



УКРАЇНА

(19) (UA)

(11) 51497 A

(51) 7 C07C7/13

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

Деклараційний патент на винахід

видано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного Департаменту
інтелектуальної власності



М. Паладій

(21) 2002042978

(22) 12.04.2002

(24) 15.11.2002

(46) 15.11.2002. Бюл. № 11

(72) Мельник Людмила Миколаївна, Мельник Володимир Петрович, Манк Валерій Веніамінович, Марцін Ігор Іванович, Марінченко Віктор Опанасович, Пістелькорс Вікторія Олександрівна, Стеценко Наталія Олександрівна

(73) Мельник Людмила Миколаївна, Мельник Володимир Петрович, Манк Валерій Веніамінович, Марцін Ігор Іванович, Марінченко Віктор Опанасович, Пістелькорс Вікторія Олександрівна, Стеценко Наталія Олександрівна

(54) СПОСІБ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ

СПОСІБ ДЕГІДРАТАЦІЇ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ

Винахід стосується харчової промисловості, а саме спиртового виробництва, а також може бути використаний у хімічній промисловості, та призначений для дегідратації гідролізного і синтетичного етилового спирту.

Після ректифікації етиловий спирт містить невелику кількість (3,5-4%об) зв'язаної води, яку недоцільно відділяти ректифікацією. Тому для отримання етилового спирту більшої концентрації його необхідно піддавати додатковій дегідратації.

Відомий спосіб дегідратації етилового спирту (В.Н. Стабников "Перегонка и ректификация", М: Пищепромиздат, 1962), який передбачає азеотропну дистиляцію, суть якої полягає у внесенні у водно-спиртову суміш нового легко відокремлюваного компонента, що утворює з одним із компонентів початкової суміші азеотроп, який значно відрізняється своєю леткістю від основних компонентів суміші. Компонент, який не увійшов до азеотропної суміші, виділяється практично у чистому виді. В разі азеотропної дистиляції етилового спирту як відокремлювальні компоненти використовують бензол або циклогексан. Під час дистиляції безводний етиловий спирт відбирають у вигляді кубового залишку, а азеотропну суміш, в яку переходить практично вся вода початкової суміші, відбирають як дистилят. Азеотропна дистиляція включає послідовне багаторазове випаровування роздільної суміші і наступну конденсацію утвореної пари.

Недоліками цього способу є великі витрати енергії на проведення процесу, необхідність застосування додаткового обладнання для відділення бензолу чи циклогексану, додаткові заходи щодо безпеки виробництва.

Іншими, більш економічними у витраті енергії, способами являються способи, побудовані на принципах адсорбції, тобто поглинання твердим адсорбентом рідкого або газоподібного адсорбтиву. У рідкій фазі молекули води і етанолу частково дисоційовані на іони, тому адсорбенти проявляють іонообмінні властивості - поглинають з рідкої фази як іони води, так і іони етанолу, не проявляючи відчутної розділювальної дії. Оскільки підібрати такий адсорбент, який поглинав би з рідкої фази спирто-водної суміші воду не вдається, тому спирто-водну суміш переводять у парову фазу, в якій молекули води не дисоційовані, з якої в подальшому адсорбують воду.

Також відомий спосіб дегідратації газів адсорбентами, зокрема цеолітами (Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия. 1984. - 592с.). При цьому разом з молекулами води цеоліти поглинають молекули H_2S , SO_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , що може бути як негативним (при необхідності поглинати лише воду), так і позитивним фактором (при необхідності одночасного очищення газових сумішей від цих домішок). З того ж джерела відомі також способи зневоднення (осушення) адсорбентами скраплених вуглеводневих газів та інших рідин.

Відомо, що є адсорбенти, які вибірково поглинають з газоподібної спирто-водної суміші виключно воду. До таких адсорбентів відносяться деякі синтетичні цеоліти, та, як показали дослідження, деякі природні цеоліти - природні морденіт та клиноптилоліт.

Найближчим аналогом винаходу, що заявляється, є спосіб дегідратації етилового спирту на синтетичних молекулярних ситах (Рекламний проспект фірми "MAGUIN INTERIS", Франція, 2001). Він передбачає випаровування та перегрівання до температури $105...120^{\circ}C$ спирто-водної суміші з вмістом води

не більше 4%об, обробку її адсорбентом - синтетичним цеолітом, який працює по принципу молекулярного сита, тобто вибірково поглинає молекули води, та наступну конденсацію зневодненої спиртової пари.

Недоліками цього способу є висока вартість адсорбента - синтетичного цеоліта, та відносно високі температури адсорбційного процесу, що в цілому призводить до досить високих витрат енергії та підвищення вартості виробництва безводного етилового спирту.

Задачею, на вирішення якої спрямований винахід, є створення нового способу дегідратації етилового спирту, в якому шляхом підбору адсорбента та оптимального режиму його використання забезпечують високу інтенсивність адсорбційного процесу при зниженні енергоємності та вартості виробництва безводного етилового спирту.

Поставлена задача вирішується тим, що створений спосіб дегідратації етилового спирту, який включає випаровування спирто-водної, обробку її адсорбентом, що вибірково поглинає молекули води, та наступну конденсацію, в якому згідно винаходу парову фазу спирто-водної суміші обробляють природним морденітом або клиноптилолітом при температурі 85...95°C.

Досягання технічного результату винаходу обумовлено наступним:

Як відомо, цеоліти внаслідок особливої будови кристалічної решітки можуть проявляти властивості іонітів, адсорбентів та молекулярних сит. У випадку поглинання молекул води із газового середовища цеоліти проявляють властивості молекулярних сит та адсорбентів. Цеоліти мають складну тетраедричну структуру, в якій атом кремнію або алюмінію оточений чотирма атомами кисню. 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. Якщо із цеоліту

видалити воду, порожнини знову можуть бути заповнені водою або іншою речовиною, що й зумовлює використання цеолітів для осушення, очищення і розділення складних сумішей. Проте не всі речовини можуть проникати в адсорбційні порожнини і утримуватись в них. Це пояснюється тим, що адсорбційні порожнини з'єднані між собою вхідними каналами-вікнами певного розміру, який залежить від будови кристалічної решітки цеоліту. Пройти через вікна можуть лише ті молекули, критичний діаметр яких менший діаметра вхідних вікон. Розміри вхідних вікон залежать від числа атомів кисню у кільцях тетраедрів і від просторової орієнтації цих кілець.

У випадках, коли критичний діаметр молекули близький до діаметра вікна, процес адсорбції відбувається з великою енергією активації і молекула повинна мати достатній запас кінетичної енергії для того, щоб подолати енергетичний бар'єр біля вікна і проникнути в нього. Кінетична енергія молекул підвищується із збільшенням температури. Одночасно підвищення температури приводить до посилення термічної пульсації решітки цеоліта, що полегшує проникнення молекул в адсорбційні порожнини та прискорює адсорбцію. Проте підвищення температури призводить до зміщення адсорбційно-десорбційної рівноваги в бік десорбції, внаслідок чого адсорбційна ємкість адсорбента зменшується. Таким чином, зміною температури можливо у певних межах регулювати процеси поглинання.

Природний морденіт являє собою природний мінерал групи цеолітів, ідеалізований хімічний склад якого описується формулою $\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Залежно від геологічних умов залягання руд катіони натрію можуть бути частково заміщені на катіони калію, кальцію або магнію. Співвідношення $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,3 \dots 10,7$. Морденіт має адсорбційні вхідні вікна кристалічних решіток, утворені із 12 атомів кисню, що входять у суміжні тетраедри (розмір вікон 0,67...0,70 нм) або із 8 атомів кисню (розмір вікон 0,29...0,57 нм).

Природний клиноптилоліт являє собою природний мінерал групи цеолітів, ідеалізований хімічний склад якого описується формулою $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Залежно від геологічних умов залягання руд катіони натрію можуть бути частково заміщені на катіони калію, кальцію або магнію, але в клиноптилоліті завжди виконується нерівність $(\text{Na}+\text{K}) > (\text{Ca}+\text{Mg})$. Співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,25 \dots 5,25$. Розмір вхідних вікон кристалічних решіток біля $0,35\text{nm}$.

Критичний діаметр молекул води дорівнює $0,27\text{nm}$ і ці молекули вільно проникають крізь вікна і залишаються у порожнинах морденіту та клиноптилоліту. Критичний діаметр молекул етилового спирту дорівнює $0,47\text{nm}$, а довжина молекул $0,59\text{nm}$. Проникнути через вікна кристалічної решітки морденіту та клиноптилоліту молекули етанолу не можуть внаслідок існування енергетичного бар'єру. Таким чином із спирто-водної парової фази морденіт та клиноптилоліт вибірково поглинають лише воду. Максимальна адсорбційна ємкість морденіту дорівнює $0,15\text{cm}^3/\text{г}$, а клиноптилоліту - $0,13\text{cm}^3/\text{г}$.

Таким чином, причинно-наслідковий зв'язок між суттєвими ознаками винаходу і технічним результатом полягає в наступному:

В діапазоні температур $85 \dots 95^\circ\text{C}$, тобто нижче за температуру випаровування води, але вище за температуру випаровування спирту, енергія зв'язку між молекулами води та етиловим спиртом є мінімальною. При цьому спостерігається підвищення інтенсивності адсорбції молекул води морденітом або клиноптилолітом, причому за кількісними показниками інтенсивність адсорбції виявляється більшою, ніж це обумовлено зниженням енергії зв'язку між молекулами води та спирту. Це спричинено оптимальною в заданому діапазоні температур стосовно молекул води інтенсивністю адсорбції морденіту або клиноптилоліту, яка зростає завдяки структурним перетворенням в адсорбенті. Саме при таких температурах в морденіті або

клинотилоліті відбувається без порушення структури скелету адсорбенту зміна місцями катіонів по вершинах скелетної структури адсорбенту, тобто катіони відповідної валентності мігрують і знаходять нове місце розташування. При цьому часом вивільняються валентності, що стають активними центрами, які відразу намагаються стати електронейтральними шляхом приєднання іонів протилежного знаку. Цей процес дозволяє тимчасово отримувати в кожній молекулі адсорбента вільні валентності, які утворюють активні центри, що в цілому підвищує адсорбційну здатність клинотилоліту або морденіту.

Таким чином, в заданому діапазоні температур досягається найвища інтенсивність адсорбційного процесу, яка обумовлена не тільки зменшенням енергії зв'язку між молекулами води та спирту, але й встановленим підвищенням адсорбційної активності морденіту або клинотилоліту стосовно молекул води парової фази спирто-водної суміші.

Завдяки більш низькій в порівнянні з найближчим аналогом температурі адсорбції відбувається суттєва економія енергії. Завдяки інтенсивній адсорбції при заданих температурах скорочується термін знаходження спирто-водної пари в адсорбері, що в цілому значно знижує енергетичні витрати на виробництво одиниці безводного етилового спирту. При зниженні температури також збільшується адсорбційна ємкість морденіту або клинотилоліту. Це дозволяє збільшити тривалість роботи в режимі адсорбції та/або збільшити об'єм адсорбованої води за один виробничий цикл і, таким чином, знизити частоту переключень з режиму адсорбції в режим десорбції та навпаки, що також забезпечує зниження енергоємності та вартості виробництва. Із-за одночасної дії цих трьох факторів, які мають різну природу, але призводять до економії енергії, кількість зекономленої енергії зростає надсуммарно. Крім того, за рахунок використання як адсорбенту природного морденіту або клинотилоліту, які зазвичай дешевші за інші

адсорбенти і набагато дешевші (до 50 разів) за синтетичні цеоліти, що обумовлено їх широкою наявністю в природі та невеликим обсягом попередньої підготовки, вкупі з економією енергії в процесі адсорбції виявляється можливим суттєво знизити вартість виробництва безводного спирту.

Таким чином, в результаті здійснення способу, що заявляється, забезпечується висока інтенсивність адсорбційного процесу при зниженні енергоемкості та вартості виробництва безводного етилового спирту.

— [Процес адсорбції супроводжується виділенням теплової енергії, що вивільняється при переході молекул води з парової фази в адсорбований стан. Цієї теплоти в більшості випадків виявляється достатньо для запобігання конденсації спирто-водної пари на поверхні адсорбенту, що дозволяє проводити процес з мінімальним перегрівом спирто-водної пари, тобто при температурі від 80...82°C. Але при температурі нижче 85°C енергія зв'язку між молекулами води та етилового спирту різко зростає і стає вище за енергію активних центрів адсорбенту, в результаті чого інтенсивність адсорбції сильно знижується. При таких температурах також дещо знижується кінетична енергія молекул води. Крім того, при таких температурах не виключена конденсація спирто-водної пари на поверхні адсорбенту, що, зважаючи на відсутність адсорбційних властивостей морденіту та клиноптилоліту щодо води у рідкій фазі, практично виключає адсорбцію на ділянках, покритих водяною плівкою. Навіть при зниженні температури процесу адсорбції води не відбувається економії енергії, так як із-за суттєвого зниження інтенсивності адсорбції час перебування спирто-водної пари в адсорбері значно подовжується. Зважаючи на те, що енергетичні витрати складають основну частину витрат на дегідратацію етилового спирту, знизити вартість виробництва не вдається. При температурі 78...80°C і нижче при атмосферному тиску взагалі неможливо

забезпечити газоподібний стан спирто-водної суміші, а у рідкому стані морденіт та клиноптилоліт не виявляють адсорбційних властивостей щодо води.

При температурі вище 95°C теплова енергія молекул води виявляється настільки високою, що суттєво переважає енергію активних центрів адсорбенту, і більшість молекул адсорбату не може потрапити у вхідні вікна адсорбенту, що знижує інтенсивність адсорбції. Одночасно з цим при температурах вище 95°C відбуваються тимчасові зміни в структурі морденіта та клиноптилоліта, які призводять до зменшення адсорбційної ємності. Таким чином, із-за посилення зв'язку між молекулами води та етилового спирту при вказаних температурах процес адсорбції проходить недостатньо інтенсивно, а при рості робочої температури із заявлених меж до температури вище 95°C при певній степені насичення адсорбента процес адсорбції може взагалі змінюватись на процес десорбції із-за зменшення адсорбційної ємності. Крім того, більш високі робочі температури призводять до зменшення терміну використання морденіту та клиноптилоліту. В результаті підвищення робочої температури підвищуються прямі енергетичні витрати на процес дегідратації. В результаті зниження інтенсивності адсорбції збільшується термін знаходження спирто-водної пари в адсорбері, що збільшує енергетичні витрати на виробництво одиниці безводного етилового спирту. В результаті зменшення адсорбційної ємності адсорбенту зменшується об'єм адсорбованої води за один виробничий цикл, із-за чого також підвищується енергоємність виробництва. Суттєве збільшення енергоємності виробництва, що обумовлені вищезгаданими факторами, вкупі із зменшенням терміну використання адсорбента сильно підвищує вартість виробництва.

Вказані природні цеоліти - морденіт та клиноптилоліт, на відміну від більшості інших адсорбентів, придатні для використання з таким агресивним середовищем як спирт етиловий. Хроматографічний аналіз спирту етилового

до і після процесу адсорбції води морденітом та клиноптилолітом показав, що хімічний склад спирту змінюється дуже в незначній мірі. Тому морденіт та клиноптилоліт можуть застосовуватись для очищення спирту від небажаних домішок.

Вказані адсорбенти, що відносяться до цеолітів, забезпечують високий ступінь дегідратації спирту етилового (до 100%об). Вони ефективно поглинають вологу, але важко віддають її при регенерації, яку, як правило, проводять продувкою шару адсорбента гарячим сухим газом. Проте отримати такий газ в промислових умовах складно, а розігрівання до високих температур вимагає значних витрат часу та енергії. При неповній регенерації (наприклад, при температурі 150°C) обмінна ємкість сорбента і ступінь осушення знижуються. При досягненні необхідної температури (200...250°C) виділення основної кількості вологи відбувається за короткий проміжок часу, тому тривалість процесу регенерації визначається в основному швидкістю розігрівання адсорбента. Враховуючи велику енергоємність процесу регенерації цеолітів, концентрування спиртових розчинів слід здійснювати більш дешевими способами (наприклад, ректифікацією до концентрації спирту не нижче 96%об), а більш глибоку дегідратацію - запропонованим сорбційним способом.] —

Отриманий в результаті дегідратації абсолютований етиловий спирт концентрацією не менше 99,8%об має широке використання, зокрема як домішка до пального для двигунів внутрішнього згорання, яка підвищує октанове число та знижує кількість шкідливих продуктів згорання.

Відпрацьований адсорбент після подрібнення гранул може бути внесений в ґрунт з метою підвищення врожайності рослин, використаний як наповнювач при виробництві паперу та гуми, а також як мінеральна домішка у корм птиці та домашніх тварин з метою збільшення їх росту.

Приклад конкретного виконання способу здійснюють таким чином:

Спочатку проводять підготовку адсорбента та обладнання до процесу. Адсорбент - природний морденіт або клиноптилоліт - подрібнюють до необхідної фракції, промивають та піддають термічній обробці, в результаті якої він звільняється від поглинутих раніше речовин і набуває реакційних властивостей. Після температурної обробки сорбент охолоджують і заповнюють ним адсорбер. Перед початком роботи з усіх задіяних апаратів відсмоктують повітря за допомогою вакуум-насоса, в результаті чого відбувається зниження вмісту повітря в мікрошпарах на поверхні адсорбента, що сприяє збільшенню його контактної поверхні.

Спирто-водну суміш міцністю 96%об, яка підлягає дегідратації, подають у випарник, де її випаровують і у вигляді пари подають в адсорбер. Спирто-водну пару в адсорбері пропускають при температурах 90°C та атмосферному або близькому до атмосферного тиску крізь шар подрібненого та активованого адсорбента, що вибірково поглинає молекули води - природного морденіта або клиноптилоліта, який адсорбує з неї воду. Очищену від водної складової пару конденсують, утворюючи безводний етиловий спирт. В результаті отримують спирт етиловий концентрацією не менше 99,8%об.

Тривалість роботи адсорбера в режимі адсорбції залежить від витрати спирто-водної суміші і адсорбційної ємкості адсорбенту. Після поглинання води адсорбент піддають регенерації шляхом продувки шару адсорбента гарячим сухим газом - повітрям при температурі 200°C. Зневоднений спирт зберігають у герметичних посудинах. Всі стадії одержання безводного спирту виконують у герметичних умовах з метою усунення поглинання етанолом води із оточуючого середовища.

Наведені матеріали доводять, що в результаті здійснення способу, що заявляється, забезпечується висока інтенсивність адсорбційного процесу. Крім того, додатково забезпечується зниження енергоємності та вартості виробництва безводного етилового спирту.

— [Спосіб може бути реалізований у промислових умовах на базі наявного або виготовленого на підприємстві чи серійно виготовленого обладнання, такого як теплообмінники, адсорбери, вакуум-насос.] —

Заявники:

Л.М.МЕЛЬНИК

В.П.МЕЛЬНИК

В.В.МАНК

І.І.МАРЦІН

В.О.МАРІНЧЕНКО

В.О.ПІСТЕЛЬКОРС

Н.О.СТЕЦЕНКО