УДК 663.52

Використання мембранних процесів для дегідратації етанолу

В.П. Мельничук, *магістр, аспірант кафедри біотехнології продуктів бродіння і виноробства НУХТ*
П.Л. Шиян, *доктор технічних наук, професор, завідуючий кафедри біотехнології продуктів бродіння і виноробства, Національний університет харчових технологій*
І.В. Щуцький, *ТОВ «ВГ«Техінсервіс», генеральний директор*

В даній статті здійснюється огляд існуючих мембран різних виробників та представлені результати досліджень різних режимів роботи цеолітових мембран для дегідратації спирто-водневої суміші в процесі виробництва біоетанолу. Автор представив порівняльні характеристики мембран та охарактеризував цеолітові як найперспективніші. Автором досліджено та представлено результати продуктивності та коефіцієнту селективності при різних умовах роботи цеолітових мембран.

Ключові слова: біоетанол, дегідратація, первопарація, цеолітові мембрани, випаровування через мембрану

В данной статье осуществляется обзор существующих мембран разных производителей и представлены результаты исследований различных режимов работы цеолитных мембран для дегидратации спирто-водной смеси в процессе производства биоэтанола. Автор представил сравнительные характеристики мембран и охарактеризовал цеолитовые как самые перспективные. Автором исследованы и представлены результаты производительности и коэффициента селективности при различных условиях работы цеолитовых мембран.

Ключевые слова: биэтанол, дегидратация, первопарация, цеолитовые мембраны, испарения через мембрану

This article is a review of existing membranes from different manufacturers and the results of studies of different modes of zeolite membranes for the dehydration of the alcohol-water mixture in the production of bioethanol. The author presented the comparative characteristics of the membranes and zeolite membranes described as the most promising. The author investigated and the results of performance and selectivity ratio under different conditions of zeolite membranes.

Keywords: Bioethanol, dehydration, Pervoparation, zeolite membranes, Evaporation through the membrane

Процеси глобалізації та викликані нею підвищені темпи індустріального розвитку, які набувають швидких обертів практично в усіх сферах людської діяльності, спонукають науковців до пошуку альтернативних джерел енергозабезпечення з метою сталого розвитку економіки країн.

Здійснюється пошук нових і вдосконалення існуючих технологій, виведення їх до економічно ефективного рівня та розширення сфер використання. Головними причинами такої уваги є очікуване вичерпання запасів органічних видів палива, різке зростання їх ціни, недосконалість та низька ефективність технологій їх використання, шкідливий вплив на довкілля, наслідки якого все більше і більше турбують світовому спільноту.

В цьому відношенні на перший план виступають відновлювані енергоносії утворені із біомаси, які на сьогоднішній день набувають найбільшого розвитку. Одним із цих напрямків є виробництво біоетанолу. Біоетанол - це етиловий спирт з об'ємною часткою 99,0-99,9% об. На сьогодні його здебільшого використовують, як добавку до палива, яка підвищує октанове число та знижує викиди шкідливих речовин у атмосферу. В умовах виробництва шляхом звичайної ректифікації неможливо отримати етиловий спирт з об'ємною часткою більше 97,2% об., а тому для досягнення необхідної концентрації етанолу необхідно використовувати інші додаткові методи дегідратації.

Серед відомих на сьогодні способів дегідратації етанолу найбільш перспективним та прогресивним є первапораційний спосіб, який характеризується найменшими експлуатаційними витратами. Згідно даних розробника полімерних мембран компанії Vaperma і виробника етанолу в Канаді GreenField Ethanol, перехід на мембранний метод дегідратації етилового спирту знижує експлуатаційні витрати на 40% у порівнянні із азеотропною ректифікацією [1].

Таблиця 1

Тип мембрани	Температура на вході мембран, ^{0}C	Вміст води на вході мембран, % вагові	Q, кг/м^2*год	α
Діоксид кремнію/акриламід	50	10	0,3	3200
Мембрани GFT Deutshe Carbon GmBH	80	5	0.01	9500
Мембрани Celta AG	30	10	0.052	2430
На основі поліакрілової кислоти (поліионний комплекс)	60	5	1,63	3500
Хітозан	60	10	0,1	6000
Поліімід	75	10	0,01	850
Поліімід (асиметричний)	60	10	0,22	280
NaA цеоліт	75	10	2,15	46000

Для розділення спиртоводних сумішей використовуються гідрофільні мембрани полімерного та неорганічного походження. Однак найбільш ефективними по продуктивності Q і коефіцієнту селективності α є неорганічні мембрани із селективним шаром із пористого матеріалу цеоліту NaA [2].

Їх високі показники обумовлені підвищеною гідрофільною природою матеріалу і специфічним розміром пор цеоліту NaA, що складає в межах 0,4 нм. Це більше розміру молекули води, але не перевищує розміри органічних молекул (**таблиця 1**). Мембранний шар цеоліту в основному наносять на трубчасту поверхню із оксиду алюмінію. До переваг цеолітових мембран також необхідно віднести високу термостабільність, що дозволяє вести процес в паровій фазі.

Авторами проведена експериментальна робота, метою якої є визначення характеристик цеолітових мембран при розділенні суміші етанол-вода.

Експериментальним шляхом в лабораторних та промислових умовах визначалися коефіцієнт селективності та продуктивність при застосуванні живлення із різним вмістом води в паровій та рідкій фазах. Саме ці показники визначають ефективність мембран.

Коефіцієнт селективності мембрани, розраховували за рівнянням:

$$\alpha = (X/(1-X))/(Y/(1-Y)),$$

де X – масова частка води в суміші до мембрани,

Y – масова частка води в суміші після мембрани.

Продуктивність визначали як масу суміші, яка пройшла через мембрану за одиницю часу:

$$Q = m / (S * t),$$

де S – площа мембрани, м^2,

Таблиця 2

№ п.п.	Вміст води, в живленні, % вагові	Агрегатний стан живлення	Температура, 0C	Q, кг/м2*год	α
1	10	Рідина	50	0,772	42000
2	10	Рідина	75	2,15	46000
3	10	Рідина	95	3,87	46400
4	10	Пара	120	8,37	47000
5	5	Рідина	50	0,396	4800
6	5	Рідина	75	1,10	5000
7	5	Рідина	95	2,35	5100
8	5	Пара	120	4,30	5600
9	1	Рідина	50	0,079	500
10	1	Рідина	75	0,109	505
11	1	Рідина	95	0,150	512
12	1	Пара	120	0,848	520
13	0,05	Рідина	50	0,004	470
14	0,05	Рідина	70	0,009	475
15	0,05	Рідина	95	0,021	481
16	0,05	Пара	120	0,041	500

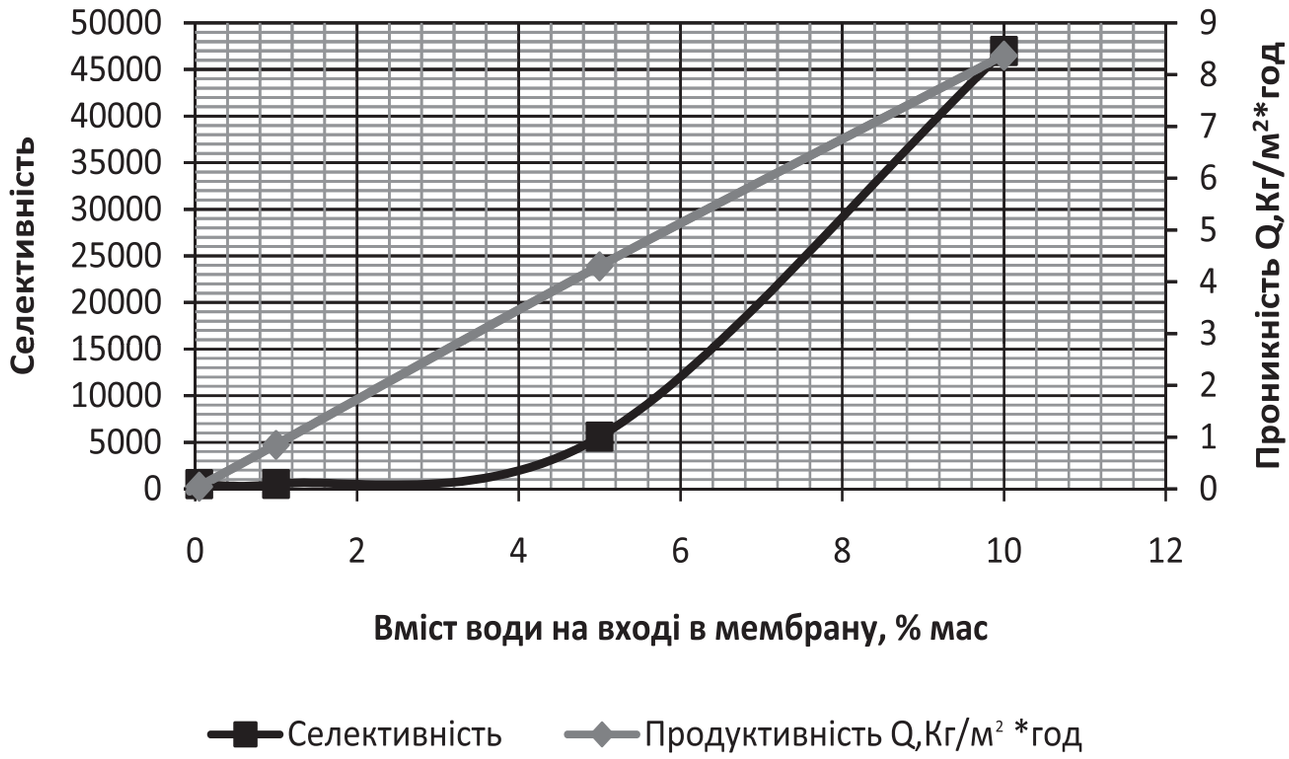

Рис. 1. Залежність проникності та селективності мембрани від вмісту води в живленні.

t – тривалість експерименту, год.

Результати досліджень представлені в **таблиці 2**.

Підвищення температури процесу збільшує селективність і продуктивність мембрани. Тобто, найбільш оптимально вести процес у паровій фазі при високих температурах та надлишкових тисках.

При дегідратації сумішей із підвищеним вмістом води селективність та продуктивність мембран збільшується.

В результаті експерименту встановлено прямолінійну залежність зниження продуктивності мембран від концентрації етанолу у вихідному продукті (**рис.1**). Зокрема при дегідратації вихідної суміші із концентрацією води 1% мас. продуктивність мембрани знижується у 10 разів у порівнянні із 10 %-м вмістом води у вихідній суміші, а вже при використанні вихідної суміші із 0,05%-м масовою концентрацією води у вихідній суміші різниця збільшується в 200 разів.

Стосовно селективності мембран, спостерігається різке зниження її при зниженні вмісту води від 10 до 5 % мас у вихідній суміші. Подальше зниження вмісту води у вихідній суміші стає меншим і втрата селективності не перевищує 3,8%.

Дані досліджень оцінюють ефективність цеолітових мембран із різним вмістом етанолу у вихідній суміші, що дозволяє в подальшому знаходити оптимальні витрати енергоресурсів на процес перегонки, ректифікації з однієї сторони та процес дегідратації методом первапорації з іншої.

Встановлено, що проведення процесу у паровій фазі дозволяє покращити характеристики цеолітових мембран, а саме підвищити проникність в 200-1000% та селективність на 2-9% у порівнянні із живленням у рідкій фазі. Це також дозволяє уникнути проміжної конденсації спирто-водяної суміші при передачі із процесу ректифікації до дегідратації випаровуванням через мембрану.

На даному етапі проводяться проектування установки для виробництва абсолютованого спирту із спиртової бражки за допомогою ректифікаційних та мембранних технологій.

Список використаних джерел:

1. M. Armstrong, S. Roy. GreenField Ethanol Chatham plant to host full-scale demonstration of Vaperma energy-saving refining technology. // Canada NewsWire via COMTEX (20.06.2008).

2. Y. Morigami, M. Kondo. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. // Separation and Purification Technology. V. 25 (2001) P. 251-260.