

БРЕМЕРС Г.<sup>1</sup>, ШКЕЛЕ А.<sup>1</sup>, БИРЗИЕТИС Г.<sup>1</sup>, ГУЛБИС В.<sup>1</sup>,  
БЛИЯ А.<sup>1</sup>, ДИНДУНЕ А.<sup>2</sup>, КАНЕПЕ З.<sup>2</sup>, КРЕЙЛЕ Р.<sup>2</sup>, ДАНИЛЕВИЧ А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Латвийский сельскохозяйственный университет,

<sup>2</sup>Институт неорганической химии Рижского Технического университета

<sup>3</sup>Институт микробиологии и биотехнологии Латвийского Университета

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО СПИРТА С ПОМОЩЬЮ КРИСТАЛЛОГИДРАТА ФОСФАТА

Розглянуто новий принцип використання солей для одержання етанолу, який полягає у тому, що фосфатна сіль поглинає з водоспиртової суміші не воду, а етанол, який у подальшому відщеплюється від кристалів термічним шляхом.

Рассмотрен новый принцип использования минеральных солей для получения обезвоженного этанола, заключающийся в том, что фосфатная соль поглощает из водо-спиртовой смеси не воду а этанол, который в дальнейшем отщепляется от кристаллов термическим путем.

New methods of the using of mineral salts for the absolute alcohol extracting are view. Salt joins ethanol but not water in the alcohol-water solution and this ethanol is easily separated in pure water under the impact of heat.

Минеральные соли для получения абсолютного спирта могут быть использованы различными способами. Самым давним и более изученным является метод солевой дистилляции [1, 2]. В основе метода лежит принцип преодоления азеотропной точки изменением соотношений парциальных давлений паров в смеси вода – спирт при добавлении к перегоняемой среде подходящих солей, например, хлорида кальция, ацетата калия или других.

Модификацией солевой дистилляции является предложенный нами метод безфлегмовой солевой перегонки спирта [3], где, кроме изменения соотношений парциальных давлений паров, используется принцип присоединения воды молекулами солей при образовании кристаллогидратов, например,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Расчеты показывают, что при безфлегмовой солевой дистилляции, расход энергии на перегонку можно сократить почти вдвое.

В последнее время актуализируется третий вид применения солей для получения абсолютного спирта. Известно, что кристаллы некоторых солей, например,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , выпадая из насыщенных растворов, в которых находится этиловый спирт, в определенных условиях, вместо воды в строение кристаллов включают молекулы спирта [4]. Это значит – вместо кристаллогидратов образуются кристаллоэтанолаты. Включенный в

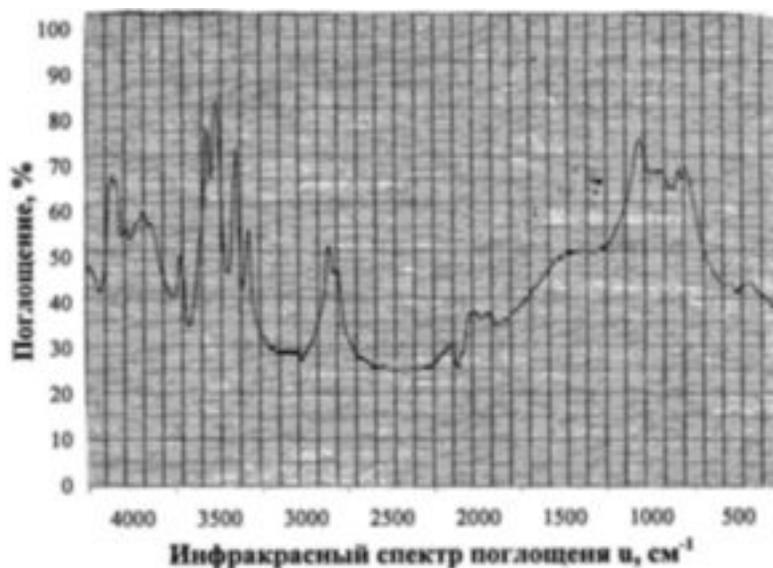
кристаллы спирт термическим методом можно отщепить и, таким образом, получить этиловый спирт сверхазеотропной концентрации.

Использование такого способа для получения абсолютного спирта затрудняет хорошая растворимость этих солей. Это обуславливает необходимость высоких концентраций в растворах для кристаллизации. Неудобства создает и повышенная температура, необходимая для отщепления спирта от кристаллов.

На 14-ой Европейской конференции по биомассе (2005 г. Париж) имело место сообщение о том, что малорастворимый кристаллогидрат фосфата магния,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , в спирто – водном растворе присоединяет этанол, который под воздействием тепла потом легко выделить в чистом виде. Расход энергии при том, по утверждению авторов, составляет лишь одну пятую часть от уровня существующих методов получения абсолютного спирта [5].

Информация, однако, почти не содержит технологических сведений, не ясны свойства и поведение этого соединения в спирто – водной среде. Это вызвано тем, что новый метод проходит процесс патентования.

Идея показалась нам заманчивой и, имея ввиду накопленный нами опыт по применению солей для получения абсолютного спирта, мы ре-



**Рис. 1.** ИК – спектр синтезированного кристаллогидрата магния  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ .

шили заняться и этим направлением. Первой задачей явилось получение упомянутой соли. Оказалось, что такая соль не значится в доступных каталогах химических соединений, ее невозможно купить и нужно было синтезировать самим. Для этого пришлось ознакомиться с методом синтеза соли и ее свойствами [6, 7, 8, 9].

Кристаллы соли  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$  имеет сложную структуру, состоящую из нескольких слоев, между которыми образуются свободные силы связи.

Благодаря этим силам, кристаллы, кроме двадцати двух молекул воды, способны абсорбировать дополнительные молекулы воды или этанола. При этом молекулы спирта из-за повышенной способности образовывать межмолекулярные связи абсорбируются лучше, чем молекулы воды. Поэтому спирт из водно-спиртовых растворов концентрируется на поверхности кристаллов соли.

Решающим фактором абсорбции этанола на поверхности кристаллов данной соли является комплектация всех двадцати двух молекул воды в кристаллогидрате. У кристаллогидратов фосфата магния с меньшим содержанием гидратной воды абсорбция этанола малоэффективна или не происходит вовсе.

Однако именно последние из двадцати двух молекул кристаллизационной воды в молекуле соли привязаны не очень прочно. При нагревании соли уже при температуре 50 °С начинается отщепление кристаллизационной воды и соль теряет описанную абсорбиционную способность.

Синтез соли  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$  может произойти осаждением ее из растворимой соли магния раствором щелочного фосфата [6, 8] или взаимодействием гидроокиси магния и ортофосфорной кислоты [7].

Для контроля результата синтеза применяются рентгенофазовый, дифференциально – термический (ДТА), инфракрасно – спектроскопический (ИК) и др. методы.

### **Экспериментальная часть**

Первым этапом настоящей работы явилось получение кристаллогидрата магния и проверка (идентификация) синтезированной соли.

Кристаллогидрат магния получен тремя способами:

- ◆ с использованием  $MgCl_2 \cdot 6H_2O + Na_2HPO_4$  в избытке;
- ◆ с использованием  $MgCl_2 \cdot 6H_2O + Na_2HPO_4$  в стехиометрических соотношениях;
- ◆ взаимодействием MgO и ортофосфорной кислоты.

Индивидуальность соединения устанавливали рентгенофазовым, дифференциально – термическим (ДТА) и инфракрасно – спектроскопическим (ИК) методами.

Все методы подтвердили образование индивидуального кристаллогидрата фосфата магния  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ . В качестве примера на рис.1

показан ИК – спектр соли, полностью соответствующий необходимым (требуемы) параметрам.

Начата проверка сорбционных способностей синтезированной соли.

### **Выводы**

1. Метод получения абсолютного спирта с использованием фосфата магния заманчив из-за большой экономии энергии (80%), но требует надлежащей проверки.

2. Проверки рентгенофазовым, дифференциально-термическим и инфракрасно-спектроскопическими методами показали, что использованными методами синтеза получено вещество с химической формулой  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ .

3. Планируется проверка спиртоабсорбционной способности соли и выделение из нее абсолютного спирта путем вакуумной дистилляции.

*Работа выполняется при финансовой помощи Латвийского фонда защиты среды.*

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Цунарис И.И., Добросердов Л.Л., Коган В.В.* Солевая ректификация. – М.: Химия, 1969. – 198 с.

2. *Furter W.F.* Production of Fuel – Grade Ethanol by Extractive Distillation Employing the Salt

Effect // Separation and Purification Methods. – 1993 – V. 22, No1. – PP.1–21.

3. *Бремерс Г., Шкеле А., Бирзиетис Г., Гулбис В., Данилевич А.* Исследование принципов устройства и работы пилотной установки для безфлегмовой солевой перегонки спирта // Промышленная теплотехника. – 2005. – Т. 27, № 6. – С. 31–36.

4. *Справочник химика*, 2-ое изд., том 3. – М.-Л.: Химия, 1964. – 1168 с.

5. *Grassi G., Nilsson L., Grassi A.* New Technology for Bioethanol Production // Proceedings 14th European Biomass Conference.- Paris – 2005. – PP. 1090–1093.

6. *Ahmed S.* Magnesium Phosphate. Part 1. Study of x – ray diffraction, infrared absorbcion and thermal decomposition of  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$  // J. Pak. J. Sci. – 1973. – V. 25, No1-3. – PP.119–123.

7. *Бакаев А.Я., Дзисько В.А., Каракчиев Л.Г., Мороз Э.М. и др.* Влияние условий приготовления на физико – химические свойства фосфатов // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, вып. 5. – С. 1275–1282.

8. *Schroeder L.W., Mathew M., Brown W.E.*  $XO_4^{n-}$  ion hydration. The crystal strukturs of  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$  // J. Phys. Chem. – 1978. – V. 82, No21. – PP. 2335–2340.

9. *Magnesium phosphate hydrate -  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ .* JCPDS-ICDD, 35-186. (from Catti M. et.al. Z. Kristallogr. – 1981. – V.165, No53).