

## Порівняльні дослідження цеолітів різних марок в процесі зневоднення водно-спиртових сумішей

**Г.О. Кизюн**, кандидат технічних наук, академік УТА, заступник директора з наукової роботи, ДНУ Український науково-дослідний інститут спирту і біотехнології продовольчих продуктів, м. Київ  
**О.С. Міщенко**, кандидат технічних наук, член-кореспондент УТА, завідувач відділом масообмінних технологій, ДНУ Український науково-дослідний інститут спирту і біотехнології продовольчих продуктів, м. Київ

**І.М. Журавський**, кандидат технічних наук, завідувач сектором технології біоетанолу, ДНУ Український науково-дослідний інститут спирту і біотехнології продовольчих продуктів, м. Київ

**Н.М. Кизюн**, старший науковий співробітник, ДНУ Український науково-дослідний інститут спирту і біотехнології продовольчих продуктів, м. Київ

**К.В. Дремлюга**, старший науковий співробітник, ДНУ Український науково-дослідний інститут спирту і біотехнології продовольчих продуктів, м. Київ

**О.В. Сосновська**, науковий співробітник, ДНУ Український науково-дослідний інститут спирту і біотехнології продовольчих продуктів, м. Київ

*Розглянуто актуальність проблеми організації виробництва біоетанолу в Україні. Наведено опис та результати проведених досліджень процесу зневоднення водно-спиртових сумішей в рідинній фазі за допомогою природних (бентоніт і клиноптилоліт) та синтетичних (NaA) цеолітів вітчизняного походження у порівнянні із синтетичними цеолітами SILIPORIT виробництва Франція та NaA-Y і NaA-шм (Росія).*

*Ключові слова:* біоетанол, цеоліт, зневоднення, ректифікація, адсорбція, регенерація.

*Рассмотрено актуальность проблемы организации производства биоэтанола в Украине. Приведено описание и результаты проведенных исследований процесса обезвоживания водно-спиртовых смесей в жидкой фазе при помощи природных (бентонит и клиноптилолит), а также синтетических (NaA) цеолитов отечественного происхождения в сравнении с синтетическими цеолитами SILIPORIT производства Франции, а также NaA-Y и NaA-шм Российского производства.*

*Ключевые слова:* биоэтанол, цеолит, обезвоживание, ректификация, адсорбция, регенерация.

*Actuality of organization of bioethanol production in Ukraine was considered. Article contains description and results of studies of the dehydration process of water-alcohol mixtures in the liquid phase using the natural (bentonite and clinoptilolite) and synthetic (NaA) zeolites of local origin in comparison to synthetic zeolites SILIPORIT produced in France, as well as the NaA-Y and NaA-chm Russian production.*

*Key word:* bioethanol, zeolite, dehydration, distillation, adsorption, regeneration

У зв'язку з нестачею нафто-продуктів світова наука все більше уваги звертає на розроблення альтернативних джерел енергії з відновлюваної сировини, до яких відносять біопаливо і, зокрема, біоетанол.

Україна має досить розвинутому спиртову промисловість, потужності якої складають понад 60 млн. дал етилового ректифікованого спирту на рік. Якщо використання спирту етилового на виробництво алкогольних напоїв за останні декілька років практично не змінилось, то кіль-

кість спирту, що використовується на технічні потреби, за той самий період, зросла більше ніж в 10 разів, причому в основному його застосовують як добавку до моторних палив.

Україна забезпечена енергоносіями власного видобутку менше ніж на 42% і тому велика увага приділяється пошуку альтернативних джерел палива, в тому числі і для двигунів внутрішнього згорання [1, 2]. Наприклад у Бразилії, США, Канаді, Франції і багатьох інших країнах світу використовують

бензин, що містить від 10 до 20% різних паливних добавок, однією з яких є біоетанол [3].

Мінімальні потреби України в бензині складають більше ніж 10 млн. тон і з кожним роком постійно зростають. В основному потреби в бензині Україна задовольняє за рахунок його імпорту з Росії. В той самий час спиртова промисловість України зменшила виробництво спирту для алкогольних напоїв у зв'язку з відсутністю їх реалізації.

Аналіз роботи спиртових заводів України показав, що піс-

ля проведення на них реконструкції є можливість виробляти не менше 25 млн. дал біоетанолу. Наприклад, добавка 8 % біоетанолу до бензину А-76 дає можливість підвищити октанове число сумішевого бензину до вимог на бензин марки А-92 [4, 5]. Крім того, добавка до 15 % біоетанолу в бензин не потребує змін в конструкції двигунів внутрішнього згорання.

Дослідження токсичності роботи двигунів на сумішевому бензині показали, що викиди оксиду вуглецю зменшуються на 25%, вуглеводнів – на 4,5%, а оксидів азоту – на 5% [6], що має велике значення для зменшення забруднення навколишнього середовища.

За таких умов експлуатація автотранспорту з використанням від 5 до 10% біоетанолу у сумішевому бензині дає змогу повністю або частково замінити антидетонатори, а також налагодити виробництво сумішевого бензину із використанням біоетанолу, що виробляється з відновлюваної сировини. Крім того, виробництво біоетанолу має і велике соціальне значення – дає можливість стабільно працювати спиртовим заводам, які здебільшого простоюють, і тим самим забезпечити велику кількість робочих місць для населення України.

Світова практика споживання сумішевих бензинів показала особливу важливість такого споживчого показника біоетанолу як вміст води. Дослідженнями УкрНДІспиртбіопрод разом з НВО «Масма» визначено, що для географічного положення України вміст води в біоетанолі не повинен перевищувати 0,2% об.

Зневоднення біоетанолу до вищеназваного показника здійснюють азеотропною ректифікацією, адсорбцією на цеолітах (молекулярних ситах), первапорацією на напівпроникливих мембранах, тощо.

За останні роки найбільшого розповсюдження набуває енер-

гозбережна технологія адсорбційного зневоднення біоетанолу на молекулярних ситах. Значних успіхів в реалізації названого методу досягла французька фірма «NTERIS», яка працює з синтетичними цеолітами SILIPORIT фірми СЕСА, спеціально розробленими для зневоднення водно-спиртових розчинів. Одна з установок фірми «NTERIS» успішно працює на ДП «Лохвицький спиртовий комбінат». Слід відзначити, що останнім часом налагоджено багатотоннажне виробництво синтетичних цеолітів в країнах СНД.

У реалізації проектів виробництва біоетанолу з використанням сорбційних технологій зневоднення в Україні застосовують імпортовані сорбенти, що приводить до суттєвого здорожчання цих проектів і, як наслідок, зростання собівартості біоетанолу. Разом з тим Україна багата родовищами природних цеолітів, такими як бентоніт, клиноптилоліт, морденіт, а в Державному науково-дослідному та проектному інституті основної хімії «НІОХІМ» (м. Харків) організовано виробництво синтетичних цеолітів марки NaA і тому одним із напрямків зменшення собівартості біоетанолу, який виробляється методом адсорбції, є застосування для його зневоднення більш дешевих сорбентів.

З метою розробки установок зневоднення біоетанолу методом адсорбції в УкрНДІспиртбіопрод проведено дослідження вітчизняних природних та синтетичних цеолітів, а також цеолітів країн СНД для порівняння з цеолітами SILIPORIT фірми СЕСА.

На першому етапі проводились дослідження сорбентів у процесі адсорбції води із водно-спиртових розчинів та десорбції води у процесі регенерації, метою яких були вибір вітчизняних сорбентів для зневоднення водно-спиртових розчинів та розроблення енергозберігаючої технології виробництва біоетанолу з відновлюваної сировини з

використанням ректифікаційних та адсорбційних процесів. Було проведено дослідження вітчизняних цеолітів перспективних для зневоднення етилового спирту в промислових умовах, визначено технологічні параметри процесів зневоднення та регенерації, визначено оптимальні параметри процесу отримання концентрованих водно-спиртових розчинів з бражки, розроблено принципову технологічну схему установки для зневоднення біоетанолу з використанням ректифікаційних та адсорбційних процесів. Також було проведено дослідження процесу зневоднення водно-спиртових сумішей в рідинній фазі за допомогою природних (бентоніт і клиноптилоліт) та синтетичних (NaA) цеолітів вітчизняного походження у порівнянні із синтетичними цеолітами SILIPORIT виробництва Франції та NaA-У і NaA-шм російських виробників. Визначено вплив концентрації вихідного розчину на кількість поглиненої води в процесі зневоднення в паровій фазі з використанням цеолітів вітчизняного виробництва та встановлено оптимальні параметри процесу. Досліджено процес регенерування цеолітів вітчизняного виробництва та встановлено, що сорбційна ємність регенованих цеолітів зростає з підвищенням температури регенерації та зменшенням тиску, за якого проходить процес.

Порівняльні дослідження зневоднення водно-спиртових сумішей адсорбцією цеолітами різних марок в рідинній фазі та за різної температури адсорбції виконували на експериментальній установці.

Залежність концентрації водно-спиртового розчину від тривалості адсорбції за різних температур адсорбції наведено на **рис.1**, а на **рис.2** наведено залежність питомої кількості адсорбованої води (сорбційної ємності) від тривалості адсорбції за різних температур ведення процесу.

З рис.1 і 2 видно, що температура процесу суттєво впливає

## БІОЕТАНОЛ

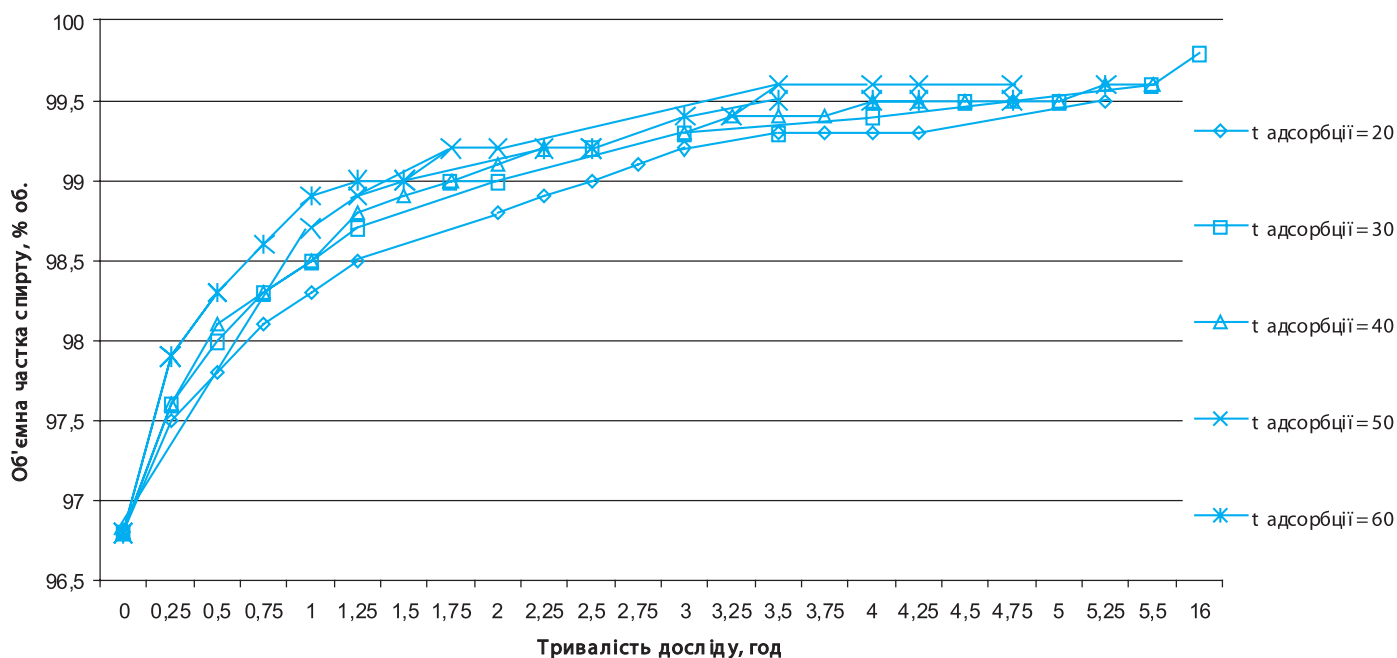


Рис. 1. Залежність концентрації водно-спиртового розчину від тривалості адсорбції для різних температур

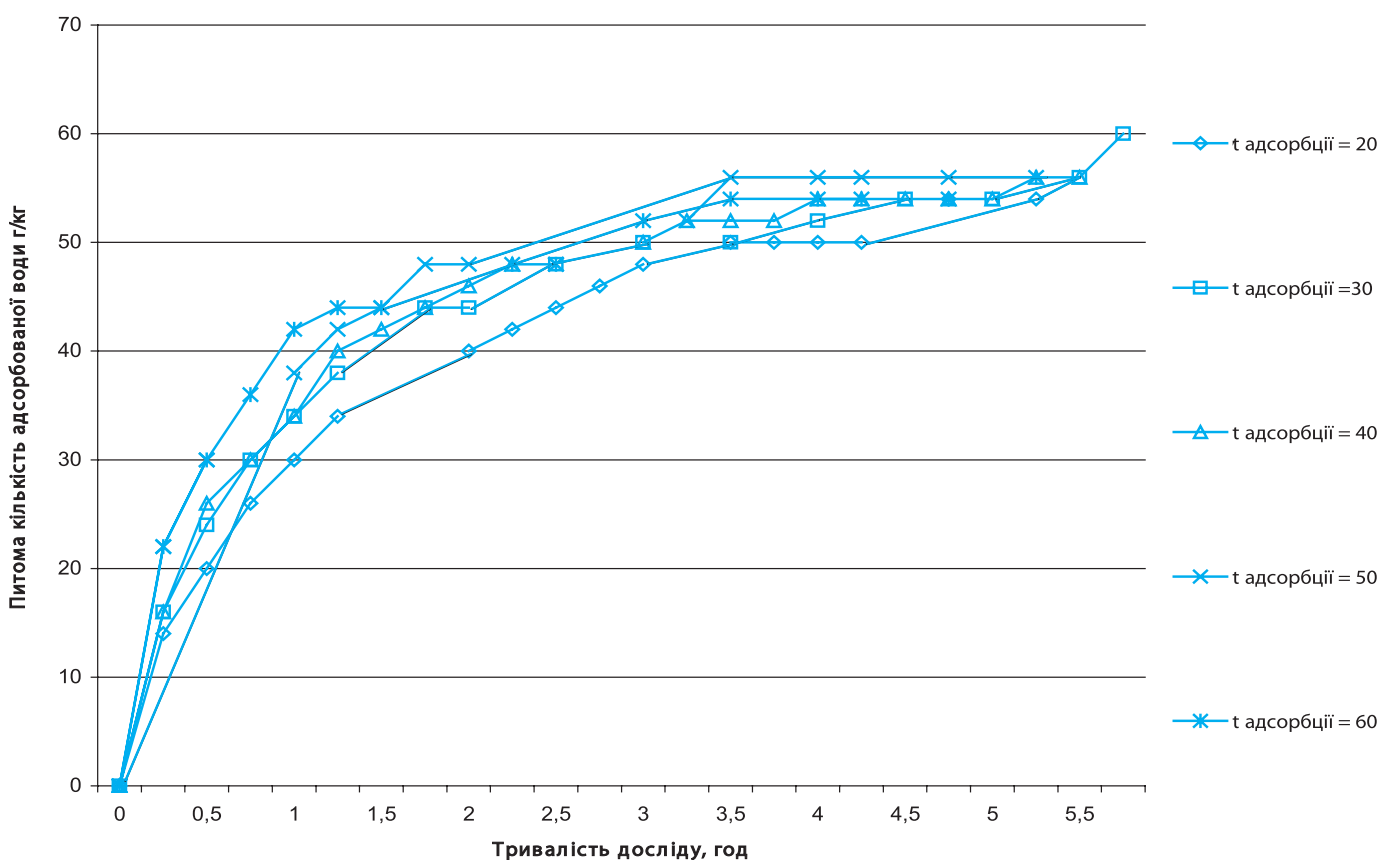


Рис. 2. Залежність кількості адсорбованої води від тривалості адсорбції для різних температур

на його інтенсивність тільки на початкових стадіях процесу. Так, наприклад, через 1,25 години після поміщення цеоліту у водно-спиртовий розчин кількість поглиненої цеолітами води за температури 60°C становить 44 г/кг цеоліту і 34 г/кг цеоліту за температури 20°C, що складає 77% від попереднього значення. Водночас, через 4 години від по-

чатку зневоднення кількість поглиненої води, відповідно, складала 54 і 50 г/кг цеоліту (93% від попереднього значення). Тобто, зі збільшенням тривалості процесу зневоднення вплив температури на кінцевий результат зменшується, а через 5,5 години – взагалі відсутній. Враховуючи вищесказане, порівняльні дослідження процесу зневоднення

водно-спиртових розчинів проводили за температури 30°C, що дало змогу уникнути суттєвих втрат водно-спиртового розчину через випаровування і запобігти збільшенню похибок під час проведення порівняльних досліджень.

У серії порівняльних досліджень із зневоднення водно-спиртових розчинів адсорбцією

на різних цеолітах брались рівні кількості цеолітів (200 г) та водно-спиртового розчину (400 дм<sup>3</sup>) однакової початкової концентрації (96,8% об.). Дослідження різних цеолітів виконувались за однакових умов – тривалості та температури адсорбції. Стабільність температури (30°C) забезпечували термостатом. Зразки цеолітів готували до кожного дослідження в однакових умовах, тобто, поміщали в фарфорову чашку та прокалювали (сушили) в муфельній печі за температури 400°C протягом 4 годин. Після цього досліджували зневоднення водно-спиртового розчину.

На **рис. 3** наведено залежність концентрації водно-спиртового розчину від тривалості адсорбції для різних марок цеолітів, а на **рис. 4** – залежність кількості адсорбованої води від тривалості адсорбції для різних марок цеолітів.

З **рис. 3 і 4** видно, що інтенсивність зневоднення водно-спиртового розчину різними цеолітами на початкових стадіях процесу суттєво відрізняються. Найвищу інтенсивність адсорбції води за вибраних умов дослідження має цеоліт NaA-У виробництва ІСХЗК, для якого вже через 2 години від початку дослідження

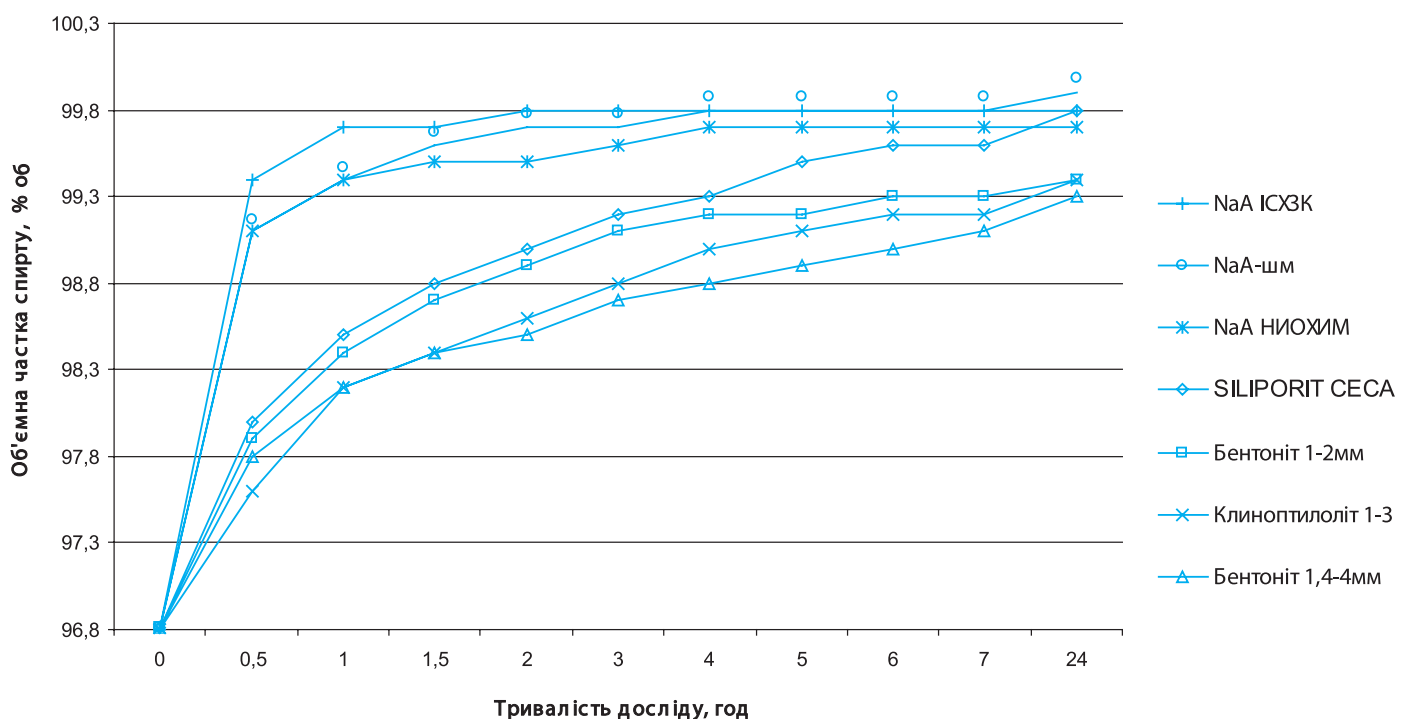
настає повне насичення водою і процес зневоднення припиняється. Цей цеоліт має також одну з найбільших серед досліджених за даних умов цеолітів сорбційну ємність за водою, яка становить 60 г/кг цеоліту.

Деяко меншу інтенсивність показали цеоліти NaA-шм виробництва ЗАО «Нижегородские сорбенты» та NaA виробництва «НІОХІМ», для яких насичення водою досягається через 4 години після початку дослідження. Слід відзначити, що цеоліт NaA-шм за даних умов має максимальну серед досліджених цеолітів сорбційну ємність за водою, яка становить 62 г/кг цеоліта, водночас як ємність цеоліта NaA виробництва «НІОХІМ», складає 58 г/кг.

Цеоліт SILIPORIT виробництва фірми СЕСА (Франція) показав найменшу з досліджених натрієвих цеолітів інтенсивність процесу адсорбції води з водно-спиртових розчинів. Для нього насичення водою продовжувалось 24 години. Максимально досягнута в процесі дослідження сорбційна ємність за водою становила 60 г/кг цеоліту і досягалась після 24 годинного контакту цеоліту з водно-спиртовим розчином. Слід відмітити, що кількість поглиненої цеолітом води

через 7 годин становила 56 г/кг, що менше відповідного показника для цеолітів NaA виробництва «НІОХІМ» (58 г/кг), для якого на цей час уже було досягнуто стану рівноваги. Однак в подальшому, через 24 години дослідження це співвідношення змінилося на користь цеоліту SILIPORIT, для якого процес адсорбції продовжувався весь цей час.

Найнижчу інтенсивність адсорбції та сорбційну ємність за водою показали природні цеоліти бентоніт та клиноптилоліт. Причому, якщо для бентоніту з розміром часток від 1 до 2 мм інтенсивність процесу протягом 4 годин дослідження була близька до показників для цеоліту SILIPORIT, а кількість адсорбованої води становила відповідно, 48 і 50 г/кг цеоліту, то для клиноптилоліту, з розмірами часток від 1 до 3 мм, за цей самий відрізок часу дослідження, кількість адсорбованої води склала 44 г/кг цеоліту, а для бентоніту, з розмірами часток від 1,4 до 4 мм – 40 г/кг цеоліту. В подальшому, через 24 години, кількість адсорбованої води для всіх природних цеолітів була практично однаковою і становила 50 – 52 г/кг, тоді як для синтетичного цеоліту SILIPORIT вона зростає більш суттєво і становила 60 г/кг цеоліту.



**Рис. 3.** Залежність концентрації водно-спиртового розчину від тривалості адсорбції для різних марок цеолітів



## БІОЕТАНОЛ

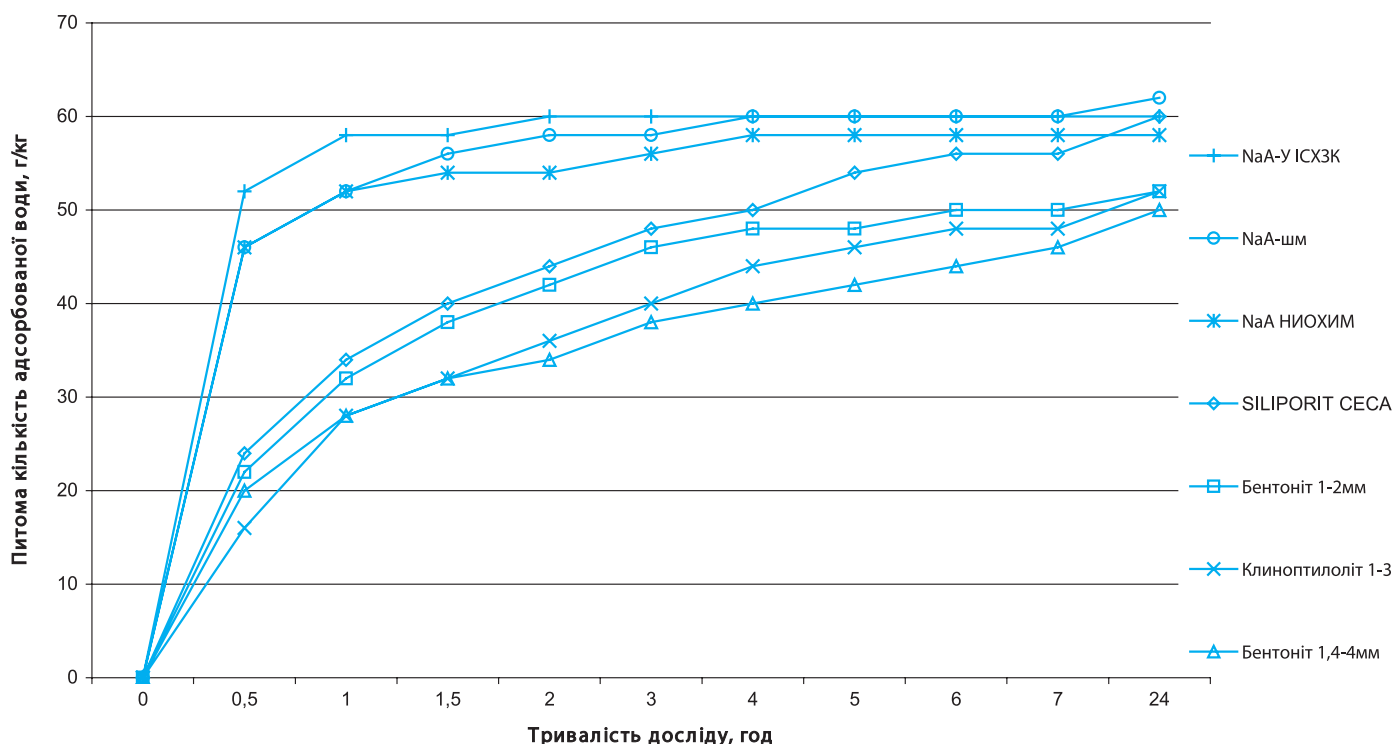


Рис. 4. Залежність кількості адсорбованої води від тривалості адсорбції для різних марок цеолітів

Результати досліджень показали, що цеоліт NaA виробництва «НІОХІМ» забезпечує найвищу з досліджених синтетичних цеолітів ступінь концентрування за водою, яка становить 6,1, водночас як для цеолітів SILIPORIT вона була суттєво меншою – 5,4, а цеоліти NaA-У та NaA-шм – 4,0 та 4,6 відповідно.

Таким чином результати досліджень процесу зневоднення водно-спиртових сумішей різними цеолітами в рідкій фазі показали, що:

- найвищу інтенсивність адсорбції води за температури 30°C і атмосферного тиску показав синтетичний цеоліт NaA-У виробництва Ішимбайського СХЗК, для якого стан фазової рівноваги досягався через 2 години від початку дослідження, а сорбційна ємність за водою становила 60 г/кг цеоліту;

- близьку до попереднього сорбенту інтенсивність адсорбції води показали цеоліти NaA-шм виробництва ЗАО «Нижегородские сорбенты» та NaA виробництва «НІОХІМ», для яких насичення водою досягалось за 4 години, причому цеоліт NaA-шм показав максимальну серед досліджених цеолітів сорбційну ємність за водою – 62 г/кг цеолі-

ту, а для цеоліту NaA цей показник склав 58 г/кг;

- цеоліт SILIPORIT виробництва фірми CECA показав досить низьку інтенсивність процесу адсорбції води, яка була найменшою серед досліджених цеолітів, а кількість адсорбованої за 24 години дослідження води становила 60 г/кг цеоліту;

- досліджені природні цеоліти показали найнижчу інтенсивність перебігу процесу зневоднення та найменшу сорбційну ємність, яка становила 50–52 г/кг цеоліту, причому інтенсивність процесу була тим меншою, чим більшими були частки досліджених цеолітів;

- цеоліт NaA виробництва «НІОХІМ» показав найвищу, з досліджених за даних умов синтетичних цеолітів, ступінь концентрування за водою, яка становила 6,1.

#### Список використаних джерел

1. Белянский В.П., Бойченко С.В. Анализ путей сбалансированного развития производства и потребления нефтяных топлив в транспортном цехе Украины // Экологические и ресурсосбережение. –1997, №4. –С.3-11.

2. Бурлака В.Г. Формирование рынка нефти и нефтепродуктов в Украине // Экологические и ресурсосбережение. –1999, №1. –С.73-78.

3. Национальные программы производства топливного спирта (биотоплива) и их влияние на мировой рынок сахара // Доклад на Междунар. конф. «Market evaluation consumption and statistics committee», 28.10.1998. –17с.

4. Розробка технології виробництва і використання доданих до бензинів...: (Проміжний звіт) / УкрНДІспиртбіопрод. – 019U015051; інв. № 039 U011613. – К., -1997. –47с.

5. Колесников И.М., Бусенная А., Колесников С.И. Закономерности повышения октановых чисел бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. –1995. №1. –С.11-12.

6. Heycelman B., Woynav T., Dudzinski T. Efekty ekologiczne uzyskiwane w warunkach krajowych // Nafta-gaz. 1996, №4. –S.142-146.

Рецензент:  
В.П. Ковальчук, к.т.н.