

В.В. Корнієнко,

Л.М. Мельник, д-р техн. наук,

В.М. Таран, д-р техн. наук

Національний університет харчових технологій

ЗНЕВОДНЕННЯ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ МОРДЕНІТОМ

Досліджено адсорбційну спроможність морденту щодо води із спиртових розчинів для отримання вуглеводневої кисневмісної добавки до пального. Встановлені раціональні температурні параметри щодо адсорбції води та фракційність адсорбента.

Ключові слова: зневоднення, біопаливо, вуглеводнева кисневмісна добавка, адсорбція, морденіт, фракційність.

Питома витрата енергії на одного мешканця Землі, що виробляється електростанціями, зростає з кожним роком. Акумуляована сонячна енергія у вуглеводневих корисних копалинах катастрофічно зменшується. Це паливо відноситься до непоновлюючих джерел енергії. Паливо у вигляді спирту, отримане із рослин, може відновлюватися щорічно, а в деяких широтах — кілька разів на рік [1 – 3].

Крім того, забруднення оточуючого середовища шкідливими домішками та токсичними речовинами, значна частина яких є продуктами згорання автомобільного палива, сприяло пошукам альтернативних заходів для зниження токсичних речовин в атмосфері та освоєння поновлюючих джерел енергії [4,5].

© В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран, 2011

Європейська комісія планує поступово, до 2020 р., замінити у транспортному секторі близько 20% звичайних палив альтернативними. США до 2012 р. забов'язались використати 28,4 млрд.л альтернативного палива [6]. Бразилія майже 75% споживаної енергії виробляє в аграрному секторі й посідає перше місце в світі по виробництву біоетанолу з цукрової тростини. Обсяг виробництва біопалива у Франції в 2010 р. доведено до 1300 тис. т [7].

Україна робить перші спроби у виробництві вуглеводневої кисневмісної добавки (ВКД) до бензинів на основі абсолютованого етилового спирту і його виробництво має велике соціальне і економічне значення для України. Отримання зневодненого етанолу і подальше його використання як добавки до бензинів допоможе вирішити питання освоєння поновлюючих джерел енергії у вигляді спиртобензинових сумішей та уникнення забруднення оточуючого середовища. Отриманий з біомаси етанол, який можна використовувати як добавку до бензинів, не потребує змін у конструкції двигунів автомобілів. Виробництво біопалива створить додаткові робочі місця у сільській місцевості.

Відомо, що спирт, отриманий після ректифікації містить невелику кількість (3,5÷4 % об) зв'язаної води, яку неможливо виділити в існуючих брагоректифікаційних установках (БРУ). Тому для отримання зневодненого етанолу або з вмістом води, який менший за 0,02 %, його необхідно піддавати додатковій дегідратації.

Відомо кілька методів абсолютування етилового спирту: використання потрійних нероздільнокиплячих (азеотропних) сумішей, мембранного зневоднення парової фази, адсорбції води на молекулярних ситах.

Суміш потрійних нероздільнокиплячих азеотропів утворюється при додаванні до ректифікованого спирту третього компонента, наприклад бензолу або циклогексану, який значно відрізняється леткістю від основних компонентів суміші. Під час дистиляції безводний етиловий спирт відбирають у вигляді кубового залишку, а азеотропну суміш, в яку переходить практично

вся вода початкової суміші відбирають як дистилат. Азеотропна дистиляція включає послідовне багаторазове випаровування розділювальної суміші і наступну конденсацію утвореної пари. Недоліком цього способу є великі витрати енергії на проведення процесу, необхідність застосування додаткового обладнання для відділення бензину чи циклогексану, додаткові заходи щодо безпеки виробництва.

Використання методу мембранного зневоднення ускладнюється високою вартістю обладнання, виробництво якого відсутнє в Україні.

Відомо, що зневоднення етилового спирту можна досягти адсорбцією води синтетичними цеолітами, які ще називаються молекулярними ситами. Більшість діючих підприємств Європи та Америки, що виробляють зневоднений спирт, використовують синтетичні адсорбенти вартість яких дуже висока і в Україні відсутнє їх серійне виробництво.

Для здешевлення методу зневоднення етилового спирту авторами був запропонований спосіб, побудований на принципі вибіркової адсорбції, тобто поглинання твердим адсорбентом одного з компонентів рідкого або газоподібного адсорбтиву. Такими адсорбентами можуть слугувати природні мінерали українського походження — цеоліти, зокрема морденіт.

Морденіт є одним із найпоширеніших цеолітових мінералів в природі. Він являє собою природний мінерал групи цеолітів, в склад якого входять: Na, Al, K, Mg, Si і ряд інших елементів. Його хімічна формула $\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

В жилах і пустотах андезитів, реолітів, рідше в базальтах, мінерал утворює тонковолокнисті, пухнасті виділення. В таких агрегатах морденіт супроводжують кварц, халцедон і низькотемпературний кристобаліт. В осадах лужних озер морденіт зустрічається поряд з філіпситом, кварцом, хлоритом, клиноптилолітом, адуляром.

Цеоліт має адсорбційні вхідні «вікна» кристалічних решіток, утворені з 12 атомів кисню, що входять у суміжні тетраедри (розмір «вікон» $0,67 \div 0,70$ нм) або з 8 атомів кисню (розмір «вікон» $0,29 \div 0,57$ нм). Сумарний теоретичний об'єм великих і малих «вікон» дорівнює $0,16 - 0,2$ см³/г.

Морденіт — термостійкий мінерал. Його дегідратація відбувається в інтервалі $80 - 400$ °С. Структура сорбенту зберігається навіть при його термообробці 900 °С. При дегідратації катіони мігрують в катіонних позиціях. Катіони K^+ , Na^+ , Pb^+ і Cs^+ в дегідратованому морденіті займають місця у великих каналах і блокують їх.

Розділення рідинних сумішей за допомогою морденіту можна проводити як безпосереднім контактом рідини та адсорбенту, так і в паровій фазі після переведення розчину в пар. Аналіз літературних джерел [5] показав, що доцільно проводити процес зневоднення із парової фази водно-спиртових розчинів.

Отже, метою наших досліджень було підбір раціональних температурних параметрів і фракційності морденіту в процесі зневоднення водно-спиртових розчинів.

Для дослідження процесу зневоднення парової фази водно-спиртових розчинів морденітом була спроектована і виготовлена дослідна установка, схема якої представлена на рис.1.

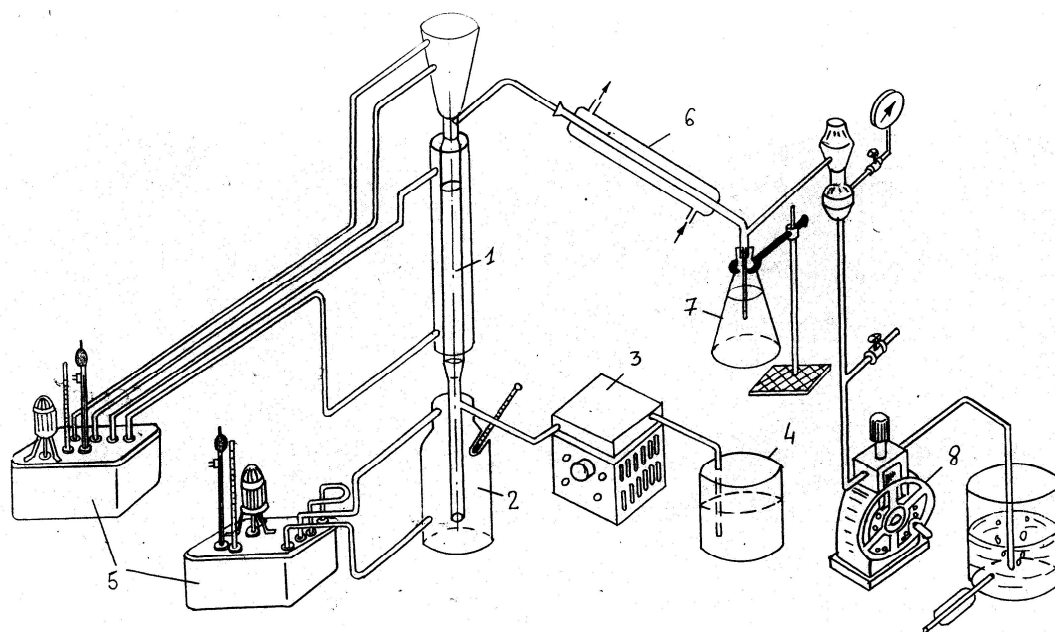


Рис.1. Схема дослідної установки для зневоднення водно-спиртових розчинів:

1 — адсорбер; 2 — випарник; 3 — перистальтичний насос; 4 — ємність вихідного водно-спиртового розчину; 5 — термостати; 6 — холодильник; 7 — ємність зневодненого спирту; 8 — вакуум-насос.

Установка складається з двох термостатів (марки НУТУ-4), вакуум насоса, перистальтичного насоса марки НПІМ, адсорбера з адсорбентом, випарника спирту, холодильника-конденсатора, приймальної ємності. За допомогою термостатів в адсорбері та у випарнику встановлюється постійна температура.

Методика проведення досліджень була наступною: подрібнений та розсіяний на фракції 1 – 2 мм та 2 – 3 мм морденіт масою 80 г висушували при температурі 250 °С протягом 5 годин, охолоджували в екзикаторі і засипали в адсорбер 1, який протягом 30 хв. був підданий вакуумуванню вакуум-насосом 8. Вихідний водно-спиртовий розчин подавали у випарник 2 перистальтичним насосом 3, включали термостати 5, які обігрівали випарник 2 і адсорбер 1. Холодну воду подавали у холодильник-конденсатор 6 для конденсації спиртової пари. Накопичення спирту здійснювали у приймальну таровану ємність 7, а потім ці проби аналізували на ступінь видалення води пікнометричним

методом [8]. Зневоднення проводили в інтервалі фазового переходу рідина-пара (80 – 90 °С). Отримані результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Концентрація водно-спиртових розчинів (%об.) після їх зневоднення морденітом при різних температурах (вихідна концентрація — 96 % об.)

Об'єм розчину, пропущеного через шар адсорбенту, мл
Концентрація, % об.

	Температура, °С				
	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

Як видно з табл.1, при пропусканні малих об'ємів водно-спиртових сумішей при температурі 80 – 82 °С неможливо досягнути концентрації етанолу 99,8 – 100 % об., що пояснюється зростанням енергії зв'язку між молекулами води та етилового спирту. Вона стає вищою за енергію активних центрів адсорбентів, внаслідок чого інтенсивність адсорбції сильно знижується. Крім того, при температурах 80 – 82 °С можлива конденсація водно-спиртової пари на поверхні морденіту, що виключає адсорбцію на ділянках, покритих рідинною плівкою і подовжує термін перебування водно-спиртових парів в адсорбері.

При температурі вище 90 °С 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, збільшуючи енергетичні витрати на виробництво одиниці безводного етилового спирту.

Аналізуючи дані табл.1, бачимо, що бажана концентрація спирту отримується при 85 – 90 °С, що варто рекомендувати до впровадження.

Дослідження впливу фракційності морденіту на зневоднення водно-спиртових розчинів проводили в адсорбері дослідної установки динамічним способом, шляхом пропускання різних об'ємів розчину через шар морденіту фракції 1 – 2 мм та 2 – 3 мм. Проводили по два паралельних виміри. Усереднені дані представлені в табл. 2.

Таблиця 2. Ефективність зневоднення водно-спиртового розчину початкової концентрації 96 % об. морденітом (маса 80 г)

№ Цеоліт	Фракційність, мм	Об'єми спиртових розчинів, пропущених через шар морденіту, мл	Концентрація етанолу в розчинах після їх адсорбційного очищення морденітом, % об.					
			50	100	150	200	250	300
1 Морденіт	1÷2	100	100	99,5	98,84	98,56		
							98,32	
2 Морденіт	2÷3	100	100	98,2	96,5	96,7	96,7	

Аналізуючи отримані дані, бачимо, що перші порції водно-спиртового розчину (50 – 100 мл) зневоднюються повністю. При збільшенні об'єму розчину, пропущеного через адсорбер, вміст води в суміші поступово зростає.

При використанні морденіту фракції 1÷2 мм ефективність зневоднення вища, ніж при використанні дисперсних часток фракції 2÷3 мм. Це можна пояснити збільшенням відносного вкладу зовнішньої поверхні в адсорбційну спроможність морденіту. Адсорбційний ефект буде зростати при подальшому зменшенні розмірів дисперсних часток. Проте, при цьому буде суттєво погіршуватися фільтраційна здатність дисперсії.

Висновки. 1. Морденіт є ефективним зневоднювачем водно-спиртових розчинів.

2. Найкращими температурними параметрами зневоднення спиртових розчинів морденітом є 85 – 90 °С.

3. Адсорбцію води зі спиртових розчинів доцільно проводити із парової фази морденітом фракції 1 – 2 мм.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Лавров Є.* Паливо майбутнього / Лавров Є. // Харчова і переробна промисловість. – 2004. – №12. – С.4 – 6.

2. *Олійничук С.Т.* Біопаливо з рослинної сировини / С.Т. Олійничук, Є.О. Міхненко // Харчова і переробна промисловість. – 2005. – № 11. – С.13 – 14.

3. *Акумов Н.И.* Использование спиртобензиновой смеси в качестве моторного топлива / Н.И. Акумов, В.Ф. Юдаев // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2004.-№ 4. – С. 31.

4. *Ларченко К.А.* Біоетанол як альтернативне поновлювальне джерело енергії / К.А. Ларченко, Б.В. Моргун //Біотехнологія. 2008.– т.1.– №4.– С. 18 – 28.

5. *Мельник Л.М.* Наукове обґрунтування і розробка технології адсорбційного очищення та зневоднення спиртових розчинів природними сорбентами: автореф. дис. докт. техн. наук: 05.18.07 / НУХТ, К. – 42с.

6. *Gray K.A.* Bioethanol / K.A. Gray, L. Zhao, M. Emplage // Curr. Opin. Chem. Biol. – 2006. – V.10. – P.1 – 6.

7. *Рибалка О.* Одержання біоетанолу із зернових виглядає привабливішим, ніж дизельного пального із соняшнику й ріпаку / О. Рибалка, В. Соколов // Зерно і хліб. – 2006. – №4. – С.22 – 24.

8. *Рухлядева А.П.* Технологический контроль спиртового производства / Рухлядева А.П. – М.: Пищ. пром.-сть, 1974. – 355 с.

Одержана редколлегиею 12.09.2011р.

В.В.Корниенко, Л.Н.Мельник, В.М.Таран

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА МОРДЕНИТОМ

Исследована адсорбционная способность морденита относительно воды из спиртовых растворов для получения углеводородной кислородсодержащей добавки к горючему. Установлены рациональные температурные параметры адсорбции и фракционность адсорбента.

Ключевые слова: обезвоживание, биотопливо, углеводородная кислородсодержащая добавка, адсорбция, морденит, фракционность.

V.Kornienko. L.Melnyk, V.Taran

DEHYDRATION OF ETHANOL BY MORDENIT

The adsorption capacity of mordenite on the water with alcohol solutions for hydrocarbon oxygen additives to gasoline. Established rational temperature settings for water adsorption and adsorbent factionalism.

Keywords: dehydration, biofuels, hydrocarbon oxygen additive adsorption, mordenite, factionalism.