

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5442621号
(P5442621)

(45) 発行日 平成26年3月12日(2014.3.12)

(24) 登録日 平成25年12月27日(2013.12.27)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 29/82	(2006.01) C07C 29/82
B01D 3/00	(2006.01) B01D 3/00 A
B01D 1/00	(2006.01) B01D 1/00 Z
C07C 31/08	(2006.01) C07C 31/08
B01D 61/36	(2006.01) B01D 61/36

請求項の数 14 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-528822 (P2010-528822)
(86) (22) 出願日	平成20年10月9日 (2008.10.9)
(65) 公表番号	特表2011-502960 (P2011-502960A)
(43) 公表日	平成23年1月27日 (2011.1.27)
(86) 國際出願番号	PCT/N02008/000353
(87) 國際公開番号	W02009/048335
(87) 國際公開日	平成21年4月16日 (2009.4.16)
審査請求日	平成23年9月15日 (2011.9.15)
(31) 優先権主張番号	20075207
(32) 優先日	平成19年10月12日 (2007.10.12)
(33) 優先権主張国	ノルウェー (NO)

(73) 特許権者	510101756 エプコン・エナジー・アンド・プロセス・ コントロール・アーエス EPCON ENERGY & PROC ESS CONTROL AS ノルウェー国、エン-7486 トロンハ イム
(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 雄
(74) 代理人	100131808 弁理士 柳橋 泰雄
(72) 発明者	ハルヴォシエン, イエル ノルウェー国、エン-7500 ストジョ ルダル、ノテンイエト 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】主にエタノール及び水の混合物を脱水するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蒸発、蒸留、圧縮、熱交換及び蒸気透過又は分子篩を含む、主にエタノールと水との混合物を脱水するための方法であって、

主にエタノール及び水の供給流(1)が、第2の部分供給流(4)が蒸発器流入流として蒸発器ユニット(31)に向けられる一方で、還流として蒸留塔(32)に向けられる第1の部分供給流(3)に分かれ、蒸発器ユニットの上部を蒸発器流出流(6)として離れる一方で、蒸留塔(32)からの上部吐出流(7)が戻されて過圧で蒸発器流出流(6)と混合されて混合流(8)となり、圧縮器ユニット(33)内で、水分を多く含む透過物流(14)と実質的に水分を含まないエタノールの形態の残余物流(11)とに分かれ、脱水ユニット(34)に流入する混合圧縮流(10)の形成下で圧縮され、

透過物流(14)が、濃縮器(39)内で、真空ポンプ(43)によって明示される真空システムによって生成された低圧で、冷却されて濃縮された後、得られた透過物流(15)がポンプ(42)によって、熱交換器(36)によって熱エネルギーを供給される蒸留塔(32)に供給される透過物流(16)へと加圧され、水分を多く含む底吐出流(18)と、エタノールを多く含む上部吐出流(7)とに分かれる一方で、残余物流(11)が、プロダクト流(12)として排出される前に、蒸発器ユニット(31)の残余物熱交換器(37)で熱源として用いられる方法。

【請求項 2】

供給流(1)が分かれて、蒸留塔(32)及び蒸発器ユニット(31)に分配される前

10

20

に予熱される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

供給流 (1) が、熱交換器 (35) 内で、プロダクト流 (12) による熱交換で予熱される、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

圧縮器ユニット (33) が、機械的な蒸気圧縮器である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

蒸発器ユニット (31) が、残余物熱交換器 (37) による残余物 (11) から供給されるエネルギーに加えて、熱交換器 (38) による外部熱エネルギー (22) を供給される、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 6】

透過物流 (16) が、透過物流 (16) が蒸留供給流 (17) を形成する前に、蒸留塔 (32) からの底吐出流 (18) による熱交換によって、熱交換器 (40) で予熱される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

圧縮ユニット (33) からの圧縮混合プロセス流 (10) が、脱水ユニット (34) に流入する前に、直接的にあるいは間接的に冷却される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

供給流 (1) 中のエタノールの相対量が、少なくとも 70% である、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 9】

供給流 (1) 中のエタノールの相対量が、少なくとも 80% である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

脱水ユニット (34) が分子篩である場合、供給流 (1) 中のエタノールの相対量が、少なくとも 80% である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

脱水ユニット (34) が分子篩である場合、供給流 (1) 中のエタノールの相対量が、少なくとも 90% である、請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 12】

制限された液体流が、蒸留塔 (32) に流入する蒸留供給 (16 又は 17) を介して、又は還流 (3) を介して、蒸発器ユニット (31) の液体溜めから蒸留塔 (32) に導かれる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

残余物流 (11) が、最大 2% の水を含有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】

残余物流 (11) が、最大 0.3% の水を含有する、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、請求項 1 の特徴部分によって定義されたような、主にエタノール及び水を含む混合物を脱水するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

工業的に、水及びエタノールは、これらの化合物のうちいずれか 1 つをさらに用いるためには最適ではない組み合わせで存在する。原料としてのエタノールは、複数のプロセスのための溶剤として好適である。一例として、水及びエタノールの組み合わせは、生物原料から作り出されるエネルギー源として、実質的に水を含まないエタノールを提供することを目的として有するプロセスにおいて、さまざまな比率で存在する。これに関連して、このエタノールは、一般的にバイオエタノールと呼ばれる。

50

【0003】

従来の蒸留プロセスは、一般的に組成物の共沸点よりもいくらか高い含水量を有するエタノールの製造のために用いられる。エタノール／水組成物の含水量をさらに低減させて、エタノールの有用性及びその製品としての価値を高めるために、以下の項で記載されたような異なる方法が試みられてきた。

【0004】

多成分系蒸留（共沸蒸留とも呼ばれる）は、これまで、そして現在もなおこの目的のために用いられている。比較的高エネルギーの消費及び化学製品の使用は、この技術の特性である。エネルギー回収、これにより包含されるプロセス蒸気の機械的再圧縮が含まれる、多成分蒸留のための既知のプロセス溶液がある。日本国特許第59196833号、仏国特許第2855170号及び日本国特許第60226837号に例が見られ、プロセス蒸気の再圧縮と組み合わせてカスケード状に稼働する蒸留塔を記載している。10

【0005】

別の方法は、いわゆる抽出蒸留である。この方法もまた、抽出工程用の化学製品の使用を含む。米国特許第5,294,304号及び日本国特許第61254177号には、そのようなプロセスが記載され、全エネルギーシステムにプロセス蒸気の再圧縮が含まれている。

【0006】

他2つの技術は、分子篩及び蒸気透過であり、上流側蒸気は、蒸発器内で生成されるか、又は従来の蒸留プロセスから直接取り出される。そのような技術での吐出流は残余物（実質的に水を含まないエタノール）及び、一般的には濃縮された後蒸留塔内で回収されるより多くの又はより少ないエタノールを伴う、水を含有する透過物である。蒸発器による従来のプロセスは、透過物の蒸留工程での還流液の生成を含む、供給液の蒸発及び透過物のエタノール部分の回収のためにエネルギーを消費する。20

【0007】

米国特許第2007000769号には、プロセス蒸気を再圧縮しない従来の分子篩プロセスが記載されている。分子篩と蒸気透過との間の主な違いは、分子篩では脱水工程自体はバッチ式で行われることであり、一般的に多くの分子篩タンクが相互交換され、稼動中ではないタンクが回収工程の影響を受けやすい原因となる。このように、プロセス上流及び下流は、継続的な方法で作用し、分子篩の脱水ユニットからの吐出流は、蒸気透過による残余物及び透過物のようなものである。30

【0008】

膜を通した液状の供給による膜分離、いわゆる浸透気化法もまた用いられる技術である。また、この技術により、吐出透過物流は蒸気の形態であるが、一方で残余物は液相である。エネルギー消費は、従来の蒸気透過と比較して比較的低いが、これは供給の残余物部分を蒸発させるためのエネルギー供給の必要がないためである。供給されたエネルギーは、代わりに透過物を蒸発させて、透過物のエタノール部分を回収するために用いられ、また透過物の蒸留工程に対する還流液の生成も含まれる。浸透気化法は、膜の寿命に関して頑強さに劣る技術であるが、これは膜が原材料にあり得る不純物にさらされるためである。浸透気化法を含む既知のプロセスがあり、そこにはプロセス蒸気の機械的な再加圧が含まれる。一例として、日本国特許第63059308号は、エタノールの浸透気化法のためのプロセスを記載している。膜からの透過物は、供給蒸気として蒸留工程に供給される前に、蒸気圧縮工程を介して流れる。このプロセス中のプロセス蒸気の圧縮は、結果として、透過物が蒸留塔内に蒸気として残るため、透過物からエタノールを回収するために必要であるエネルギー量を減少させる可能性がある。40

【0009】

透過物の再圧縮の別の例は、日本国特許第5137969号に記載されており、そこでは、エネルギーが要求される冷蔵ユニットによって作り出される冷却媒体を使用しなければならないことに代えて、蒸気状の透過物の圧力増大を用いて、有効な冷却水温度で濃縮する。50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、主にエタノール及び水の液体混合物から水を分離するための低エネルギーな方法を提供することである。

【0011】

さらなる目的は、工業的な条件下で、すなわち可能な限り高い稼働能力を有する、費用効率の高い本格的規模のプラントで、第1の目的を達成することを可能にすることである。

【課題を解決するための手段】

10

【0012】

上記の目的は、請求項1によって定義された本発明の方法によって達成される。

【0013】

本発明の好ましい実施形態は、従属項によって開示される。

【0014】

主にエタノールと水との混合物を脱水するための方法は、蒸発、蒸留、圧縮、熱交換及び蒸気透過又は分子篩を含み、主に液相のエタノール及び水の供給は、別の部分供給流が蒸発器供給流として蒸発器に供給される一方で、還流として蒸留塔に充填される第1の部分供給流に分かれ、蒸発器の上部を蒸発器吐出流として離れる一方で、蒸留塔からの上部吐出流は戻されて、過圧で蒸発器吐出流と混合されて混合流となり、機械的圧縮器ユニット内で、水分を多く含む透過物流と、実質的に水分を含まない残余物流と、に分かれる脱水ユニットに流入する圧縮混合流に圧縮され、透過物流は、濃縮器内で、真空システムによって生成された低圧で実質的に濃縮された後、液体状で加圧されて、熱交換器を介して外部熱エネルギーを受ける蒸留塔に供給流として充填され、実質的に水である底吐出流と、エタノールを多く含む上部吐出流とに分かれる一方で、残余物流は、液体のプロダクト流として排出される前に、蒸発器ユニットの残余物熱交換器で熱源として用いられる。

20

【0015】

当業者においては、混合物が、エタノール及び水以外のより少ない量の成分、たとえば変性剤及び少量のフーゼル油ならびに高濃度のアルコールを含有することができ、通常は含有することが認識されよう。

30

【0016】

本発明によれば、外部エネルギーは、蒸留塔のみに強制的に供給される。このプロセスは、このエネルギーが、透過物のエタノール部分の回収に加えて、供給液の蒸発のために十分に用いられるように設計される。外部エネルギーを蒸発器にも供給する可能性は除外しないが、必須ではない。蒸気透過での脱水ユニットの駆動力は、残余物と透過物側との間の水蒸気圧の差であり、実際には、過度の圧力で供給蒸気を供給しながら、低圧で透過物を除去することによって達成される。

【0017】

以下に、本プロセスを、好ましい実施形態の形で、添付の図面を参照してより完全に記載する。

40

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の好ましい実施形態のフロー図である。

【図2】本発明のより簡単な実施形態のフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下の特定の図の形式での例示は、何も表示されていない場合、蒸気透過に基づく脱水ユニット34を含むプラントに関する理解すべきである。プロセス流の相対量の表示はすべて、特に明記されない限り重量%である。

【0020】

50

図1は、供給されたエタノールを多く含む供給流1が、どのようにして熱交換器35内で予熱供給流2に予熱され、その後第1の部分供給流3と、熱交換器41内でさらに予熱される内部流5を有する第2の部分供給流4に分かれるかを示す。第1の部分供給流3は、蒸留塔32に充填され、ここで還流液として流入する一方で、第2の部分供給流4は蒸発器ユニット31に流入する。第1の部分供給流3は、通常は供給流1の20%未満に相当する。蒸発器ユニット31からの蒸発器流出流6は、蒸留塔32からの吐出流7と結合する。供給流1は、一般的には70%以上、より好ましくは80%以上のエタノール濃度を有する。分子篩による脱水の場合、相当する数値は80%以上、より好ましくは90%以上である。

【0021】

10

プロセス流6及び7による混合流8は、圧縮機ユニット33に流入し、圧縮混合流9は、気体冷却器41に流入し、ここから、結果として冷却されたプロセス流10は、一般的には2~8bara(蒸気透過が脱水のために用いられる場合、脱水方法に依存し、膜のタイプにもよる)の範囲の圧力を有しており、一般的には分子篩又は蒸気透過に基づく脱水ユニット34に流入する。実質的に水を含まない残余物流11及び水を多く含む透過物流14は、脱水ユニット34から排出される。残余物流11は、一般的には最大2%の水を有する。バイオエタノール用に、残余物内の水分含有量の要件は<0.3%であり、これは、本方法によって、脱水ユニット向けの通常プロセス条件下で得られる。圧縮機ユニット33は、エタノールを多く含む残余物流が、蒸発器ユニット31内で蒸発温度よりも高い温度であることを確実にし、プロセス流中の潜在エネルギーが、蒸発器ユニット31に接続された熱交換器37での熱交換によるプロセスで使用される。熱交換器37からの濃縮された残余物流12は、すでに説明されたように熱交換器35内の供給流1による熱交換で、エネルギーをさらに放出することができる。実質的に水を含まないエタノールの生成物流13は、熱交換器35を離れる。

20

【0022】

水を多く含む透過物流14は、一般的に5~40%のエタノールを含有し、濃縮器39内で、真空ポンプ43によって図示された真空システムによって生成された低い圧力(0~1bara)で濃縮され、その後液体の透過物流15は、加圧透過物流16へと加圧されて、熱交換器40で予熱され、その後プロセス流17として、蒸留塔32に液体供給として充填される。蒸留塔32からの底吐出流18は、一般的に99%を上回る実質的に淨水の吐出流19としてプロセスを離れる前に、熱交換器40内の加圧透過物流16に対して熱を放出する。

30

【0023】

外部熱エネルギーは、より具体的には、蒸留塔32に接続する熱交換器36によって、蒸留塔32と接続するプロセスに供給される。さらなるエネルギーは、任意には、以下に述べられる熱交換器38によって、蒸留器ユニット31に接続して供給される。それぞれ熱交換器36及び熱交換器38内への熱媒体20及び22は、一般的には高温の液体又は蒸気である。

【0024】

40

蒸気透過に関する脱水ユニット34の寿命は、その供給蒸気に存在するいざれかの不純物に影響される。蒸留塔32内に、フーゼル油等の望ましくない揮発成分が堆積することを回避するために、塔からの側面出口(図示せず)が設けられてもよい。望ましくない成分、たとえば塩が堆積することを回避するために、蒸発器ユニット31の液体溜めの他の固体物質及び高濃度の(高沸点の)アルコール、一般的には供給流1の5%未満の微量の液体流(図示せず)が、蒸発器ユニット31から、蒸留塔32への少量の供給又は還流として含まれるプロセス流17に、又は還流3に排出され、蒸留塔からは、望ましくない成分が底吐出流18とともに排出されるか、又はこれに代えて塔からの前述の側面出口を介して出る。本プロセスによって、上述の微量の液体流が、蒸留器ユニット31の液体溜めから蒸留塔32に取り出された場合、エネルギー消費は増大しない。

【0025】

50

図2は、本発明の、図1よりも簡易な実施形態を示す。差異は、図2で省略されているもの、すなわち通常は商用プラント内に存在するが、本発明の基本的な利点を達成するためには必須ではない熱交換器35、38、40及び41の説明によって、最も簡易に説明することができる。熱交換器(予熱器)35及び40で回収されるエネルギーは、一例として、他の目的に用いられることができる。別の例では、供給流1は流入するときに既に高温であるため、プロセス流12は他の流れと、又は他の目的のために熱を交換する必要がある。

【0026】

図2及び図1のプロセス流を比較することによって、図2のプロセス流12が、図1のプロセス流12及び13の両方に相当し、図2のプロセス流16が図1のプロセス流16及び17の両方に相当し、図2のプロセス流18が図1のプロセス流18及び19の両方に相当することが観察されるはずである。

【0027】

図1に関して述べたように、供給流1は一般的に、分かれて蒸留塔32と蒸発器ユニット31との間で共有される前に予熱される。この予熱は、好ましくは図1の熱交換器35での、残余物流12との熱交換で生じる。

【0028】

さらに好ましくは、圧縮機ユニット33は、機械的な蒸気圧縮機である。これに代えて、圧縮機ユニットは、エゼクタに対する駆動蒸気として高圧のエタノール蒸気を用いる蒸気エゼクタによるプロセス蒸気の熱的な再圧縮に基づいてもよい。代替の方法は、より少ない程度のエネルギー回収を提供する。

【0029】

残余物からの潜在エネルギー(熱交換器37によって供給される)に加えて、外部エネルギーが蒸発器ユニット31にも供給されることが可能であり、また好ましいことが多い。この外部エネルギーは、熱媒体22を受け取る熱交換器38で供給されることができる。

【0030】

透過物流14は、蒸留塔32への流入(供給)流17の基盤を形成する。透過物流14は、熱交換器39及び冷却媒体24として図示されているように、まず冷却されて1つ以上の熱交換器内で低圧で濃縮された後、ポンプ42で図示されているような1つ以上のポンプによって、加圧透過物流16へと加圧される。低圧(真空)は、水除去のための重要な駆動力であり、熱交換器39の排出側で真空ポンプ43で図示される真空システムによって達成される。さらに好ましくは、プロセスのエネルギー消費を最適化するために、蒸留塔32からの底吐出流18に対向する濃縮透過物流16は、結果として加熱透過物流17が蒸留塔32に流入する前に熱交換する。

【0031】

蒸発器ユニット31の下流で、蒸発器流出流6は、蒸留塔32からの上部吐出流7と混合され、混合流8は圧縮されて、これが圧縮混合流10の過熱につながる。この流れを、脱水ユニット34に流入する前に冷却することが好ましい場合がある。冷却は、たとえば熱交換器41内で、冷却媒体5によって行われてもよく、これがプロセスへの供給流の「支流」であることがあり、こうして正味の供給熱は、プロセス内の別の場所を用いて回収される。

【0032】

供給流1は、残余物流12からの顯熱によって予熱される。大半の供給は、蒸発器ユニット31で蒸発する。少量の供給は、蒸留塔32内で還流液3として用いられることによって蒸発する。供給流1の第3の小部分5は、蒸発器ユニット31に向けられる前に、熱交換器41でさらに予熱されることができる。これに代えて、プロセス流5は、圧縮された過熱気体流9に直接加えられることによって、圧縮機ユニット33内で蒸発する。

【0033】

エネルギー回収の大部分は、好適な圧縮機器でのプロセス蒸気の機械的な再加圧によって達成される。圧縮機器の駆動エネルギーは、電気又は熱エネルギーにすることができる。熱

10

20

30

40

50

エネルギーが用いられる場合、用いられている機器から浪費されるエネルギーは、特許されたプロセスのためのエネルギー供給として、全体的に又は部分的に用いられてもよい。圧縮機器の電気モータに供給されたエネルギーのほとんど（およそ90～95%）は、全プロセスの有効エネルギーを成す。

【0034】

計算例

従来の、MVRを用いず、内部で生成された還流液（*）による蒸気透過（**）：

- 供給濃度：水中のエタノール85%
- 製品容量：10,000kg/h
- 全熱エネルギー消費：3200kW
- 全電気エネルギー消費：25kW

10

- 供給濃度：水中のエタノール95%
- 製品容量：10,000kg/h
- 全熱エネルギー消費：2400kW
- 全電気エネルギー消費：25kW

【0035】

蒸気透過（*）（**）の場合の本プロセス：

- 供給濃度：水中のエタノール85%
- 製品容量：10,000kg/h
- 全熱エネルギー消費：1150kW
- 全電気エネルギー消費：175kW
- 供給濃度：水中のエタノール95%
- 製品容量：10,000kg/h
- 全熱エネルギー消費：375kW
- 全電気エネルギー消費：175kW

20

【0036】

供給におけるエタノール85%に対する減少エネルギー消費 = よよそ60%

供給におけるエタノール95%に対する減少エネルギー消費 = よよそ80%

30

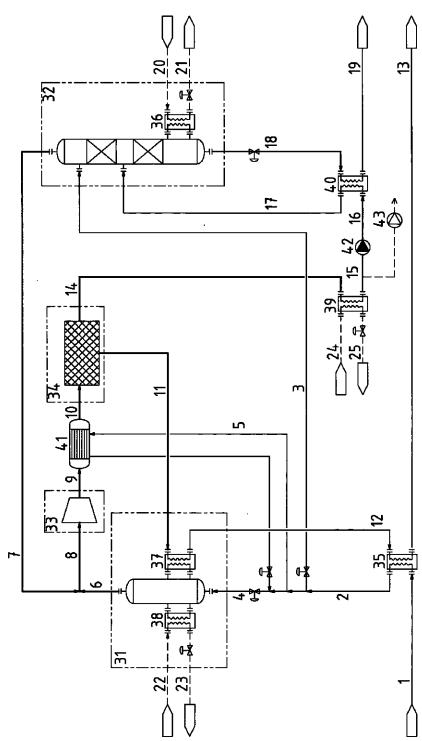
【0037】

（*）：熱損失、及び濃縮器への冷却媒体の製造のための冷蔵システムに供給されるあらゆるエネルギーを除く。

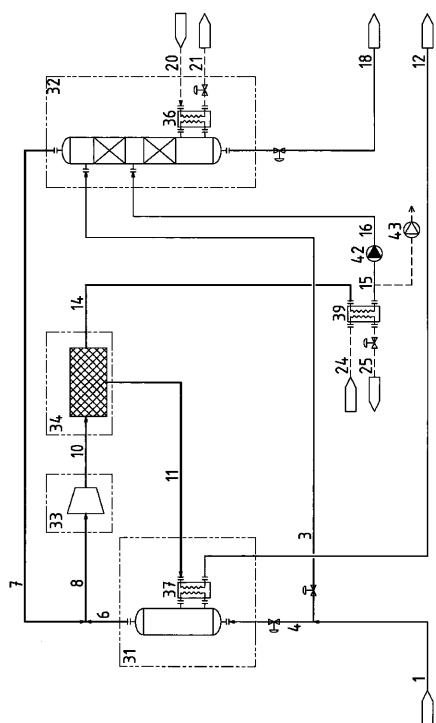
【0038】

（**）：分子篩では、エネルギー消費の減少は、主に比較的エネルギーを要求する再生プロセスに起因して、蒸気透過のケースと比較して少ない。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 エヴェンモ, ヒューティル
ノルウェー国、エン - 7049 トロンハイム、オレ・ノーゴスヴェイ 24セー

(72)発明者 ゴタース, カール・イヴァル
ノルウェー国、エン - 7020 トロンハイム、バックボラン 8

審査官 目代 博茂

(56)参考文献 特開昭63-258601(JP, A)
特開平07-227517(JP, A)
特開昭63-254987(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C29/

C07C31/

B01D1/

B01D3/

B01D61/