

## STEPWISE DEHYDRATION OF WATER-ALCOHOL SOLUTION BY MORDENITE

V. Kornienko, L. Melnik, V. Taran  
National University of Food Technologies

### Key words:

*Fuel stepwise dehydration Water-alcohol solutions Mordenite the distillate of A fermentation mixture*

### Article history:

Received 26.12.2013  
Received in revised form 11.01.2014  
Accepted 22.01.2014

### Corresponding author:

V. Kornienko  
E-mail:  
vovanchick@ukr.net

### ABSTRACT

Shows the substantiation of necessity production dehydrated ethanol for use as an additive to gasoline. Proposed use as raw materials for dehydration — distillate of a fermentation mixture, as a absorber of water — a natural mineral — mordenite. Theoretically justified the role of water molecules in the crystal chemistry of mordenite and zeolite in the other, which contributes to the establishment its absorption mechanism sorbent. Is marked advantages sorption of water from the vapor phase of water-alcohol solutions compared to mordenite absorption of water molecules from the liquid Established rational initial concentration of water-alcohol solutions and solutions that come after the first and second stages of dehydration. Given the temperature settings to be maintained in the process of sorption of water from distillate of a fermentation mixture in the first and second absorber. Shows the method of stepwise dehydration distillate of a fermentation mixture by mordenite. Designed the scheme installation stepwise dehydration and described principles of its operation.

## ПОСТАДІЙНЕ ЗНЕВОДНЕННЯ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ МОРДЕНІТОМ

В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран  
Національний університет харчових технологій

У статті наведено обґрунтування необхідності виробництва зневодненого етанолу з метою його використання як добавки до пального. Як зневоднюючу сировину запропоновано використовувати бражний дистилят, як поглинач води — природний мінерал морденіт. Теоретично обґрунтовано роль молекули води в кристалохімії морденіту та в структурі інших цеолітів, що сприяє встановленню механізму її поглинання сорбентом. Відмічено переваги сорбції води із парової фази водно-спиртових розчинів порівняно з поглинанням морденітом молекул води з рідини. Встановлено раціональні концентрації початкових водно-спиртових розчинів і розчинів, що виходять після першої та другої стадії зневоднення. Визначено температурні параметри, які слід підтримувати в процесі сорбції води з бражного дистиляту в першому та другому адсорбері. Розроблено методику проведення поетапного зневоднення бражного дистиляту морденітом і схему установки поетапного зневоднення, описано принцип її роботи.

**Ключові слова:** паливо, поетапне зневоднення, водно-спиртові розчини, морденіт, бражний дистилят.

Виробництво зневодненого етанолу, який у подальшому може бути використаний як високооктанова кисневмісна добавка до бензинів, є стратегічним напрямком розвитку економіки України на найближчу й подальшу перспективу. Потреби у створенні внутрішнього ринку біопалива, розширенні сфери використання етилового спирту, насамперед як відновлюваної сировини для хімічної промисловості, перепрофілюванні надлишкових потужностей з виробництва етилового спирту, зменшенні залежності держави від імпорту енергоносіїв, забезпеченні сталого збуту продукції аграрного сектору, нарощуванні експортного потенціалу держави задовольняються завдяки отриманню зневодненого етанолу концентрацією 99,8...100 % об.

Такий етанол можна отримати з парової фази бражного дистиляту, використовуючи постадійну дегідратацію за допомогою природного адсорбенту морденіту, поклади якого в розмірі 30...40 млн.т розробляються в Закарпатській області.

Морденіт являє собою природний мінерал, що відноситься до групи цеолітів, ідеалізований хімічний склад якого передається формулою  $\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Співвідношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,3...10,7$ . Пориста структура адсорбенту визначається системою з'єднаних між собою великих і малих каналів. Крім катіонів, порожнини кристалічних ґраток морденіта вміщують молекули води. Вода знаходиться у внутрішніх каналах або у вигляді окремих молекул, що займають фіксоване положення в ґратках, або (коли порожнини — великі) у вигляді асоціатів із кількох молекул, які взаємодіють не тільки з каркасом, але й між собою за допомогою міжмолекулярних водневих зв'язків.

Вчені припускають [1—2], що вода в цеолітах перебуває в чотирьох станах: конституційному, кристалоційному, цеолітному, гігроскопічному. Цеолітна вода наближається до води кристалогідратів.

Вміст води в цеолітах — величина змінна, яка залежить від співвідношення  $\text{Al}:\text{Si}$ . Іноді молекули води займають до половини об'єму порожнини цеолітів.

Аналіз літературних джерел [3] дозволив висунути нові думки про виняткову роль молекули  $\text{H}_2\text{O}$  в кристалохімії цеолітів. Виявилось, що наявність молекул води суттєво змінює характер розподілу енергії в коливальному спектрі цеолітів, відбувається «відщеплення» квазілокалізованої коливальної води, тобто встановлення майже незалежних від решти ґратки трансляційних коливань молекул води.

Роль води в структурі морденіта, як і в структурі інших цеолітів, не зводиться тільки до заповнення порожнин і більш повної компенсації зарядів каркаса. Вода виконує роль «стабілізатора» поруваної структури алюмосилікатного каркасу. Сучасні уявлення про механізм росту кристалів цеолітів виходять з основної ролі структури аквакомплексів, що існують в розчині і визначають характер полімеризації алюмосилікатного каркасу.

Вода може бути видалена з кристалів цеолітів шляхом їх нагріву без порушення структури кремнієалюмокисневого каркасу. При цьому кристали морденіту стають поруватими, що є однією з позитивних характеристик. В атмосфері вологого повітря вода знову повертається в цеоліти.

Існує припущення [4], що заміна частини лужних катіонів із ґратки цеолітів на значно менші за розмірами катіони  $H^+$  призводить до збільшення вмісту води в цеолітах.

Виділення води починається при нагріванні морденіта до невисоких температур і закінчується при температурах 300...400 °С. Втрати води часом продовжуються до 600...900 °С.

Метою даної роботи є дослідження постадійного зневоднення бражного дистилляту за допомогою природного адсорбенту — морденіту і розроблення апаратурного оформлення процесу зневоднення.

Методика проведення досліджень така: морденіт фракції 1..3 мм термоактивували при температурі 100 °С протягом 1,5 год, в результаті чого його пори вивільнялися від поглинутих речовин і набували адсорбційних властивостей. Адсорбент охолоджували і заповнювали ним два адсорбери, які разом із морденітом піддавали вакуумуванню для видалення повітря за допомогою вакуум-насоса, щоб уникнути каталітичних процесів. Водно-спиртову суміш, яка підлягала зневодненню, подавали у випарник, де її випаровували і у вигляді водно-спиртової пари подавали в перший адсорбер. Водно-спиртова пара концентрацією 55—60 % об. при атмосферному тиску проходила через адсорбер, в якому підтримували температуру 86 °С. При досягненні концентрації водно-спиртової пари 85—90 % об. її направляли в другий адсорбер, температура в якому становила 82°С. Отриману спиртову пару, концентрацією 99,8 % об., конденсували і направляли в герметичний збірник для зберігання зневодненого етанолу.

Результати досліджень представлені в табл. 1, 2. Аналіз даних, наведених у табл.1, 2, засвідчив, що отримати зневоднений етанол концентрацією не менше 99,8 % об. після двох стадій адсорбції можна лише при початкових концентраціях водно-спиртових розчинів 55 % об. і вище.

*Таблиця 1. Концентрації водно-спиртових розчинів, отримані після першої стадії зневоднення бражного дистилляту морденітом масою 90 г при температурі сорбції 86 °С, об'єм пропущеного дистилляту— 150 мл, об'єм отриманого зневодненого водно-спиртового розчину — 75 мл*

№ досліду	Концентрація початкового водно-спиртового розчину, % об.	Концентрація водно-спиртового розчину після 1-ої стадії зневоднення, % об.
1	52	81,5
2	55	85,0
3	57	86,8
4	60	89,9
5	62	91,9

Ефективність процесу постадійного зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом при початкових їх концентраціях 55 % об. і вище збільшується порівняно з розчинами, які мають менший вміст спирту. При концентрації бражного дистилляту 40...60 % об. активність води змінюється несуттєво, а характер водневих зв'язків майже не змінюється. Але використання спиртових розчинів концентрацією 40...55 % об. потребує значних витрат пари на концентрування розчинів і збільшення циклів десорбції морденіту, а отже,

підвищує вартість процесу зневоднення. Активність води у розчинах концентрацією спирту вище 60 % об. різко зменшується, молекули води міцно зв'язуються спиртовими асоціатами, що ускладнює сорбцію води з таких розчинів морденітом. Зважаючи на це, цілком науково обґрунтованим є висновок про доцільність використання початкової концентрації бражного дистилату 55...60 % об. для першої стадії зневоднення.

Таблиця 2. Концентрації водно-спиртових розчинів, отримані після другої стадії зневоднення бражного дистилату морденітом масою 90 г при температурі сорбції 82°C, об'єм пропущеного дистилату — 75 мл, об'єм отриманого зневодненого водно-спиртового розчину — 50 мл

№ досліду	Концентрація водно-спиртового розчину після 1-ої стадії зневоднення, % об.	Концентрація водно-спиртового розчину після 2-ої стадії зневоднення, % об.
1	81,5	98,8
2	85,0	99,8
3	86,8	99,98
4	89,9	100
5	91,9	100

Для практичної реалізації постадійного зневоднення бражного дистилату була розроблена установка [5], схема якої представлена на рис. 1.

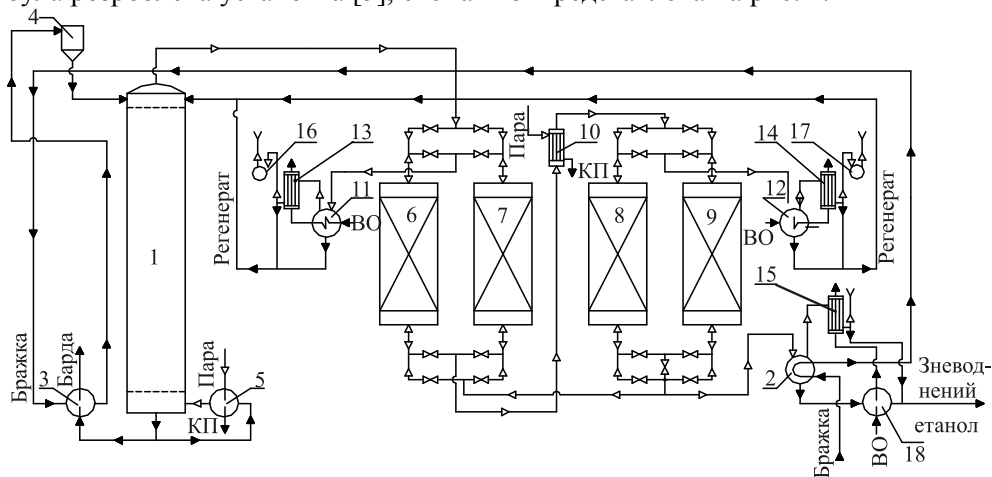


Рис. 1. Схема установки для виробництва зневодненого етанолу: 1 — бражна колона; 2,3 — підігрівачі бражки; 4 — сепаратор бражки; 5 — кип'ятильник; 6,7 — адсорбери 1-ої стадії адсорбції; 8,9 — адсорбери 2-ої стадії адсорбції; 10 — пароперегрівач; 11,12 — конденсатори; 13,14,15 — спиртовловлювачі; 16,17 — вакуум-насоси; 18 — холодильник зневодненого етанолу

Установка включає з'єднані системою трубопроводів бражну колону 1, підігрівачі бражки 2 та 3, сепаратор бражки 4, кип'ятильник 5, два адсорбери 6 та 7 першої стадії адсорбції, два адсорбери 8 і 9 другої стадії адсорбції, пароперегрівач 10, конденсатори 11 та 12 водно-спиртової пари після регенерації на першій і другій стадії адсорбції, відповідно, спиртовловлювачі 13, 14, 15, вакуум-насоси 16 і 17 та холодильник зневодненого етанолу 18.

Установка працює таким чином: дозрілу бражку з бродильного відділення спочатку подають у підігрівач бражки 2, де нагрівають до температури 60—70 °С парою зневодненого етанолу. Далі бражку догрівають до температури 80—85 °С в підігрівнику 3 теплою барди, яку відводять з кубової частини бражної колони 1. Підігріту бражку направляють для дегазації в сепаратор 4 бражки і далі на перегонку в бражну колону 1. Нагрівання бражної колони здійснюють котельною парою через кип'ятильник 5.

Водно-спиртову пару бражного дистиляту з вмістом спирту 55—60 % об. з верхньої частини бражної колони 1 направляють у верхню частину адсорбера 6 першої стадії адсорбції, який заповнений морденітом, проходячи через шар якого водно-спиртова пара зневоднюється до об'ємного вмісту спирту 85—90 % об. Далі водно-спиртова пара з нижньої частини адсорбера 6 першої стадії адсорбції через пароперегрівач 10 надходить у верхню частину адсорбера 8 другої стадії адсорбції. Даний адсорбер також заповнений морденітом. Зневоднений етанол після другої стадії адсорбції відбирається з нижньої частини адсорбера 8 і направляється у підігрівач 2 бражки, де віддає свою теплоту зрілій бражці з бражного відділення. Потім сконденсований зневоднений етанол охолоджують в холодильнику 18 і направляють на зберігання.

Адсорбери 6,7 та 8,9 першої і другої стадій адсорбції, відповідно, працюють в режимі сорбції-десорбції. Наприклад, після насичення адсорбента водою в адсорбері 6 першої стадії адсорбції, потік водно-спиртової пари бражного дистиляту направляють в адсорбер 7, де процес зневоднення проходить аналогічно. Перший адсорбер у цей час піддається регенерації за рахунок пропускання через адсорбер знизу вгору частини пари зневодненого етанолу, відібраної після другої стадії адсорбції (перед підігрівником бражки 2). Пара зневодненого етанолу витісняє воду з адсорбента і разом з нею виходить з верхньої частини адсорбера 6, який знаходиться в режимі регенерації. Водно-спиртова пара, що виходить з цього адсорбера, направляється в конденсатор 11. Конденсат водно-спиртової пари після регенерації адсорбента (регенерат), який має міцність нижче 70 % об. подається у верхню частину бражної колони 1. Якщо в режимі сорбції адсорбер знаходиться під підвищеним тиском, то в режимі регенерації — під вакуумом.

Адсорбери 8 і 9 другої стадії адсорбції працюють за таким же принципом. Для створення вакууму в адсорберах під час регенерації використовують вакуум-насоси 16 і 17. У спиртовловлювачах 13, 14, 15 остаточно конденсуються залишки спиртової пари.

З'єднання нижньої частини адсорберів другої стадії адсорбції по парі з підігрівачем бражки надає можливість використати частину теплоти пари зневодненого етанолу для нагрівання бражки до температури 60—70 °С, подальше нагрівання бражки до температури 80—85 °С здійснюють теплою барди.

З'єднання нижньої частини адсорберів другої стадії адсорбції по парі з нижньою частиною адсорберів першої стадії надає можливість використати частину пари зневодненого етанолу для регенерації адсорбенту в адсорберах першої стадії адсорбції. Ці конструктивні рішення знижують сумарні витрати пари на виробництво зневодненого етанолу. За попередніми розрахунками економія пари складає до 30 %.

### Висновки

Отже, отримання етанолу за рахунок використання постадійного зневоднення бражного дистиляту морденітом і впровадження розробленої установки забезпечить зниження енергоємності, металоемкості конструкції, витрат гріючої пари на 25...30 % та вартості виробництва зневодненого етанолу.

### Література

1. *Соболев В.С.* Введение в минералогію силикатов. — Львов: Из-во Львовс. гос. унив., 1949.— 331с.
2. *Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф.* Цеолиты — новый тип минерального сырья. — М.: Недра, 1987. — 176 с.
3. *Белицкий И.А., Габуда С.П.* Новый взгляд на роль молекул воды в кристаллохимии цеолитов // Природные цеолиты. — Тбилиси: Мецниереба, 1979. — С. 63 — 71.
4. *Тарасевич Ю.И., Руденко В.М., Поляков В.Е.* Влияние обменных катионов на адсорбционные свойства и теплоту смачивания клиноптилолита водой // Укр. хим. журнал. — 1981. — Т.47, №6. — С. 603–609.
5. *Патент* на корисну модель 51946 МПК С07С 7/13 (2006.01) Установка для производства зневодненого етанолу / В.В. Корнієнко, Л.М. Мельник, В.М. Таран. — Опубл. 11.03.2013, Бюл № 5.

## ПОСТАДИЙНОЕ ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ МОРДЕНИТОМ

**В.В. Корнієнко, Л.Н. Мельник, В.М. Таран**

*Национальный университет пищевых технологий*

*В статье приведено обоснование необходимости производства обезвоженного этанола с целью его использования в качестве добавки к топливу. В качестве обезвоживающего сырья предложено использовать бражной дистилят, в качестве поглотителя воды — природный минерал морденит. Теоретически обоснована роль молекулы воды в кристаллохимии морденита и в структуре других цеолитов, что способствует установлению механизма ее поглощения сорбентом. Отмечено преимущества сорбции воды из паровой фазы водно-спиртовых растворов по сравнению с поглощением морденитом молекул воды из жидкости. Установлены рациональные концентрации начальных водно-спиртовых растворов и растворов, выходящих после первой и второй стадий обезвоживания. Даны температурные параметры, которые следует поддерживать в процессе сорбции воды из бражного дистилята в первом и втором адсорбере. Разработана методика проведения постадийного обезвоживания бражного дистилята морденитом и схема установки постадийного обезвоживания, описан принцип ее работы.*

**Ключевые слова:** *топливо, постадийное обезвоживание, водно-спиртовые растворы, морденит, бражной дистилят.*