

ЗНЕВОДНЕННЯ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ ЦЕОЛІТІВ

Досліджена можливість використання природних цеолітів для зневоднення водно-спиртових розчинів. Показано, що вибірково поглинаються частини води з водно-спирт. сумішей морденітом і кліноптилолітом.

Високотемпературні технології та медичинні використовують досконалості вивчений або повністю зневоднений спирт, який неможливо отримати звичайною ректифікацією. Існує декілька способів обробки ректифікованого спирту з метою повного видалення води з спиртової суміші [1—6]. Найбільшого поширення дістала технологія дегідратації етанолу [7, 8], що називається азеотропною дистиляцією. Суть її полягає у внесенні в азеотропну водно-спиртову суміш нового компонента, що значно леткіший від основних компонентів суміші і утворює з одним із них новий азеотроп. Компонент, який не увійшов до азеотропної суміші, виділяється практично у чистому вигляді. У випадку азеотропної дистиляції етилового спирту як відокремлювальні компоненти використовують бензол або циклогексан. Під час дистиляції зневоднений етиловий спирт відбирають у вигляді кубового залишку, а азеотропну суміш, в яку переходить практично вся вода початкової суміші, отримують як дистилят. Азеотропна дистиляція включає багаторазові послідовні цикли випаровування роздільної суміші і наступні конденсації утвореної пари. Дана технологія потребує великих витрат енергії, виникає необхідність застосування додаткового обладнання для відокремлення бензолу чи циклогексану, а також додаткові заходи щодо безпеки виробництва.

Більш економічною, на наш погляд, є технологія, що ґрунтується на принципах вибіркового поглинання одного з компонентів водно-спиртової суміші твердим адсорбентом. Поглинальна здатність адсорбентів залежить від їх доступної поверхні адсорбції, геометрії, розмірів пор та йонообмінної здатності.

Оскільки молекули води та спирту практично не дисоціюють на йони у розчинах, їх здатність до адсорбції на гідрофільній поверхні майже однаково визначається водневими зв'язками, але такі молекули відрізняються молекулярними розмірами. Для їх розділення слід використовувати молекулярні адсорбенти. Най-

більш ефективними є природні цеоліти, які характеризуються наявністю порової структури.

Мета досліджень полягала в підборі ефективних у зневодненні спирту цеолітів і встановленні оптимальних режимів їх використання для забезпечення високого ступеня розділення водно-спиртових сумішей з малим вмістом води ($\leq 4\%$).

Найбільш придатним для цього є природні цеоліти — морденіт та кліноптилоліт, потужні родовища яких розташовані в Україні. Внаслідок особливої будови кристалічних ґраток вони можуть проявляти властивості іонітів, адсорбентів та молекулярних сит.

Цеоліти мають складну тетраедричну структуру, в якій атом кремнію або алюмінію оточений чотирма атомами кисню [9]. Тетраедри групуються в ланцюги, всередині яких розміщуються адсорбційні порожнини, що мають на своїй поверхні активні аніонні центри. Надлишковий від'ємний заряд аніонної частини алюмосилікатного скелету цеоліту компенсується катіонами.

Адсорбційні порожнини з'єднані між собою вхідними каналами — вікнами певного розміру, які залежать від будови кристалічних ґраток цеоліту. В ці порожнини можуть проникнути лише ті речовини, молекули яких за розмірами близькі або менші діаметра вхідних вікон цеоліту. Розміри вхідних вікон залежать від числа атомів кисню у кільцях тетраедрів і від просторової орієнтації цих кілець. У випадку зневоднення водно-спиртових сумішей цеолітами використовується той факт, що через вхідні вікна мінералу можуть проникати тільки молекули води, а розміри молекул спирту перевищують діаметр цих вікон.

Процес зневоднення спиртових сумішей можна проводити з рідинної або парової фаз. Перший, на наш погляд, є більш раціональним, оскільки не треба витрачати додаткової енергії на випаровування суміші. Проте за допомогою цього способу не можна досягти практично повного видалення води з водно-спиртових сумішей, оскільки, як випливає з рис. 1, при зневод-

ненні суміші різко зменшується активність води при певній величині адсорбції, яка зрівнюється з активністю адсорбованої цеолітом води. Природно, що подальше її видалення з сумішей неможливе.

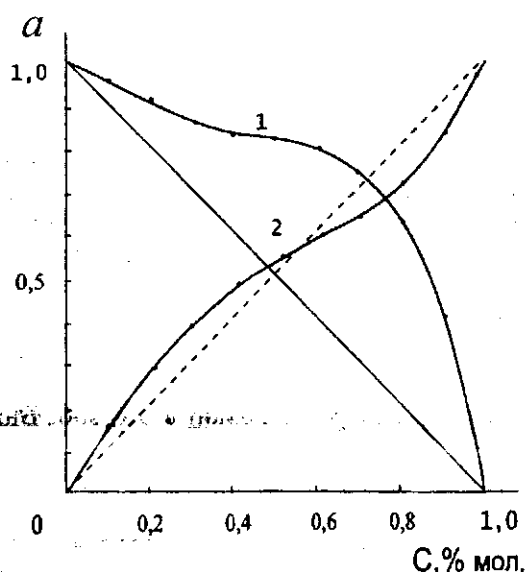


Рис. 1. Залежність активності води (1) та етанолу (2) від складу розчину вода—етанол [10].

Процеси адсорбції з парової фази водно-спиртової суміші, що відбуваються вище температури кипіння розчину, значно прискорюються за рахунок збільшення кінетичної енергії молекул суміші, що сприяє їх проникненню в адсорбційні порожнини цеоліту. При підвищенні температури збільшується також амплітуда коливань атомів та йонів у кристалічній гратці цеоліту, що приводить до пульсації розмірів вхідних вікон мінералу, а, отже, до зростання імовірності попадання молекул в адсорбційну порожнину цеоліту.

При виборі того чи іншого способу зневоднення необхідно врахувати ці фактори, а також їх можливості в досягненні більш повного обезводнення спирту. Можна стверджувати, що для практично повного зневоднення водно-спирто-

вої суміші необхідно використовувати цеолити, молекули яких близька до одиниці і слабо залежить від концентрації розчину.

У даній роботі проведено дослідження адсорбції водно-спиртових сумішей на цеолітах з парової фази на лабораторній установці, яка складається з двох термостатів, вакуум- та перистальтичного насосів, адсорбційної колони з

адсорбентом, випарника спирту, холодильника-конденсатора, приймальної ємності. За допомогою термостатів встановлюється стабільна температура 85 °С в адсорбері та 80 °С у випарнику, що перевищує температуру випаровування спирту. Досліди проводилися наступним чином. Подрібнені та розсіяні на фракції 1—2 та 2—3 мм морденіт і клиноптилоліт масою по 100 г висушувалися при температурі 420 °С протягом 5 год, охолоджувалися в ексикаторі і засипалися в адсорбер. Протягом 30 хв проводилося вакуумування адсорбера. Водно-спиртову суміш заливали у випарник і встановлювали відповідну температуру. Водно-спиртова суміш переходила в парову фазу, проходила через шар цеоліту в колоні-адсорбері та конденсувалася після виходу з неї у водяному холодильнику і накопичувалася у приймальній ємності. Через певний час відбиралися проби та проводився їх аналіз на ступінь видалення води пікнометричним методом за загальноприйнятною методикою.

За отриманими експериментальними даними побудовано ізотерми адсорбції парів води з водно-спиртових сумішей на клиноптилоліті та морденіті. Кількість адсорбованої води (α , г/г) визначали за рівнянням:

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

де C_0 , C_p — вихідна та рівноважна концентрації водно-спиртової суміші відповідно; V та m — об'єм розчину, з якого відбувається адсорбція суміші, та маса цеоліту відповідно.

Ізотерми адсорбції води клиноптилолітом та морденітом різної фракційності представлені на рис. 2, 3. Слід відзначити, що характер ізотерм сорбції води з водно-спиртових сумішей при 85 °С в координатах $a = f(C/C_p)$ подібний ізотермам сорбції парів води на аналогічних мінералах при 20 °С в координатах $a = f(P/P_s)$ [6]. У першому випадку при концентраціях розчину C/C_p встановлюється відповідний тиск P/P_s парів води та спирту, які визначають певну адсорбцію. Абсолютні значення величини адсор-

бованої при цьому залежать від механізму фізичної адсорбції молекул води на поверхні цеолітів за рахунок гідратації обмінних катіонів та встановлення водневих зв'язків з молекулами координаційної сфери обмінних йонів та між собою [11].

Для аналізу отриманих ізотерм адсорбції на

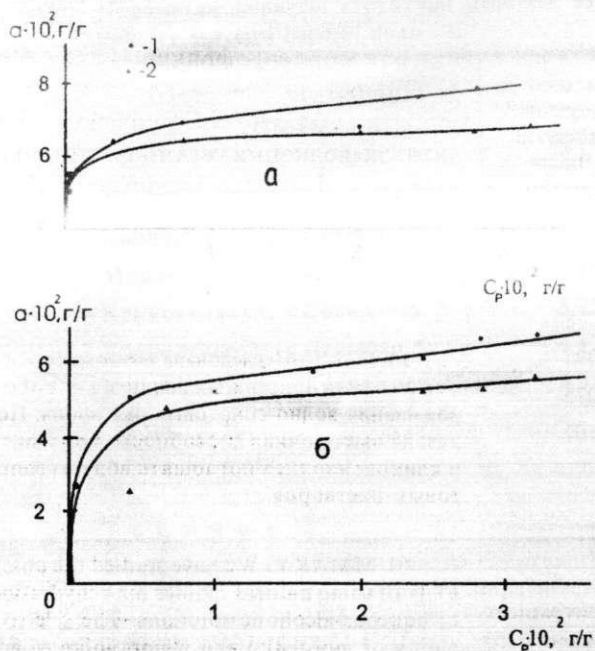


Рис. 2. Ізотерми адсорбції води з парів водно-спиртового розчину на морденіті (а) та клиноптилоліті (б): 1 — фракція 1–2 мм; 2 — 2–3 мм.

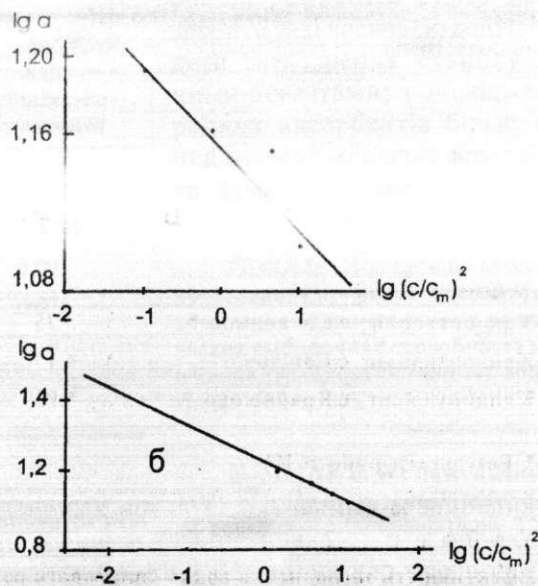


Рис. 3. Адсорбція води з парів водно-спиртового розчину на природному морденіті: а — фракція 1–2 мм; б — 2–3 мм.

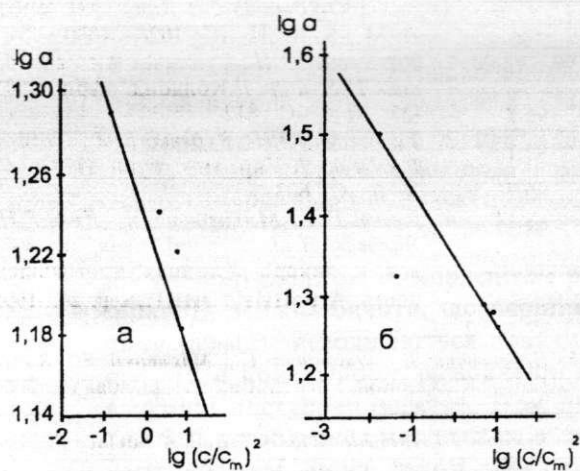


Рис. 4. Адсорбція води з парів водно-спиртового розчину на природному клиноптилоліті: а — фракція 1–2 мм; б — 2–3 мм.

рів води цеолітами застосували рівняння Дубініна–Радушкевича [8]:

$$a = \frac{W_0}{V} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta^2} \lg \left(\frac{C}{C_p} \right)^2 \right],$$

де W_0 — загальний об'єм пор адсорбційного простору, $\text{см}^3/\text{г}$; V — об'єм одного моля води при даній температурі; B — константа, що залежить

від розмірів мікропор адсорбента; β — коефіцієнт спорідненості.

Із рис. 3, 4, на яких представлені експериментальні результати в координатах лінеаризованого рівняння Дубініна–Радушкевича $\lg a = f(\lg C/C_p)^2$, видно, що вони добре описуються цим рівнянням. По відріжку, що відсікає пряма рівняння на осі ординат, розраховано W_0 для досліджених цеолітів. Для порівняння в табл. 1 наведені дані параметрів пористої структури зразків цеолітів, що досліджені в даній роботі та відомі з літератури [11].

З аналізу цієї таблиці випливає, що параметри пористої структури клиноптилоліту та морденіту, отримані за результатами сорбції води з парової фази водно-спиртових розчинів при 85°C , знаходяться в тих же межах, що були визначені для аналогічних цеолітів з парової фази води при відповідних значеннях P/P_s . Отже, співпадання експериментальних результатів підтверджує правомірність використання запропонованого підходу до аналізу ізоотерм сорбції парів води з водно-спиртових розчинів. Величину слід використовувати для оцінки адсорбційної здатності цеолітів при розрахунках технологічних процесів зневоднення розчинів.

В табл. 2 наведені дані про ефективність зневоднення азеотропних водно-спиртових розчи-

Т а б л и ц я 1

Параметри пористої структури цеолітів Закарпаття, отриманих з аналізу ізотерм сорбції води

Цеоліт	a , ммоль/г, за ізотермою сорбції $C_p=(P/P_s=0.4)$	W_0 , см ³ /г, за рівнянням Дубініна-Радушкевича
Клиноптилоліт, с.Сокирниця	4.20	0.060
Морденіт, Закарпаття*	5.16	0.0785
Клиноптилоліт, с.Сокирниця *	5.25	0.095
Клиноптилоліт, с.Данілово *	4.17	0.075
Клиноптилоліт, с.Крайніково *	5.93	0.107

* Результати роботи [6].

Т а б л и ц я 2

Ефективність зневоднення водно-спиртового розчину концентрацією 96.6 % об. клиноптилолітом та морденітом різної фракційності

Цеоліт	Фракційність, мм	Концентрація (% об.) спиртових розчинів, зневоднених цеолітами, в залежності від об'єму (мл)					
		50	100	150	200	250	300
Клиноптилоліт	1-2	100	99.85	97.25	97.1	96.95	96.8
Клиноптилоліт	2-3	99.9	99.8	98.5	98.3	98.05	97.1
Морденіт	1-2	100	100	98.2	96.9	96.7	96.7
Морденіт	2-3	100	100	99.5	98.84	98.56	98.32

нів клиноптилолітом та морденітом різної фракційності. Можна бачити, що перші порції розчину (50 мл) зневоднюються практично повністю. При подальшому зневодненні вміст води в суміші поступово зростає. При цьому ефективність зневоднення морденітом вища, ніж клиноптилолітом. Вона також збільшується при зменшенні розмірів дисперсних часток від 2-3 до 1-2 мм, що пояснюється збільшенням відносного вкладу зовнішньої поверхні в адсорбційну здатність цеолітів. Адсорбційний ефект

де суттєво погіршуватися фільтраційна здатність дисперсії. Отже, для ефективного зневоднення водно-спиртових сумішей доцільно вико-

ристовувати природний дисперсний мінерал морденіт фракції 1-2 мм. Отримані результати дають можливість зробити такі висновки: доцільно проводити зневоднення етанолу природними цеолітами; з досліджених природних адсорбентів більш ефективний мінерал морденіт фракції 1-2 проти фракції 2-3 мм.

РЕЗЮМЕ. Исследована возможность использования природных цеолитов для обезвоживания водно-спиртовых растворов. Показана выборочная способность морденита и клиноптилолита поглощать воду из спиртовых растворов.

SUMMARY. We have studied the possibility of using natural ceolites for dehydration of aqueous-alcoholic solutions. The selective ability of mordenite and clinoptilolite to adsorb water from alcohol solutions is also exhibited.

1. Овчаренко Ф.Д., Щербатюк Р.С., Тарасевич Ю.І. та ін. // Докл. АН УРСР. -1974. -5, № 11. -С. 1026-1030.
2. Тарасевич Ю.И., Супрычев В.А., Щербатюк Н.Е. и др. // Коллоид. журн. -1975. -37, № 4. -С. 812.
3. Тарасевич Ю.И., Руденко В.М., Поляков В.Е. и др. // Укр. хим. журн. -1981. -47, № 6. -С. 603.
4. Кизюн Г.А., Михненко Е.А., Хиль Г.Н., Янковая Н.М. // Спиртовая, дрожжевая и ликеро-водочная промышленность. АгроНИИТЭИП, сер. 24. -1995. -Вып. 2. -С. 49.
5. Янчевський В., Олійничук С., Михненко Е., Кизюн Г.А. // К. Харчова і переробна промисловість. -2001. -№ 7. -С. 10-11.
6. Stephen J. Lombardo, Alexis T. Bell. // Surface Science. -1988. -206. -P. 101-123.
7. Стабников В.Н. Перегонка и ректификация. -М.: Пищепромиздат, 1962.
8. Циганков П.С., Циганков С.П. Виділення спирту із бражки та його очистка. -К.: Глобус, 2000.
9. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. -М.: Мир, 1976. -С. 69-71.
11. Плагенев Т.Г., Себалло А.А., Рыбкина Л.А. // Тр. симп. по вопросам исследования и применения клиноптилолита. -Тбилиси: Мещниереба, 1977. -С. 102-108.