



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00732**

(22) Data de depozit: **09/10/2013**

(41) Data publicării cererii:
27/11/2015 BOPI nr. **11/2015**

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA PETROL - GAZE DIN
PLOIEȘTI, BD.BUCUREȘTI NR.39,
PLOIEȘTI, PH, RO

(72) Inventatori:
• OPREA FLORIN, STR.MALU ROŞU NR.79
A, BL.106 C, SC.B, AP.34, PLOIEȘTI, PH,
RO;
• FENDU ELENA-MIRELA, STR.VORNICEI
NR.4, AP.2, PLOIEȘTI, PH, RO;
• NICOLAE MARILENA,
SAT TÂRGUȘORUL NOU NR. 39,
COMUNA ARICEȘTII RAHTIVANI, PH, RO

(54) PROCEDEU DE ANHIDRIZARE A ETANOLULUI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de anhidrizare a etanolului utilizat ca aditiv în benzine comerciale. Procedeul conform invenției constă în fracționarea azeotropă, cu două sau trei coloane, a amestecului etanol-apă obținut din fermentația biomasei la o presiune de 1...1,5 bar, în prezență de antrenanți aleși dintre hidrocarburi cu interval de distilare cuprins în cel

al benzinelor comerciale, sau componente ai benzinelor comerciale, din care rezultă etanol având un conținut de apă de 100...1000 ppm masă și până la 20% volum antrenant.

Revendicări: 2

Figuri: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozitivelor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDEU DE ANHIDRIZARE A ETANOLULUI

Prezenta inventie se referă la un procedeu de anhidrizare a etanolului.

Pentru reducerea surselor de energie neregenerabile s-au înlocuit combustibilii fosili cu biocombustibili ca alternativă ecologică. Biocombustibili sunt combustibili produși din biomasă și sunt folosiți pentru mijloacele de transport. Bioetanolul este etanolul produs din fermentația biomasei și a deșeurilor biodegradabile. Din punct de vedere al efectului de seră, este neutru, prin ardere nu emite surplus de CO₂ în atmosferă. Bioetanolul este cel mai important produs de fermentație, S.U.A. și Brazilia fiind marii producători de bioetanol.

Etanolul sau alcoolul etilic face parte din clasa alcoolilor și are formula moleculară C₂H₅OH (CH₃-CH₂-OH). Este o substanță organică lichidă, incoloră, solubilă în apă în orice proporții datorită grupării hidroxil (între moleculele de apă și de alcool se stabilesc legături de hidrogen intermolecular), cu punct de fierbere de 78,37 °C, punct de topire de -114,4 °C, ușor de transportat și cu toxicitate redusă [1].

În general costul biocombustibililor este mai mare decât al combustibililor fosili. Franța, Spania, Italia, Suedia, Germania și Marea Britanie au taxe zero la biocombustibili. Adăugarea etanolului în benzină are efect asupra conținutului de oxigen, a volatilității și a cifrei octanice. Reglementările europene curente impun un conținut maxim de etanol de 5 % volum (care va crește în viitor), ceea ce înseamnă un conținut de oxigen de 1,77 % masă. Presiunea de vaporii Reid (RVP) a etanolului este de 18 psia. Etanolul are o cifră octanică de 115 [2].

Materiile prime pentru fabricarea etanolului din biomasă se clasifică în două tipuri fundamentale:

- direct fermentescibile: cea mai mare utilizare o are trestia de zahăr;
- amidonoase și celulozice.

Etanolul se obține din materiile prime amidonoase (grâu, porumb, cartofi, orz) prin transformarea amidonului în zahăr fermentescibil sub acțiunea enzimelor aminolitice.

Produsele secundare ale fabricării bioetanolului în cel de al doilea caz sunt:

- pentru bioetanol din sorg zaharat: bagasa de sorg, drojdie de fermentație;



- pentru bioetanol din porumb: borhot de porumb, drojdie de fermentație.

Stimularea producerii și utilizării biocombustibililor se datorează următoarelor aspecte: reducerea efectului de seră, prețul petrolului, excedentele agricole.

Bioetanolul este utilizat pentru motoare Otto sau pentru amestecul cu motorină sub formă de E-diesel. Poate fi folosit ca aditiv sau substituent pentru benzină. Etanolul anhidru (conținut de apă mai mic de 1 %) poate fi combinat cu benzina pana la etanol în proporții variabile mergând chiar până la etanol 100 %. Motoarele care pot funcționa cu etanol anhidru pur se folosesc în Brazilia.

Probleme în cazul utilizării alcoolilor drept carburanți la motoarele cu aprindere prin scânteie:

- prezența oxigenului din structura moleculară a alcoolilor asigură micșorarea necesarului de oxigen pentru ardere, astfel puterea calorică a amestecului combustibil-aer raportată la volumul de amestec este modificată; etanolul necesită 61 % din aerul necesar arderii benzinei;
- coroziunea dată de alcooli și de atacul chimic direct al compușilor rezultați în timpul arderii;
- reducerea puterii efective la un debit constant de alcooli comparativ cu benzina: prin arderea etanolului rezultă doar 66 % din energia degajată la arderea benzinei.

În România există un potențial mare pentru producerea de bioetanol din biomasă.

Avantajele bioetanolului:

- se transportă ușor;
- toxicitate redusă;
- resturile vegetale pot fi folosite pentru încălzire prin ardere;
- ajută la dezvoltarea rurală;
- un număr de locuri de muncă mai mare;
- apa folosită nu poluează mediul;
- cantitatea de CO₂ emisă în urma arderii este mică (față de benzină și motorină).

Dezavantajele bioetanolului:

- costuri de producere ridicate;

- combustibilul cu conținut mare de bioetanol duce la consum mare pentru autoturisme;
- utilizarea în proporție mare a biocombustibililor duce la probleme precum: defrișări, siguranța alimentară a populației;
- combustibilul cu procent mare de etanol nu e indicat mașinilor mai vechi;
- cel mai folosit este bioetanolul în amestec, deoarece bioetanolul pur (E100) nu pornește autovehiculele la temperaturi scăzute [1].

Etanolul ca aditiv pentru benzină are avantajul de a proveni natural din surse regenerabile și produce amestecuri de combustibil care sunt mai puțin sensibile la separarea fazelor în prezența apei la temperaturi joase. Pentru uz industrial este produs din hidratarea etilenei, fermentația cerealelor și din deșeuri organice, forestiere, de agricultură, în general provenite din biomasă.

Benzina cu un conținut de 10 % masă etanol poartă denumirea de gasohol. O problemă o reprezintă emisiile de vapori ale acestor benzine cu conținut de 10 % etanol care sunt mai mari decât ale benzinei în sine și care depind de concentrația etanolului în amestec. Amestecurile de combustibil cu un conținut mare de etanol au emisii de hidrocarburi mai mici decât benzina.

Costurile pentru producerea etanolului din biomasă depind de etapa conversie-fermentație și de recuperarea și anhidrizarea etanolului produs. Costurile ridicate ale proceselor de conversie pirolitică au stimulat dezvoltarea cercetării a conversiei non-termice a biomasei. Un proces nepirolitic s-a făcut pentru conversia biomasei de celuloză. Al doilea factor referitor la costul etanolului provenit din materiale regenerabile face referire la etapele de recuperare și anhidrizare. Fie că etanolul provine din fermentație sau din hidratarea etilenei produsul brut este o soluție diluată apoasă. Separarea și purificarea etanolului provenit din aceasta soluție depind de utilizarea finală a etanolului. Separarea este complicată deoarece etanolul cu apă formează în condiții obișnuite un azeotrop cu temperatură minimă de fierbere. Compoziția azeotropului este funcție de presiune. Proportia etanolului crește în azeotrop dacă presiunea este micșorată; 11,5 kPa azeotropul dispare [3].

Condiția esențială pentru utilizarea amestecurilor de gasohol este ca alcoolul etilic să fie anhidru. Anhidrizarea alcoolului etilic ridică însă unele probleme economice legate de costurile de producție din anumite motive, cum ar fi [4]:

- prin procedeele biotecnologice cunoscute, concentrația alcoolului etilic din mediul fermentat nu depășește 10...12 %;
- deoarece alcoolul etilic formează cu apa un azeotrop cu temperatură minimă de fierbere, anhidrizarea lui nu se poate realiza prin fracționare obișnuită decât până la o concentrație de 96 % masă;
- consumuri energetice ridicate în procesul de fracționare datorate căldurilor latente de vaporizare mari ale componenților principali din amestec (apă și alcool).

Anhidrizarea alcoolului etilic se face prin mai multe procedee [4]:

- fracționare azeotropă;
- fracționare extractivă;
- fracționare azeotrop-extractivă;
- fracționare în vacuum avansat;
- fracționare cu balansul presiunii;
- pervaporare;
- procedee hibride care combină fracționarea cu pervaporarea;
- adsorbția.

Cel mai utilizat procedeu este *fracționarea azeotropă* cu diferiți antrenanți precum: benzenul, pentanul, eterul etilic, ciclohexanul, tricloretilena. Fracționarea azeotropă utilizează un al treilea component care formează un azeotrop binar cu unul din componenții din binarul inițial. Cel mai des se formează azeotrop cu temperatură minimă de fierbere, cel de-al treilea component poartă numele de antrenant. În cazuri speciale se formează azeotrop ternar. Condiția de bază pentru un bun antrenant este aceea de a mări volatilitatea unui component mai mult decât a celuilalt. Utilizarea unui antrenant care formează heteroazeotrop cu componenții inițiali conduce la soluții tehnologice simplificate prin utilizarea în proces a două coloane care au condensatorul și vasul de reflux comune [2].

[Handwritten signatures]

Fracționarea extractivă utilizează un al treilea component relativ nevolatil (solvent) care este introdus în coloana de distilare cu câteva trepte deasupra alimentării cu etanol și care în concentrații relativ ridicate în faza lichid mărește volatilitatea relativă a unui component în detrimentul celuilalt. În cazul amestecului etanol-apă solventul poate crește volatilitatea etanolului (situație în care etanolul apare ca produs de vârf, iar apa rezultând la bază împreună cu solventul) sau a apei (caz în care apa se obține la vârf, etanolul fiind obținut ca produs de bază odată cu solventul). Solvenții folosiți în fracționarea extractivă sunt: etilenglicol sau benzina [2, 3].

Un alt caz al fracționării extractive este folosirea ca solvent a unei hidrocarburi cu temperatură de fierbere ridicată. Un astfel de solvent este mai neideal cu apa decât cu etanolul și inversează volatilitățile inițiale ale etanolului și ale apei determinând următoarea separare: apa se elimină ca produs de vârf și etanolul împreună cu solventul ca produs de bază. Se mai poate folosi ca solvent un amestec de hidrocarburi dintre care o parte din ele vor apărea în produsul de bază. Un brevet a fost acordat în S.U.A. în 1952 pentru utilizarea benzinei la anhidrizarea soluțiilor apoase de etanol [5].

Procesul combinat de fracționare azeotropă și extractivă (procesul Azex) folosește un solvent mixt alcătuit din mai mulți compoziții, unii sunt potriviti ca antrenanți pentru fracționarea azeotropă, alții sunt potriviti ca solvenți în fracționarea extractivă pentru separarea ce urmează a fi făcută. Astfel, compoziții folosiți ca antrenanți apar în produsul de vârf, iar compoziții din solventul folosit la fracționarea extractivă apar în produsul de bază. Există și compoziții intermediare care distribuie producții între vârf și bază. Această metodă de separare este mai complicată comparativ cu folosirea unui singur tip de solvent, doar dacă unul sau ambii produși pot fi folosiți fără o separare viitoare, iar recircularea solventului nu este necesară [3].

Fracționarea în vacuum avansat este considerată o posibilitate de anhidrizare a etanolului datorită faptului că azeotropul dispare la presiuni sub 11.5 kPa. Acest tip de separare la presiuni mici presupune un aranjament de două coloane: prima coloană concentrează etanolul la presiuni moderate până la o compozиție apropiată de azeotrop, iar a doua coloană deshydratează această compozиție prin fracționare la presiuni sub 11.5 kPa [3].

O altă variantă este anhidrizarea etanolului prin utilizarea **balansului presiunii** în două coloane de fracționare care lucrează la presiuni diferite [7].

Pervaporarea este un proces bazat pe membrane în care un flux de alimentare lichid (bulion de fermentație) este pus în contact cu o parte neporoasă sau o membrană poroasă moleculară. Un vacuum este aplicat pe partea cealaltă a membranei care creează curentul de vapori permeat. Componenții lichidului de alimentare din membrană difuzează prin aceasta și se evaporă în curentul de vapori permeat. În cazul îndepărterii alcoolului din apă, prin folosirea unei membrane hidrofobe alcool-selectivă va rezulta un permeat îmbogățit în alcool. Pervaporarea a fost studiată pentru recuperarea etanolului și butanolului din apă și din bulionul de fermentație. Astăzi pervaporarea nu este utilizată pe scară largă pentru recuperarea alcoolului din apă. Energia necesară pentru pervaporarea pe unitate de alcool recuperat variază cu concentrația alcoolului în alimentare. Membrana ideală utilizată pentru recuperarea alcoolului din apă va avea o permeabilitate mare a alcoolului și un factor de separare alcool-apă mare (>20 pentru etanol-apă) [6]. Fracționarea obișnuită acționează până la o valoare a concentrației azeotropului de 95,6 %. Alcoolul se poate deshidrata folosind ca antrenăți benzenul sau n-pantanul, însă cu un consum energetic ridicat, de aceea folosim ca posibilă alternativă osmoza inversă și pervaporarea (procese care folosesc membrane). Atunci când concentrația alcoolului etilic depășește 10 %, presiunea osmotică a acestuia este foarte mare, de aceea osmoza inversă nu este considerată o soluție practică.

Procesele hibride care apelează la pervaporare sunt o alternativă practică potrivită. [7].

Adsorbția este un proces utilizat în ultima perioadă cu certe avantaje. Se utilizează site moleculare pentru adsorbția apei, proces urmat de desorbția apei.

Scopul prezentei invenții este de a elabora un procedeu de anhidrizare a etanolului utilizând fracționarea azeotropă clasică sau îmbunătățită. Ca antrenanți se pot folosi atât compoziții puri, în general hidrocarburi parafinice, izoparafinice, naftenice și aromatice din domeniul de distilare al benzinelor comerciale, cât și amestecuri ale acestora sau diferite fracții compuse din hidrocarburi cu interval de distilare cuprins în cel al benzinelor comerciale, precum și compoziții ai benzinelor comerciale (benzină de cracare catalitică, reformare catalitică, izomerizat și altele similare). Caracteristica



procedeului produs este aceea că în produsul finit (etanolul anhidru cu apă între 100 și 1000 ppm masă) se găsesc în concentrații cuprinse între 100 ppm masă și 20% volum hidrocarburile care compun antrenantul folosit.

Procedeul de anhidrizare din prezenta invenție are două variante:

- (1) În prima variantă se utilizează o instalație de fracționare azeotropă formată din trei coloane operate la presiune cuprinsă între 1.0 și 1.5 bar, prima coloană fiind o coloană de preconcentratie alimentată cu amestecul etanol – apă materie primă obținut din fermentare, la bază separându-se apa în exces cu conținut minim de etanol, la vârf obținându-se un amestec etanol – apă cu conținut de etanol cuprins între 30% masă și 95.6% masă, amestec care alimentează coloana de fracționare azeotropă, în același timp fiind alimentată pe talerul 1 din vârf cu faza organică din separatorul de faze având în componiție etanol, hidrocarburi și apă, pe la bază separându-se un amestec de etanol anhidru (cu conținut de apă de maxim 1000 ppm masă și hidrocarburi în proporție de 100 ppm – 20% masă), la vârf obținându-se un amestec de etanol, hidrocarburi și apă corespunzător azeotropului ternar, care este condensat la temperaturi cuprinse între 30 și 40°C și separat în două faze, faza organică superioară (compusă din etanol, hidrocarburi și ceva apă) care este introdusă ca reflux/antrenant pe primul taler din coloana de fracționare azeotropă, faza apoasă inferioară (care conține și etanol și hidrocarburi în proporții reduse) alimentând coloana de stripare care pe la vârf separă azeotropul ternar și pe la bază apa liberă de etanol și antrenant, care se evacuează la canal, sau care mai conține ceva etanol, caz în care se introduce în alimentarea coloanei de prefracționare, ca antrenanți folosindu-se atât compoziții puri, în general hidrocarburi parafinice, izoparafinice, naftenice și aromatice din domeniul de distilare al benzinelor comerciale, cât și amestecuri ale acestora sau diferite fracții compuse din hidrocarburi cu interval de distilare cuprins în cel al benzinelor comerciale, precum și compoziții ai benzinelor comerciale (benzină de cracare catalitică, reformare catalitică, izomerizat și altele similare).
- (2) În a doua variantă se utilizează o instalație de fracționare azeotropă formată din două coloane operate la presiune cuprinsă între 1.0 și 1.5 bar, prima coloană fiind o coloană de fracționare alimentată cu amestecul etanol – apă materie primă obținut din fermentare precum și cu faza apoasă din vasul separator al coloanei de fracționare



09-10-2013

azeotropă, la bază separându-se apa în exces cu conținut redus de etanol, la vârf obținându-se un amestec etanol – apă cu conținut de etanol cuprins între 30% masă și 95.6% masă, amestec care alimentează coloana de fracționare azeotropă, în același timp fiind alimentată pe talerul 1 din vârf cu faza organică din separatorul de faze având în compoziție etanol, hidrocarburi, apă, pe la bază separându-se un amestec de etanol anhidru (cu conținut de apă de maxim 1000 ppm masă și hidrocarburi în proporție de 100 ppm – 20% masă), la vârf obținându-se un amestec de etanol, hidrocarburi și apă corespunzător azeotropului ternar, care este condensat la temperaturi cuprinse între 30 și 40°C și separat în două faze, faza organică superioară (compusă din etanol, hidrocarburi și ceva apă) care este introdusă ca reflux/antrenant pe primul taler din coloana de fracționare azeotropă, faza apoasă (care conține și etanol și hidrocarburi în proporții reduse) inferioară alimentând coloana de fracționare, ca antrenanți folosindu-se atât compoziții puri, în general hidrocarburi parafinice, izoparafinice, naftenice și aromatice din domeniul de distilare al benzinelor comerciale, cât și amestecuri ale acestora sau diferite fracții compuse din hidrocarburi cu interval de distilare cuprins în cel al benzinelor comerciale, precum și compoziții ai benzinelor comerciale (benzină de cracare catalitică, reformare catalitică, izomerizat și altele similare).

Se dă mai jos două exemple de realizare a invenției în legătură și cu figurile 1 și 2 care reprezintă schemele tehnologice ale proceselor de anhidrizare a etanolului utilizând ca antrenant hidrocarburi sau fracții de hidrocarburi.



Exemplul 1 – Procedeu de anhidrizare a etanolului utilizând trei coloane - conform figurii 2

Prima coloană CL-1 fiind o coloană de preconcentrare este alimentată cu amestecul etanol – apă materie primă obținut din fermentare, la bază separându-se apa în exces cu conținut minim de etanol, la vârf obținându-se un amestec etanol – apă cu conținut de etanol cuprins între 30% masă și 95.6% masă, amestec care alimentează coloana de fracționare azeotropă CL-2, în același timp fiind alimentată pe talerul 1 din vârf cu faza organică din separatorul de faze având în compoziție etanol, hidrocarburi și apă, pe la bază separându-se un amestec de etanol anhidru (cu conținut de apă de maxim 1000 ppm masă și hidrocarburi în proporție de 100 ppm – 20% masă), la vârf obținându-se un amestec de etanol, hidrocarburi și apă corespunzător azeotropului ternar, care este condensat la temperaturi cuprinse între 30 și 40°C și separat în două faze, faza organică superioară (compusă din etanol, hidrocarburi și ceva apă) care este introdusă ca reflux/antrenant pe primul taler din coloana de fracționare azeotropă CL-2, faza apoasă inferioară (care conține și etanol și hidrocarburi în proporții reduse) alimentând coloana de stripare CL- 3 care pe la vârf separă azeotropul ternar și pe la bază apă liberă de etanol și antrenant, care se evacuează la canal, sau care mai conține ceva etanol, caz în care se introduce în alimentarea coloanei de prefracționare.

Drept antrenanți se pot folosi atât compoziții puri, în general hidrocarburi parafinice, izoparafinice, naftenice și aromatice din domeniul de distilare al benzinelor comerciale, cât și amestecuri ale acestora sau diferite fracții compuse din hidrocarburi cu interval de distilare cuprins în cel al benzinelor comerciale, precum și compozitii ai benzinelor comerciale (benzină de cracare catalitică, reformare catalitică, izomerizat și altele similare).



Exemplul 2 – Procedeu de anhidrizare a etanolului utilizând două coloane - conform figurii 2

Prima coloană CL-1, fiind o coloană de fracționare, este alimentată cu amestecul etanol – apă materie primă obținut din fermentare precum și cu faza apoasă din vasul separator al coloanei de fracționare azeotropă, la bază separându-se apa în exces cu conținut redus de etanol, la vârf obținându-se un amestec etanol – apă cu conținut de etanol cuprins între 30% masă și 95.6% masă, amestec care alimentează coloana de fracționare azeotropă CL-2, în același timp fiind alimentată pe talerul 1 din vârf cu faza organică din separatorul de faze având în compoziție etanol, hidrocarburi, apă, pe la bază separându-se un amestec de etanol anhidru (cu conținut de apă de maxim 1000 ppm masă și hidrocarburi în proporție de 100 ppm – 20% masă), la vârf obținându-se un amestec de etanol, hidrocarburi și apă corespunzător azeotropului ternar, care este condensat la temperaturi cuprinse între 30 și 40°C și separat în două faze, faza organică superioară (compusă din etanol, hidrocarburi și ceva apă) care este introdusă ca reflux/antrenant pe primul taler din coloana de fracționare azeotropă CL-2, faza apoasă (care conține și etanol și hidrocarburi în proporții reduse) inferioară alimentând coloana de fracționare CL-1.

Drept antrenanți se pot folosi atât compoziții puri, în general hidrocarburi parafinice, izoparafinice, naftenice și aromatice din domeniul de distilare al benzinelor comerciale, cât și amestecuri ale acestora sau diferite fracții compuse din hidrocarburi cu interval de distilare cuprins în cel al benzinelor comerciale, precum și compozitii ai benzinelor comerciale (benzină de cracare catalitică, reformare catalitică, izomerizat și altele similare).

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- se utilizează scheme tehnologice convenționale de fracționare azeotropă îmbunătățite prin reducerea numărului de coloane care înseamnă reducerea costurilor de investiție;
- ca antrenant se utilizează hidrocarburi individuale, fracții de hidrocarburi sau compozitii de benzine, toate existente în oricare rafinărie cu profil de carburanți;



17/

a - 2 0 1 3 - - 0 0 7 3 2 -
0 9 -10- 2013

- operarea coloanei de frăționare azeotropă astfel încât în etanolul produs să rămână și o cantitate de hidrocarburi cuprinsă între 100 ppm masă și 20% masă reduce costurile cu agenții termici cu până la 10%;

- hidrocarburile reziduale din etanol nu prezintă nici un inconvenient din moment ce ele sunt compozițiile benzinei comerciale în care se adaugă etanolul.



BIBLIOGRAFIE

1. E. Horoba, Gh. Cristian, L. Horoba *Tehnologia de valorificare a produselor naturale*, Ed. Corson, Iasi, 2001;
2. F. Oprea, I. Stoica, *Production of Anhydrous Ethanol Using Azeotropic Distillation with Petroleum Cuts or Gasoline Pool*, Revista de chimie, ISSN 0034-7752, pp 231-242, vol. 59, nr. 2, febr. 2008;
3. C. Black, *Distillation Modeling of Ethanol Recovery and Dehydration Processes for Ethanol and Gasohol*, CEP, sept. 1980;
4. C. Strătulă, F. Oprea, D. Mihăescu, *Anhidrizarea alcoolului etilic prin fracționareazeotropă utilizând un nou antrenant*, Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești, 2005;
5. Costică Strătulă, *Fracționarea, principii și metode de calcul*, Ed. Tehnică, București, 1986;
6. Leland M. Vane PhD, *Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths*, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 2008;
7. Florin Oprea, *Procese neconvenționale de separare*, Ed. Staff, volumul 1, 2001.



REVENDICARE 1

Procedeu de anhidrizare a etanolului caracterizat prin aceea că se utilizează o instalație formată din trei coloane operate la presiune cuprinsă între 1.0 și 1.5 bar, prima coloană fiind o coloană de preconcentratie alimentată cu amestecul etanol – apă materie primă obținut din fermentare, la bază separându-se apă în exces cu conținut minim de etanol, la vârf obținându-se un amestec etanol – apă cu conținut de etanol cuprins între 30% masă și 95.6% masă, amestec care alimentează coloana de fracționare azeotropă, în același timp alimentată pe talerul 1 din vârf cu faza organică din separatorul de faze având în compoziție etanol, hidrocarburi și apă, pe la bază separându-se un amestec de etanol anhidru (cu conținut de apă de maxim 1000 ppm masă și hidrocarburi în proporție de 100 ppm – 20% masă), la vârf obținându-se un amestec de etanol, hidrocarburi și apă corespunzător azeotropului ternar, care este condensat la temperaturi cuprinse între 30 și 40°C și separat în două faze, faza organică superioară (compusă din etanol, hidrocarburi și ceva apă) care este introdusă ca reflux/antrenant pe primul taler din coloana de fracționare azeotropă, faza apoasă inferioară (care conține și etanol și hidrocarburi în proporții reduse) alimentând coloana de stripare care pe la vârf separă azeotropul ternar și pe la bază apă liberă de etanol și antrenant, care se evacuează la canal, sau care mai conține ceva etanol, caz în care se introduce în alimentarea coloanei de prefracționare, ca antrenanți folosindu-se atât compoziții puri, în general hidrocarburi parafinice, izoparafinice, naftenice și aromatice din domeniul de distilare al benzinelor comerciale, cât și amestecuri ale acestora sau diferite fracții compuse din hidrocarburi cu interval de distilare cuprins în cel al benzinelor comerciale, precum și compoziții ai benzinelor comerciale (benzină de cracare catalitică, reformare catalitică, izomerizat și altele similare).

REVENDICARE 2

Procedeu de anhidrizare a etanolului caracterizat prin aceea că se utilizează o instalație formată din două coloane operate la presiune cuprinsă între 1.0 și 1.5 bar, prima coloană fiind o coloană de fracționare alimentată cu amestecul etanol – apă materie primă obținut din fermentare precum și cu faza apoasă din vasul separator al coloanei de fracționare azeotropă, la bază separându-se apă în exces cu conținut redus de etanol, la



vârf obținându-se un amestec etanol – apă cu conținut de etanol cuprins între 30% masă și 95.6% masă, amestec care alimentează coloana de fracționare azeotropă, în același timp alimentată pe talerul 1 din vârf cu faza organică din separatorul de faze având în compoziție etanol, hidrocarburi, apă, pe la bază separându-se un amestec de etanol anhidru (cu conținut de apă de maxim 1000 ppm masă și hidrocarburi în proporție de 100 ppm – 20% masă), la vârf obținându-se un amestec de etanol, hidrocarburi și apă corespunzător azeotropului ternar, care este condensat la temperaturi cuprinse între 30 și 40°C și separat în două faze, faza organică superioară (compusă din etanol, hidrocarburi și ceva apă) care este introdusă ca reflux/antrenant pe primul taler din coloana de fracționare azeotropă, faza apoasă (care conține și etanol și hidrocarburi în proporții reduse) inferioară alimentând coloana de fracționare, ca antrenanți folosindu-se atât compoziții puri, în general hidrocarburi parafinice, izoparafinice, naftenice și aromatice din domeniul de distilare al benzinelor comerciale, cât și amestecuri ale acestora sau diferite fracții compuse din hidrocarburi cu interval de distilare cuprins în cel al benzinelor comerciale, precum și compozitii ai benzinelor comerciale (benzină de cracare catalitică, reformare catalitică, izomerizat și altele similare).



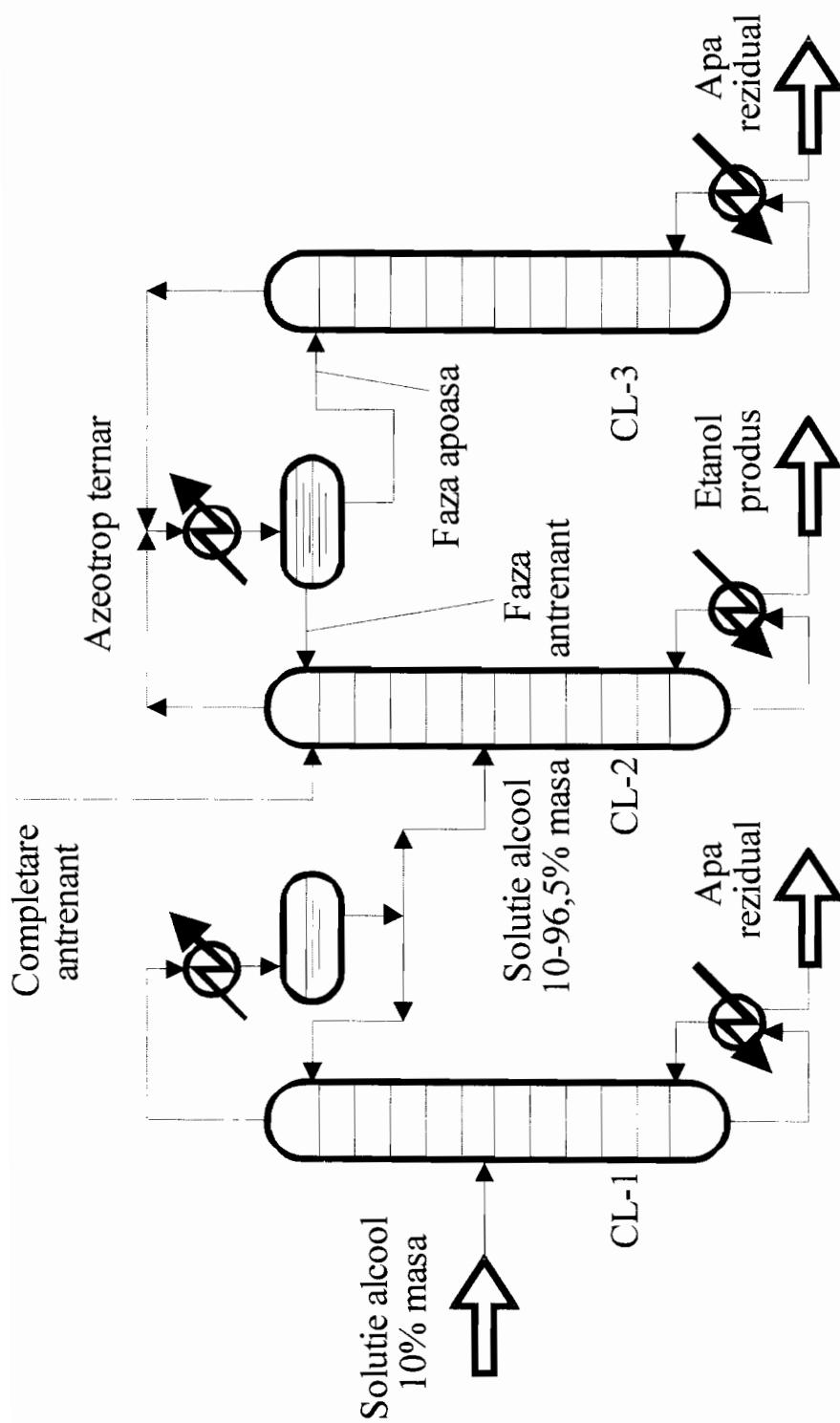


Figura 1 Schema instalației din exemplul 1 de aplicare

[Handwritten signature]

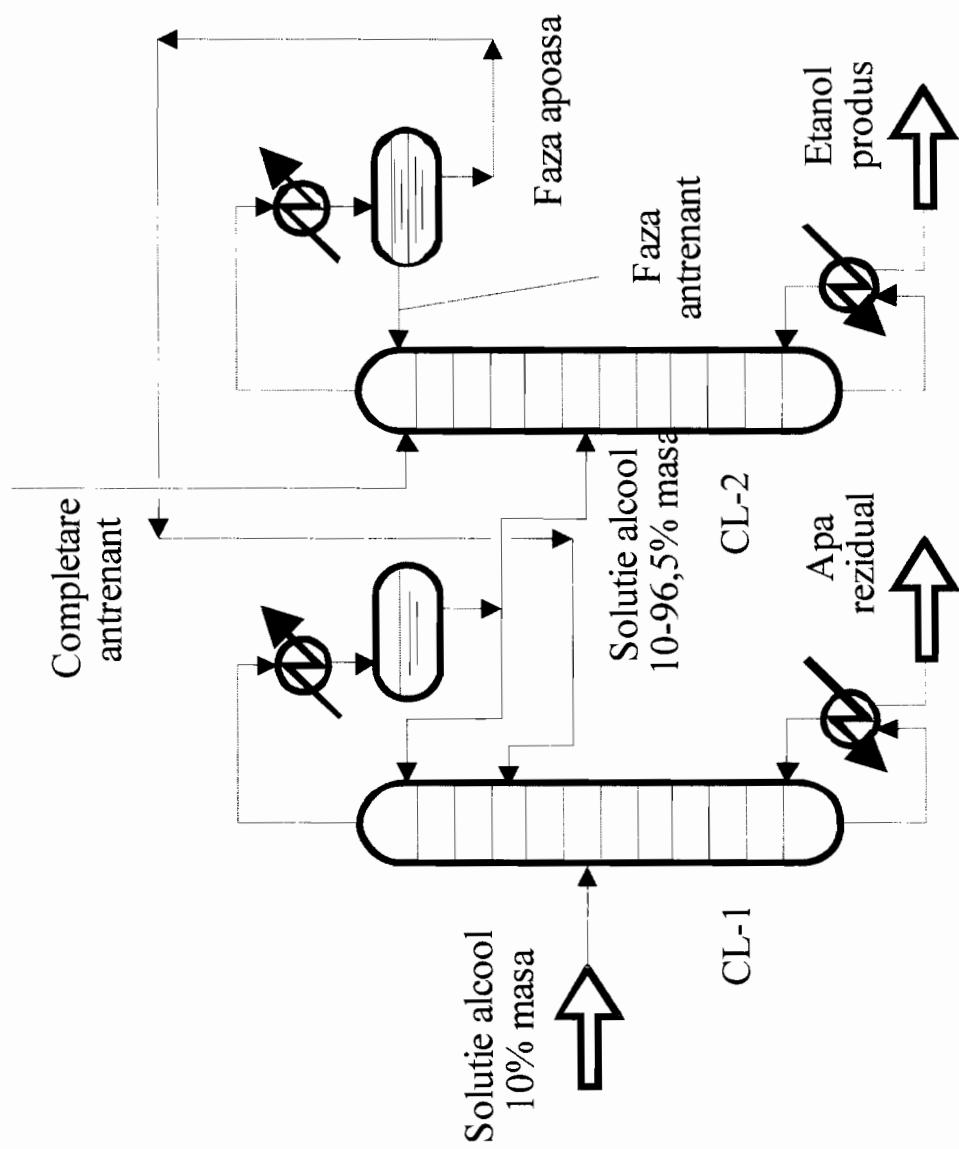


Figura 2 Schema instalatiei din exemplul 2 de aplicare

[Handwritten signature]