



## Обезвоживание этанола природным минералом морденитом

В.М. Таран  
Л.Н. Мельник  
В.В. Корниенко

**Аннотация.** Исследован процесс обезвоживания этанола природным минералом морденитом. Определены наилучшие параметры адсорбции воды из этилового спирта: фракционность, температура. Обоснован механизм поглощения воды морденитом.

### Dehydration of ethanol natural mineral mordenite

V.Taran  
L.Melnyk  
V.Kornienko

**Annotation:** The process of dehydration of ethanol natural mineral mordenite. Determine the best parameters of adsorption of water from ethyl alcohol: factionalism and the temperature. The mechanism of absorption of water by the mordenite.

#### Введение

Производство обезвоженного этанола имеет большое социальное и экономическое значение для Украины.

Получение обезвоженного этанола и дальнейшее его использование в качестве добавки к бензинам способствует решению важной задачи – освоению возобновляемых источников энергии в виде спиртобензиновых смесей и избежанию загрязнения окружающей среды вредными примесями и токсичными веществами, значительная часть которых является продуктами сгорания автомобильного горючего.

#### Основная часть

Для использования этилового спирта, как добавки к бензинам, необходимо его дегидратировать.

Полученный после ректификации этиловый спирт содержит около 4% об. связанной воды, которую можно удалить различными методами. Ряд авторов [1] предлагают вводить в ректифицированный спирт третий компонент, например, циклогексан.

Учитывая токсичность и опасность использования циклогексана в процессе обезвоживания, авторами проведены исследования по использованию природного дисперсионного минерала морденита для получения технического спирта, содержащего не более 0,2% об. воды.

Морденит относится к распространенным цеолитовым минералам. В андезитах, реолитах его содержание составляет 60...90%. Предположительно запасы

морденита Закарпатского месторождения составляют около 10 млн. тонн. В осадке лужных озер морденит встречается рядом с филипситом, кварцем, хлоритом, клиноптилолитом, адуляром.

Химический состав этого природного минерала может быть представлен в виде формулы  $\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12})3\text{H}_2\text{O}$ . Пористая структура морденита определяется системой соединенных между собой больших и малых каналов. Он имеет входные «окна» кристаллических решеток, образованные из 12 атомов кислорода, что входят в рядом расположенные тетраэдры (размер «окон» –  $0,67 \pm 0,70$  нм) или из 8 атомов кислорода (размер «окон» –  $0,29 \pm 0,57$  нм). Суммарный теоретический объем больших и малых «окон» равняется  $0,16-0,20$  см<sup>3</sup>/г.

Предположительно, что морденит сорбирует молекулы диаметром не больше 0,42 нм. Он является термоустойчивым минералом и его структура сохраняется даже при термообработке в 900<sup>0</sup>С. Природный морденит теряет всего 6–7% натрия, в то время как синтетический морденит отдаёт полностью натрий и 90% алюминия после взаимодействия с сильной кислотой [2,3].

Для изучения вопроса о целесообразности проведения процесса обезвоживания из жидкой или паровой фаз водно-спиртового раствора были проведены теоретические исследования активности воды в зависимости от концентрации водно-спиртовых растворов (рис.1).

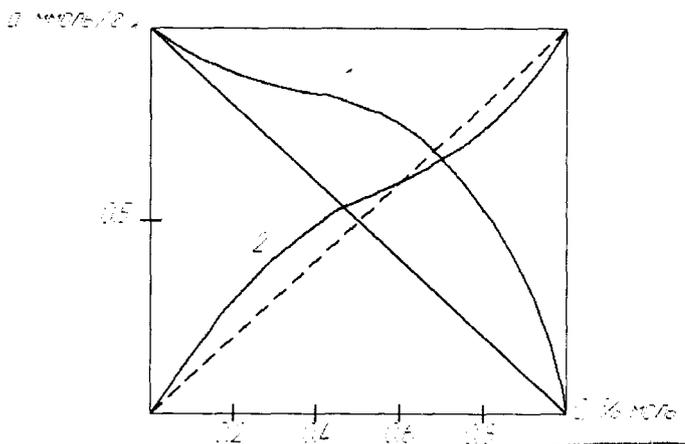


Рис.1 Зависимость активности воды (1) и этанола (2) от концентрации водно-спиртовых растворов

Как видим из рис. 1 при увеличении содержания спирта в растворе до концентрации 35–40% об. активность воды сначала линейно уменьшается, что характерно для идеальных растворов.

В диапазоне концентраций 40...60% об. спирта активность воды изменяется незначительно. Это может свидетельствовать о том, что при изменении соотношений  $n = \frac{\text{мол } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{\text{мол } \text{H}_2\text{O}}$  характер водородных связей практически не

изменяется.

При концентрации выше 60% об. спирта наблюдается стремительное уменьшение активности воды. Можно предположить, что при увеличении  $n > 2$

молекулы воды сильно связываются спиртовыми ассоциатами, когда все четыре водородные связи молекулы воды задействованы на молекулы спирта. Естественно, что структура воды при этом полностью разрушается.

Активность воды в объемной фазе при её малом содержании в растворе (4% и ниже) будет очень незначительной. Вероятно, при малой концентрации воды в спиртовом растворе возникает конкуренция за её расположение в объеме или на поверхности адсорбента. При малом содержании воды в растворе между концентрациями в объемной фазе и в адсорбционном пространстве морденита устанавливается некоторое равновесие и таким образом, полного обезвоживания водно-спиртовой смеси достичь невозможно.

Поэтому процесс обезвоживания водно-спиртовых смесей, содержащих не более 4% об. воды целесообразно проводить из паровой фазы.

#### Эксперимент

Для определения наилучших параметров (фракционности морденита и температуры) процесса поглощения воды из водно-спиртовых растворов была спроектирована и изготовлена авторами лабораторная установка и методика проведения на ней была следующей: рассеянный на фракции 1–2 мм и 2–3 мм (наиболее производимые промышленностью фракции) морденит массой 80 г. высушивали при температуре 250°C продолжительностью 5 часов, охлаждали в эксикаторе и засыпали в адсорбер. Водно-спиртовую смесь подавали в испаритель перистальтическим насосом, включали термостаты, обогревающие испаритель и адсорбер. Накопление спирта происходило в тарированную емкость, его концентрацию определяли пикнометрически.

Полученные результаты исследований представлены в табл. 1

Таблица 1

Эффективность обезвоживания водно-спиртовых растворов концентрацией 96% об. морденитом, массой 80 г.

Цеолит	Фракционность, мм	Объем растворов, пропущенных через слой морденита, мл					
		50	100	150	200	250	300
		Концентрация этанола в растворах, пропущенных через слой морденита, % об.					
Морденит	1÷2	100	100	99,5	98,84	98,56	98,32
Морденит	2÷3	100	100	98,5	96,5	96,7	96,7

Видим, что первые порции водно-спиртового раствора (50÷100мл) обезвоживаются полностью. При увеличении объема раствора, пропущенного через адсорбер с адсорбентом, содержание воды в смеси постепенно возрастает.

При использовании морденита фракции 1–2 мм эффективность обезвоживания выше, чем при использовании частичек фракции 2–3 мм. Это можно объяснить увеличением относительного вклада внешней поверхности в адсорбционную способность морденита. Адсорбционный эффект будет увеличиваться при дальнейшем уменьшении дисперсных частиц, но при этом будет уменьшаться фильтрационная способность дисперсии.

Поэтому для обезвоживания водно-спиртовых растворов целесообразно использовать морденит фракции 1÷2 мм.

Процесс адсорбции сопровождается выделением теплоты, которая появляется при переходе молекул воды из паровой фазы в адсорбированное состояние. В большинстве случаев этой теплоты достаточно для предотвращения конденсации водно-спиртовой пары на поверхности адсорбента, что позволяет проводить процесс обезвоживания в оптимальных условиях.

Была поставлена задача определить оптимальную температуру обезвоживания. Для этого проводили процесс поглощения воды адсорбентом ( $m=80$  г., фракционность 1+2 мм) при различных температурах в интервале фазового перехода жидкость – пар ( $80-90^{\circ}\text{C}$ ). Полученные результаты представлены в табл.2.

Таблица 2

Концентрация водно-спиртовых растворов (% об.) после их адсорбционного обезвоживания морденитом при различных температурах процесса

Объем раствора, пропущенного через слой адсорбента, мл	Концентрация, % об.				
	Температура, $^{\circ}\text{C}$				
	80	82	85	87	90
50	99	99,6	100	100	100
100	98,1	98,4	100	100	99,9
150	97,2	97,6	99,5	99,7	99,7

Анализируя результаты, представленные в табл.2, при прохождении водно-спиртовых растворов через слой морденита при температуре  $80-82^{\circ}\text{C}$  невозможно достичь желаемой концентрации этанола (99,8-100%), что объясняется возрастанием энергии связи между молекулами воды и спирта, которая становится прочнее, чем энергия активных центров адсорбента, в результате этого интенсивность адсорбции сильно уменьшается. Кроме того, при температуре  $80-82^{\circ}\text{C}$  возможна конденсация водно-спиртового пара на поверхности морденита, что исключает адсорбцию на участках, покрытых жидкостной пленкой, и удлиняет срок пребывания водно-спиртовых паров в адсорбере.

При температуре выше  $90^{\circ}\text{C}$  тепловая энергия молекул воды – настолько высока, что существенно преобладает над энергией активных центров адсорбента и большинство молекул адсорбента не имеют возможности попасть в входные «окна» адсорбента, что снижает интенсивность адсорбции, увеличивая при этом энергетические затраты на производство единицы безводного этилового спирта.

Поэтому оптимальными температурами паров водно-спиртовых растворов, при которых достигаются высокие концентрации обезвоженного спирта, являются  $85-90^{\circ}\text{C}$ . Их целесообразно рекомендовать к внедрению.

Для изучения адсорбционных процессов, происходящих в системе твердое вещество–жидкость, необходимо построить кривые адсорбции, которые сначала рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  – исходная и равновесная концентрации водно-спиртовой смеси, % об.;

$V$  – объем раствора, пропущенного через слой адсорбента;

$m$  – масса адсорбента.

Изотерма адсорбции воды на мордените фракции 1-2 мм представлена на рис.2.

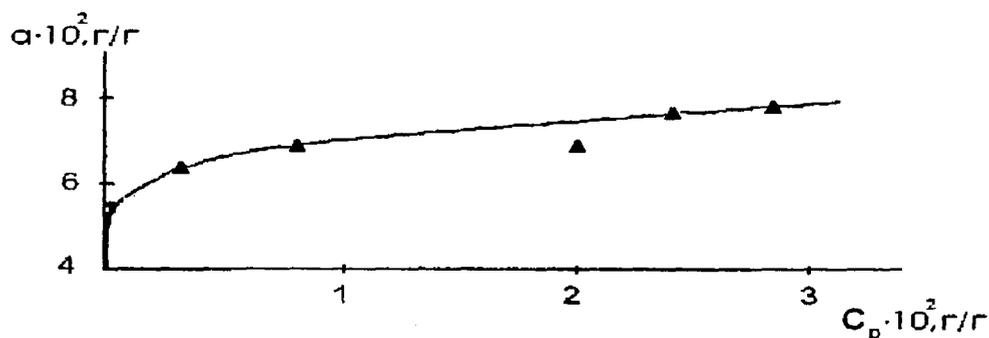


Рис.2. Изотерма адсорбции воды из паровой фазы водно-спиртового раствора морденитом фракции 1–2 мм.

Видим, что характер полученной изотермы адсорбции является типичным для классических изотерм, которые получают при адсорбции из паров водно-спиртовых растворов в статических условиях при установлении различных равновесных значений  $P/P_s$ . Абсолютные значения величин адсорбции воды при  $85^\circ\text{C}$  занижены в сравнении с адсорбцией при  $25^\circ\text{C}$ , что подтверждает механизм физической адсорбции молекул воды на поверхности морденита за счет гидратации обменных катионов и восстановления водородных связей с молекулами координационной сферы обменных ионов и между собой. Незначительное увеличение адсорбции в области высоких относительных концентраций связано с капиллярной конденсацией паров воды во вторичном пространстве пористой структуры морденита.

Полученная кривая адсорбции воды из паровой фазы морденитом, даст возможность проводить оценку адсорбционных свойств используемого адсорбента при расчетах технологических процессов обезвоживания водно-спиртовых растворов.

#### Заключение

Таким образом, обезвоживание водно-спиртовых растворов целесообразно проводить из паровой фазы природным дисперсным минералом морденитом фракции 1+2 мм при  $t=85-90^\circ\text{C}$ .

#### Литература:

1. Азеотропная ректификация смеси этанол-вода с циклогексаном в качестве носителя // Процессы и аппараты химических производств и химическая кибернетика. – М.: Экспресс-информация ВИНТИ. – 1988. – №30. – С. 12-16.
2. Meier W.M. The crystal structure of mordenite // Z. Kristallografy. – 1961. – Vol. 115. – P. 1128-1130.
3. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. – М.: Наука, 1970. – 283 с.

Таран Виталий Михайлович, заведующий кафедрой МАХФВ, д.т.н., проф., Национальный университет пищевых технологий, Киев, Украина, 044-289-56-00

Мельник Людмила Николаевна, д.т.н., проф., Национальный университет пищевых технологий, Киев, Украина, 044-287-92-30

Корниенко Владимир Викторович, аспирант, Национальный университет пищевых технологий, Киев, Украина, 066-117-43-01, Vovanchick@ukr.net