystalliseringsanordningen er betydelig utvidet, fordi også lavtkokende oppløsningsmidler kan benyttes. De andre varmevekslerflater tjener til å kondensere oppløsningsmiddel som måtte fordampe under krystalliseringen og å tilbakeføre det til krystallisatoren.

De andre varmevekslerflater anordnes med fordel i krystallisatoren. Et slikt arrangement er særlig velegnet for statiske krystallisatorer. I dette tilfelle kan de andre varmevekslerflater anordnes på toppen av den statiske krystallisator, over de første varmevekslerflater. De andre varmevekslerflater strekker seg fortrinnsvis hovedsakelig gjennom hele tverrsnittsarealet av krystallisatoren, slik at konsentrasjonsgradientene som dannes ved fordampning av oppløsningen unngås, fordi det kondenserte oppløsningsmiddel blir jevnt fordelt over overflaten av den benyttede oppløsning. Imidlertid er det også tenkelig å feste en ekstern kondensator til krystallisatoren.

De andre varmevekslerflater, spesielt dem for dynamiske krystallisatorer, anordnes på utsiden av krystallisatoren. Fordelen med dette er at ensartet blanding finner sted på utsiden av krystallisatoren ved sirkulering av oppløsningen. En anordning av de andre varmevekslerflater på utsiden av krystallisatoren er ideell for dynamiske krystallisatorer. Fordampende oppløsningsmiddel kan derfor tilbakeføres direkte til bunnen av den dynamiske krystallisator.

En kondensator anordnes med fordel også på mottakerbeholderen. Dette gjør det mulig å returnere fordampende oppløsningsmiddel ved oppløsning av en smeltet forbindelse. Det er også hensiktsmessig å anordne en kondensator på lagringstanken for oppløsningsmiddel. Denne kondensator gjør det mulig å oppsamle oppløsningsmidlet som fortsatt fordamper under kondensering eller smelting av krystallene.

I en særlig foretrukket utførelsesform blir et primært kjøle-/oppvarmingskretsløp forbundet med de første varmevekslerflater, hvilket kretsløp har en første og en andre oppvarmings-/kjøleenhet. Bruk av to eller flere separate oppvarmings-/ kjøleenheter medfører den fordel at krystalliseringen, utsvettingen og smelteprosessene kan akselereres vesentlig når varmeoverføringsmediene allerede er til stede ved temperaturer som kreves for disse prosesser. Oppvarmings-/kjøleenhetene kan også kombineres

med egnede lagringsbeholdere for varmeoverføringsmedium, slik at det er et tilstrekkelig lager av varmeoverføringsmedium ved hver temperatur, og at prosessbelastingstopper derfor ikke påtrykkes de primære oppvarmings-/kjøleenheter.

Det primære kjøle-/oppvarmingskretsløp utstyres med fordel med tre energienheter, nemlig en første energienhet for å frembringe kjølt vann med en første lav temperatur, en andre energienhet for å frembringe kjølevann med en andre, midlere temperatur og en tredje energienhet for å frembringe damp med en tredje, høy temperatur.

Fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen kan anvendes for rensing av blandinger av forbindelser med høyt smeltepunkt, som for eksempel β-sitosterol, stanol, fytostanol og deres derivater, spesielt deres esterderivater eller steroler av animalsk opprinnelse. I disse eksempler er størkningspunktene for forbindelsene som skal renses fortrinnsvis høyere enn kokepunktene for de benyttede oppløsningsmidler.

Et ytterligere siktemål med oppfinnelsen er en anordning som omfatter en mottakerbeholder som er utstyrt med en varmekappe som omslutter beholderen i det minste delvis, slik at væske som mottas i beholderen under drift kan oppvarmes, og ved at det er anordnet en kondensator i eller på mottakerbeholderen for kondensering av fordampende oppløsningsmiddel. Fordelen med denne anordning er at forbindelser med høyere smeltepunkt kan oppløses uten bruk av noe røreverk ved generering av en nødvendig grad av væskeomrøring ved regulert koking. Videre kan oppløsningsmidlet tvangssirkuleres, som omtalt mer detaljert for ovenfor.

Oppfinnelsen beskrives nærmere i det nedenstående med henvisning til tegningene, som viser utførelseseksempler. På figurene er de samme henvisningstall benyttet for de samme deler.

Fig. 1 viser en første utførelsesform av en krystalliseringsanordning med en statisk krystallisator.

Fig. 2 viser en del av krystalliseringsanordningen ifølge fig. 1 i forstørret målestokk.

Fig. 3 viser krystalliseringsanordningen vist på fig. 2, men med en krystallisator med dynamisk fallende film istedenfor en statisk krystallisator.

Fig. 4 viser et første eksempel på en krystallisator med en kjølespiral anordnet i den øvre del av krystalliseringsrommet.

Fig. 5 viser et andre eksempel på en krystallisator med en platevarmeveksler anordnet i den øvre del av krystalliseringsrommet istedenfor en spiral.

Fig. 6 viser et tredje eksempel på en utførelse av en krystallisator med en ekstern varmeveksler (kondensator) anordnet på toppen av krystallisatoren.

Fig. 7 viser skjematisk et eksempel på en mottaker med en varmekappe og en kondensator, i hvilken mottaker råproduktet innføres og oppløses i et mottatt oppløsningsmiddel.

Fig. 8 viser mottakeren ifølge fig. 7 med oppvarmet varmekappe.

Fig. 9 viser mottakeren ifølge fig. 7 under drift.

Eksemplet på en utførelsesform av en krystalliseringsanordning 11 som er vist på figur 1, har en såkalt statisk krystallisator 13 med første varmevekslerflater 17 anordnet i et krystalliseringsrom 15, gjennom hvilke flater varmeoverføringsmedium strømmer under drift. Varmevekslerflater 17 er forbundet via rørledninger 19, 21 med et primært kjøle-/oppvarmingskretsløp 23. Kjøle-/oppvarmingskretsløpet 23 har tre energienheter, nemlig en første enhet 25 for kjølt vann, en andre energienhet for kjølevann av en midlere temperatur og en tredje energienhet for damp. De tre energienheter er forbundet via rørledninger 26, 28, 30 og 19 med varmevekslerflater 17. De individuelle rørledninger 26, 28 og 30 kan avstenges ved hjelp av ventiler 31, 33, 35, slik at varmeoverføringsmediet av ønsket temperatur, fra en gitt energienhet, alltid kan tilføres til varmevekslerflatene. En pumpe 37 innsatt i rørledning 21 benyttes for å føre varmeoverføringsmediet gjennom rørledningen 19, 21, 26, 28 og 30. Et forbiledningsrør 39 med en ventil 41 gjør det mulig å tilbakeføre varmeoverføringsmedium for å blandes med varmeoverføringsmedium som kommer fra den første, andre eller tredje energienhet 25, 27, 29. På denne måte kan enhver temperatur av mediet som strømmer til krystallisatoren, bygges opp, i området mellom temperaturene av varmeoverføringsmediene fra den kaldeste og den varmeste energienhet. For dette formål er det tilveiebrakt et kontrollkretsløp omfattende kontroll- og blandeventiler 41 og 43 og en temperaturmåler 45.

Andre (nr. 2) varmevekslerflater 45 er tilrettelagt i den øvre del av krystalliseringsrommet 15. Disse andre varmevekslerflater 45 er forbundet med et andre (sekundært) kjølekretsløp 49 (ikke vist i detalj på figurene). Kjøleenergien kan her oppnås for eksempel fra én av de ovennevnte energienheter – for kjølt vann eller kjølevann.

Krystallisator 13 er forbundet via rørledning 51 med en lagringstank 53 for oppløsningsmiddel. Lagringstanken 53 for oppløsningsmiddel mottar et oppløsningsmiddel eller en oppløsningsmiddelblanding som kan tilføres via et tilførselsrør 55. En kondensator 47 er forbundet med oppløsningsmiddeltanken for kondensering av oppløsningsmiddeldamp som slipper ut fra oppløsningsmiddeltanken 53 eller fra krystallisatoren.

Lagringstanken 53 for oppløsningsmiddel er via rørledning 59 forbundet med en mottakerbeholder 61. Mottakerbeholder 61 har en tilførselsrørledning 63 som er forbundet med en råprodukttank 65. En tilførselspumpe 67 fører råproduktet fra råprodukttanken 65 til mottakerbeholder 61 under drift. Tilførselsrørledning 63 munner ut i sirkulasjonsrørledning 71 for oppløsning eller i mottakerbeholder 61 på toppen.

Mottaker 61 er via en oppladningsrørledning 67 forbundet med krystallisator 13. En pumpe 69 i rørledning 67 tjener til å overføre den mottatte blanding inn i

krystallisator 13. Oppladningsrørledningen 67 er ført inn i krystallisatoren 13 i dennes øvre del, hvor den mottatte blanding kan fordeles jevnt over kjøleflatene via egnede fordelere (for en nærmere beskrivelse, se nedenfor). Rørledningen 67 har en sidegren, nemlig sirkulasjonsrørledningen 71 for oppløsning, som er forbundet med mottakerbeholderen 61. Den mottatte blanding kan overføres til krystallisatoren 13 ved åpning av ventil 75 og lukking av ventil 73, eller den kan rundpumpes når ventil 75 er stengt og ventil 73 er åpen. Rundpumpingen kan akselerere oppløsningen av råproduktet.

Krystallisator 13 er via et samlerør 77 forbundet med en rørledning 79 til mottakerbeholder 61. Dessuten er samlerøret 77 forbundet via ventiler 80, 81 og rørledninger 83, 84 med henholdsvis tanker 85 og 87. Her tjener tanken 85 til å motta krystalliseringsresiduet (restoppløsningen), mens tanken 87 mottar sluttproduktet. Under drift kan residuet pumpes (med pumpe 89) fra tanken 85 til en annen separasjonsenhet, fortrinnsvis en destillasjonsenhet, fra hvilken det gjenvundne oppløsningsmiddel tilbakeføres til oppløsningsmiddeltanken 53.

Samlerøret 77 kan avstenges med en avstengningsventil 91. Væske kan dreneres fra krystallisator 13 enten til mottaker 61 eller til tanker 85, 87, i henhold til innstillingen av de respektive ventiler 80, 81 eller 93.

I den her som eksempel viste utførelsesform er det også installert en mellomtank 95. Mellomtanken 95 er også forbundet med samlerøret 77 (rørledning 98, ventil 99) og er likeledes forbundet via rørledning 100 og ventil 101 med mottakerbeholderen.

En overstrømningsrørledning 103, som er forbundet med krystallisatoren like ovenfor varmevekslerflatene 17, forbinder krystalliseringsrommet 15 med rørledning 79. Blanding kan dreneres fra krystallisatoren 13 og inn i mottakeren 61 gjennom overstrømningsrørledning 103.

Rørsystemet, som gjør det mulig å dekke og spyle de enkelte tanker med en inert gassatmosfære, er angitt ved henvisningstall 155.

Eksemplet på en utførelsesform vist på figur 3 avviker fra anordningen vist på figurer 1 og 2 ved at det i stedet for en statisk krystallisator 13 er benyttet en krystallisator 14 med fallende film. Krystallisatoren med fallende film har, som tidligere kjent i faget, en produktsirkulasjonsrørledning 107 med pumpe 109 for transport av blandingen som skal krystalliseres, i kretsløpet fra bunnen 111 til toppen 113 av krystallisatoren. En kondensator 47 er anordnet på utsiden av krystallisatoren 14, og kondensatorens 47 tilknytningspunkt 11 er direkte forbundet med bunnen av krystallisatoren med fallende film.

Forskjellige utførelser av statiske krystallisatorer 13 er vist på figurer 4-6, hvilke krystallisatorer har andre (nr. 2) varmevekslerflater vist ved henholdsvis 47a, 47b og 47c, i ulike arrangementer, over de første varmevekslerflater. Varmevekslerflater 47a og 47b kan for eksempel være utformet som en rørbunt 47a og en platestabel

47b, som er anordnet i krystallisatoren over de første varmevekslerflater 17. Imidlertid er det også tenkelig å benytte en ekstern kondensator 47c, som kan være flensforbundet med krystallisatoren og utformet for eksempel som en rørvarmeveksler.

De statiske krystallisatorer som anvendes i en utførelsesform av krystalliseringsanordningen ifølge oppfinnelsen, kjennetegnes ved at væskefordelerne 117 er anordnet rett over de første varmevekslerflater 17. Væskefordelerne 117 tjener til å fordele oppløsningsmiddel eller oppvarmet blanding ensartet over de første varmevekslerflater, hvilket gjør det mulig å fjerne de vedheftende krystallag fra krystalliseringsflatene ved oppløsning, uten at dette resulterer i overopphetning.

Mottakerbeholderen 61 som er vist på figurer 7-9, er utstyrt med en kondensator 119 som tjener til å kondensere fordampende oppløsningsmiddel under oppløsningen av det innførte råprodukt. Kondensatoren 119 er utstyrt med forbindelsesrørledninger 121 gjennom hvilke et kjølemedium eller kuldemedium kan sirkuleres.

En sirkulasjonsrørledning 123 og et fordelingsrør 125 gjør det mulig å rundpumpe væskeblandingen under driften, spesielt under oppløsningsoperasjonen. Fordelingsrøret 125 har flere åpninger 127 som er rettet nedad eller ut til siden, gjennom hvilke sirkulert oppløsning fordeles i mottakerbeholderen 61. Fordelingsrøret 125 strekker seg en kort avstand fra bunnen 126 av mottakeren, slik at væskeblandingen kan settes i bevegelse, spesielt i bunnen av tanken.

Et annet spesielt trekk ved mottaker 61 er at den er utstyrt med en varmekappe 129. Varmeenergi kan tilføres til mottakeren 61 på en kontrollert måte ved hjelp av varmekappen 129. Varmekappen 129 er fortrinnsvis utformet som en dobbeltkappe 131, gjennom hvilken det sirkuleres et varmeoverføringsmedium. I bunnen 126 har dobbeltkappen én eller flere innløpsåpninger 131 for tilførsel av et varmeoverføringsmedium, og i det øvre perifere område har den ytterligere én eller flere utløpsåpninger 133 for uttak av varmeoverføringsmediet. Varmeenergi tilføres ved sirkulering av et varmeoverføringsmedium fra bunnen til toppen i varmekappen, slik at oppløsningsmidlet koker svakt ved beholderens vegger (bobling; se fig. 8). Bobling som frembringes ved at svak koking er tilstrekkelig til å frembringe en turbulent omrøring, akselererer oppløsningen av blandingen som skal renses, og spesielt råproduktflatene som kan dannes under oppløsningsoperasjonen, og som har en tendens til å synke ned mot bunnen av beholderen. Figur 9 viser hvordan fordampende oppløsningsmiddel kondenseres på kondensatoren 119 og drypper tilbake i væsken.

Mottakeren kan ha de følgende egenskaper:

- Kappen kan oppvarmes med damp eller med et væskeformig varmeoverføringsmedium.
- Kappen kan være av den konvensjonelle type (dobbel vegg) eller av en type med fordypninger eller formstansede plater.

- Det er viktig å holde en så ensartet temperaturfordeling som mulig på mottakerbeholderens innervegg når oppløsningsmidlet koker, slik at det oppnås en ensartet bobling over alle de fuktede deler av beholderens vegger. Bruk av varm damp er fordelaktig, fordi denne fordeles jevnt gjennom kappen. Følgelig kreves det ingen spesielle forholdsregler, som for eksempel ledeplater og lignende i kappen.
- Når det benyttes et væskeformig varmeoverføringsmedium, må dette føres langs hele veggoverflaten. Dette oppnås ved hjelp av hensiktsmessig utformede ledeplater eller lignende innretninger.
- Fordelen ved å benytte et væskeformig varmeoverføringsmedium er: oppløsningsmidlets kokepunkt (som er trykkavhengig) øker i retningen fra overflaten og ned mot tankens bunn som følge av at det hydrostatiske trykk øker med økende dybde. Varmeoverføringsmediet blir derfor med fordel innført i kappen i beholderens bunn og tatt ut på toppen. Dets temperatur faller, fordi varmeoverføringsmediet avgir varmeenergi til det kokende oppløsningsmiddel (i motsetning til dette kondenseres damp overalt ved den samme temperatur). Varmeoverføringsmediets massegjennomgang kan innstilles slik at dets temperatur avtar i samme grad (på dets vei fra inntaket til varmekappens uttak) som kokepunktet av oppløsningsmidlet fra tankens bunn til dens overflate. Dette sikrer at det oppnås et ekstremt ensartet varmeinntak, slik at det oppnås en meget ensartet bobling over hele den oppvarmede veggflate.

Generell beskrivelse av fremgangsmåten:

I. Fremstilling

Råblandingen som skal renses, holdes i tanken T-2 ved en temperatur over størkningspunktet. Temperaturer over størkningspunktet, fortrinnsvis ca. 10-15 °C over størkningspunktet, er egnede.

I tank T-1 holdes oppløsningsmidlet, for eksempel etanol, ved en temperatur som er egnet for påfølgende inntak av blandingen som skal krystalliseres (se nedenfor, II.2.) Etanolen kan tilbakeføres partielt eller i sin helhet fra en gjenvinningsprosess. Tank T-1 er på toppen utstyrt med kjøleflater (kondensator) som kjøles med kjølt vann eller kjølevann og hindrer oppløsningsmidlet i å fordampe fra tanken.

II. Mottak av oppløsningsmidlet

En egnet mengde av oppløsningsmidlet (målt f.eks. ved måling av oppfyllingsnivået i tank T-3 eller i tank T-1, eller ved utveiing i tanker T-1 og/eller T-3,

eller ved strømningsmåling) overføres til tank T-3. Avhengig av ordningen av tankene kan overføringen finne sted ved gravitet (åpning av dreneringsventilen på T-1) eller ved hjelp av en pumpe (ikke vist).
Oppløsningsmidlet sirkuleres med pumpe P-3 i det korte kretsløp (ventil 75 lukket, ventil 73 åpen). Råblandingen tilsettes nå til oppløsningsmidlet med pumpe P-2. Strømningshastigheten gjennom P-2 velges slik at det ikke finner sted noen plutselig fordampning av det sirkulerte oppløsningsmiddel. Med kondensatoren tilfestet (f.eks. kjøling med kjølevann) forhindres fordampning av oppløsningsmidlet fra tanken. Strømmen av kondensert oppløsningsmiddel reduserer også kokingen av oppløsningsmiddelblandingen på overflaten i tank T-3. Mengden av råblanding som tilføres, måles og reguleres ved hjelp av egnede innretninger (se 1 ovenfor) – måling av oppfyllingsnivå eller ved veiing av tank T-3 og/eller T-2, eller ved måling og beregning av den totale strøm av råblandingen.

III: <u>Krystallisering</u>

Den mottatte oppløsning pumpes inn i krystallisatoren med pumpe P-3. En statisk eller dynamisk (f.eks. med fallende film) krystallisator kan benyttes for krystallisering. Den foretrukne krystallisering av substansen som skal renses, foretas ved programmert senkning av temperaturen i krystallisatoren (kjøle-/oppvarmningskretsløp med temperert varmeoverføringsmedium). De (eventuelle) kjølende flater i den øvre seksjon av krystallisatoren (f.eks. kjøling med kjølevann) hindrer oppløsningsmiddeldampen i å unnslippe ved kondensering og tilbakeføring av det kondenserte oppløsningsmiddel til krystallisatoren. Krystalliseringen avsluttes etter at en foreskreven mengde av den benyttede substans er blitt utkrystallisert. Denne mengde kan overvåkes ved hjelp av konvensjonelle metoder under krystalliseringen, for eksempel måling av nivået i oppsamlingstanken i en krystallisator med fallende film, eller ved krystallisering med en definert temperaturregulering innenfor et definert tidsrom.

IV. <u>Drenering av restoppløsningen og kondensering</u>

Den ikke-krystalliserte restoppløsning, som inneholder konsentrerte forurensninger (uønskede substanser), dreneres inn i tank T-5.
Krystallmassen utsvettes i krystallisatoren ved langsom oppvarming (kontrollert temperaturregulering). Utsvettingsfraksjonen kan så fortsatt dreneres inn i tank T-5. Den utsvettede mengde kan bestemmes ved veiing i tank T-5 eller i krystallisatoren (idet hver av disse innretninger installeres på veieceller) eller ved nivåmåling i tank T-5. Det andre kutt av utsvettingsfraksjonen dreneres inn i tank T-3 (utsvettingsfraksjoner dreneres alltid ved gravitet), hvor det tilsettes

til blandingen som benyttes for krystallisering i den neste krystalliseringssyklus. Dersom den krystalliserte fraksjon skal omkrystalliseres for ytterligere rensing (i et ytterligere krystalliseringstrinn), blir det andre kutt av utsvettingsfraksjonen ført inn i mellomtank T-4, hvor det lagres midlertidig. Imidlertid kan utsvettingsfraksjonen utgjøres av bare ett kutt, i henhold til den rensede blandings separeringsatferd, og denne fraksjon kan enten tilsettes til restoppløsningen i tank T-5 eller dreneres inn i tank T-3 eller T-4, avhengig av sammensetningen av restoppløsningen.

Ukontrollert unnslipping av oppløsningsmidlet forhindres ved kjøling av kondensasjonsflatene i den øvre seksjon av krystallisatoren.

Den oppløsningsmiddelrike restoppløsning i tank T-5 kan tilføres til en egnet prosess for partiell eller fullstendig gjenvinning av oppløsningsmiddel.

V. Smelting av krystallene

Temperaturen blir nå øket for smelting av krystallene.

Dersom den krystalliserte fraksjon allerede utgjør det rensede sluttprodukt, økes temperaturen til en passende verdi ved hvilken den regulerte (dvs. ikke altfor plutselige) fordampning av oppløsningsmidlet som fortsatt er til stede i krystallmassen, fullføres. Kjølingen på kondenseringsflatene i krystallisatoren slås av. Det fordampede oppløsningsmiddel tilføres gjennom en rørledning 51 til oppløsningsmiddeltank T-1 og kondenseres der i kondensatoren som tanken er utstyrt med. Fordampningen av oppløsningsmidlet i krystallisatoren kan for eksempel overvåkes ved temperaturmåling i krystallisatorens produktrom. En vesentlig økning i temperaturen inne i krystallisatoren er en indikasjon om at oppløsningsmidlet er blitt fordampet. Varmebærerens temperatur økes deretter til en passende verdi over smeltepunktet for det oppløsningsmiddelfrie produkt for å smelte de gjenværende krystaller. Den smeltede masse dreneres deretter inn i tank T-6 som sluttprodukt.

Dersom den krystalliserte fraksjon skal omkrystalliseres i et ytterligere krystalliseringstrinn, blir en fastsatt mengde oppløsningsmiddel overført til T-3 under utsvetting. Det utsvettede krystallisat kan smeltes som ovenfor beskrevet, men krystallene kan også oppløses ved hjelp av metoden beskrevet i det følgende. Temperaturen i krystallisatoren holdes på en passende verdi ved hvilken ingen vesentlig fordampning av oppløsningsmidlet, spesielt ingen koking, finner sted, gjennom et egnet valg av temperaturen av varmeoverføringsmediet. Dreneringsventilene fra krystallisatoren til T-3 åpnes. Oppløsningsmidlet pumpes fra T-3 til krystallisatoren via pumpe P-3 og blir der påført, fortrinnsvis påsprøytet, på krystallene. Påsprøytningsinnretningene må garantere fordeling av det sprøytede oppløsningsmiddel over hele tverrsnittsarealet av krystallisa-

toren som opptas av krystallene. Eksempelvis kan væskeformige fordelere benyttes, som for eksempel slike som allerede er kjent for bruk i destillasjonskolonner. Krystallene blir så oppløst i det påsprøytede oppløsningsmiddel. Væskemassen dreneres kontinuerlig fra krystallisatoren til T-3 så lenge pumpen P-3 forblir påsatt. Smeltingen av krystallene kan finne sted for eksempel ved veiing av krystallisatoren eller tank T-3 (installering på veieceller) eller ved måling av oppfyllingsnivået i T-3. En indikasjon om fullstendig oppløsning av krystallene kan for eksempel være at det er oppnådd en bestemt verdi for den målte mengde (vekt eller nivå), eller at denne mengde holder seg på et nivå som ikke lenger varierer over en gitt tid. Imidlertid er det også mulig å foreta smeltingen i løpet av en bestemt, avpasset tid uten overvåking av vekt eller nivå etter definerte parametere (strømningshastighet av oppløsningsmidlet som sirkuleres med P-3, temperatur).

Så snart krystallsjiktet er blitt oppløst, slås pumpe P-3 av. I mottakeren T-3 er det nå en oppløsning klar for (om)krystallisering i det neste krystalliseringstrinn. Den fastsatte mengde oppløsningsmiddel som er blitt mottatt under kondenseringen i T-3, velges slik, at etter at krystallene er blitt oppløst, utgjør oppløsningen - som er klar for den påfølgende (om)krystallisering - den ønskede andel av oppløsningsmidlet. Gjennom oppløsningsprosessen hindres utslipping av oppløsningsmiddeldamp ved kondensering på de kjølende flater i den øvre seksjon av krystallisatoren.

VI. <u>(Om)krystallisering i det neste trinn</u>

Blandingen i mottaker T-3, som inneholder den ønskede forbindelse i en høyere konsentrasjon enn i startblandingen, pumpes nå inn i krystallisatoren med pumpe P-3. Krystalliseringen utføres på en lignende måte som i det forrige trinn (se III.1.). Under krystalliseringen blir utsvettingsfraksjonen som lagres midlertidig i mellomtanken T-4, drenert eller pumpet fra det foregående trinn og inn i T-3 (pumpe er ikke vist her). En egnet mengde oppløsningsmiddel overføres fra oppløsningsmiddeltank T-1 til T-3, og en egnet mengde av råblandingen tilsettes fra T-2 (se II.1. og 2.). Med "egnet" menes her at mengden av blanding fra tank T-4, mengden av oppløsningsmiddel fra oppløsningsmiddeltank T-1, mengden av råblanding fra T-2 og mengden av ukrystallisert oppløsning fra dette trinn (se nedenfor), om nødvendig med det første kutt av utsvettingsfraksjonen fra dette trinn, tilbakefører et masse- og oppløsningsmiddelinnhold i blandingen som er egnet for den påfølgende krystalliseringsprosess, etter at alle disse mengder er blitt blandet sammen.

VII. Drenering av restoppløsningen og kondensering

Den ikke-krystalliserte restoppløsning fra det annet trinn dreneres inn i tank T-3. Det første kutt av utsvettingsfraksjonen tilsettes til denne restoppløsning, om nødvendig. Begge trinn utføres som beskrevet i IV, bortsett fra at restoppløsningen og, om nødvendig, den første del av utsvettingsfraksjonen, tilføres til T-3 istedenfor til T-5. En andre del av utsvettingsfraksjonen lagres foreløpig, om nødvendig, i mellomtanken T-4 og tilsettes umiddelbart forut for, under eller straks etter oppløsning av krystallene for tilførselstrinnet i den påfølgende krystalliseringssyklus (trinnet med råblandingen, se ovenfor under punkt V.3.).

VIII. Smelting av krystallene

Smeltingen av krystallene utføres som beskrevet i V.2.

Dersom et ytterligere (om)krystalliseringstrinn benyttes, blir smeltingen, som beskrevet i V.1., og alle ytterligere prosesstrinn utført på tilsvarende måte som beskrevet i VI-VIII.

Oppløsningen blandes under de følgende betingelser:

- En nesten trykkløs operasjon – trykket er lik arbeidstrykket i krystallisatoren og er derfor lavere enn 100 mbar, fortrinnsvis lavere enn 50 mbar, for eksempel når det benyttes en statisk katalysator.
- Oppløsningsmidlets kokepunkt (ved arbeidstrykket) kan være langt lavere enn størkningspunktet for råblandingen som skal oppløses. Dersom for eksempel sitosterol renses med etanol som oppløsningsmiddel, er etanolens kokepunkt ca. 78-80 °C, og størkningspunktene for produktfraksjonene som skal oppløses er ca. 90-110 °C.
- Bruk av røreverk ses det stort sett bort fra, fordi slike inneholder mekanisk bevegelige deler og er mer utsatt for svikt enn andre komponenter i systemet (røreverk-akslingens pakninger anses som særlig svake punkter).

Fremgangsmåte for oppløsning av produktet eller blandingen av forbindelser som skal renses:

- Oppløsningen blir først oppvarmet i tanken nesten til dens koketemperatur. Det tilføres så varme på kontrollert måte til tanken for å avstedkomme forsiktig koking av oppløsningsmidlet.
- Det forsiktig kokende oppløsningsmiddel sirkuleres med pumpe 69. Det stort sett oppløsningsmiddelfrie, smeltede råprodukt blir deretter tilsatt i utmålte doser.
- Råproduktet oppløses delvis, men har tendens til å flokkulere som følge av hurtig nedkjøling ved kontakt med oppløsningsmidlet, spesielt dersom dets

størkningspunkt er høyere enn oppløsningsmidlets kokepunkt. Flakene synker og har en tendens til å akkumuleres i områder av tanken nær bunnen og å feste seg delvis til tankens bunn og vegger.

- Under den forsiktige koking dannes det bobler av oppløsningsmiddeldampen på mottakerens varmekappeoppvarmede innervegger. Disse bobler forårsaker lokal turbulent bevegelse og blanding av oppløsningsmidlet i nærheten av bunnen og veggene, det vil si nær alle de varmekappeoppvarmede flater i tanken, som følge av hvilket produktflakene oppløses meget hurtig. Dette er særlig viktig i den lavere seksjon/på bunnen av tanken, fordi flakene har en tendens til å akkumuleres der.
- Det kokende oppløsningsmiddel kondenseres på kjøleflatene i den øvre seksjon av tanken og tilbakeføres til resten av væsken.
- Som følge av den samtidige sirkulering av oppløsningen med pumpen oppnås to ting:
  a) Homogenisering av konsentrasjonene gjennom hele oppløsningens volum;
  b) Det unngås at flokkuleringen fører til akkumuleringer av dynger og klumper takket være opprettholdelse av bevegelse av tankens innhold.
- Oppvarmingen slås deretter av, slik at kokingen stopper, hvoretter oppløsningen pumpes til krystallisatoren.

Kontroll av energitilførselen under kokingen:

Dersom damp benyttes, kan dampstrømmen måles og innstilles, for eksempel på en forhåndsbestemt mengde ved hjelp av en strupeventil, eller den kan reguleres til en gitt strømningsverdi.

I det tilfelle hvor det benyttes et væskeformig varmeoverføringsmedium, kan tilførselstemperaturen til kappen innstilles på en forhåndsbestemt verdi. Tilførselstemperaturen og tilbakeløpstemperaturen for varmeoverføringsmediet til og fra kappen kan også måles, og tilførselstemperaturen kan så reguleres slik at en forhåndsbestemt temperaturdifferanse opprettholdes mellom tilførselen og tilbakeføringen av varmeoverføringsmediet.

Alkoholer (metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol eller andre alkoholer med høy verdi) og ketoner (f.eks. metyletylketon, som ofte benyttes i industrien) og blandinger av disse blir fortrinnsvis benyttet som oppløsningsmidler for rensing av steroler.

Fordeler ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen:

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen muliggjør effektiv rensing av råmaterialblandinger som har tendens til å krystallisere i en ugunstig krystallstruktur eller har tendens til å spaltes termisk under oppløsningsmiddelfri rensing ved krystallisering.

Trykkløs drift av systemet, eller drift av systemet ved lave trykk er mulig som følge av bruken av egnede kjøleflater på egnede punkter i systemet. Dette gjør det mulig å anvende konvensjonelle krystallisatorer som ikke er egnede for et høyere arbeidstrykk (gunstig klassifisering i henhold til de gjeldende trykkbeholderreguleringene). Konvensjonelle krystallisatorer, som er utstyrt med tilleggskjøleflater, kan benyttes også når oppløsningsmidlets koketemperatur er lavere enn det oppløsningsmiddelfrie produkts smeltetemperatur.

Kostbare filtrerings- eller sentrifugeringstrinn og påfølgende vasking av det filtrerte eller sentrifugerte krystallisat med ytterligere (mengder) oppløsningsmiddel unngås ved bruk av krystallisering i lag.

Den nye fremgangsmåte er velegnet for å oppnå for eksempel fytosterol av en kvalitet som tilfredsstiller kravene i næringsmiddelindustrien og den farmasøytiske industri. Foretrukne råmaterialer for renseprosessen i henhold til oppfinnelsen er fytosterolkonsentrater, hvilke fås som biprodukter ved bearbeidelse av næringsmidler, cellulose eller lignende. Fytosterol er en samlebetegnelse for vegetabilske steroler og er relatert til både steroler og stanoler. De sistnevnte er de reduserte motparter til vegetabilske steroler, hvilke forekommer mindre hyppig i naturen. De vanligste vegetabilske steroler er sitosterol, kamposterol, stimasterol, avenasterol og brassikasterol. I tillegg kan fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen også benyttes for rensing av steroler av animalsk opprinnelse, som for eksempel kolesterol.

Anordningen ifølge oppfinnelsen er vanligvis også (eller "spesielt") egnet for rensing av forbindelser med et smeltepunkt > 100 °C. Et råprodukt som skal renses, også i form av en smelte, kan raskt oppløses ved bruk av en mottakerbeholder som kan oppvarmes under regulerte betingelser uten at det er nødvendig med spesielle omrøringsanordninger (rørere). Oppløsningen kan også samtidig rundpumpes. Bruk av en kondensator i mottakeren gjør det mulig å smelte høytsmeltende forbindelser i et lavtkokende oppløsningsmiddel, med påfølgende krystallisering ut av oppløsningsmidlet.

Eksempel 1

I et forsøksanlegg for krystallisering ble den følgende oppløsning tilberedt:

- rå sterolblanding, tørr: 9 240 g
- oppløsningsmiddel: etanol; 45 300 g
- total oppløsning: 54 540 g

Oppløsningen, av temperatur 78 °C, ble tilført til en statisk forsøkskrystallisator som var blitt forhåndskjølt til 72 °C. Deretter ble temperaturen av varmeoverføringsmediet nedsatt til 30 °C i løpet av 6 timer, og den ble holdt på dette nivå i 1 time. Deretter ble

restoppløsningen drenert i 2 timer. Utsvettingsfraksjonen ble oppsamlet i 1,5 timer, og temperaturen ble øket til 78 °C i løpet av den tid.

Produktfraksjonene var som følger:

Fraksjon	Tilført	Rest	Utsvetting	Krystaller (utbalansert)
Total mengde	54 540	42 630	1 870	10 000
Mengde oppl.middel	45 300	37 490	1 355	6 455
Mengde tørt stoff	9 200	5 140	515	3 545
Innhold av steroler	50,5 %	25,5 %		86,5 %

Eksempel 2

Krystallfraksjonen fra eksempel 1 ble fortynnet ved tilsetning av oppløsningsmiddel, slik at det ble oppnådd et vektforhold oppløsningsmiddel/tørrstoff på ca. 10:1. Den således tilberedte oppløsning, av temperatur 78 °C, ble tilført til forsøkskrystallisatoren, som ble forhåndskjølt til 76 °C. Deretter ble varmeoverføringsmediets temperatur nedsatt til 36 °C i løpet av 7 timer, og den ble holdt ved denne verdi i 1 time. Restoppløsningen ble drenert i 1,5 timer, utsvettingsfraksjonen ble oppsamlet i løpet av 1,5 timer, og temperaturen ble øket til 77 °C under utsvettingen.

De følgende produktfraksjoner ble oppnådd:

Fraksjon	Tilført	Rest	Utsvetting	Krystaller (utbalansert)
Total mengde	38 800	34 015	720	4 065
Mengde oppl.middel	35 265	33 040	545	1 680
Mengde tørt stoff	3 535	975	175	2 385
Innhold av steroler	86,5 %	59,7 %		99,2 %

Forklaring av henvisningstall:

11	Krystalliseringsanordning
13	Statisk krystallisator
14	Dynamisk krystallisator
15	Krystalliseringsrom
17	Første varmevekslerflater
19,21	Rørledninger
23	Kjøle-/oppvarmingsflater
25,27,29	Tilføreselsenheter for varmeoverføringsmedium
26,28,30	Rørledninger
31	Ventil
33	Ventil
35	Ventil
39	Forbiledningsrør
41	Ventil i forbiledningsrøret
43	Reguleringsventil
45	Temperaturmåling
47	Andre varmevekslerflater
49	Andre kjølekretsløp
51	Rørledning mellom krystallisator og oppløsningsmiddeltank
53	Tank for lagring av oppløsningsmiddel
55	Tilførselsrør
57	Kondensator
59	Tilkoblingsrør
61	Mottakerbeholder
63	Tilførselsrør
65	Råprodukttank
67	Tilførselsrør
69	Pumpe
71	Rør mellom tilførselsrør og mottakerbeholder 53
73,75	Ventiler
77	Oppsamlingsrør
80,81	Ventiler
83,84	Rørledninger
85	Tank for residuum
87	Tank for sluttprodukt
89	Pumpe
91	Avstengningsventil

93	Ventil for avstengning av rørledning 79
95	Mellomtank
98	Rørledning
99	Ventil
100	Rørledning
101	Ventil
103	Overstrømningsrør
105	Rørsystem
107	Sirkulasjonspumpe
109	Pumpe
111	Den dynamiske krystallisators samlebrønn
113	Toppen av den dynamiske krystallisator
115	Forbindelsespunkt mellom kondensatoren og den dynamiske krystallisator
119	Kondensator i mottakeren
121	Kondensatorens forbindelsesrør for et kjølemedium
123	Rørledninger for sirkulering av væskeblandingen i mottakeren
125	Fordelingsrør
126	Mottakerens bunn
127	Åpninger i fordelingsrøret
129	Varmekappe
131	Første tilkobling for varmeoverføringsmedium
133	Andre tilkobling for varmeoverføringsmedium

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for å rense et høytsmeltende organisk råprodukt eller blandinger av forbindelser med et smeltepunkt på 80 °C ved fraksjonert lagvis krystallisering,
karakterisert ved de følgende trinn:
- å oppløse det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser i et oppløsningsmiddel eller en oppløsningsmiddelblanding for fremstilling av en oppløsningsblanding av en ønsket sammensetning,
- å bringe oppløsningsblandingen i kontakt med første varmevekslerflater av en krystallisator og å tillate den å avkjøles langsomt, slik at det dannes et krystallag med den ønskede forbindelse på de første varmevekslerflater, og
- å kondensere det fordampende oppløsningsmiddel under den fraksjonerte lagvise krystalliseringen, og å tilbakeføre det til krystallisatoren.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser smeltes før det oppløses.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandingen av forbindelser oppløses i et overskudd av et oppløsningsmiddel eller en oppløsningsmiddelblanding.

4. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-3, hvor det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser oppløses i et oppløsningsmiddel eller en oppløsningsmiddelblanding med et kokepunkt som er lavere enn kokepunktet for den ønskede forbindelse.

5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-3, hvor det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser oppløses i et oppløsningsmiddel eller en oppløsningsmiddelblanding med et kokepunkt som er høyere enn den ønskede forbindelses smeltepunkt.

6. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-5, hvor andelen av det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser er mindre enn 50 vekt%, fortrinnsvis mindre enn 35 vekt%, og særlig foretrukket mindre enn 25 vekt%.

7. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-6, hvor mengdene av det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser tilsettes, og av oppløsningsmidlet elleroppløsningsmiddelblandingen som tilsettes, veies eller bestemmes på annen måte, for eksempel ved måling av oppfyllingsnivået.

8. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-7, hvor oppløsningsmidlet eller oppløsningsmiddelblandingen mottas ved en forhåndsbestemt temperatur, og at høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser oppvarmes og smeltes og deretter innføres i oppløsningsmidlet eller oppløsningsmiddelblandingen.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 8, hvor oppløsningsmidlet eller oppløsningsmiddelblandingen omrøres under oppløsningen av høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser eller rundpumpes.

10. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-9, hvor den ønskede forbindelse som inneholdes i det høytsmeltende organiske råprodukt eller blanding av forbindelser, har et smeltepunkt som er høyere enn 80 °C, fortrinnsvis høyere enn 100 °C.

11. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-10, hvor turbulent blanding, spesielt i nærheten av en tankvegg, finner sted som følge av regulert oppløsningsmiddelkoking, og tilstrekkelig varmeenergi tilføres til oppløsningsmidlet eller oppløsningsmiddelblandingen til at oppløsningsmidlet eller oppløsningsmiddelblandingen koker forsiktig i tankveggregionen.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 11, hvor varmeoverføringsmediet styres i en varmekappe av en mottakertank, slik at varmeoverføringsmediets fall i temperatur svarer til variasjonen i det lokale kokepunkt for oppløsningsmiddelet eller oppløsningsmiddelblandingen i mottakertanken, hvilket er avhengig av væskesøylens hydrostatiske trykk.

13. Fremgangsmåte ifølge krav 11 eller 12, hvor væsken sirkuleres for å bidra til blandingen av oppløsningsmidlet og det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser som skal oppløses.

14. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-13, hvor etter den fraksjonerte lagvise krystalliseringen et ikke-krystallisert residue fra den fraksjonerte lagvise krystalliseringen dreneres, og oppløsningsmidlet som inneholdes i det ikke-

krystalliserte residuet gjenvinnes, for eksempel ved destillasjon, og tilføres til en lagringstank for oppløsningsmiddel.

15. Fremgangsmåte ifølge krav 14, hvor krystallaget etter dreneringen av det ikke-krystalliserte residuum utsvettes, og det tilbakeblivende krystallisat renses i et påfølgende (omkrystalliseringstrinn).

16. Fremgangsmåte ifølge krav 15, hvor krystallaget som dannes på de første varmevekslerflater, oppløses og skilles fra de første varmevekslerflatene ved at det føres oppløsningsmiddel over det.

17. Fremgangsmåte ifølge krav 15 eller 16, hvor utsvettingsfraksjonen fra det etterfølgende krystalliseringstrinnet lagres midlertidig og senere blandes sammen med friskt høytsmeltende organisk råprodukt eller blandinger av forbindelser og oppløsningsmiddel eller oppløsningsmiddelblanding og renses i den fraksjonerte lagvise krystalliseringen.

18. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-17, hvor krystallisatet fra den fraksjonerte lagvise krystalliseringen,– avhengig av den ønskede renhet av sluttproduktet – blandes med en egnet mengde oppløsningsmiddel, slik at det dannes en blanding av en sammensetning som er egnet for en påfølgende krystallisering, hvilken blanding deretter renses i den etterfølgende krystalliseringen.

19. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-18, hvor enten kjølevann eller vanndamp kan føres gjennom de første varmevekslerflatene via et primært kjøle-/ oppvarmingskretsløp som er forbundet med de første varmevekslerflater.

20. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-19, hvor blandingen som skal renses inneholder fytosteroler.

21. Fremgangsmåte ifølge krav 20, hvor metanol og/eller etanol og/eller propanol og/eller metyletylketon benyttes som oppløsningsmiddel.

22. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-21, hvor det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser som skal renses inneholder sterol, fytosterol, β-sitosterol, stanol fytosterol, deres derivater, spesielt deres esterderivater, eller er steroler av animalsk opprinnelse, som de ønskelige forbindelser og kampestaner, sitostaner, kampestanoner, sitostanoner, fettalkoholer, α-steroler, fettsyrer og andre komponenter, spesielt kromatogene komponenter, som uønskede forbindelser.

23. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-22, hvor det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser av råsterolblandinger inkluderer utvinning av kolesterol, sitosterol, kamposterol, stigmasterol, avenasterol eller brassica sterol, eller to eller flere av de ovennevnte forbindelser fra en blanding inneholdende ytterligere uønskede forbindelser.

24. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-23, hvor oppløsningsmidlet som inneholdes i krystallaget, fjernes ved fordampning forut for smeltingen av krystallene.

25. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående kravene, hvor krystallaget er utsatt for fraksjonert smelting etter den fraksjonerte lagvise krystalliseringen.

26. Fremgangsmåte ifølge krav 25, hvor oppløsningen av det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser finner sted ved regulert koking av oppløsningsmidlet, om nødvendig med samtidig sirkulering av oppløsningsmidlet.

27. Anordning for rensing av et høytsmeltende organisk råprodukt eller blandinger av forbindelser, ved fraksjonert lagvis krystallisering, med:
- en krysallisator (13, 14) med første varmevekslerflater gjennom hvilke et varmeoverføringsmedium er i stand til å strømme eller sirkulere,
- minst én første tank for mottak av det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser (65),
- minst én andre tank (87) for lagring av sluttproduktet eller produktfraksjonene, og
- rørledninger (67, 77, 84) for tilførsel av det høytsmeltende organiske råproduktet eller blandinger av forbindelser til krystallisatoren (13, 14) og for å overføre det rensede produkt til den andre tanken (87),
k a r a k t e r i s e r t v e d at
- en mottakertank (61) og en tank (53) for lagring av oppløsningsmiddel er tilveiebrakt,
- den første tank (65) for råproduktet er forbundet med mottakertanken (61) via et tilførselsrør (63), og
- tanken for lagring av oppløsningsmiddel (53) er forbundet via rørledninger (59, 51) med mottakertanken (61) og med krystallisatoren (13, 14),
- krystallisatoren er forbundet med andre varmevekslerflater (47) for kondensering av oppløsningsmiddel fordampet under krystalliseringen og for å returnere det til krystallisatoren og
- en kondensator (119) er forbundet med mottakertanken (61).

28. Anordning ifølge krav 27, hvor de andre varmevekslerflater (47) er anordnet i krystallisatoren.

29. Anordning ifølge krav 27 eller 28, hvor de andre varmevekslerflater (47), spesielt ved bruk av dynamiske krystallisatorer, er anordnet på utsiden av krystallisatoren.

30. Anordning ifølge et hvilket som helst av kravene 27-29, hvor mottakeren (61) har en varmekappe (129).

31. Anordning ifølge krav 30, hvor mottakeren (61) hvor varmekappen (129) i hvert fall delvis omslutter mottakertanken slik at væske mottatt i mottakertanken kan oppvarmes under drift.

32. Anordning ifølge et hvilket som helst av kravene 30 eller 31, hvor varmekappen (129) har en første tilkobling (131) i en bunn (126) og en andre tilkobling (133) i det øvre perifere område for sirkulering av et varmeoverføringsmedium.

33. Anordning ifølge et hvilket som helst av kravene 27-32, hvor en kondensator (57) er anordnet på oppløsningsmiddellagringstanken (53).

34. Anordning ifølge et hvilket som helst av kravene 27-33, hvor et primært kjøle-/oppvarmingskretsløp er forbundet med de første varmevekslerflater (17), hvilket kretsløp har minst én første og en andre energienhet (25, 27, 29).

35. Anordning ifølge krav 34, hvor den første energienhet (25) fremskaffer kjølt vann av en første lav temperatur, den andre energitilførselsenhet (27) tilveiebringer kjølevann med en andre mellomtemperatur, og en tredje energitilførselsenhet (29) tilveiebringer damp med en tredje, høy temperatur.

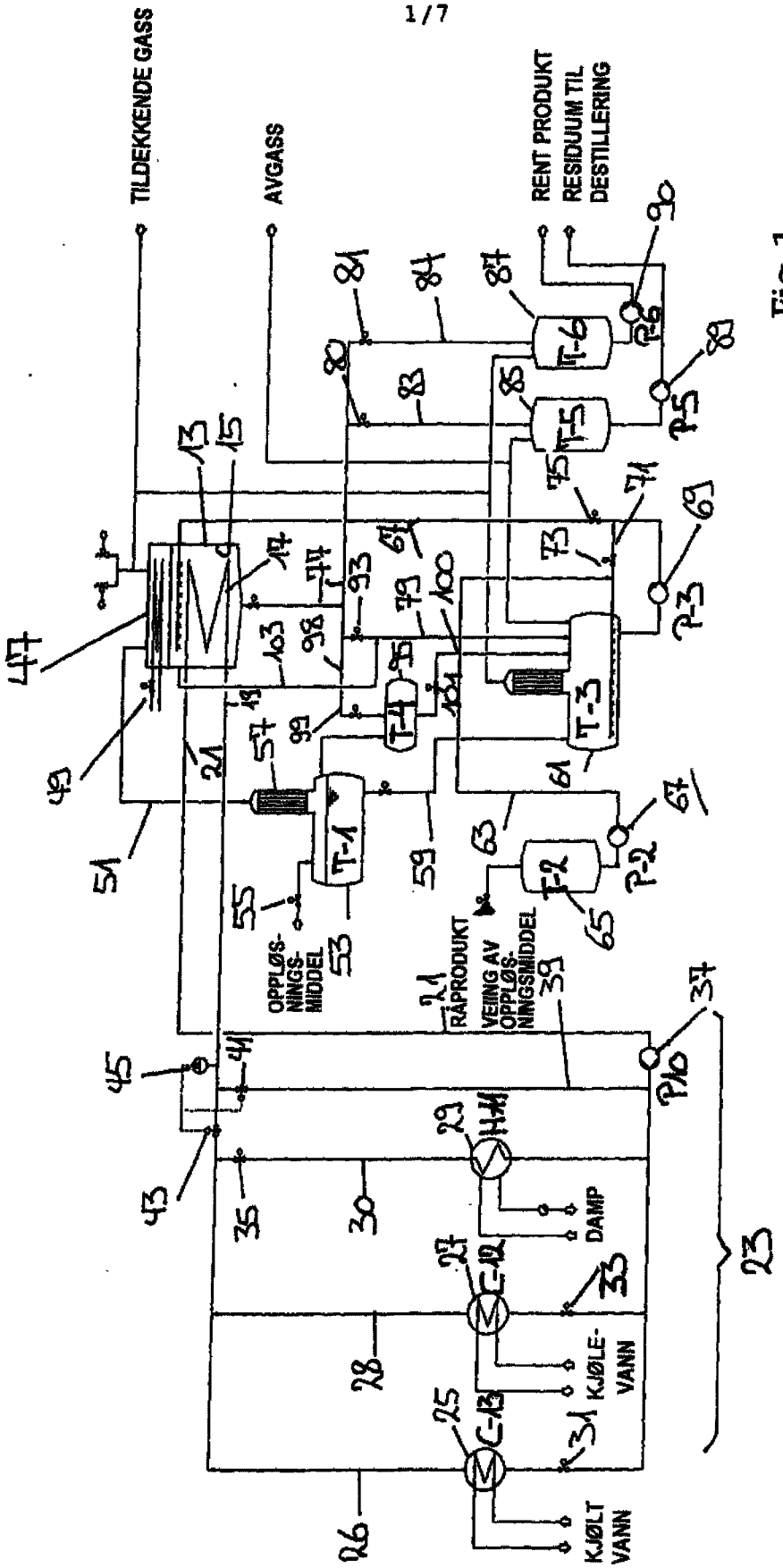

TILDEKKENDE GASS
AVGASS
RENT PRODUKT
RESIDUUM TIL DESTILLERING
T-1
T-2
T-3
T-4
T-5
T-6
P-2
P-3
P-5
P-6
P-10
C-12
C-13
OPPLØS-NINGS-MIDDEL
RÅPRODUKT
VEIING AV OPPLØS-NINGSMIDDEL
DAMP
KJØLE-VANN
KJØLT VANN

Fig. 1

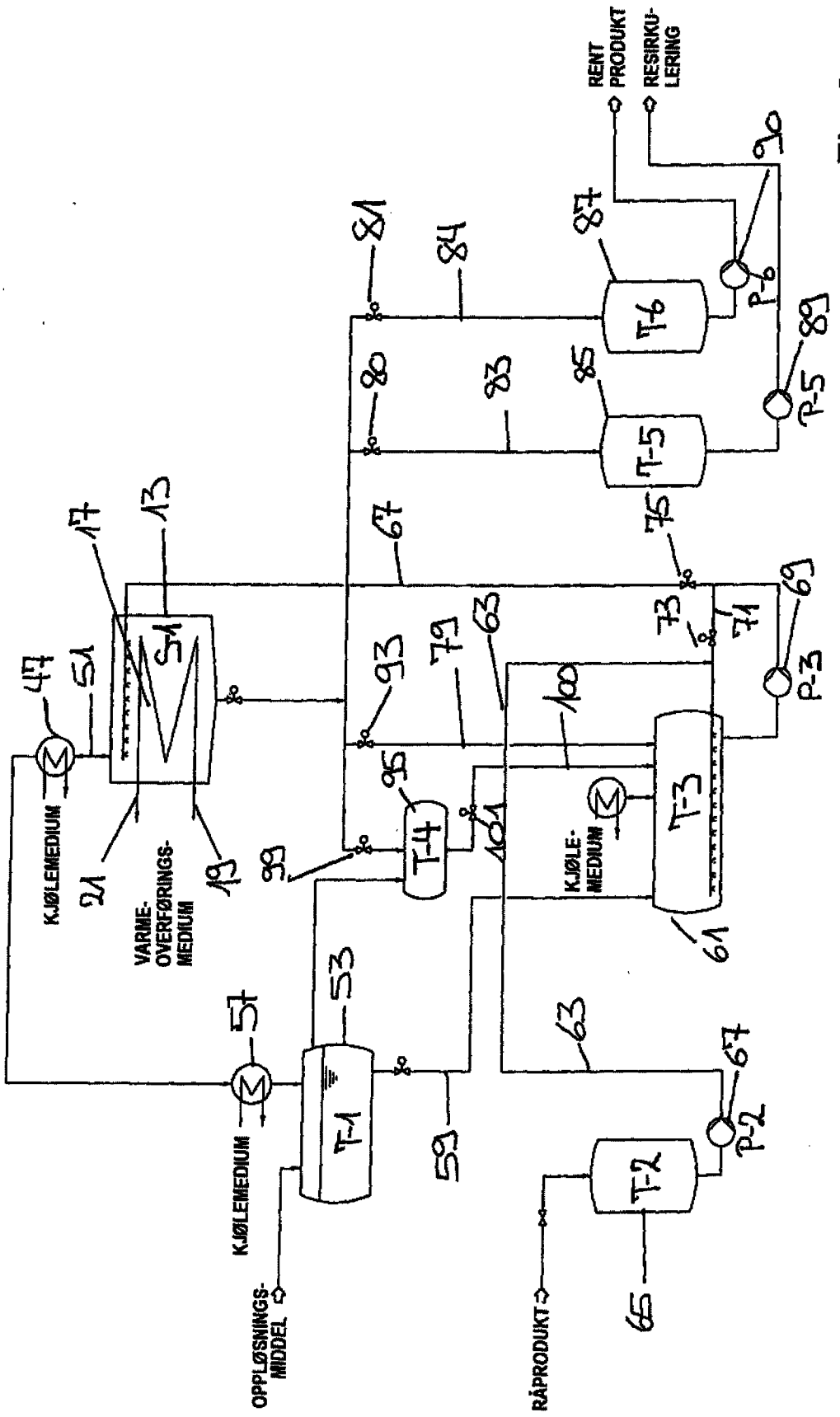

RENT PRODUKT
RESIRKU-LERING
KJØLEMEDIUM
VARME-OVERFØRINGS-MEDIUM
KJØLE-MEDIUM
KJØLEMEDIUM
OPPLØSNINGS-MIDDEL
RÅPRODUKT
T-1
T-2
T-3
T-4
T-5
T-6
P-2
P-3
P-5
P-6

Fig. 2

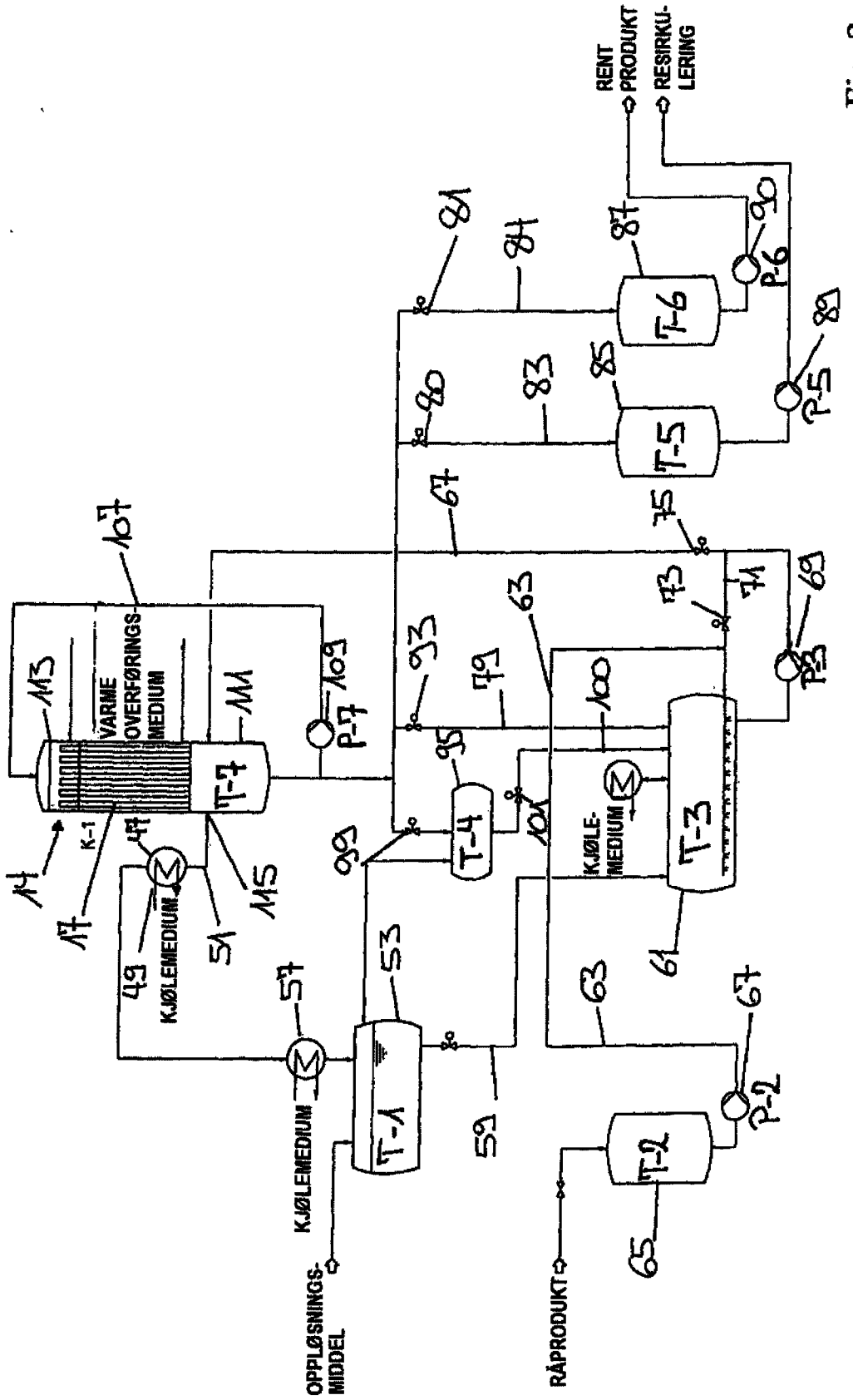

RENT PRODUKT
RESIRKU-LERING
VARME OVERFØRINGS MEDIUM
K-1
KJØLEMEDIUM
KJØLE-MEDIUM
KJØLEMEDIUM
OPPLØSNINGS-MIDDEL
RÅPRODUKT
T-1
T-2
T-3
T-4
T-5
T-6
T-7
P-2
P-3
P-5
P-6
P-7

Fig. 3

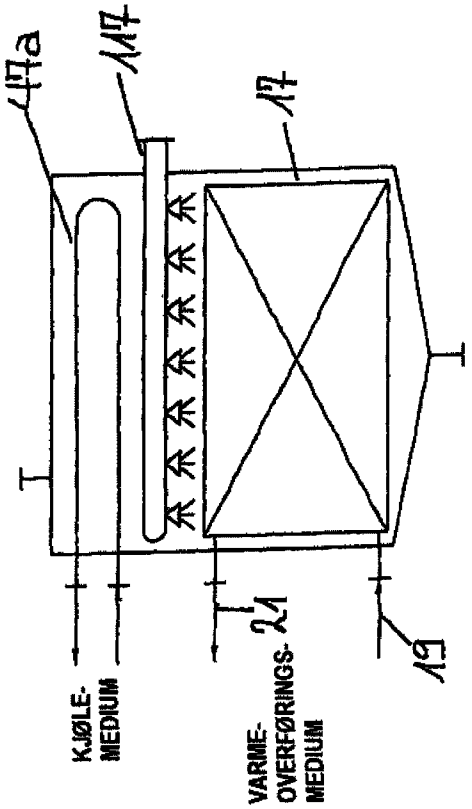


Fig. 4

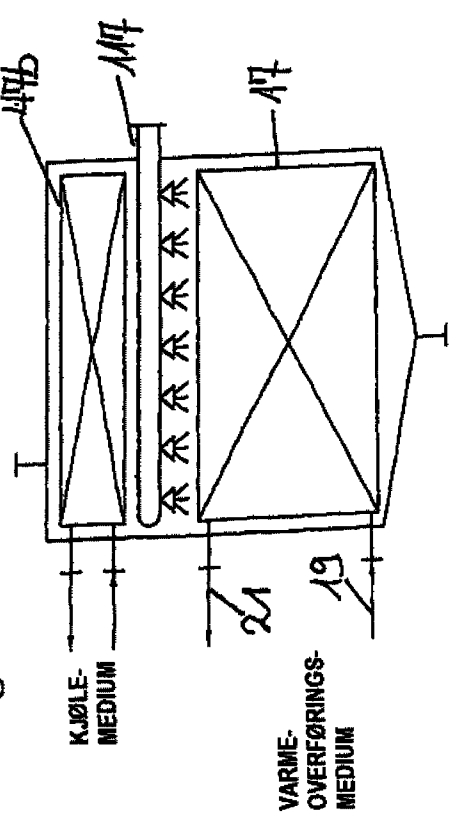


Fig. 5

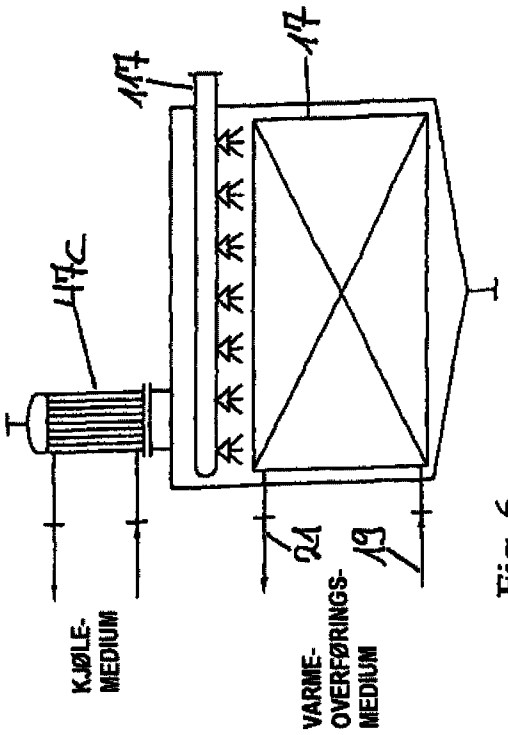


Fig. 6

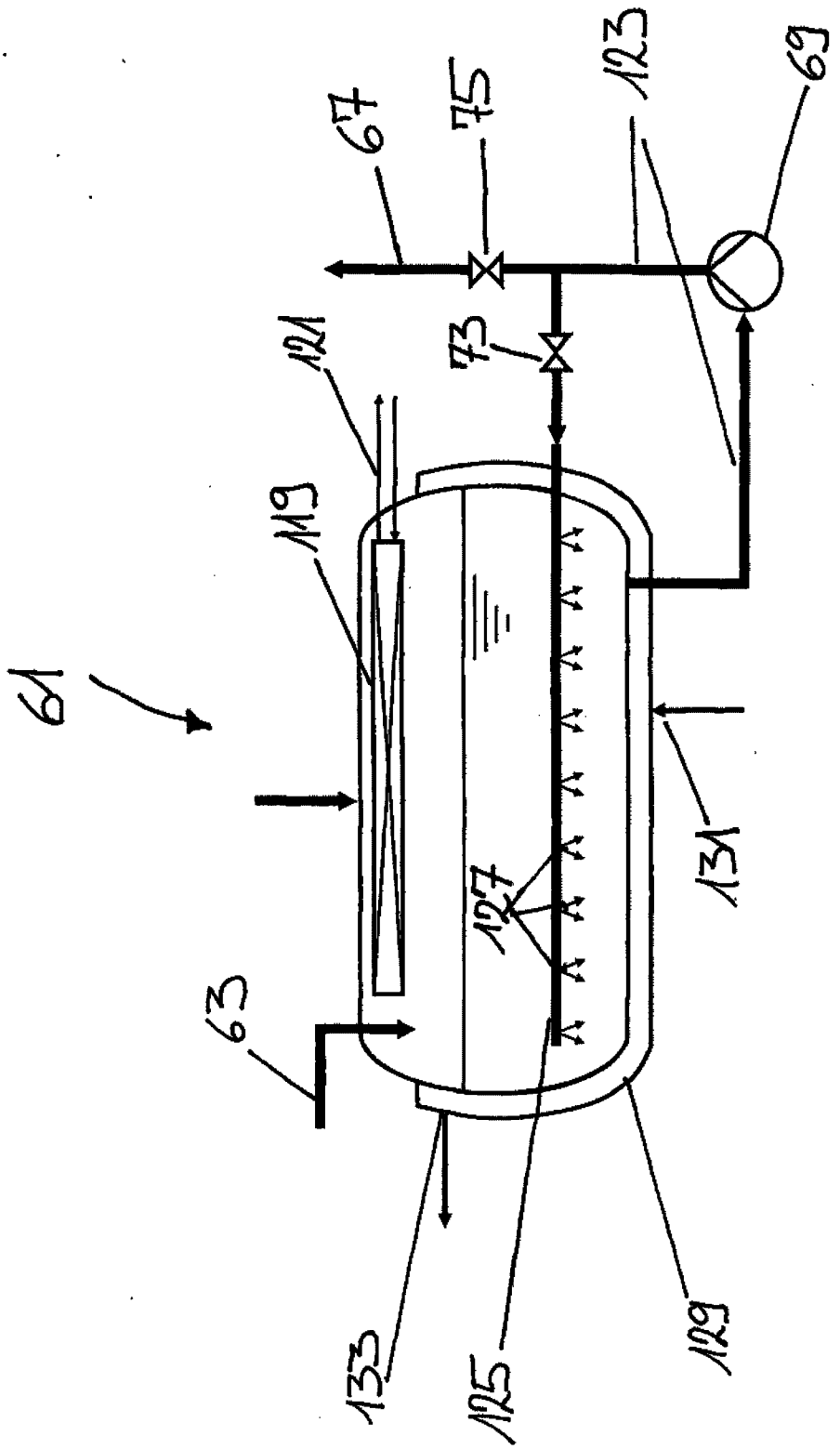


Fig. 7

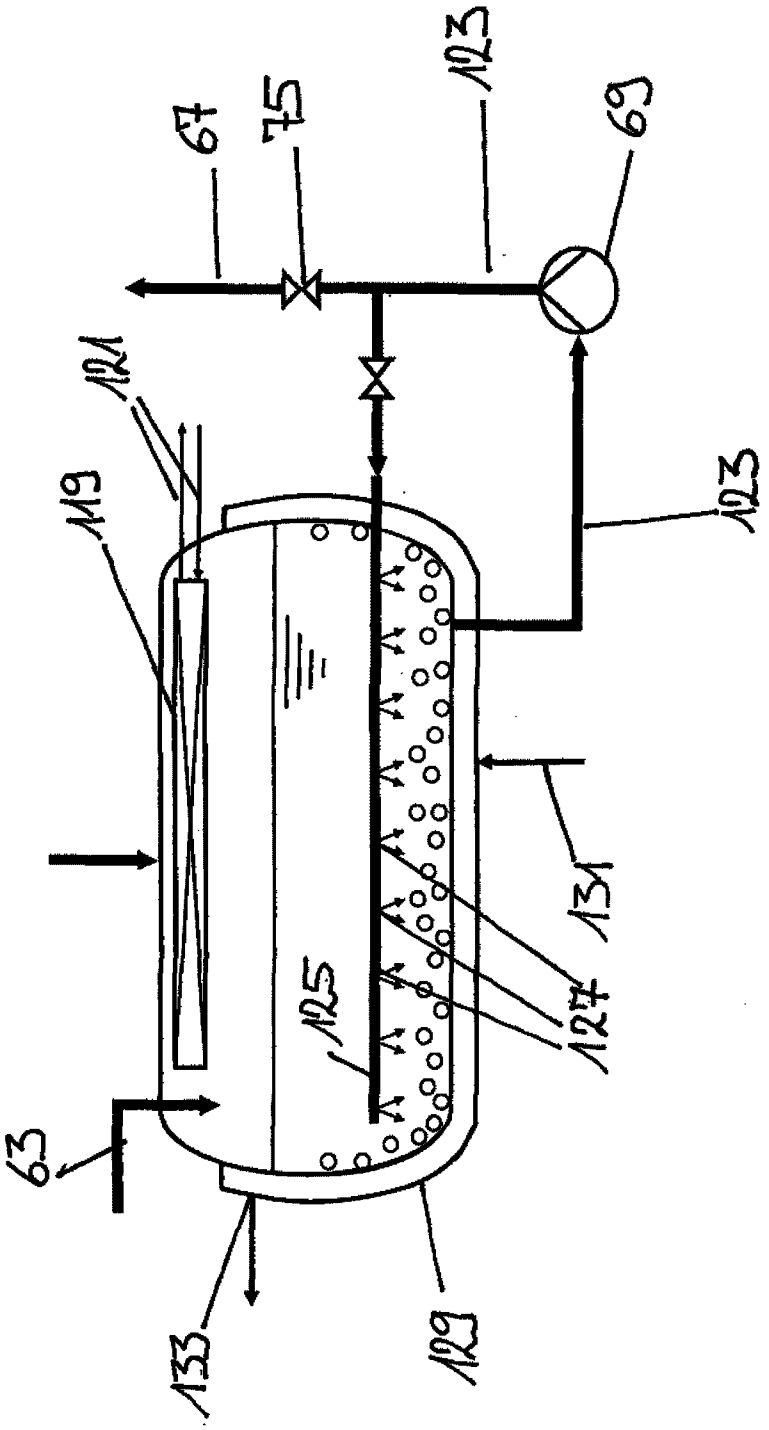


Fig. 8

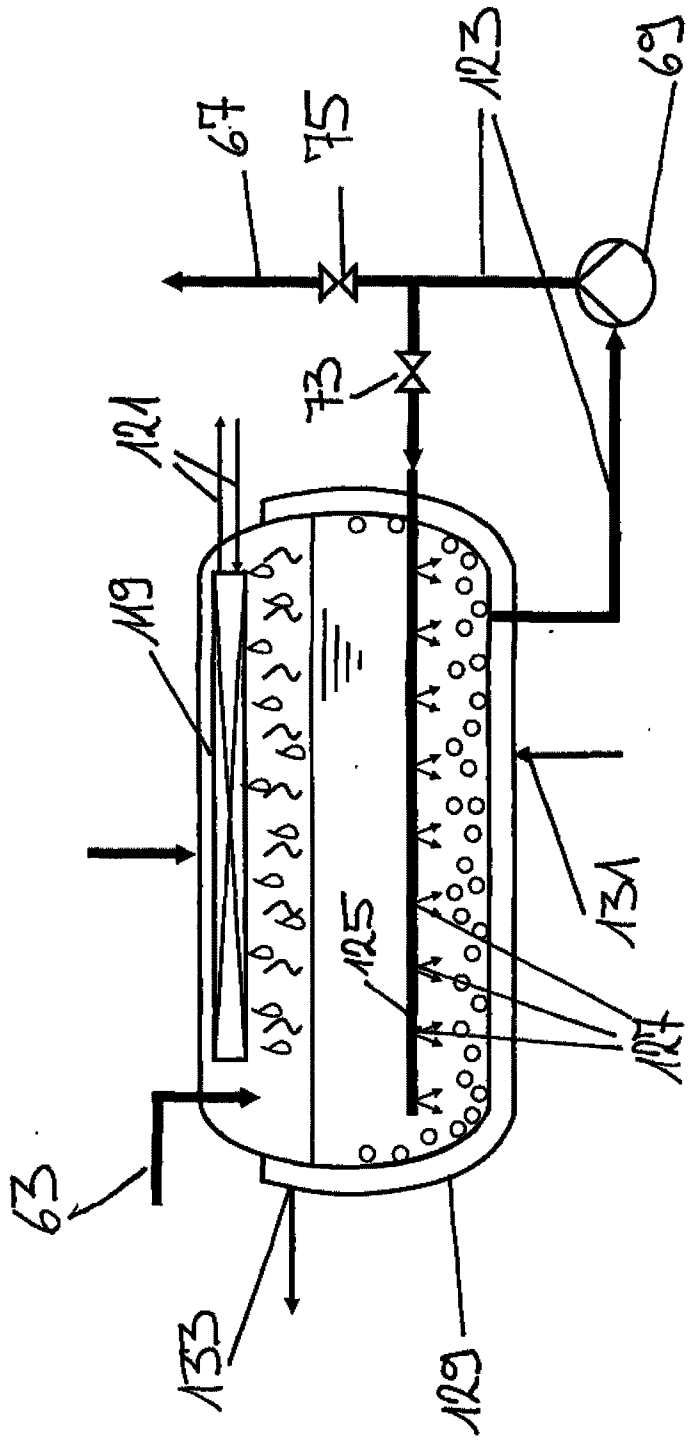


Fig. 9