



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **105707** (13) **C2**
(51) МПК

F26B 3/347 (2006.01)

B01D 61/36 (2006.01)

C07C 31/08 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

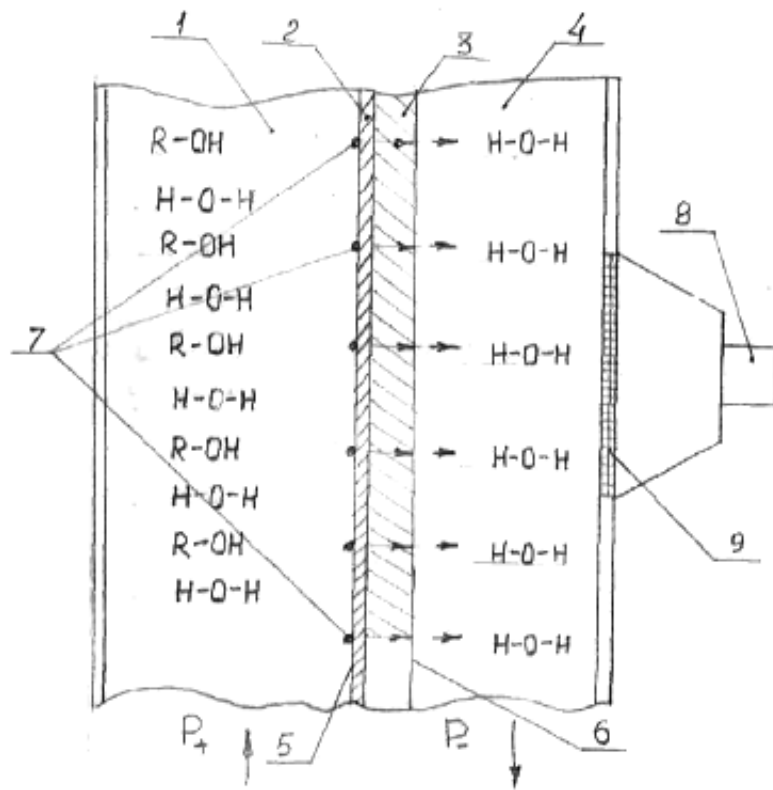
<p>(21) Номер заявки: а 2013 00030</p> <p>(22) Дата подання заявки: 02.01.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.06.2014</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 10.02.2014, Бюл.№ 3</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.06.2014, Бюл.№ 11</p>	<p>(72) Винахідник(и): Контар Олександр Якимович (UA), Валєвахін Геннадій Миколайович (UA), Галєєв Енвер Рахімжанович (UA), Дохов Олександр Іванович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ, пр. Леніна, 14, м. Харків, 61166 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 50390 A, 15.10.2002 RU 2400282 C2, 27.09.2010 RU 2265473 C1, 10.12.2005 US 20100314320 A1, 16.12.2010 US 20100258197 A1, 14.10.2010 US 20030101866 A1, 05.06.2003 Цыганков С. П. Биоэтанол. - Киев. ООО «НПП «Интерсервис» 2010</p>
--	--

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СПИРТУ ЕТИЛОВОГО ЗНЕВОДНЕНОГО

(57) Реферат:

Винахід належить до способу отримання спирту етилового зневодненого, що включає концентрування очищеного від домішок водно-спиртового розчину ректифікацією, його зневоднення адсорбцією крізь молекулярне сито і регенерацію десорбцією, причому процеси адсорбції і десорбції здійснюють безперервно використанням перегородки з пористого водопроникного матеріалу між об'ємом з паром азеотропного розчину та об'ємом з водяною паром, на поверхні якої, зверненої в бік об'єму з паром азеотропного розчину та покритої шаром цеоліту, який виконує роль молекулярного сита, адсорбується вода, а також створенням з боку цієї поверхні підвищеного тиску, завдяки чому вода заповнює порожнечі цієї перегородки і по мікрокапілярах підходить до її зворотної поверхні, зверненої по об'єму зі зниженим тиском, яку додатково нагрівають від зовнішніх джерел енергії для інтенсифікації десорбції молекул води і для безперервної регенерації молекулярного сита. Для інтенсифікації десорбції молекул води і безперервної регенерації молекулярного сита нагрів адсорбованої води в перегородці здійснюють за допомогою джерела енергії НВЧ діапазону.

UA 105707 C2



Винахід належить до спиртової промисловості, точніше до способів виробництва спирту етилового зневодненого (абсолютowanego).

У хімії відомі азеотропні системи, що складаються з декількох компонентів, які не змінюють свій склад при перегонці. Найбільший практичний інтерес викликає система етанол-вода з вмістом води 4,43 %, яка переганяється при температурі 78,15° С. Наявність зазначеної кількості води виключає приготування моторного палива з добавкою спирту, тому що присутня вода перешкоджає утворенню суміші спирт-рідкі вуглеводні. Введення в моторне паливо навіть безводного етанолу покращує роботу двигуна, збільшує його потужність і різко знижує викид шкідливих речовин при роботі двигуна. Для адсорбції води із азеотропних систем застосовують силікагелі і цеоліти - речовини з певним мінеральним складом і кристалічною структурою, що забезпечують адсорбцію молекул води з подальшим утриманням їх у капілярно-пористій структурі цеоліту та силікагелю.

В даний час відомі цеоліти різного складу, серед яких найкращу адсорбційну здатність мають алюмокалієві і алюмонатрієві цеоліти [1. Киреев В.А. Курс физической химии. - М: Изд. "Химия", 1987. - С. 188-190. 2. Глинка Н.Л. Общая химия. - Л.: Изд. "Химия", 1980. - С. 320-324]. Механізм роботи цеоліту полягає в тому, що молекули води за рахунок сил електростатичного притягання адсорбуються на поверхні цеоліту та поступово втягуються в капілярно-пористу структуру цеоліту. Цеоліти синтетичні гранульовані NaA випускаються в різних країнах, у тому числі і в Росії по ТУ 2165-002-21742510-2004. (Молекулярные сита).

Відомий спосіб виробництва спирту етилового абсолютowanego або паливного етанолу [декларативний патент України № 50390А МПК (2006) С12F 3/00, С12P 7/0, опубл. 15.10.2002 р.], в якому реалізується перегонка [С12F 3/00, С12P 7/0, опубл. 15.10.2002 р.), в якому реалізується перегонка бражки, концентрування отриманого водно-спиртового розчину ректифікацією, зневоднення його адсорбцією. Як адсорбент використовують молекулярні сита з розмірами пор 2,7...4,6 Ангстрем. Однак для повторного використання молекулярних сит необхідно здійснювати їх зневоднення, що визначає періодичність процесу зневоднення спирту на одних і тих же молекулярних ситах, тобто процес не є безперервним.

Відомий спосіб зневоднення спирту і пристрій для його здійснення [патент РФ № 2400282 МПК В01D 15/00 (2006.01), В01D 53/00 (2006.01), опубл. 27.09.2010], в якому процес зневоднення ведуть на молекулярних ситах, а для його безперервної реалізації використовують два, три або більше молекулярних сит, які працюють в змінному режимі.

Найбільш близьким до способу, що пропонується, є спосіб отримання спирту етилового абсолютowanego [патент РФ № 2265473 МПК 7 В0D 3/14, С07С 3/08, опубл. 20.04.2000]. Спосіб передбачає концентрування очищеного від домішок водно-спиртового розчину ректифікацією, його зневоднення адсорбцією через молекулярні сита і регенерацію молекулярних сит десорбцією, яку здійснюють періодично перегрітою до температури 96-150 °С паром абсолютowanego спирту з вилученням води з процесу.

Однак, недоліком цього способу також є необхідність періодичного виведення молекулярних сит на зневоднення.

Технічною задачею даного винаходу є створення способу безперервного дифузно-вакуумного видалення адсорбованої води з цеоліту в процесі зневоднення спирту.

Такий результат досягається тим, що в способі отримання спирту етилового зневодненого, що включає концентрування очищеного від домішок водно-спиртового розчину ректифікацією, його зневоднення адсорбцією через молекулярне сито і регенерацію десорбцією, згідно винаходу, процеси адсорбції і десорбції здійснюють безперервно використанням перегородки з пористого водопроникного матеріалу між об'ємом з паром азеотропного розчину та об'ємом з водяною паром, на поверхні якої, зверненої в бік об'єму з паром азеотропного розчину та покритої шаром цеоліту, який виконує роль молекулярного сита, адсорбується вода, а також створенням з боку цієї поверхні підвищеного тиску, завдяки чому вода заповнює порожнечі цієї перегородки і по мікрокапілярах підходить до її зворотної поверхні, зверненої до об'єму з зниженим тиском, яку додатково нагрівають від зовнішніх джерел енергії для інтенсифікації десорбції молекул води і тим самим для безперервної регенерації молекулярного сита.

Нагрів поверхні перегородки з боку десорбції можливо здійснювати, наприклад, за допомогою джерел енергії ІК або НВЧ діапазону.

Розглянемо більш детально запропонований спосіб.

Перегородка з пористого водопроникного матеріалу, одна поверхня якої покрита шаром цеоліту і виконує роль молекулярного сита, розміщена між двома об'ємами. У першому об'ємі потік парів спирту і води - азеотропна суміш, при підвищеному тиску проходить уздовж поверхні перегородки з цеолітом, а в другому об'ємі створюють зниження тиску і зворотну поверхню перегородки додатково нагрівають з метою зменшення енергії адсорбції молекул води па цій

поверхні. Виникаючий градієнт концентрації молекул води на поверхнях перегородки забезпечує безперервне дифузійне переміщення молекул води по мікрокапілярах між поверхнею з шаром цеоліту, де вода адсорбується, і зворотною поверхнею, з якої вода десорбується.

5 Розглянемо для порівняння процеси нагріву зворотної поверхні перегородки за допомогою енергії інфрачервоного випромінювання та енергії електромагнітних коливань НВЧ діапазону.

Різниця в способах нагріву полягає в тому, що при інфрачервоному нагріві зворотної поверхні перегородки нагрівається тільки її тонкий шар, що стримує процес десорбції води і робить його менш ефективним. При використанні енергії електромагнітного випромінювання НВЧ діапазону поглиначем енергії виступає, в основному, вода, що має діелектричну проникність $\epsilon \approx 80$. Значення діелектричної проникності матеріалу перегородки (спечений оксид алюмінію) становить $\epsilon \approx 3$. Це забезпечує вибірковість поглинання електромагнітної енергії НВЧ діапазону водою. Вода інтенсивно випарується з цієї поверхні і видалається, забезпечуючи тим самим градієнт концентрації молекул води між поверхнями перегородки.

15 На кресленні зображена схема дифузно-вакуумного видалення води з азеотропної системи крізь шар цеоліту і перегородку.

У таблиці наведено кількість конденсату - води (мл), який дифундував через перегородку за 10 хвилин.

20 Видалення води з азеотропної системи реалізується в такій послідовності. Азеотропна суміш етанол - вода в пароподібному стані під тиском P_+ надходить у перший об'єм 1, відділений пористою перегородкою 3 з цеолітовим покриттям 2 від другого об'єму 4. На поверхні цеолітового покриття 5 адсорбуються молекули води 7 і дифундують крізь молекулярне сито з цеоліту 5 і пористу перегородку 3 на її зворотну поверхню 6 і потрапляють в об'єм 4, де створюється необхідне розрідження P_- .

25 Для інтенсифікації процесу дифузії і створення градієнта концентрації молекул води між поверхнями 5 і 6 перегородки 3 в об'єм 4 подають енергію випромінювання від джерела 8 з плавним регулюванням рівня потужності. Випромінювана енергія від джерела 8 через радіопрозору перегородку 9, яка ізолює джерело енергії випромінювання 8 від водяної пари в об'ємі 4, потрапляє на зворотну поверхню 6 перегородки 3 і нагріває її. Молекули води па
30 зворотній поверхні 6 перегородки переходять в пароподібний стан і покидають її, що забезпечує виникнення градієнта концентрації між поверхнями перегородки і безперервний відбір води з азеотропної суміші в об'ємі 1.

Для проведення експерименту була виготовлена пластинка для перегородки 3 з пористого матеріалу з розмірами $250 \times 250 \times 10$ мм з цеолітовим покриттям однієї поверхні товщиною 1
35 мм. У всіх експериментах тиск парів азеотропної суміші в об'ємі 1 складав 1,25 атм, а їх температура становила 85°C . В об'ємі 4 змінювали тиск від 1 атм до 0,25 атм без впливу енергії випромінювання на перегородку 3 і при впливі випромінювання.

У всіх проведених експериментах здійснювали збір конденсату - води і по його кількості визначали швидкість дифузії води через цеоліт і перегородку з об'єму 1 в об'єм 4. Отримані
40 результати наведені в таблиці.

Наочно видно, що застосування тільки розрідження в об'ємі 4 не призводить до процесу інтенсивної дифузії води через перегородку 3. У кінцевому підсумку відбувається насичення цеоліту водою і припиняється її адсорбція з азеотропної суміші.

45 Застосування ІЧ-випромінювання призводить до нагріву зворотної поверхні 6 перегородки 3, що сприяє дифузії води через цю перегородку. Однак, навіть при розрядці 250 мм рт. ст. вдається домогтися дифузії на рівні 2,7 мл за 10 хвилин, що не забезпечує дифузії усієї адсорбованої в цеоліті води.

При впливі електромагнітної енергії НВЧ діапазону спостерігається інтенсивний процес дифузії, що досягає максимального значення при тиску 450 мм рт. ст. і рівні потужності
50 випромінювання 0,25 кВт. Відбирається об'єм води 3,5 мл за 10 хвилин, що забезпечує дифузії не менше 70 % адсорбованої цеолітом води з азеотропної суміші.

Таким чином, створено спосіб безперервного дифузно-вакуумного видалення адсорбованої води з цеоліту в процесі зневоднення спирту, тобто безперервної регенерації молекулярного сита.

55

Спосіб отримання спирту етилового зневодненого

Тиск в об'ємі 3 мм рт. ст.	Без впливу випромінювання	Вплив ІК 0,25кВт	Вплив НВЧ 0,25кВт
760	0	0	0,3
650	0	0	0,9
550	0	0,2	1,8
450	0,1	0,7	3,5
350	0,3	1,5	3,5
250	1,0	2,7	3,5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

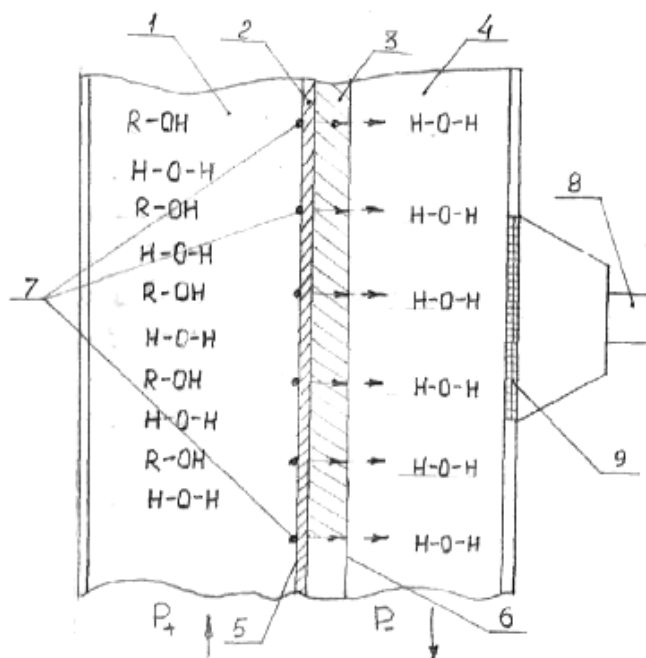
5

1. Спосіб отримання спирту етилового зневодненого, що включає концентрування очищеного від домішок водно-спиртового розчину ректифікацією, його зневоднення адсорбцією крізь молекулярне сито і регенерацію десорбцією, який **відрізняється** тим, що процеси адсорбції і десорбції здійснюються безперервно з використанням перегородки з пористого водопроникного матеріалу між об'ємом з паром азеотропного розчину та об'ємом з водяною паром, на поверхні якої, зверненої в бік об'єму з паром азеотропного розчину та покритої шаром цеоліту, який виконує роль молекулярного сита, адсорбується вода, а також створенням з боку цієї поверхні підвищеного тиску, завдяки чому вода заповнює порожнечі цієї перегородки і по мікрокапілярах підходить до її зворотної поверхні, зверненої по об'єму зі знизеним тиском, яку додатково нагрівають від зовнішніх джерел енергії для інтенсифікації десорбції молекул води і для безперервної регенерації молекулярного сита.

10

15

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для інтенсифікації десорбції молекул води і безперервної регенерації молекулярного сита нагрів адсорбованої води в перегородці здійснюють за допомогою джерела енергії НВЧ діапазону.



Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

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