

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 76224

СПОСІБ ЗНЕВОДНЕННЯ ЕТАНОЛУ

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

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 25.12.2012.

Голова Державної служби  
інтелектуальної власності України

М.В. Ковіня



(21) Номер заявки: **u 2012 07593**  
(22) Дата подання заявки: **20.06.2012**  
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.12.2012**  
(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **25.12.2012, Бюл. № 24**

(72) Винахідники:  
**Корнієнко Володимир Вікторович, UA,  
Мельник Людмила Миколаївна, UA,  
Таран Віталій Михайлович, UA**

(73) Власник:  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,  
вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601, UA**

(54) Назва корисної моделі:  
**СПОСІБ ЗНЕВОДНЕННЯ ЕТАНОЛУ**

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб зневоднення етанолу, що передбачає адсорбцію води сорбентом, який відрізняється тим, що як сорбент використовується морденіт фракції 1,0÷2,0 мм при температурі сорбції 80÷82 °С.



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **76224** (13) **U**  
(51) МПК  
**C07C 31/08** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2012 07593</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>20.06.2012</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.12.2012</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.12.2012, Бюл.№ 24</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Корнієнко Володимир Вікторович (UA), Мельник Людмила Миколаївна (UA), Таран Віталій Михайлович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601 (UA)</b></p>
--	---

**(54) СПОСІБ ЗНЕВОДНЕННЯ ЕТАНОЛУ**

(57) Реферат:

Спосіб зневоднення етанолу включає адсорбцію води сорбентом при температурі сорбції 80+82 °С.

**UA 76224 U**

Корисна модель належить до харчової промисловості, а саме до спиртової галузі. Може бути використана при виробництві спирту етилового абсолютного чи паливного етанолу.

Відомий спосіб азеотропної ректифікації (Технологія спирту, В.О.Маринченко, В.А.Домарецький, П.Л.Шиян та ін. / Під. ред. проф. В.О.Маринченка. - Вінниця: "Поділля-2000", 2003.-356-360 с.), який передбачає зневоднення етанолу наступним чином: до ректифікованого спирту з концентрацією не нижче 95 %об. додають водопоглинальний компонент, який утворює зі спиртом і водою азеотропну суміш. Вода переходить до азеотропної суміші у більшій кількості, ніж її залишається в спиртовому розчині, який рухається по колоні донизу. Після конденсації в дефлегматорі утворюється дві фракції: верхня - складається в основному з водопоглинального компонента і нижня - водно-спиртовий розчин. Як зневоднюючі компоненти використовують ароматичні вуглеводні - бензол або циклогексан, які майже не розчиняються у воді і змішуються зі спиртом у будь-якій пропорції.

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

Також відомий спосіб зневоднення етанолу випаровуванням через мембрану. Даний спосіб заснований на різній проникності полімерних чи керамічних мембран для пари води і етанолу (Біоетанол /Циганков С.П. - К.: 2010.-77-80с.). Мембрана являє собою інертну пористу керамічну трубку, на внутрішню поверхню якої нанесений шар штучного цеоліту з таким діаметром пор, через які проникають тільки молекули води. Проходячи послідовно через ряд таких мембран, водно-спиртова пара звільняється від води до потрібної кінцевої її концентрації.

Недоліком даного способу є високі вимоги до чистоти водно-спиртової пари (наявність вищих спиртів, альдегідів і інших домішок етанолу допустима в обмеженій кількості).

Найближчим аналогом корисної моделі, що заявляється, є спосіб зневоднення етанолу на синтетичних молекулярних ситах французької фірми "INTERIS" (Технологія спирту. В.О.Маринченко, В.А.Домарецький, П.Л.Шиян та ін. / Під. ред. проф. В.О.Маринченка. - Вінниця: "Поділля-2000", 2003.-363-364 с.). Він передбачає випаровування та перегрівання водно-спиртової суміші з вмістом води не більше 4 %об. до температури 105...120 °С, 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 адсорбенту - синтетичного цеоліту та відносно високі температури адсорбційного процесу, що в цілому призводить до досить високих витрат енергії та підвищення вартості виробництва зневодненого етанолу.

В основу корисної моделі поставлена задача створення нового способу зневоднення етанолу шляхом підбору адсорбенту, його фракційності та температурних режимів роботи для забезпечення високої інтенсивності адсорбційного процесу, зниження енергоємності та вартості виробництва зневодненого етанолу.

Поставлена задача вирішується тим, що заявлений спосіб передбачає адсорбцію води сорбентом. Згідно з корисною моделлю, як сорбент використовується морденіт фракції 1,0+2,0 мм, при температурі сорбції 80+82 °С.

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими технічними рішеннями та очікуваним технічним результатом полягає в наступному.

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).

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

В діапазоні температур 80...82 °С, 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, 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, яка зростає завдяки структурним перетворенням в адсорбенті. Саме при таких температурах в морденіті 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 знака. Цей процес дозволяє тимчасово отримувати в кожній молекулі адсорбенту вільні валентності, які утворюють активні центри, що в цілому підвищує адсорбційну здатність 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 стосовно молекул води парової фази водно-спиртової суміші.

Завдяки більш низькій в порівнянні з найближчим аналогом температурі адсорбції скорочується термін знаходження водно-спиртової пари в адсорбері. При зниженні температури також збільшується адсорбційна ємкість морденіту. 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. Дія, наведених вище, факторів, які мають різну природу призводить до значної економії енергії. Крім того, природний адсорбент - морденіт в десятки разів дешевший за синтетичні цеоліти, що обумовлює його широку наявність в природі та невеликим обсягом попередньої підготовки, що разом з економією енергії дозволяє суттєво знизити вартість виробництва зневодненого етанолу.

Таким чином, в результаті здійснення способу, що заявляється, забезпечується висока інтенсивність адсорбційного процесу при зниженні енергоємності та вартості виробництва зневодненого етанолу.

Отриманий в результаті зневоднення етанол 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 може бути внесений в ґрунт з метою підвищення врожайності рослин, використаний як наповнювач при виробництві паперу та гуми, а також як мінеральна домішка у сільському господарстві.

Заявлений спосіб здійснюють таким чином. Спочатку проводять підготовку адсорбенту та обладнання до процесу. Адсорбент - природний морденіт подрібнюють до фракції 1,(H<sub>2</sub>O мм, 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 видаляють повітря за допомогою вакуум-насоса, в результаті чого відбувається зниження вмісту повітря в мікропорах на поверхні адсорбента, що сприяє збільшенню його контактної поверхні.

Водно-спиртову суміш, яка підлягає зневодненню, подають у випарник, де її випаровують і у вигляді пари подають в адсорбер. Водно-спиртову пару в адсорбері пропускають при температурах 80...82 °С, в залежності від концентрації (90+94 %об.), та атмосферному або близькому до атмосферного тиску крізь шар подрібненого на фракції 1,0+2,0 мм та активованого морденіту, що вибірково поглинає молекули води. Очищену від водної складової пару конденсують, утворюючи в кінцевому результаті зневоднений етанол концентрацією не менше 99,8 %об.

Зневоднений етанол зберігають у герметичних посудинах. Всі стадії одержання зневодненого спирту виконують у герметичних умовах з метою усунення поглинання етанолом вологи із навколишнього середовища.

Приклади здійснення способу наведено в таблиці.

Таблиця

Концентрації отриманих водно-спиртових розчинів, пропущених через шар морденіту різної фракційності при температурі сорбції  $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , початковій концентрації  $C_n=94\text{ \%об.}$ , масі сорбента  $m=90\text{ г}$

№, прикладу	Фракційність адсорбенту, мм	Об'єм водно-спиртового розчину, пропущений через адсорбент, мл				Висновки
		50	75	100	125	
1	0,5+4,0	100	100	99,82	98,05	+
2	1,0+1,5	100	100	99,8	98,0	+
3	1,5+2,0	100	100	99,8	97,98	+
4	2,0+2,5	100	99,95	99,25	97,82	-
5	2,5+3,0	100	99,90	99,18	97,80	-
6	>3	100	99,88	99,06	97,77	-

- 5 Аналізуючи дані табл., бачимо, що при використанні морденіту фракції 0,5...>3 мм отримуємо 50 мл етанолу концентрацією 100 %об. Збільшуючи об'єм водно-спиртового розчину до 75 мл, пропущеного через адсорбер, досягаємо бажаної концентрації (99,8...100 %об.) при всіх фракціях адсорбента. В подальшому для отримання 100 мл зневодненого етанолу, який може бути використаний як добавка до пального, можна скористатися морденітом фракції 0,5...2,0 мм. Отримати 125 мл зневодненого етанолу концентрацією 99,8...100 %об. неможливо при використанні морденіта будь-якої фракції.
- 10 Ефективність зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом фракції 0,5+2,0 мм вища, ніж при використанні дисперсних часток більшої фракції, що пояснюється збільшенням відносного вкладу зовнішньої поверхні в адсорбційну спроможність цеолітів. Адсорбційний ефект буде зростати при подальшому зменшенні розмірів дисперсних часток. Проте, при цьому буде суттєво погіршуватися фільтраційна здатність дисперсії. Отже, для ефективного зневоднення водно-спиртових сумішей доцільно використовувати природний дисперсний мінерал морденіт фракції 1,0-2,0 мм. Технічний результат від реалізації корисної моделі полягає в отриманні зневодненого етанолу за рахунок активних сорбційних процесів. При цьому використання морденіту забезпечує високу інтенсивність адсорбційного процесу при зниженні енергоємності та вартості виробництва зневодненого етанолу.

20

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 25 Спосіб зневоднення етанолу, що передбачає адсорбцію води сорбентом, який відрізняється тим, що як сорбент використовується морденіт фракції 1,0+2,0 мм при температурі сорбції 80+82 °С.

---

Комп'ютерна верстка Л.Литвиненко

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601