



(12) PATENT

(19) NO

(11) 326933

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

*C07C 29/76 (2006.01)*  
*B01D 15/04 (2006.01)*  
*B01D 61/24 (2006.01)*  
*B01D 65/00 (2006.01)*  
*B01J 20/00 (2006.01)*  
*B01J 20/18 (2006.01)*  
*B01J 20/28 (2006.01)*  
*B01J 20/32 (2006.01)*  
*B01J 20/34 (2006.01)*  
*C01B 39/00 (2006.01)*  
*C01B 39/18 (2006.01)*  
*B01D 15/00 (2006.01)*  
*C07C 31/08 (2006.01)*  
*C07C 31/10 (2006.01)*  
*C07C 31/12 (2006.01)*

#### Patentstyret

---

(21)	Søknadsnr	20012854	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1999.11.19 PCT/GB99/03881
(22)	Inng.dag	2001.06.08	(85)	Videreføringsdag	2001.06.08
(24)	Løpedag	1999.11.19	(30)	Prioritet	1998.12.10, GB, 9827099 1999.03.03, GB, 9904910 1999.03.18, GB, 9906298
(41)	Alm.tilgj	2001.08.07			
(45)	Meddelt	2009.03.16			
(73)	Innehaver	BP Chemicals Ltd, Britannic House, 1 Finsbury Circus, EC2M7BA LONDON, GB			
(72)	Oppfinner	Warren John Smith, Endfield House, HU120DX OTTRINGHAM, EAST RIDING, GB Eric Nicholas Coker, Weybridge, Surrey, England, GB Richard Duncan Oldroyd, Tonbridge, Kent, England, GB			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO			

---

(54)	Benevnelse	<b>Fremgangsmåte for avvanning av organiske væsker</b>			
(56)	Anførte publikasjoner	Ingen			
(57)	Sammendrag				

Fremgangsmåte for avvanning av organiske væsker blandet med vann, hvor fremgangsmåten innbefatter anbringelse av blandingen i kontakt med molekylsil, og er kjennetegnet ved at molekylsilen forbehandles for derved å redusere dens syresetekonsentrasjon og oppnå en TPD-ammoniakkverdi på 18 mmol/g eller mindre før kontakt med blandingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for avvanning av organiske væsker, spesielt alkoholer, ved anvendelse av en molekylsil som har blitt behandlet for å absorbere vannet derfra.

5  
Alkoholer og estere produseres vanligvis i et miljø inneholdende vann eller fuktighet, det være seg som en reaktant under hydratisering av olefiner for dannelse av alkoholen eller som et biprodukt fra en kondensasjonsreaksjon mellom en karboksylsyre og en alkohol for dannelse av esteren. Produktalkoholen og -esteren er vanligvis forurenset  
10 blant annet med vann. Mer spesielt, når det anvendes en syntetisk vei for fremstilling av en alkohol slik som etanol eller isopropanol ved hydratiseringen av en olefin slik som henholdsvis etylen eller propylen, er vann en reaktant og det er således uunngåelig at produktet blir forurenset med vann. Dessuten er alkoholer fremstilt ved biofermenteringsveiene fra landbruksråmaterialer slik som mais, sukkerroe og  
15 sukkerrør, og ved prosessering av biomasse slik som landbruksrester, urteavlinger, papiravfall og -masse, eller kommunalt avfall, også forurenset med vann. Mer viktig, fremgangsmåter for fjerning av vann fra slike produkter kompliseres av det faktum at i tilfellet av f.eks. etanol, så danner dette en azeotrop med vann og gjør derfor avvanningen derav vanskelig. Tungvinte og kostbare metoder har blitt benyttet. Av de  
20 forskjellige fremgangsmåtene som er foreslått for avvanning av vandige alkoholer, kan følgende prosesser anses som typiske: anvendelse av ionevekslerharpikser (DE-A-4118156); fordampning ved bruk av membraner (JP-A-04308543); behandling med en orto-ester og fulgt av passasje gjennom et sett av katalysatorlag (DD-A-278336); ved omsetning med 2,2-dialkoksypropan på et katalysatorsjikt innbefattende  
25 syreionvekslerharpiks og en syre-zeolitt (DD-265139); selektiv ekstraksjon av etanol i blandingen inn i flytende karbondioksid (EP-A-231072); anvendelse av en kombinasjon av ekstraksjon med flytende karbondioksid og en molekylsil og deretter fraksjonert destillasjon (EP-A-233692); azeotrop destillasjon i nærvær av en slepevæske slik som f.eks. cykloheksan; og naturligvis anvendelse av forskjellige typer av molekylsiler eller  
30 zeolitter (EP-A-205582, GB-A-2151501, EP-A-142157, EP-A-158754, US-A-4407662, US-A-4372857, GB-A-2088739 og FR-A-2719039). Anvendelsen av molekylsiler er en attraktiv metode på grunn av dens relative enkelhet og lave kostnad. I det sistnevnte FR-A-2719039 er hovedtrekket anvendelsen av en overhetet, delvis tørket alkohol for å generere den benyttede molekylsilen.

35

Et av problemene som er forbundet med bruken av konvensjonelle molekylsiler er at biprodukter vanligvis dannes på grunn av f.eks. reverseringen av

olefinhydratiseringsreaksjonen, dvs. tilbakeomdannelse av isopropanol til propylen og vann, eller hydrolysen av en ester tilbake til reaktantalkoholen og karboksylsyren, hvilket derved resulterer i tap av ikke bare det verdifulle produktet, men også kjemikaliene, innsatsen og energien som er for bruk for det første i henholdsvis

5 hydratiserings- og forestringsreaksjonene.

Det har nå blitt funnet at årsaken til denne reverseringen og det følgelige tap av renhet kan unngås dersom molekylsilene forbehandles ifølge oppfinnelsen før kontakt med de vandige organiske væskene.

10

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebrakt en fremgangsmåte for avvanning av organiske væsker blandet med vann, og denne fremgangsmåten innbefatter anbringelse av blandingen i kontakt med en molekylsil, kjennetegnet ved at molekylsilen forbehandles for derved å redusere dens syresetekonsentrasjon og oppnå

15 en TPD-ammoniakkverdi på 18  $\mu\text{mol/g}$  eller mindre før kontakt med blandingen.

Med "molekylsil" menes her og i foreliggende sammenheng, silen som sådan, eller når en slik sil er bundet i eller med et bindemiddel.

20 Med "TPD-ammoniakkverdi" menes her og i foreliggende sammenheng en ammoniakktemperatur-desorpsjonsverdi som er mengden av ammoniakk desorbert fra en molekylsil etter at silen har blitt fullstendig mettet med ammoniakk og deretter utsatt for en termisk desorpsjon inntil det ikke utvikles mer ammoniakk. Som sådan representerer "TPD-ammoniakkverdien" konsentrasjonen av syreseter i molekylsilen

25 som er tilgjengelig for ammoniakk. Syresetekonsentrasjonen kan naturligvis defineres ved andre velkjente karakteriseringsteknikker slik som infrarød spektroskopi og mikrokalorimetri. TPD-ammoniakkverdien til molekylsiktene benyttet i foreliggende oppfinnelse for avvanning bestemmes hensiktsmessig ved innledningsvis oppvarming av en på forhånd veid mengde av en kommersiell prøve av en molekylsil til en forhøyet

30 temperatur, f.eks. ca. 150°C, ved en hastighet på ca. 10°C pr. min. i en inert atmosfære, deretter reduisering av den oppvarmede silens temperatur til ca. 100°C i en inert atmosfære over en lengre periode, f.eks. over natten ved denne temperaturen, og deretter gjenoppvarming av den ammoniakkmettede silen til ca. 700°C ved hastigheten på 10°C pr. minutt og måling av mengden av ammoniakk desorbert fra molekylsilen.

35 Bestemmelse av den desorberte ammoniakken kan utføres ved titrering av de desorberte gassene ved anvendelse av en fortynnet mineralsyreoppløsning slik som f.eks. 0,02N saltsyre.

I tilfellet for kommersielt tilgjengelige molekylsiler som er den såkalte "kaliumkationformen", er TPD-ammoniakkverdien generelt større enn 19  $\mu\text{mol/g}$  og er typisk i området fra 19 til 25  $\mu\text{mol/g}$ . Etter forbehandling er imidlertid TPD-ammoniakkverdien til den behandlede molekylsilen  $\leq 18 \mu\text{mol/g}$ , hensiktsmessig mindre enn 15  $\mu\text{mol/g}$  og fortrinnsvis mindre enn 12  $\mu\text{mol/g}$ , f.eks. fra 1 – 11,5  $\mu\text{mol/g}$ .

Molekylsiler som er i stand til å adsorbere vannet fra en blanding derav med en alkohol, er velkjente. Slike molekylsiler er typisk krystallinske skjønt den spesielle silen som benyttes ikke er kritisk. Slike siler bør imidlertid være i stand til å adsorbere minst 2 vekt-% vann, f.eks. fra 2 til 30% vekt/vekt, fortrinnsvis fra ca. 5 til 25% vekt/vekt under adsorpsjonsbetingelsene. Silen er hensiktsmessig en zeolittisk molekylsil som har en gjennomsnittlig porediameter på ca. 3 Ångstrøm (Å). Typiske eksempler på slike molekylsiler er zeolittene av A-typen, spesielt 3A, skjønt andre som har forskjellige porediameterer slik som 4A og 5A også kan anvendes. Nesten alle kommersielt tilgjengelige molekylsiler som hittil har blitt benyttet i avvanningsprosessen spesielt av alkoholer skjønt solgt som en "kaliumkationform", har alltid en TPD-ammoniakkverdi som er større enn 19  $\mu\text{mol/g}$ . Typiske eksempler på slike kommersielt tilgjengelige zeolittiske molekylsiler er de som selges som UOP AS-5078 og Ceca Siliporite® NK30, skjønt slike molekylsiler også er tilgjengelige fra andre kilder. Disse såkalte "kaliumkationformer" som beskrevet i f.eks. EP-A-0 142 157, resulterer, når de benyttes som sådan for avvanning av vandige alkoholer, i dannelsen av en betydelig mengde biprodukter slik som f.eks. olefiner, etere og/eller aldehyder. Dette er uakseptabelt fordi det kan være slik at biproduktene ikke bare forurenser oppløsningsmiddelalkoholen som behandles, men kan også gjennomgå ytterligere nedbrytning eller polymerisasjon i nærvær av den ubehandlede molekylsilen og derved ytterligere forårsake uheldig påvirkning av den avvannede alkoholens kvalitet og det følgende tapet av alkoholrenhet. At dette er tilfellet fremgår f.eks. fra beskrivelsen i spalte 2, linjene 50 – 60 i US-A-4460476 som referert til ovenfor og også fra eksemplene og sammenligningsforsøkene vist i det nedenstående.

Trekket ifølge foreliggende oppfinnelse er at såkalt "kaliumkationform" av zeolittiske molekylsiler kan viderebehandles for å redusere disse TPD-ammoniakkverdier til de nå definerte nivåer før kontakt med blandingen av organisk væske og vann for å utføre avvanningsprosessen. Viderebehandlingen utføres hensiktsmessig ved å bringe den kommersielt tilgjengelige molekylsilen i kontakt med en oppløsning av et ammonium- eller et alkalimetallsalt, slik som f.eks. et salt av natrium- eller kalium, spesielt f.eks.

nitratsaltet for å sette eventuelle resterende  $H^+$ -kationer i den kommersielle silen i stand til å bli utvekslet med de ytterligere alkalimetallkationene. En sluttlig vaskeprosedyre utføres deretter for å fjerne eventuelt resterende salt og syrer dannet som et resultat av ionevekslingsprosedyren. Alkalimetallsaltet benyttes hensiktsmessig som en vandig oppløsning og konsentrasjonen til den vandige oppløsningen av det benyttede ammonium- eller alkalimetallsaltet vil avhenge av typen av den ubehandlede molekylsilen. Slik konsentrasjon er imidlertid typisk hensiktsmessig i området fra ca. 0,01 til 2 molar, fortrinnsvis fra ca. 0,05 til 0,5 molar. Behandlingen av den ubehandlede molekylsilen utføres hensiktsmessig ved en temperatur i området fra 10 til 90°C, fortrinnsvis fra 20 til 70°C. Ved denne fremgangsmåten kan TPD-ammoniakkverdien for den kommersielle molekylsilen slik som 3A reduseres til verdier på 18  $\mu\text{mol/g}$  eller under dette, hensiktsmessig under 15  $\mu\text{mol/g}$  og fortrinnsvis under 12  $\mu\text{mol/g}$ . TPD-ammoniakkverdien til den ubehandlede molekylsilen blir vanligvis redusert med minst 10%, fortrinnsvis med minst 40% før anvendelse i foreliggende avvanningsfremgangsmåte. Den ovennevnte behandlingen kan alternativt utføres på et hvilket som helst bindemiddel benyttet i fremstillingen av den bundne molekylsilen før silen bindes i eller med bindemiddelet. I dette tilfellet bør behandlingen utføres i en slik grad at TPD-ammoniakkverdien til den sluttlige bundne molekylsilen er innenfor de ovenfor spesifiserte områdene. Typiske bindemidler benyttet i bundne molekylsiler er montmorillonitter, kaolin, sepiolitter og atapulgitter.

I avvanningsprosessen blir molekylsilen med redusert TPD-ammoniakkverdi brakt i kontakt med blandingen av organisk væske og vann som skal avvannes. Dette kan gjøres satsvis eller kontinuerlig, f.eks. ved pakking av en kolonne med en mengde av den vesentlig syrefrie molekylsilen og deretter føring av blandingen som skal avvannes gjennom kolonnen. Passasjehastigheten til blandingen som skal avvannes gjennom den pakkede kolonnen er hensiktsmessig slik at det er tilstrekkelig kontakttid mellom blandingen og silen. En slik kontakttid vil naturligvis avhenge av

- a. typen av organisk væske i blandingen,
- b. mengden av vann i blandingen,
- c. kapasiteten til den benyttede molekylsilen,
- d. den temperatur og det trykk hvorved de to bringes i kontakt, og
- e. om blandingen er i væske- eller i gassfasen.

Slik kontakttid er imidlertid typisk hensiktsmessig i området fra 15 sekunder til 5 minutter for et enhetsvolum av blandingen for passasje gjennom et enhetsvolum av molekylsilen. Dersom blandingen, innenfor dette området, er f.eks. en væskeblanding

av vann og isopropanol og den føres gjennom den forbehandlede krysallinske 3A-molekylsilen ved en temperatur på f.eks. ca. 110 – 120°C, så vil en slik kontaktid være i området fra ca. 30 sekunder til 30 minutter, f.eks. ca. 1 minutt for et enhetsvolum av blandingen til å passere gjennom et enhetsvolum av den behandlede molekylsilen. Ved drift av denne fremgangsmåten kan en organisk væske som er vesentlig fri for vann utvinnes fra bunnen av en slik kolonne forutsatt at blandingen som skal avvannes tilføres til den pakkede kolonnens topp.

Avhengig av molekylsilens effektivitet kan den benyttede silen som kan være mettet med vann, regenereres, dvs. det adsorberte vann desorberes, enten ved teknikker med temperatursvingdesorpsjon eller trykksvingdesorpsjon. I temperatursvingemetoden blir en strøm av varmt fluid ført gjennom den benyttede molekylsilen for derved å drive det adsorberte vannet ut av silen. For et gitt trykk minsker mengden av adsorbert vann med økende temperatur. I trykksvingemetoden kan desorpsjon av det adsorberte vannet gjennomføres ved i betydelig grad å redusere trykket i forhold til det under hvilket adsorpsjon ble utført.

Avvanningsprosessens aktivitet kan forbedres ved å ha to kolonner samtidig i drift slik at når en av kolonnene befinner seg i adsorpsjonsmodus, så er den andre i desorpsjonsmodus og tilførselen av blandingen som skal behandles, føres gjennom kolonnen i adsorpsjonsmodus, hvilket derved muliggjør en vesentlig kontinuerlig drift.

Fremgangsmåten er særlig egnet for bruk ved avvanning av alkoholer slik som f.eks. etanol, isopropanol, sekundær butanol og tertiær butanol, og alifatiske estere slik som f.eks. n-propylformiat, etylacetat, butylacetat, metylpropionat og isobutytrat enten de er fremstilt ad en syntetisk vei slik som f.eks. alkoholer fremstilt ved olefinhydratiseringsprosesser eller de er produsert ved biofermenteringen av landbruksråmaterialer slik som mais, sukkerroer og molasse, hvor sistnevnte prosess innbefatter alkoholer, spesielt etanol/vannblandinger fremstilt ved prosesseringen av biomasse slik som landbruksrester, urteavlinger, papiravfall og –masse, og fast kommunalt avfall.

Foreliggende oppfinnelse illustreres ytterligere under henvisning til følgende eksempler og sammenligningsforsøk (ikke ifølge oppfinnelsen):

**EKSEMPLER:**

I eksemplene og sammenligningsforsøkene ble to kaliumion-utvekslede molekylsiler (zeolitt 3A) av kommersiell kvalitet testet, nemlig UOP AS-5078 (ex. Universal Oil Products) og Ceca Siliporite ® NK30 (ex, Ceca) som begge er siler som allerede var bundet med bindemiddel.

**A. Behandling av molekylsil**

10 Følgende prosedyre ble benyttet for disse kommersielt tilgjengelige molekylsilene med ytterligere mengder av alkalimetallsalter for å redusere disse kommersielle prøvenes surhet:

En vandig oppløsning av kaliumnitrat (0,1M) ble fremstilt ved oppløsning av kaliumnitrat (2,05 g, ex Sigma Aldrich) i destillert vann (200 ml). Den resulterende kaliumnitratoppløsningen ble helt i en beholder som inneholdt zeolitt 3A molekylsil (75 g). Beholderen ble forseglet og agitert periodisk over 20 timer ved omgivelses-temperatur. De resulterende kaliumionutvekslede molekylsilene ble filtrert, vasket tre ganger med ytterligere alikvoter av destillert vann (200 ml hver) og tørket i en ovn ved 140°C. Disse kaliumionutvekslede molekylsilene ble deretter knust og siktet til en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på ca. 0,5 – 0,85 mm for bruk i avvanningsforsøksoppsettet.

**B. Ammoniakktemperaturprogrammerte desorpsjonseksperimenter**

25 En prøve (300 mg) av en ubehandlet kommersiell molekylsil ble veid nøyaktig i et U-rør av kvarts og forbundet med PTD-ammoniakkapparatet. Prøven ble oppvarmet til 150°C ved en hastighet på 10°C pr. minutt i strømmende nitrogen og holdt ved 150°C i 1 time. Temperaturen ble deretter redusert til 100°C og prøven mettet med ammoniakk ved bruk av en 1% ammoniakk i nitrogenstrøm. Etter spyling med nitrogen natten over ved 100°C, ble prøven oppvarmet til 700°C ved en hastighet på 10°C pr. minutt. Den desorberte ammoniakken ble titrert kontinuerlig ved bruk av 0,02N saltsyre.

35 En frisk prøve av hver av UOP AS-5078 og Ceca Siliporite ® NK-30 sil ble utsatt for en kaliumionvekslingsprosedyre (som omtalt i del A ovenfor). Hver prøve ble deretter separat utsatt for to ytterligere utvekslinger med kaliumioner på en analog måte for oppnåelse av "tre ganger-utvekslede" siler.

Totalmengden av ammoniakk desorbert fra hver av nevnte friske og "tre ganger-utvekslede" siler er vist nedenfor i Tabell 1. De tre ganger-utvekslede silene hadde en ammoniakkesorpsjonskapasitet på kun 55% av den til den friske (ubehandlede) UOP-  
5 prøven og kun 48% av den til den friske (ubehandlede) Ceca-prøven.

**Tabell 1: Total ammoniakk desorbert fra molekylsiler ved 700°C.**

	Frisk UOP AS-5078	20,7 $\mu\text{mol/g}$
10	Tre ganger-utvekslet UOP AS-5078	11,48 $\mu\text{mol/g}$
	Frisk Ceca Siliporite ® NK30	19,6 $\mu\text{mol/g}$
	Tre ganger-utvekslet Ceca Siliporite ® NK30	9,5 $\mu\text{mol/g}$

### C. Avvanningsforsøk

15

#### **(a) – Isopropanol**

Avvanningsforsøket ble utført som følger: Et adsorberende lag bestående av 30 ml av den kaliumionutvekslede molekylsilen fra trinn (A) ovenfor ble anbrakt i en  
20 glassreaktor, fulgt av 5 ml av smeltede aluminiumkuler for bruk som et inert forvarmingslag, hvor sistnevnte var adskilt fra det adsorberende laget ved hjelp av en liten mengde glassull.

Den ladede glassreaktoren ble fiksert på plass og oppvarmet til 300°C i 16 timer under  
25 en strøm av nitrogen (50 ml/min.). Det adsorberende laget ble deretter avkjølt til 120°C og nitrogenstrømningshastigheten redusert til 25 ml/min. En azeotrop isopropanol-blandingsmodell inneholdende 88% vekt/vekt isopropanol og 12% vekt/vekt destillert vann ble ført over det adsorberende laget ved en væskestrømningshastighet på 2 ml/time. En oppsamlingsbeholder (holdt ved omgivelsestemperatur) var anordnet  
30 nedstrøms for reaktoren for oppsamling av den avvannede (tørkede) væsken. Et gassprøvepunkt var anordnet nedstrøms for oppsamlingsbeholderen. Gassen som kom ut nedstrøms fra oppsamlingsbeholderen ble analysert ved regelmessige intervaller ved bruk av et gasskromatogram utstyrt med en KCI PLOT-aluminiumoksid-kapillærkolonne. Dekomponering av isopropanol under passasje av den kaliumionutvekslede  
35 molekylsilen indikeres ved tilstedeværelsen av propylen i utløpsgasstrømmen nedstrøms for oppsamlingsbeholderen. Væskeprøver ble oppsamlet, veid og analysert ved bruk av et gasskromatogram utstyrt med en pakket Poropak ® S-kolonne. Analysen av de



oppsamlede væskeprøvene viste at vannet hadde blitt selektivt adsorbent. GC-analyser fant ingen andre detekterbare produkter i de kondenserte væskeprøvene. Forsøkene ble stoppet før vann brøt gjennom det adsorberende laget.

- 5 Resultatene for de testede molekylsilene i begge formene derav, dvs. frisk, kommersielt solgt (ikke ifølge oppfinnelsen) og etter kaliumioneveksling ifølge oppfinnelsen, er angitt i tabellform nedenfor (Tabell 2):

**Tabell 2      Observert propylenkonsentrasjon (ppm) i utløpsgasstrømmer**

Tid i drift (timer)	UOP AS-5078		Ceca Siliporite ® NK30	
	Frisk*	Behandlet	Frisk*	Behandlet
0,00				
0,10	1,94			0,00
0,17		0,00		
0,33	1,01			
0,35			1,52	0,00
0,60		0,00		
0,73	0,67		0,69	
1,02	0,40		0,86	0,00
1,25	0,74			
1,38		0,00		
1,50	0,39			
1,55			0,38	
1,73	0,43			
2,00	0,00			
2,25	0,00		0,32	0,00
2,72		0,00		
3,07	0,00		0,43	
3,27				
3,67	0,00		0,34	
4,17	0,00		0,22	
4,63			0,27	
5,48			0,29	
6,85			0,23	0,00
9,38			0,17	

\* - Sammenligningsforsøk, ikke ifølge oppfinnelsen.

5

Resultatene ovenfor viser klart at dekomponeringen av isopropanol til propylen under avvanning over kommersielt tilgjengelige molekylsiler reduseres dramatisk når silene har blitt utsatt for en forutgående kaliumionvekslingsbehandling.

**(b) – Etanol**

- Avvanningsforsøkene ble utført som følger: et adsorberende lag bestående av 30 ml av enten UOP AS-5078 molekylsil eller den samme silen etter kaliumionvekslings-
- 5 behandling ved metoden beskrevet i eksempel (A) ovenfor, ble anbrakt i en glassreaktor, fulgt av 15 ml smeltede aluminiumoksidkuler for bruk som et inert forvarmingslag, idet sistnevnte ble separert fra det adsorberende laget ved hjelp av en liten mengde glassull.
- 10 Den ladede glassreaktoren ble fiksert på plass og oppvarmet til 350°C i 16 timer under en strøm av nitrogen (50 ml/min.). Det adsorberende laget ble deretter avkjølt til 155°C og nitrogenstrømningshastigheten redusert til 10 ml/min. En azeotrop etanolblandings-
- 15 modell inneholdende 94,4% vekt/vekt etanol og 5,6% vekt/vekt destillert vann ble ført over det adsorberende laget ved en væskestrømningshastighet på 2 ml/time. En oppsamlingsbeholder (avkjølt ved bruk av et isbad) ble anordnet nedstrøms for reaktoren for oppsamling av den avvannede (tørkede) væsken. De oppsamlede væskeprøvene ble veid og analysert for dietyleter ved bruk av et gasskromatogram utstyrt med en CP Wax-57 CB kapillærkolonne. Karl-Fischer titrimetriske analyse av de oppsamlede væskeprøvene viste at vann hadde blitt adsorbent. Testene ble stoppet
- 20 før vann brøt gjennom det adsorberende laget.

Resultatene for de testede molekylsilene i begge formene derav, dvs. frisk, kommersielt solgt (ikke ifølge oppfinnelsen) og etter kaliumionvekslingsbehandling ifølge oppfinnelsen, er angitt i tabellform nedenfor (Tabell 3):

25

**Tabell 3      Observert dietyleterkonsentrasjon (ppm) i tørket væske**

Tid i drift (min.)	Umodifisert UOP AS-5078	Behandlet UOP AS-5078
180	76	4
240	77	5
300	79	7
360	69	8
Vanninnhold i tørket væske	<0,27% vekt/vekt	<0,31% vekt/vekt

- Resultatene ovenfor viser klart at dannelsen av dietyleter under avvanning over
- 30 kommersielt tilgjengelige molekylsiler reduseres dramatisk når silene har blitt utsatt for

en forutgående kaliumionvekslingsbehandling.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for avvanning av organiske væsker blandet med vann, hvor  
5 fremgangsmåten innbefatter anbringelse av blandingen i kontakt med en molekylsil,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at molekylsilen forbehandles for  
derved å redusere dens syresetekonsentrasjon og oppnå en TPD-ammoniakkverdi på 18  
µmol/g eller mindre før kontakt med blandingen.

10 2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at  
molekylsilen forbehandles for derved å redusere dens syresetekonsentrasjon og oppnå  
en TPD-ammoniakkverdi på 1 - 11,5 µmol/g.

15 3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at molekylsilen er en zeolittisk molekylsil med en gjennomsnittlig  
porediameter på ca. 3 Ångstrøm (Å).

20 4.

Fremgangsmåte ifølge et hvilke som helst av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at molekylsilen er i en  
kaliumkationform.

25 5.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at forbehandlingen utføres ved  
anbringelse av molekylsilen i kontakt med en oppløsning av et ammonium- eller  
alkalimetallsalt.

30

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at  
oppløsningen er en oppløsning av natriumnitrat eller kaliumnitrat.

35 7.

Fremgangsmåte ifølge krav 5 eller 6, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at oppløsningen har en konsentrasjon på 0,01 til 2 molar.

8.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at forbehandlingen utføres ved en  
5 temperatur på 10 til 90°C.

9.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at forbehandlingen forårsaker at  
10 molekylsilens TPD-verdi reduseres med minst 40%.

10.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at molekylsilen er bundet med et  
15 bindemiddel.

11.

Fremgangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at  
bindemiddelet er dannet av montmorillonitt, kaolin, sepiolitt eller atapulgitt.

20

12.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte blanding, etter  
forbehandlingstrinnet, bringes i kontakt med den forbehandlede molekylsilen ved  
25 pakking av en kolonne med en mengde av nevnte forbehandlede molekylsil, og deretter  
passasje av blandingen derigjennom.

13.

Fremgangsmåte ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at  
30 blandingen bringes i kontakt med den forbehandlede molekylsilen ved en temperatur på  
110 - 120°C.

14.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,  
35 k a r a k t e r i s e r t v e d at den ytterligere innbefatter trinnet  
med regenerering av molekylsilen etter at molekylsilen er brakt i kontakt med  
blandingen.

15.

Fremgangsmåte ifølge krav 14, k a r a k t e r i s e r t v e d a t regenereringstrinnet utføres ved temperatursvingdesorpsjon eller trykksvingdesorpsjon.

5

16.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den organiske væsken innbefatter en alkohol.

10

17.

Fremgangsmåte ifølge krav 16, k a r a k t e r i s e r t v e d a t alkoholen velges fra gruppen bestående av: etanol, isopropanol, sekundær butanol og tertiær butanol.

15

18.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den organiske væsken innbefatter en ester.

20

19.

Fremgangsmåte ifølge krav 18, k a r a k t e r i s e r t v e d a t esteren velges fra gruppen bestående av: n-propylformiat, etylacetat, butylacetat, metylpropionat og etylisobutyrat.