

Дослідження зневоднення водно-спиртових сумішей різних концентрацій в паровій фазі з використанням вибраних вітчизняних цеолітів

Г.О. Кизюн, кандидат технічних наук, заступник директора з наукової роботи, ДНУ Український науково-дослідний інститут спирту і біотехнології продовольчих продуктів, м. Київ

О.С. Міщенко, кандидат технічних наук, 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

З метою дослідження в паровій фазі процесів зневоднення та регенерації водно-спиртових сумішей різних концентрацій спирту етилового, а саме 90, 92, 94, та 96 %об., досліджувався синтетичний цеоліт NaA загально-технічного призначення, наведено його технічні характеристики. Визначено, що синтетичні цеоліти NaA вітчизняного виробництва забезпечують отримання біоетанолу з об'ємною концентрацією води не більше 0,2 %об., що відповідає вимогам нормативної документації на зневоднений біоетанол. Однак зі збільшенням концентрації води у вихідному розчині кількість отриманого зневодненого біоетанолу, що відповідає вимогам НД, зменшується. За результатами моделювання процесу зневоднення водно-спиртових сумішей визначено параметри технологічного режиму адсорбції.

Ключові слова: біоетанол, адсорбція, зневоднення, цеоліт, водно-спиртова пара.

С целью исследования в паровой фазе процессов обезвоживания и регенерации водно-спиртовых смесей с различной концентрацией спирта этилового, а именно 90, 92, 94, и 96 %об., исследовался синтетический цеолит NaA общетехнического назначения. Отмечены его технические характеристики. Определено, что синтетические цеолиты NaA отечественного производства обеспечивают получение биоэтанола с объемной концентрацией воды не более 0,2 %об., что отвечает требованиям нормативной документации на обезвоженный биоэтанол. Однако, с увеличением концентрации воды в исходном растворе количество получаемого биоэтанола, который отвечает требованиям НД, уменьшается. За результатами моделирования процесса обезвоживания водно-спиртовых смесей определены параметры технологического режима адсорбции.

Ключевые слова: биоэтанол, адсорбция, обезвоживание, цеолит, водно-спиртовой пар.

In order to study the vapor phase processes of dehydration and regeneration of water-alcohol mixtures with different concentrations of ethyl alcohol, namely, 90, 92, 94, and 96 %vol., the synthetic zeolite NaA of general purpose was examined, and its technical characteristics were determined. It was shown that synthetic zeolites NaA of domestic origin provide the production of bioethanol with a concentration of water not more than 0,2 %vol., what meets regulatory requirements for anhydrous ethanol. However, as the water concentration in the original solution increases, the quantity of resulting ethanol, that meets regulatory requirements, decreases. According to the results of the process of dehydration of water-alcohol mixtures modeling, the parameters of a technological conditions of adsorption were determined.

Keywords: ethanol, adsorption, dehydration, zeolite, water-alcohol vapor.

Для дослідження процесів зневоднення та регенерації водно-спиртових сумішей різних концентрацій в паровій фазі було вибрано синтетичний цеоліт NaA загально-технічного призначення, виготовлений в Державному науково-дослідному та проектному інституті основної хімії «НІО-ХІМ» м. Харків. Технічні характеристики

Технічні характеристики вітчизняних синтетичних цеолітів NaA

№ п/п	Назва показника, розмірність	Значення показника
1	Зовнішній вигляд	Гранули циліндричної форми
2	Розміри гранул, мм	2,0
3	Насипна маса, г/см ³ , не більше	0,81
4	Динамічна місткість за водою, %	17
5	Міцність на роздавлювання, кг, не менше	12

синтетичного цеоліту NaA виробництва «НІОХІМ» згідно даних виробника наведено в таблиці 1.

Грунтуючись на аналізі результатів порівняльних досліджень природних і синтетичних цеолітів вітчизняного виробництва, враховуючи їх поглинальні властивості (селективність, механічну стійкість), для визначення параметрів технологічного режиму зневоднення біоетанолу, з метою застосування їх в промислових умовах, було досліджено процес адсорбції

води з водно-спиртової суміші в паровій фазі.

Дослідження проводились на експериментальній установці, схему та опис якої наведено в статті «Порівняльні дослідження цеолітів різних марок в процесі зневоднення водно-спиртових сумішей» [1].

В процесі досліджень тиск підтримувався незмінним і становив 101 кПа, а температуру рідини, що подавали в сорочку адсорбера за допомогою термостата, підтримувалась на рівні 70°C.

В серії дослідів з адсорбції води із водно-спиртової пари, на випаровування подавали розчини з об'ємною часткою спирту етилового 90, 92, 94 та 96%.

У цьому разі для всіх дослідів кількість вихідної суміші залишалась незмінною і становила 700 см³.

Процес адсорбції припинявся після випаровування всього об'єму водно-спиртового розчину, залитого в реактор на даний дослід. Після закінчення дослідів припинявся обігрів реактора та сорочки колонки.

Таблиця 2

Результати порівняльних досліджень зневоднення водно-спиртових розчинів адсорбцією в паровій фазі на цеолітах NaA вітчизняного виробництва при різних концентраціях вихідної суміші

№ досліду	Фізичний стан	Маса цеолітів		Температура, °C	Адсорбція												Десорбція				
					Вихідний розчин		Тлос, °C	1 фракція		2 фракція		3 фракція		4 фракція		Подача на десорбцію		Тлос, °C	P, кгс/см ³	Рецикл	
					к-сть, см ³	Місткість, % об.		V, см ³	M, % об	V, см ³	M, % об	V, см ³	M, % об	V, см ³	M, % об	К-сть спирту абс., см ³	M, % об.			V, см ³	M, % об.
1	пара	318,1	353,8	400	1000	96,0	70	250	99,97	220	99,89	235	99,02	180	98,32	250	99,9	120	- 0,8	297	92,9
1a	пара	-	-	120	1000	96,0	70	220	99,69	220	98,65	220	97,83	265	97,27	250	99,9	120	- 0,9	305	91,2
2	пара	318,2	352,5	400	700	96,0	70	230	99,97	230	99,88	145	99,5	-	-	150	99,9	120	- 0,9	190	91,5
2a	пара	-	-	120	700	96,0	70	210	99,77	210	98,9	212	98,16	-	-	150	99,9	120	- 0,9	206	90,5
3	пара	341,8	378,0	400	700	94,0	70	205	99,99	200	99,73	190	98,55	-	-	150	99,9	120	- 0,9	205	88,1
3a	пара	-	-	120	700	94,0	70	205	99,67	225	98,05	185	96,42	-	-	150	99,9	120	- 0,88	216	86,9
4	пара	317,3	351,6	400	700	94,0	70	205	99,95	220	99,64	175	98,03	-	-	150	99,9	120	- 0,89	204	88,4
4a	пара	-	-	120	700	94,0	70	205	99,55	235	97,71	190	96,01	-	-	150	99,9	120	- 0,89	214	87,3
5	пара	351,9	390,5	400	700	92,0	70	202	99,98	225	99,49	165	96,76	-	-	150	99,9	120	- 0,9	210	85,4
5a	пара	-	-	120	700	92,0	70	215	99,51	215	96,87	190	93,84	-	-	150	99,9	120	- 0,89	220	84,46
6	пара	329,6	366,3	400	700	92,0	70	215	99,97	202	99,37	185	96,08	-	-	150	99,9	120	- 0,89	204	85,27
6a	пара	-	-	120	700	92,0	70	265	99,07	225	95,68	135	93,75	-	-	150	99,9	120	- 0,87	212	85,1
7	пара	344,4	381,8	400	700	90,0	70	200	99,97	200	99,16	182	93,86	-	-	150	99,9	120	- 0,88	210	83,43
7a	пара	-	-	120	700	90,0	70	202	99,27	203	95,32	212	91,7	-	-	150	99,9	120	- 0,9	218	82,67
8	пара	337,9	374,4	400	700	90,0	70	200	99,99	220	98,51	162	93,38	-	-	150	99,9	120	- 0,85	208	83,7
8a	пара	-	-	120	700	90,0	70	212	99,10	196	95,13	208	91,67	-	-	150	99,9	120	- 0,9	218	83,04

№ досліду	Результати адсорбції і десорбції										
	Адсорбція				Десорбція			Незбіжність по розчину			Адсорбційна сміть по воді, г/кг
	К-сть затриманого розчину, см ³	К-сть затриманої води, см ³	Вміст води, %	Селективність	Десорбований розчин		Кількість десорбованої води, см ³	Втрати розчину	Втрати спирту	Втрати води	
					Кількість, см ³	Міцність, % об.					
24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
1	115	34,4	29,9	7,5	297	92,9	21,1	- 68	- 54,45	13,55	108,1
1a	75	24,35	32,5	8,1	305	91,2	26,8	- 20	+ 22,2	- 2,2	76,55
2	95	26,9	28,3	7,1	190	91,5	16,2	- 55	- 44,1	10,9	84,5
2a	68	21,3	31,3	7,8	206	90,5	19,6	- 12	- 10,15	1,85	66,9
3	105	38,7	36,8	6,1	205	88,1	24,4	- 50	- 35,55	14,45	113,2
3a	85	30,3	35,7	6,0	216	86,9	28,3	- 19	- 16,85	2,15	88,6
4	100	37,7	37,6	6,3	204	88,4	23,7	- 46	- 31,85	14,15	118,8
4a	70	28,1	40,2	6,7	214	87,3	27,2	- 6	- 4,95	1,05	88,6
5	108	49,5	45,8	5,7	210	85,4	30,7	- 48	- 29,05	18,95	140,7
5a	80	36,5	45,6	5,7	220	84,5	34,2	- 10	- 7,55	2,45	103,7
6	98	47,4	48,4	6,1	204	85,3	30,1	- 44	- 26,45	17,55	143,8
6a	75	35,4	47,2	5,9	212	85,1	31,6	- 13	- 9,05	3,95	107,4
7	118	57,1	48,4	4,8	210	83,4	34,8	- 58	- 35,55	22,45	165,8
7a	83	41,4	49,9	5,0	218	82,7	37,8	- 15	- 11,25	3,75	120,2
8	118	56,0	47,4	4,7	208	83,7	33,9	- 60	- 37,75	22,25	165,7
8a	84	41,2	49,1	4,9	218	83,0	37,0	- 16	- 11,65	4,35	121,9

Установка охолоджувалась до кімнатної температури і розбиралась. Вологі цеоліти висипались у фарфорову чашку, вага якої визначалась попередньо, і зважувалась на лабораторних вагах. Складався матеріальний баланс досліду.

За результатами матеріального балансу визначались незворотні втрати, кількість розчину адсорбованого цеолітами та кількість води в цьому розчині, а також концентрація спирту в адсорбованому розчині.

Отримані результати досліджень наведено в таблиці 2, які свідчать, що у разі зневоднення водно-спиртової суміші в діапазоні досліджених концентрацій, синтетичний цеоліт NaA вітчизняного виробництва забезпечує отримання біоетанолу з об'ємною концентрацією води не більше 0,2%, що відповідає вимогам нормативної документації на зневоднений біоетанол [2, 3].

Однак зі збільшенням концентрації води у вихідному розчині кількість отриманого

зневодненого біоетанолу, що відповідає вимогам НД, зменшується. З цього можна зробити висновок про недоцільність подальшого зменшення концентрації вихідного розчину на зневоднення.

Слід також відзначити, що у всьому дослідженому діапазоні концентрацій вихідної суміші, кількість води адсорбованої цеолітом, зростає зі зростанням концентрації води у вихідній суміші незалежно від способу регенерації цеоліту – прокалювання за температури 400°C, чи пропускання через цеоліт пари зневодненого біоетанолу, що свідчить про наявний резерв сорбційної ємності за водою.

Отримані результати моделювання процесу зневоднення водно-спиртових сумішей дали змогу вибрати наступні параметри технологічного режиму адсорбції:

- об'ємна концентрація води у вихідному водно-спиртовому розчині має бути не більше 8%;
- тиск в адсорбері повинен становити 210–250 кПа;

- температура водно-спиртової пари при зневодненні має бути 100–130°C.

Список використаних джерел

1. Порівняльні дослідження цеолітів різних марок в процесі зневоднення водно-спиртових сумішей / Кизюн Г.О., Міщенко О.С., Журавський І.М. та ін. // Цукор України. – 2012. - № 8 (80). – С.18-22.
2. ТУ У 15.9-30219014-010:2007 Біоетанол. Технічні умови. К.: Укрметртестстандарт. – 2008. – 27 с.
3. Технологічний регламент на виробництво високооктанової кисневмісної добавки до бензинів методом адсорбції на Лохвицькому спиртокомбінаті ТР-00334793-2/3-73-00. – К., УкрНДІспиртбіопрод. – 2004. – 108 с.

Рецензент: С.І. Олійник, к.т.н.