

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 870173 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **870173**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C12G 3/10
C12F 1/00
C07C 29/76**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.01.1987**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **16.01.1987**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.07.1987**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

17.01.1986 GB 8601081

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •United Distillers P.L.C., TOWN UNKNOWN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Wheldon, Alfred Gordon, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä ja laite veden poistamiseksi etanolista.

Förfarande och anordning för avlägsnande av vatten ur etanol.

Menetelmä ja laite veden poistamiseksi etanolista

Tämä keksintö koskee menetelmää ja laitetta veden poistamiseksi sekä vettä että etanolia sisältävästä seoksesta.

Nykyisin vesi poistetaan tällaisesta seoksesta tislamalla, mutta etanoli muodostaa binäärisen atseotroopin veden kanssa, ja siksi on mahdotonta poistaa kaikkea vettä yksinkertaista tislaustekniikkaa käyttämällä. Valmistettaessa juotavaa alkoholia atseotrooppi-vahvuinen sprii on maksimaalinen saatava etanolikonsentraatio. Vettä poistetaan tällaisesta binäärisestä atseotroopista, jolloin saadaan oleellisen vedetöntä etanolia teollisuuskäyttöön, lisäämällä kolmas komponentti, jolloin saadaan ternäärinen systeemi. Tislamalla sitten ternäärinen systeemi saadaan oleellisen vedetöntä etanolia. Oleellisen vedettömän etanolin muodostamiseksi tätä tekniikkaa käyttämällä vaaditaan runsaasti energiaa, ja aikaisemmin on tehty useita ehdotuksia veden poistamiseksi tehokkaammin. Tunnetaan esimerkiksi tapa käsitellä atseotrooppiseosta kuivausaineella, kuten sulatetulla natrium- tai kaliumasetaatilla ja näin poistaa vettä tällaisesta seoksesta. Tunnetaan myös tapa käyttää molekyyliseulakuivainta joko neste- tai kaasufaasissa viimeisten vesimäärien poistamiseksi oleellisen vedettömästä etanolista, mutta yleensä molekyyliseulan käyttö rajoittuu tällaiseen viimeistelyrooliin.

Näiden tavanomaisten tekniikoiden lisäksi erityisiä ehdotuksia on kuvattu julkaisuissa US-A-3132079, US-A-4273621 ja EP-A-0158754, jotka käsittelevät molekyyliseulan käyttöä veden poistamiseksi atseotrooppihöyrystä, jota saadaan tislauksessa ja joka sisältää orgaanista liuosta ja vettä. Ensimmäisessä näistä menetelmistä esitetään, miten molekyyliseulaa käytetään veden adsorbointiin veden ja isopropanolin kaasufaasin atseotrooppiseoksesta. Molekyyliseulan regeneroimiseksi jonkin verran näin valmis-

tettua vedetöntä isopropanolia lämmitetään ja kuljetetaan molekyyliseulan läpi vastakkaisessa suunnassa veden poistamiseksi veden kyllästämästä molekyyliseulasta. Tämä märkä isopropanoli palautetaan sitten tislauksysteemiin. Näin

5 säilytetään isopropanoli, mutta systeemi on tehoton ja käyttää suuren määrän energiaa ensin seoksen tislaukseen kaasufaasi-atseotroopin muodostamiseksi, ja toiseksi näin valmistetun kuivan isopropanolin kuivaamiseen ja sen käyttöön molekyyliseulaan regeneroinnissa. Tämä johtaa isopropanolin kastumiseen jälleen ja se vähentää kuivan isopropanolin saantoa ja samaan aikaan vaatii lisäenergian

10 käyttöö uudelleen kastuneen isopropanolin tislaukseksi.

Toisessa näistä ehdotuksista kuvataan systeemiä veden poistamiseksi kaasufaasin etanoli/vesi-atseotroopista, jolloin etanoli/vesi-seokselle suoritetaan korkeapainetislaus 7,5 bar paineessa. Saatava kaasufaasin atseotrooppi laimennetaan sitten kantajakaasulla, joka koostuu hiili-

15 dioksidista tai typestä ja päästetään molekyyliseulan läpi vesihöyryn poistamiseksi. Etanolin annetaan tiivistyä, ja kantajakaasua käytetään veden kyllästämisen molekyyliseulan regenerointiin. Valitsemalla huolellisesti operointilämpötilat ja -paineet ja käyttämällä adsorptio- ja desorptiolämpöä, on mahdollista käyttää hyvin vähän energiaa veden poistamiseksi kaasufaasi-atseotroopista, mutta korkeapaineinen tislauksosa prosessista vaatii tietenkin huomattavan

20 määrän energiaa. Lisäksi tämä systeemi koskee kokonaan veden poistamista höyrystä, ja tämän höyryn on oltava höyryä, joka saadaan korkeapaineisesta tislauksysteemistä. Tätä systeemiä ei voitaisi käyttää nestemäiseen syöttömateriaaliin, ellei tätä nestemäistä syöttämateriaalia höyrystettäisi aluksi, ja tämä vaatisi myös huomattavia määriä energiaa.

25

30

Kolmannessa näistä kuvataan menetelmää, jossa hiili-

35 molekyyliseulaa käytetään veden poistamiseksi etanoli/vesi-atseotrooppihöyrystä, ja siinä vaaditaan, että tällaisia

molekyylliseuloja voitaisiin käyttää myös veden poistamiseksi etanolista nestefaasissa.

5 Muita ehdotuksia on tehty esimerkiksi julkaisuissa EP-A-0122539 ja US-A-4420561 etanolin adsorboimiseksi molekyylliseulamateriaalille sen poistamiseksi etanoli/vesi-seoksesta ja etanolin talteenottamiseksi regeneroitaessa molekyylliseulamateriaalia.

10 Tämän keksinnön ensimmäisen aspektin mukaan menetelmä veden poistamiseksi vettä ja etanolia sisältävästä seoksesta käsittää seuraavat vaiheet:

15 a) saatetaan nestemäinen etanoli-vesi-seos kosketukseen nestemäisen hiilidioksidin kanssa siten, että etanoli edullisesti siirtyy seoksesta liuokseen nestemäisen hiilidioksidin kanssa, jotta saataisiin nostetuksi etanolin suhdetta veteen nestemäisessä hiilidioksidissa;

 b) kohdistetaan lämpöä etanolia ja hiilidioksidia sisältävään seokseen sen höyrystämiseksi ja näin etanolin osuuden kasvattamiseksi seoksessa ja sen konsentroimiseksi;

20 c) pestään vaiheesta (b) kehittynyt höyry vaiheeseen (b) syötetyllä seoksella oleellisesti kaiken etanolin poistamiseksi vaiheessa (b) kehittyneestä höyrystä;

25 d) tiivistetään haihdutettu hiilidioksidihöyry ja kierrätetään uudelleen muodostettu nestemäinen hiilidioksidi kontaktivaiheeseen (a);

 e) jatketaan uudelleen muodostetun nestemäisen hiilidioksidin uudelleenkierrätystä etanolin konsentraation kasvattamiseksi ja konsentroidun seoksen muodostamiseksi;

30 f) kuivataan vaiheesta (a) saatu yhdistetty seos tai vaiheesta (e) saatu konsentroitunut seos menetelmällä, jossa saatetaan seos kosketukseen adsorbentin kanssa, joka adsorboi oleellisesti kaiken veden siitä;

35 g) syötetään konsentroitunut etanolia ja hiilidioksidia sisältävä kuiva seos tislauskolonniin, jota jäähdytetään huipulta ja lämmitetään pohjalta, oleellisen vedetömän etanolin saamiseksi pohjalta.

Tämän keksinnön toisen aspektin mukaan laitos veden poistamiseksi vettä ja etanolia sisältävästä seoksesta käsittää seuraavaa:

5 Kontaktikolonnin, jossa on ensimmäinen sisääntulo etanolia ja vettä sisältävälle seokselle, toinen sisääntulo nestemäiselle hiilidioksidille ensimmäisen sisääntulon alapuolella, ensimmäinen ulosmeno erotetulle seokselle toisen sisääntulon alapuolella, ja toinen ulosmeno etanolin ja nestemäisen hiilidioksidin liuokselle ensimmäisen sisääntulon yläpuolella; ensimmäisen lämmönvaihtimen, 10 jossa on nesteen sisääntulo, nesteen ulosmeno ja höyryn ulosmeno; toisen lämmönvaihtimen, jossa on höyryn sisäänmeno ja nesteen ulosmeno; jälkikolonnin, jossa on nesteen sisääntulo ja ulosmeno, ja höyryn sisääntulo ja ulosmeno, 15 ja höyryn ulosmeno jälkikolonnista on yhdistetty toisen lämmönvaihtimen höyryn sisäänmenoon, ja jälkikolonnin nesteen ulosmeno on yhdistetty ensimmäisen lämmönvaihtimen nesteen sisääntuloon ja ensimmäisen lämmönvaihtimen höyryn ulostulo on yhdistetty jälkikolonnin höyryn sisääntuloon; laitteen yhdistettynä toisen lämmönvaihtimen 20 ulostulon ja neste-neste-kontaktikolonnin toisen sisääntulon väliin; tislauskolonnin, jossa on nesteen sisääntulo; ja kuivaajan, jossa on adsorbenttimateriaalia, ja kuivaajassa on sisääntulo ja ulosmeno ja se on kytketty 25 sarjaan kontaktikolonnin toisen ulosmenon ja jälkikolonnin nesteen sisäänmenon väliin tai se on yhdistetty ensimmäisen lämmönvaihtimen nesteen ulosmenon ja tislauskolonnin nesteen sisääntulon väliin; ja tislauskolonnissa on höyryn ulosmeno sijoitettuna sen huipulle ja nesteen 30 ulosmeno sen pohjalle, josta vedetön etanoli otetaan talteen.

Etanoli/vesi-seoksen etanolipitoisuus on edullisesti mahdollisimman korkea ja vähintään 40 % tai 60 % w/w, ja edullisemmin vähintään 70 % w/w. On erityisen edullista, että seoksen etanolipitoisuus on oleellisesti 80 % w/w. 35

Edullisesti kontaktivaiheesta lähteävn etanolin ja neste-
mäisen hiilidioksidin liuoksen etanolin suhde veteen kas-
vaa vähintään arvoon 9:1 kontaktivaiheen aikana. Tämä vä-
hentää kuivaajalla poistettavan veden määrää ja näinollen
5 vähentää molekyyliseulan regenerointiin tarvittavaa ener-
giaa. Edullisesti etanolin konsentraatio oleellisen ve-
dettömässä seoksessa kasvaa vaiheessa (e), kunnes sitä
on läsnä vähintään 25 % w/w.

Käymisliuoksen etanolipitoisuus on tyypillisesti
10 välillä 6 - 12 % w/w. Ennen kuin tällaisesta liuoksesta
voidaan poistaa vesi tämän keksinnön laitteella ja mene-
telmällä taloudellisesti, käymisliuokselle täytyy suorittaa
alkukonsentroidi. Samoin teollisella etanolisynteetillä
saatava tuote on etanoli-vesiseos, jonka etanolipitoisuus
15 on alhainen. Tällaiset seokset pitäisi myös aluksi kon-
sentroida.

Alkukonsentroidiprosessi voi olla yksinkertainen
tislauk, joka suoritetaan liuostislaimessa, joka erottaa
oleellisesti kaiken etanolin käymisliuoksesta, ta siinä
20 voi olla jotakin vahvistus- ja refluksointivaiheita eta-
nolipitoisuuden kasvattamiseksi korkeammalle tasolle ja
tyypillisesti välille 70 - 80 % w/w etanolia. Kun etanoli
saadaan käymisellä, on mahdollista muodostaa myös jatkuva
käymis- ja primaarinen tislauksvaihe, jossa käytetään jat-
25 kuvaa käymisprosessia, ja käyvääsubstraattia tuodaan jat-
kuvasti käymisastiaan, ja saatava käymisliuos kuljetetaan
tislaukolonnin läpi, josta saadaan väillä 30 - 40 w/w
etanolia. Osa erotetusta liuoksesta palautetaan sitten
käymisasitaan, ja loppu konsentroidaan ja poistetaan käy-
30 misjätteenä.

Alun konsentraatiovaiheen energiakustannukset käy-
tettäessä tavanomaista tislaustekniikkaa tai jatkuvaa
käymisprosessia, eivät ole suuret. Tavanomaisen tislauk-
prosessien energiakustannukset kasvavat oleellisesti vas-
35 ta, kun niitä käytetään etanolipitoisuuden kasvattamiseen
yli 80 % w/w, kuten näkyy seuraavasta taulukosta 1.

TAULUKKO 1

Energia, joka vaaditaan kasvatta-
maan etanolipitoisuus x %:sta

y %:iin painoa kohti		KJ/Kg
5	x	y
	10	60
	10	70
	10	80
	10	90
10	10	93
	10	95

Yhdistettäessä kuivaaja sarjaan ensimmäisen lämmön-
vaihtimen nesteen ulosmenon ja tislauksolonnin nesteen
sisääntulon väliin, ja suoritettaessa kuivausvaihe (f)
15 vaiheessa (e) saatavalle konsentroidulle seokselle, kui-
vaajan on poistettava vähemmän vettä. Tämä johtuu siitä,
että etanolin ja hiilidioksidin seos väkevöidään tässä
kohdassa. Tuloksena kuivaajien kokoa ja kapasiteettia voi-
daan vähentää noin kymmenellä prosentilla. Jos yhdistetään
20 kuivaaja sarjaan kontaktikolonnin toisen ulosmenon ja jäl-
kikolonnin nesteen sisääntulon väliin ja näin suoritetaan
kuivausvaihe (f) kontaktivaiheessa (a) tulevalle seokselle,
on etuna se, että kaikki laitteet kuivaajien jälkeen voi-
daan valmistaa valantateräksestä ruostumattoman teräksen
25 sijasta, ja tämä vähentää huomattavasti laitoksen kustan-
nuksia.

Laite, joka on kytketty toisen lämmönvaihtimen
nesteen ulosmenon ja neste-neste-kontaktikolonnin toisen
sisääntulon välille, sisältää edullisesti pidätyssäiliön,
30 johon tiivistynyt nestemäinen hiilidioksidi kerääntyy ja
josta tiivistynyt nestemäinen hiilidioksidi otetaan neste-
neste-kontaktikolonnin toiseen sisääntuloon. Jäähdytin voi-
daan yhdistää pidätystankin ulosmenon ja neste-neste-
kontaktikolonnin toisen sisääntulon väliin varmistamaan,
35 että nestemäinen hiilidioksidi on tasapainopistettään

alhaisemmassa lämpötilassa kontaktikolonniassa vallitse-
vassa paineessa. Tämä varmistaa, että hiilidioksidi pysyy
nestemäisenä virratessaan neste-neste-kontaktikolonnin
läpi. Neste-neste-kontaktikolonni voi olla esimerkiksi
5 seulalevykolonni, pakattu kolonni, kellokolonni, putoava
kalvo-kolonni, ruiskutuskolonni tai levy- ja rengas-
kolonni.

On edullista, että kontaktivaihe etanolia ja vettä
sisältävän seoksen ja nestemäisen hiilidioksidin välillä
10 suoritetaan yli 10 °C:n lämpötilassa. Yli 10 °C:n lämpöti-
lassa on tiheysero etanolin ja veden ja nestemäisen hii-
lidioksidin välillä riittävä, jolloin hyvin tehokas kon-
takti ja erotus voi tapahtua. Toisena etuna tämän lämpö-
tilan yläpuolella työskentelystä on, että hiilidioksidi-
15 hydraatin $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ muodostuminen estyy. Tämä hiilidioksi-
di-hydraatti on kiinteä aine, joka voi ehkäistä virtaus-
ta kontaktikolonniassa.

Ensimmäinen ja toinen lämmönvaihdin voivat olla
tavallisen lämmönvaihtimen vastakkaiset puolet. Tässä
20 tapauksessa hiilidioksidihöyryn kompressorin on yhdistetty
jälkikolonnin höyryn ulosmenon ja toisen lämmönvaihtimen
höyryn sisääntulon väliin. Tässä järjestelyssä nestemäisen
hiilidioksidin höyrystämiseen ensimmäisessä lämmönvaihti-
messa tarvittava höyrystämislämpö saadaan pääasiallisesti
25 toisessa lämmönvaihtimessa kehittyneen hiilidioksidihöyryn
nesteyttämislämmöstä, kuten on kuvattu täydellisesti ai-
kaisemmassa spesifikaatiossamme GB-A-1557123. Tämä järjes-
tely on erityisen energiaa säästävä, mutta ensimmäisessä
ja toisessa lämmönvaihtimessa vallitsevat lämpötilat kyt-
30 keytyvät luonnollisesti yhteen ottaen huomioon kompresso-
rin kapasiteetin ja suorituskyvyn.

Vaihtoehtoisesti ensimmäinen ja toinen lämmönvaih-
din voidaan muodostaa erillisillä ensimmäisellä ja toisel-
la lämmönvaihtimella, joilla on kummallakin primaarinen
35 kulkutie lämpimälle höyrylle, joka on jäähdytettävä ja

nesteytettävä, ja toinen kulkutie lämmitettävälle ja höyrystettävälle, viileälle nesteelle. Tässä tapauksessa ensimmäisen lämmönvaihtimen primaarinen kulku on yhdistetty silmukkaan toisen lämmönvaihtimen sekundaarisen kulkutien kanssa kompressorin silmukan toisella ja paisuntaventtiili toisella puolella, jolloin saadaan lämpöpumppusysteemi työstönesteelle, kuten halogenoitu hiilivety, esimerkiksi diklooridifluorimetaani. Tässä tapauksessa työstönesteen nesteyttymislämpö antaa lämmön, joka vaaditaan ensimmäisen lämmönvaihtimen sekundaarisesta kulkutiestä tulevan hiilidioksidihöyryn haihduttamiseen, ja jäähtyminen aiheutuu työstönesteen haihtumisesta alhaisemmassa paineessa ja siksi saadaan lämpötila, joka tiivistää hiilidioksidihöyryn toisen lämmönvaihtimen primaarisessa kulkutiessä. Tämä systeemi voi käyttää vähän enemmän energiaa kuin ensimmäinen kuvattu systeemi, vaikkakin se on vielä energietehtäviensä tehokas, mutta tämä ylimääräinen energiankulutus on sivuseikka verrattuna etuihin, jotka saavutetaan voitaessa kytkeä erilleen lämmönvaihdinpintojen lämpötilat ensimmäisessä ja toisessa lämmönvaihtimessa.

Kun laite sisältää käymisastian, on edullista, että esimerkiksi viljatuotteen käymisen aikana muodostunut hiilidioksidi käytetään muodostamaan nestemäistä hiilidioksidia, jota käytetään tämän keksinnön mukaan, ja on edullista, että kuivaa, oleellisen puhdasta hiilidioksidia muodostuu tämän keksinnön lisätuotteena otettaessa se talteen huipputuotteena tislauskolonnista, josta saadaan pohjatuotteena kuivaa etanolia. Tässä tapauksessa käymisastian hiilidioksidin ulosmeno syötetään hiilidioksidikompressorin, ja tiivistynyt hiilidioksidi syötetään sitten kontaktikolonnin toiseen sisääntuloon.

Kuivaaja voi sisältää myös alussa pervaporaatiokuivaajan, jossa vesi poistetaan käyttämällä valikoivasti läpäisevää membraani. On kuitenkin edullista, että kuivaaja koostuu pääasiallisesti adsorbenttimateriaalista. On edul-

lista, että adsorbenttimateriaalin huokosen aukon koko on oleellisesti 3 ångströmiä (0,3 nm). On edullista myös, että adsorbenttimateriaali on kiteinen zeoliitti.

5 Edullisesti kuivain koostuu vähintään kahdesta ja edullisesti neljästä kammioista järjestettynä rinnakkain siten, että kontaktikolonista lähtevä yhdistetyn seoksen täysi virta tai konsentroitunut seos, joka lähtee ensimmäisen lämmönvaihtimen nesteen ulosmenosta, kulkee yhden kammion läpi ja siitä poistuu vesi, kun adsorbenttimateriaali 10 toisessa tai muissa kammioiden regeneroituu. Uudelleen puristettua ja uudelleen tiivistettyä hiilidioksidia voidaan käyttää etanolipitoisen hiilidioksidin huuhtomiseksi kuivaimesta ennen sen regenerointia.

Edullisesti käymisastiasta tulevan hiilidioksidin 15 puristavan kompressorin ulosmeno syötetään lämmönvaihtimeen, jossa se jäädytetään. Puristettavasta hiilidioksidikaasusta saatavaa lämpöä käytetään lämmittämään ilmaa toisessa lämmönvaihtimessa, ja tätä kuumaa ilmaa käytetään sitten regeneroimaan kuivaajassa olevaa adsorbenttimateriaalia. 20 Puristettu hiilidioksidi kuljetetaan myös jäädyttimen läpi, ennen kuin se syötetään kontaktikolonnein.

Edullisesti neste-neste-kontaktikolonin toisesta ulosmenosta lähtevä raffinaatti syötetään raffinaatin kaasunpoistajaan, joka erottaa hiilidioksidin käytetystä 25 nesteestä. Tämä hiilidioksidi tuodaan edullisesti käymisastiasta lähtevän hiilidioksidin virtaan, ja puristetaan ja uudelleenkierrätetään. Edullisesti raffinaatti, josta on kaasu poistettu, palautetaan käymisastiaan käytettäväksi uudelleen käymisessä.

30 Kun käymisprosessissa muodostuu alkuseos, joka sisältää etanolia ja vettä, seos sisältää tyypillisesti muita käymistuotteita, kuten sikunaöljyä ja korkeampia alkoholeja. Muut käymistuotteet pyrkivät kulkeutumaan tämän keksinnön mukaisen menetelmän ja laitteen läpi ja ne ovat näin- 35 ollen läsnä lopullisessa vedettömässä etanolituotteessa.

Kun tämän keksinnön menetelmällä ja laitteella valmistettu vedetön etanolituote on tarkoitettu käytettäväksi nestemäisenä polttoaineena tai nestemäisen polttoaineen lisäaineena, muiden käymistuotteiden läsnäolo on epäoleellista, ja näinollen tislaukskolonnin pohjalta saatavaa tuotetta voidaan käyttää suoraan näihin tarkoituksiin. Jos kuitenkin halutaan vedetöntä etanolituotetta juomistarkoitukseen tai jos halutaan saada oleellisen puhdasta etanolia, erotuskolonnin pohjalta saatava tuote alistetaan edullisesti fraktiotislausprosessiin etanolin erottamiseksi muista käymistuotteista. Oleellisen puhtas vedetön etanoli voidaan helposti erottaa muista käymistuotteista fraktiotislausprosessilla, koska vettä ei ole läsnä. Kun tämä jatkotislausvaihe suoritetaan yksinkertaisessa fraktiokolonnissa, välttämättä kulkeutuu mukana jonkinverran korkeamman tai alhaisemman kiehumispisteen fraktioita. Joihinkin tarkoituksiin, kuten viinien vahvistamiseen, tämä voi olla hyväksyttävää. On kuitenkin edullista käyttää erillistä huippu- ja jälkikolonnia oleellisen puhtaan vedettömän etanolin muodostamiseksi.

Esimerkkejä tämän keksinnön mukaisesta menetelmästä ja laitteesta kuvataan nyt viitaten mukana oleviin kuvioihin, joissa:

Kuvio 1 on kaavakuva laitteen ensimmäisestä esimerkistä;

Kuvio 2 on kaavakuva toisen laitteen esimerkin osasta; ja

Kuvio 3 on kaavakuva kuivaimesta.

Hiilihydraatti-syöttömateriaali käytetään hiivalla käymisastiassa 1 tuotteeksi, joka sisältää 12 %:iin asti w/w etanolia, mutta tyypillisemmin 6 % w/w etanolia. Käymisprosessista kehittynyt hiilidioksidi puristetaan kompressorissa 2 ja jäähdytetään sitten lämmönvaihtimessa 3 ja sen jälkeen jäähdyttimessä 4 sen nesteyttämiseksi. Tämä käymisliuos tislataan sitten yksinkertaisessa tislau-

laitoksessa 5, jolloin muodostuu etanoli-vesiseos, joka sisältää tyypillisesti noin 80 paino-% etanolia. Tämä seos pumpataan pumpulla 6 kontaktikolonniin 8 ensimmäiseen sisääntuloon 7. Kontaktikolonni on seulalevykolonni, jossa on kaksikymmentäviisi ruostumattomasta teräksestä tehtyä levyä. Kontaktikolonni 8 toimii tyypillisesti 59 bar paineessa ja 15 °C:n lämpötilassa. Kompressorin 2 jälkeisestä jäädyttimestä 4 tuleva nestemäinen hiilidioksidi tuodaan toiseen sisääntuloon, joka on kontaktikolonniin 8 pohjalla, ja se kulkee ylöspäin kontaktikolonniin 8 läpi vastavirtaan etanoli-vesiseoksen kanssa.

Etanoli ja muut käymistuotteet otetaan ensisijaisesti liuokseen nestemäisen hiilidioksidin kanssa, ja hiilidioksidiliuos, jossa on runsaasti etanolia, lähtee kontaktikolonniin 8 huipulla olevasta ensimmäisestä ulosmenosta 10. Tyypillinen koostumus tässä kohdassa on 90 % w/w hiilidioksidia, 9,3 % w/w etanolia ja muita käymistuotteita ja 0,7 % w/w vettä. Kontaktikolonnista 8 tuleva raffinaatti on oleellisesti vettä, jossa on pieniä määriä alkoholia ja hiilidioksidia liuoksessa. Tämän paine puretaan sen tullessa höyryn erottimeen 11, josta hiilidioksidi palautetaan prosessiin käymiskaasukompressorin 2 kautta. Vesiliuos palautetaan joko alkutislaukseen tai käymissysteemiin.

Ensimmäinen ulosmeno 10 kontaktikolonniin 8 huipulla on liitetty kuivaimeen 12, jota esitetään yksityiskohdaisemmin kuviossa 3, ja joka koostuu neljästä molekyyli-seulakuivaimesta 13, 14, 15 ja 16, jotka on kytketty rinnakkaisesti. Kuivaimet 13 - 16 on kaikki pakattu kiteisellä zeoliitilla, jonka nimellinen huokosen aukon koko on e ängströmiä (0,3 nm), kuten tyyppi 3A, jota valmistaa Laporte Industries plc, Luton, Bedfordshire. Tyypillisesti kiteistä zeoliittia on läsnä 1 - 2 mm pallaina. Kuivaimet toimivat tyypillisesti 15 °C:n lämpötilassa ja 59 bar sisääntulopaineessa. Molekyyli-seulamateriaali adsorboi

vettä noin 20 %:iin asti omasta painostaan ennen kuin se vaatii regenerointia.

Joka tapauksessa vain yksi kuivaimista 13 - 16 on kytketty sarjaan hiilidioksidivirran kanssa veden adsorboimiseksi etanolin ja hiilidioksidin liuoksesta. Muut kuivaimet regeneroidaan tai ovat regeneroidussa tilassa odottamassa käyttöönottoa. Kuivaimen 12 ulosmeno johtaa analysaattorin R kautta virtauksen valvontaventtiiliin 17 ja sitten jälkikolonnin 19 sisääntuloon 18. Analysaattori R valvoo virtauksesta veden läsnäoloa ja havaitessaan vettä vaihtaa yhdeltä molekyylliseulakuivaimelta 13 - 16 toiselle.

Jälkikolonne 19 on pakattu kolonne, joka on pakattu 12,5 m valanteräsvaipparenkailla, ja se toimii tyypillisesti 18 °C:n lämpötilassa ja 54 bar paineessa. Sitten hiilidioksidi-etanoliliuos lähtee kolonnin 19 pohjalla olevalta nesteen ulosmenosta 20 ja se johdetaan nesteen sisääntuloon 21, vaipan puolelle vaippa- ja putkilämmönvaihtimeen 22. Jälkikolonne 19 ja lämmönvaihdin 22 muodostavat yksinkertaisen tislauksysteemin, jossa etanolin konsentraatiota kasvatetaan noin 9 % w/w:sta noin 30 %:iin w/w.

Tyypillisesti lämmönvaihdin 22 on myös valmistettu valantateräksestä. Hiilidioksidin ja etanolin liuos haihdutetaan lämmönvaihtimen 22 vaipan puolella, ja saatava höyry lähtee höyryn ulosmenosta 23 lämmönvaihtimen 22 vaipan puolella 22, ja se otetaan jälkikolonnin 19 höyryn sisääntuloon. Jälkikolonnissa 19 nestemäisen hiilidioksidin ja etanolin virta huuhtoo lämmönvaihtimen 22 vaipan puolen etanolipitoisuuden vähentämiseksi siten, että jälkikolonnin 19 huipulla olevasta höyryn ulosmenosta lähtevä höyry sisältää oleellisesti vain hiilidioksidia. Tämä hiilidioksidihöyry syötetään kompressoriin 24, joka on tyypillisesti yksivaiheinen vuorovaikutuskompressori. Puristettu kaasu syötetään sitten lämmönvaihtimen 22 putken puolelle.

Hiilidioksidihöyryä lämmitetään sen uudelleenpuristuksen aikana kompressorissa 24 ja näin, kun uudelleenpuristettua hiilidioksidihöyryä tuodaan lämmönvaihtimen 22 putken puolelle, se antaa sekä vapaata että latenttilämpöä ja aiheuttaa hiilidioksidin ja etanolin liuoksen haihtumisen lämmönvaihtimen 22 vaipan puolella. Sillä aikaa puristettu hiilidioksidihöyry tiivistyy uudelleen nestemäiseksi hiilidioksidiksi, joka lähtee lämmönvaihtimen 22 putken puolelta ja tulee pidätystankkiin 25. Pidätystankki 25 toimii tyypillisesti noin 67 bar paineessa ja noin 27 °C:n lämpötilassa.

Pidätystankista 25 tulevan nestemäinen hiilidioksidi otetaan lämmönvaihtimen 26 kautta, joka jäähdyttää hiilidioksidin ennen kuin se tuodaan toisen sisääntulon 9 kautta kontaktikolonniin 8 pohjalle. Jäähdyttimen 4 ja lämmönvaihtimen 26 aiheuttamaa jäähtymistä kontrolloidaan lämpötilakontrolloijilla niin, että kontaktikolonniin 8 tuleva hiilidioksidi on kiehumispisteensä alapuolella ja vaadittavassa uuttolämpötilassa.

Nesteen ulosmeno lämmönvaihtimen 22 vaipan puolelta syöttää etanoli-hiilidioksidiliuosta, jossa on runsaasti etanolia, ja jonka etanolin pitoisuus on tyypillisesti noin 30 % w/w, tislauskolonniin 27. Tislauskolonni 27 on tyypillisesti pakattu kolonni, joka on pakattu 6 mm:n valanteräksestä olevilla Raschig- tai Lessing-renkailla, ja siinä on lämpöpumppusysteemi 28 yhdistettynä sen pohjalle ja huipuolle refluksionnin ja kiehumisen aikaansaamiseksi. Lämpöpumppusysteemi 28 käyttää tyypillisesti halogenoitua hiilivetyä, kuten diklooridifluorimetaania. Tässä sekundaarisessa systeemissä saadaan hyvin puhdasta hiilidioksidia tislauskolonniin 27 päästä, ja etanolia, joka sisältää vettä alle 0,5 % w/w, saadaan pohjalta. Sekundaarisen systeemin paine on yleensä pienempi kuin primaarisessa systeemissä, koska se auttaa virtausta primaarisesta sekundaariseen systeemiin. Etanolin ja muiden käymistuot-

teiden ja hiilidioksidin erottamisen helppoutta parantavat myös alemmat paineet.

5 Erittäin puhdas hiilidioksidi, jota saadaan kolonnin 27 huipulta, on sopivaa myytäväksi useimpiin tarkoituksiin ilman jatkopuhdistusta. Osa kierrätetään prosessiin takaisin pumpun 28 avulla.

10 Oleellisen vedetön etanolin ja muiden käymistuotteiden seos paisutetaan kolonnin 27 pohjalta höyry/nesteerottimeen 29. Tämän erottimen nestefaasi kuljetetaan fraktiotislausyksikköön, josta saadaan vedetöntä etanolia ja fraktioituja sikunaöljyjä.

Tämän esimerkin modifikaatiossa kuivain 12 on kytetty sarjaan lämmönvaihtimen 22 vaipan puolen nesteen ulosmenon ja tislauskolonnin 27 väliin, kuten näkyy pisteviivoista kuviossa 1. Tässä modifikaatiossa ensimmäinen ulosmeno 10 kontaktikolonnin 8 huipulla on yhdistetty suoraan jälkikolonnin 19 sisäänntuloon 18. Tässä tapauksessa, koska etanolia sisältävä liuos on väkevämpää, kunkin kuivaimen 13 - 16 kapasiteettia voidaan vähentää noin 20 10 %:lla. Koska paine on myös alhaisempi tässä kohdassa, kuivaimet voivat olla rakenteeltaan vähemmän tukevia. Kun kuivain 12 on tässä asemassa, sekä lämmönvaihtimen 22 että jälkikolonnin 19 on oltava ruostumattomasta teräksestä valmistettuja.

25 Kuivaimen 12 regeneroimiseksi ensin regeneroitava kuivain, esimerkiksi kuivain 13, eristetään kontaktikolonnista 8 lähtevän hiilidioksidiliuoksen virtauksesta, ja tämä virtaus syötetään kuivaimen 14 kautta. Kaikki neste poistetaan kuivaimesta 12 ja sitten se yhdistetään regeneroituun kuivaimeen 16 sen paineistamiseksi hiilidioksidilla. Kuivaimesta 12 poistetaan sitten paine. Ilmaa, joka on lämmitetty lämmönvaihtimessa 3, syötetään kuivaimeen 12 veden desorboimiseksi ja pois huuhtomiseksi. Ilmavirta voidaan lämmittää edelleen lisälämmittimessä (ei näy), 35 jos hiilidioksidin kompressiosta syntyy riittämättömästi

lämpöä. Nestemäisen hiilidioksidin/etanoli/veden-seoksen helppo kuivaaminen kerroksesta on tärkeää, koska se johtaa merkityksettömään etanolin pysymiseen kerroksessa regeneroinnin alussa. Kun kaikki vesi on poistettu, kuumailma-
 5 virtaus lopetetaan ja kiteinen zeoliitti-kerros jäähdytetään huuhtomalla sitä viileällä ilmalla. Kun viileä ilma on lämmitetty kuumalla kerroksella, sitä voidaan käyttää seuraavan kuivaimen 14 regeneraation aloittamiseen. Kun kuivain 12 on jäähtynyt, se huuhdotaan seuraavasta
 10 regeneroitavasta kuivaimesta saatavalla hiilidioksidilla ilman poistamiseksi, ja sitten se paineistetaan takaisin normaaliin toimintapaineeseensa. Sitten se odottaa hiilidioksidiliuosta. Tämä prosessi toistetaan kullakin kuivaimella vuorostaan, kun se vaatii regenerointia. Monien
 15 kuivaimien käyttö mahdollistaa prosessin etenemisen ilman keskeytyksiä.

Toinen esimerkki on identtinen ensimmäisen esimerkin kanssa kuviossa 2 näkyvin poikkeuksin, joita käytetään lämmönvaihtimen 22 ja puristimen 24 tilalla. Toisessa
 20 esimerkissä on kaksi erillistä lämmönvaihdinta 30 ja 31 ja ne on yhdistetty suljettuun silmukkaan lämpöpumppusysteemin kanssa, joka toimii halogenoidulla hiilivedyllä. Lämpöpumppu käsittää kompressorin 32 ja paisuntaventtiilin 33, ja työstöliuos on tyyppillisesti dikloorifluorime-
 25 taania. Se puristetaan kompressorilla 32, ja työstöliuoksen tiivistyessä vapautuva lämpö lämmönvaihtimessa 30 antaa tarvittavan lämmön molekyylliseulakuivaimelta 12 lähtevän seoksen hiilidioksidin haihduttamiseksi. Työstöliuoksen haihdutus alhaisemmassa paineessa ja siksi lämpötila venttiilin 33 ohituksen jälkeen johtaa hiilidioksi-
 30 dihöyryn tiivistymiseen lämmönvaihtimessa 32. Tämän systeemin etuna on, että lämmönvaihdinten 30 ja 31 lämpötilat ja näinollen lämmönvaihdinten, joita käytetään lämmön antamiseen hiilidioksidi-etanoliseokseen ja ottamiseen
 35 hiilidioksidihöyrystä, ovat toisistaan riippumattomia.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä veden poistamiseksi vettä ja etanolia sisältävästä seoksesta, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet:

a) saatetaan nestemäinen etanoli-vesiseos kosketukseen nestemäisen hiilidioksidin kanssa siten, että etanoli siirretään ensisijaisesti seoksesta liuokseen nestemäisen hiilidioksidin kanssa etanolin suhteen kasvattamiseksi veteen nähden nestemäisessä hiilidioksidissa;

b) kohdistetaan lämpöä etanolia ja hiilidioksidia sisältävään seokseen sen höyrystämiseksi ja näin kasvatetaan etanolin osuutta seoksessa ja konsentroidaan se;

c) huuhdotaan vaiheessa (b) kehittynyt höyry vaiheeseen (b) syötetyllä seoksella kaiken vaiheessa (b) kehittyneessä höyryssä olevan etanolin poistamiseksi;

d) tiivistetään haihtunut hiilidioksidihöyry ja kierrätetään uudelleen muodostettu nestemäinen hiilidioksidi ja palautetaan kontaktivaiheeseen (a);

e) jatketaan uudelleen muodostetun nestemäisen hiilidioksidin kierrättämistä etanolin pitoisuuden kasvattamiseksi, ja näin konsentroituneen seoksen muodostamiseksi;

f) kuivataan yhdistetty seos, joka saadaan vaiheesta (a), tai vaiheesta (e) saatava väkevöitynyt seos menetelmällä, jossa saatetaan seos kosketukseen adsorbentin kanssa, joka adsorboi oleellisesti kaiken veden siitä;

g) syötetään väkevöitynyt, kuiva, etanolia ja hiilidioksidia sisältävä seos tislaukskolonniin, jota jäähdytetään huipulta ja lämmitetään pohjalta, oleellisen vedettömän etanolin saamiseksi pohjalta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kontaktivaiheessa (a) lähtevän etanolin ja nestemäisen hiilidioksidin liuoksen etanolin suhde veteen kasvaa ainakin arvoon 9:1 kontaktivaiheen aikana.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etanolin väkevöinti oleellisen vedettömässä seoksessa kasvaa vaiheessa (e), kunnes sitä on läsnä vähintään 25 % w/w.

5 4. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etanoli/vesi viedään alkukonsentroidintiprosessiin ennen kontaktivaihetta (a).

10 5. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etanoli/vesi-seosta saadaan jatkuvalla käymis- ja esitislausvaiheella, jossa jatkuvaa käymisprosessia käytetään siten, että käytettävää substraattia tuodaan jatkuvasti käymisastiaan, ja saatava käymisliuos kuljetaan höyrystimen
15 kautta, jolloin saadaan tuloksena 30 - 40 % w/w etanolia.

6. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä että adsorbentti on kiteinen zeoliitti, jonka huokosen aukon koko on 3 ångströmiä (0,3 nm).

20 7. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etanoli/vesiseos valmistetaan käymisellä ja käymisen aikana syntynyttä hiilidioksidia käytetään nestemäisen hiilidioksidin muodostamiseen, ja että kuivaa, oleellisen puhdasta
25 hiilidioksidia muodostetaan lisätuotteena ottamalla se talteen tuotteena vaiheessa (g) olevan tislaukskolonnin huipulta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpö, joka muodostuu puristettaessa käymisessä muodostunutta hiilidioksidia nestemäisen hiilidioksidin muodostamiseksi, käytetään
30 adsorbentin regenerointiin.

9. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislaukskolonnin pohjalta saatava oleellisen vedetön etanoli alis-
35

tetaan fraktiotislaukseen etanolin erottamiseksi muista käymistuotteista, oleellisen puhtaan, vedettömän etanolin muodostamiseksi.

10. Laitos veden poistamiseksi vettä ja etanolia
 5 sisältävästä seoksesta, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seuraavaa: kontaktikolonni (8), jossa on ensimmäinen sisäänmeno (7) etanolia ja vettä sisältävälle seokselle, toinen sisääntulo (9) nestemäiselle hiilidioksidille ensimmäisen sisääntulon (7) alapuolella, ensimmäinen
 10 ulosmeno erotetulle seokselle toisen sisääntulon (9) alla, ja toinen ulosmeno (10) etanolin ja nestemäisen hiilidioksidin liuokselle ensimmäisen sisääntulon (7) yläpuolella; ensimmäinen lämmönvaihdin (22), jossa on nesteen sisääntulo (21), nesteen ulosmeno ja höyryn ulosmeno (23);
 15 toinen lämmönvaihdin (22), jossa on höyryn sisääntulo ja nesteen ulosmeno; jälkikolonni (19), jossa nesteen sisääntulo (18) ja ulosmeno (20) ja höyryn sisääntulo ja ulosmeno, ja jälkikolonnin (19) höyryn ulosmeno on yhdistetty toisen lämmönvaihtimen höyryn sisääntuloon, jälkikolon-
 20 nin (19) nesteen ulosmeno (20) on yhdistetty ensimmäisen lämmönvaihtimen (22) nesteen sisääntuloon (21), ja ensimmäisen lämmönvaihtimen (22) höyryn ulosmeno (23) on yhdistetty jälkikolonnin (19) höyryn sisääntuloon; laite (25) yhdistettynä toisen lämmönvaihtimen (22) nesteen
 25 ulosmenon ja neste-neste-kontaktikolonnin (8) toisen sisääntulon (9) väliin; tislauksolonni (2), jossa on nesteen sisääntulo; ja kuivain (12), joka sisältää adsorbenttimateriaalin, ja kuivaimessa (12) on sisääntulo ja ulosmeno ja se on yhdistetty sarjaan kontaktikolonnin (8)
 30 toisen ulosmenon (10) ja jälkikolonnin (19) nesteen sisääntulon (18) kanssa tai kytketty ensimmäisen lämmönvaihtimen (22) nesteen ulosmenon ja tislauksolonnin (27) nesteen sisääntulon väliin; tislauksolonnissa (27) on höyryn ulosmeno sijoitettuna sen huipulle ja nesteen ulosmeno sen
 35 pohjalle, josta otetaan talteen vedetön etanoli.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen laitos, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen ja toinen lämmönvaihdin ovat tavallisen lämmönvaihtimen (22) vastakkaiset puolet, ja hiilidioksidihöyryn kompressorin (24) on kyt-

5 ketty jälkikolonnin (19) höyryn ulosmenon ja toisen lämmönvaihtimen höyryn sisääntulon väliin siten, että nestemäisen hiilidioksidin höyrystämiseen vaadittava lämpö ensimmäisessä lämmönvaihtimessa saadaan pääasiallisesti toisessa lämmönvaihtimessa kehittyneen hiilidioksidihöyryn

10 nesteytymislämmöstä.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen laitos, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen ja toinen lämmönvaihdin muodostetaan erillisillä ensimmäisellä ja toisella lämmönvaihtimella (30, 31), joissa on primaarinen kulkut-

15 tie jäähdytettävälle ja nesteyttävälle lämpimälle höyrylle, ja sekundaarinen kulkutie lämmitettävälle ja höyrystettävälle viileälle nesteelle, ja jossa ensimmäisen lämmönvaihtimen (30) primaarinen kulkutie on kytketty silmukan toisen lämmönvaihtimen (31) sekundaarisen kulkutien

20 kanssa, ja silmukan toisella puolella on kompressorin (32) ja paisuntaventtiili (33) toisella puolella muodostamassa lämpöpumppusysteemiä työstöliuksella, kuten halogeenidulla hiilivedyllä siten, että työstonesteen nesteyttämislämpö muodostaa lämmön, joka vaaditaan hiilidioksidihöyryn haihduttamiseksi ensimmäisen lämmönvaihtimen (30)

25 sekundaariselta kulkutieltä, ja jäähtyminen aiheutuu työstonesteen haihtumisesta alhaisemmassa paineessa, ja siitä saadaan lämpötila, joka tiivistää hiilidioksidihöyryn toisen lämmönvaihtimen (31) primaarisessa kulkutiessä.

30 13. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 10 - 12 mukainen laitos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää myös käymisastian (1) käymiseen, ja hiilidioksidin ulosmeno käymisastiasta syötetään hiilidioksidikompressorin (2), tämän kompressorin (2) ulosmeno syötetään sitten

35 jäähdytyslaitteeseen (4) käymisastiasta (1) tulevan puris-

tetun hiilidioksidin tiivistämiseksi, ja sitten tiivistynyt hiilidioksidi syötetään kontaktikolonnin (8) toiseen sisääntuloon (7).

5 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen laitos,
t u n n e t t u siitä, että neste-neste-kontaktikolonnin (8) toisesta ulosmenosta lähtevä raffinaatti syötetään raffinaatin kaasunpoistajaan (11), joka erottaa hiilidioksidin virtaan, ja raffinaatti, josta kaasu on poistettu, palautetaan käymisastiaan (1).

10 15. Patenttivaatimuksen 13 tai 14 mukainen laitos, t u n n e t t u siitä, että jäähdytyslaite käsittää lämmönvaihtimen (3) ja sen jälkeisen jäähdyttimen (4), ja lämmönvaihdin (3) muodostaa kuuman ilman lähteen kuivaimen (12 regenerointiin).

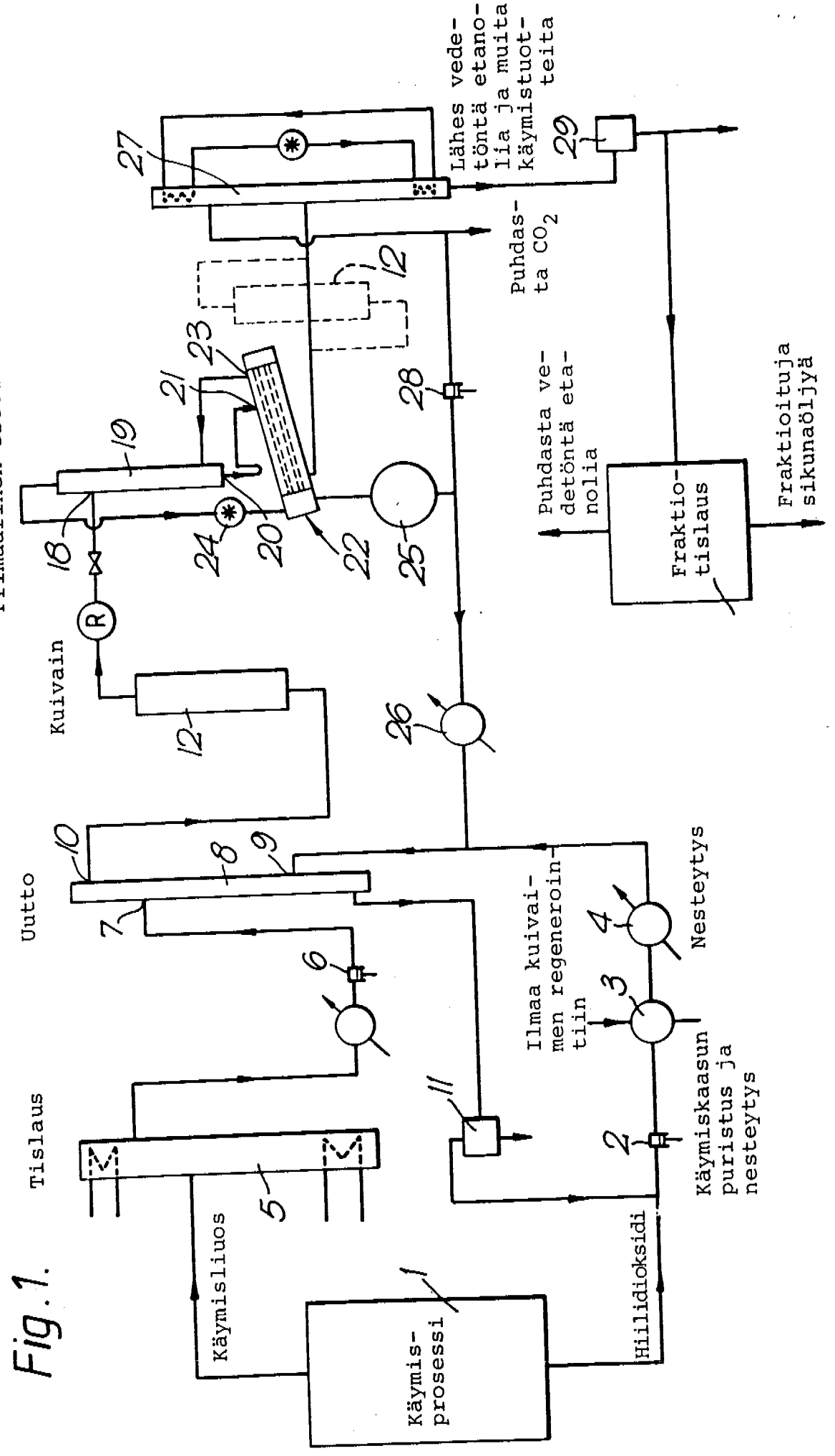


Fig. 2.

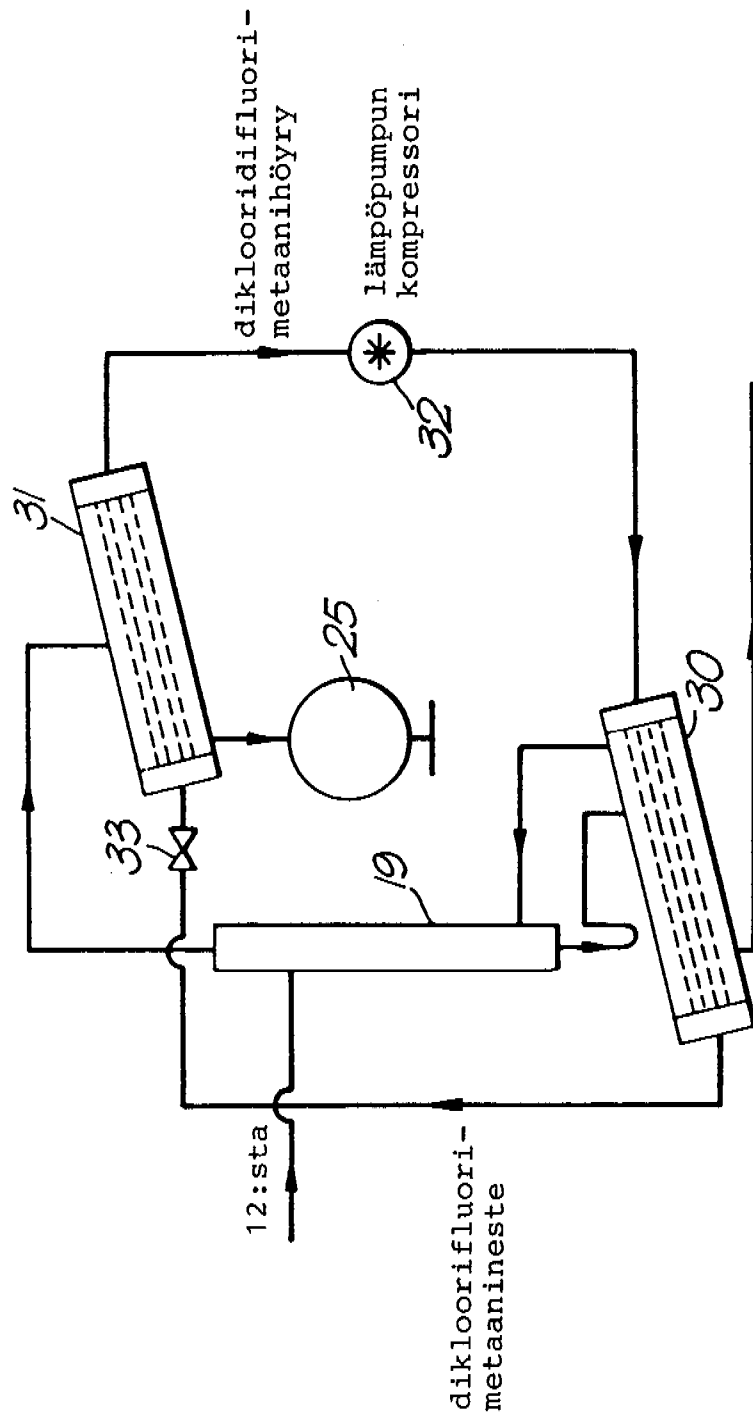


Fig.3.

Lämmönvaihtimesta 3
tuleva poistokaasu

