

УДК 66.021.2.3.048

В. Ю. Попов, А. Ю. Волошко, Е. В. Замятин

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АБСОЛЮТИРОВАННОГО СПИРТА В ВАКУУМЕ

Государственное предприятие «Поповский экспериментальный завод», с. Поповка, Конотопский р-н,
Сумская обл.

Исследован процесс абсолютирования спирта в вакууме под воздействием микроволнового поля. Рассчитана энергетическая эффективность микроволнового процесса в сравнении с традиционным термическим.

Введение

Известно, что спирт, получаемый обычными методами ректификации, не может содержать больше 95,7 мас.% спирта, что отвечает его содержанию в азеотропной смеси, образованной из спирта и воды при атмосферном давлении [1]. Однако, для некоторых целей, например, в лакокрасочной, фармацевтической, косметической и парфюмерной отраслях промышленности требуется этанол, практически не содержащий воды. Абсолютированный спирт применяется в промышленности органического синтеза, широко используется в лабораторной практике. Абсолютированный спирт, образующий устойчивые смеси с бензином, получил широкое распространение в ряде зарубежных стран как моторное топливо [2,3].

Существует несколько методов получения абсолютированного спирта [1]:

- 1) при помощи связывания воды твердыми водосвязывающими материалами на холоду;
- 2) с применением жидких водосвязывающих веществ;
- 3) с применением методов, основанных на явлениях азеотропизма;
- 4) с применением растворов солей, смещающих азеотропную точку (солевое абсолютирование);
- 5) использование явления диффузии паров через пористые перегородки;
- 6) абсолютирование под вакуумом.

Методом связывания воды твердыми водотнимающими чаще всего пользуются в лабораторной практике, в то время как в промышленности наибольшее значение получил азеотропный метод.

Однако развитие промышленности в последние годы все больше ориентировано на развитие ресурсо- и энергосберегающих технологий, а так-

же экологически чистых производств во всем мире [4–9]. В этой связи, более привлекательным представляются методы, не требующие применения дополнительных реагентов (таких как бензол или циклогексан, используемые в азеотропном методе), т. е. методы вакуумного абсолютирования или мембранные методы [10,11].

В данной работе мы подробно остановимся на методе абсолютирования под вакуумом. Известно, что состав азеотропа зависит от давления и согласно второму закону Вревского, при понижении давления возрастает массовая доля низкокипящего компонента в азеотропной смеси [1]. Так, при давлении 100 мм рт. ст. азеотропная смесь содержит 99,56 мас.%, а при 70 мм рт. ст. азеотроп и вовсе не образуется и гонится уже 100%-ный спирт. Таким образом, существует реальная возможность даже при сравнительно небольшом вакууме получать продукт с содержанием спирта, приближающемся к 100%.

Как известно из литературных источников [1], расход пара на производство безводного спирта составляет 63 кг/дал, если крепость ректификата, поступающего на обезвоживание, составляет 96 об.%. В случае, если абсолютный спирт получают непосредственно из бражки, расход пара существенно ниже и составляет по разным источникам от 15–20 до 35–40 кг/дал. При производстве топливного этанола с использованием гексана расход пара на уровне 45–50 кг/дал [12].

Очевидно, что использование традиционных схем с использованием пара предполагает довольно высокие энергозатраты. Для качественного снижения потребления энергии необходимо переходить на альтернативные источники энергии, такие как микроволновый (МВ) нагрев, который за последнее десятилетие приобрел огромную популярность [4–7,13,14].

Такие преимущества МВ нагрева как непосредственное взаимодействие МВ излучения с веществом, объемность и низкая инерционность нагрева, минимальные температурные градиенты, являются предпосылками для использования МВ нагрева в различных отраслях промышленности с целью разработки энергосберегающих технологий. Необходимым условием для применения МВ излучения к тому или иному процессу является способность вещества или материала поглощать микроволны, характеризуемая величиной $\text{tg}\delta$ (табл. 1).

Таблица 1

Физические константы воды и спирта

Физическая константа	Вода	Спирт
Температура кипения, °С	100	78,3
Удельная теплота испарения, МДж/кг	2,3	0,9
Удельная теплоемкость при 20°С, кДж/(кг·К)	4,2	2,39
$\text{tg}\delta$	0,13	0,95
ϵ	80,4	24,3

Спирт обладает высокой поглощательной способностью ($\text{tg}\delta=0,95$), в то время как вода представляет собой умеренно поглощающую жидкость ($\text{tg}\delta=0,13$). Более того, температура кипения, теплота испарения и теплоемкость у спирта гораздо ниже, чем у воды (табл. 1), что в совокупности дает основания с высокой вероятностью предполагать, что применение МВ излучения к процессу абсолютирования спирта в вакууме может быть достаточно эффективным и привести к заметному сокращению энергозатрат. Кроме того, благодаря непосредственному вводу МВ излучения в зону абсолютирования взамен использования паробогрователей, возможно значительное упрощение конструкции ректификационной установки.

Таким образом, основываясь на теоретических предпосылках и на практическом опыте, целью данной работы является изучение энергетической эффективности вакуумного абсолютирования спирта в МВ поле в лабораторном масштабе. В работе также обсуждаются энергетические аспекты масштабирования процесса до полупромышленного и промышленного объема.

Экспериментальная часть

Описание установки и методики эксперимента

Для проведения экспериментов по вакуумному абсолютированию спирта использовали типичную лабораторную установку для проведения ректификации, состоящую из стеклянной колбы, заполненной исходным водным спиртом, в центральную горловину которой установлена разделительная колонка, соединенная с головкой полной конденсации и приемником дистиллята (рисунок).

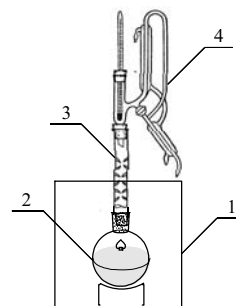


Схема установки для проведения ректификации в микроволновом поле (реальный масштаб не отображен):

- 1 – МВ резонатор; 2 – водноспиртовая смесь;
- 3 – разделительная колонка; 4 – головка полной конденсации; 5 – приемник дистиллята (на схеме не указан)

В термических экспериментах для обогрева колбы с водным спиртом использовали колбонагреватель LTHS 250 (Чехия). В экспериментах, проводимых с использованием МВ нагрева перегонную колбу с разделительной колонкой помещали в МВ резонатор, в то время как головка полной конденсации и приемник дистиллята помещались снаружи.

Для создания пониженного давления установку подключали к вакуумному насосу. Количество отбираемого дистиллята регулировали вентилем. Контроль давления осуществляли с помощью вакуумметра (точность 1 мм рт. ст.). Температуру водноспиртовой смеси в колбе измеряли с помощью ИК-пирометра (точность 0,5°С). Температуру паров контролировали лабораторным ртутным термометром (точность 0,2°С).

Анализ спирта

Анализ абсолютированного спирта осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) по ДСТУ 426:2003. Анализ исходной водноспиртовой смеси осуществляли ареометрическим методом.

Результаты эксперимента

Для исследования эффективности разделения водноспиртовых смесей в вакууме под воздействием МВ излучения были проведены эксперименты, в которых в качестве исходного водного спирта использовали спирт-ректификат (96,6 об.%) и водноспиртовую смесь с содержанием спирта 80 об.%, давление во всех опытах поддерживалось на уровне 50 мм рт. ст.

Для сравнения эффективности процесса ректификации была проведена серия экспериментов с использованием термического источника нагрева – электрического колбонагревателя. Содержание спирта в исходном водном спирте определяли путем измерения плотности с помощью ареометра и дальнейшего нахождения значения содержания спирта с помощью алкоголиметрических таблиц. Тем же методом пользовались и для «экспресс» – определения крепости спирта в дистилляте, пос-

ле чего определяли содержание в нем спирта методом ГЖХ.

Для подтверждения достоверности факта получения абсолютного спирта содержание спирта определяли также и расчетным путем, исходя их известной концентрации исходного спирта и убыли массы в процессе ректификации. Расчетные данные подтвердили правильность ареометрического метода и ГЖХ-анализа (табл. 2).

Таблица 2

Результаты анализа спиртового дистиллята, полученные различными методами

Содержание спирта в водноспиртовой смеси, об.%	Содержание спирта в дистилляте, об.%		
	ГЖХ	Ареометрический	Расчетный
80	99,5	99,6	99,8
96,6	99,7	99,7	99,9

Видно, что результаты, полученные разными методами, довольно близки. Таким образом, можно с высокой степенью достоверности утверждать, что в поставленных экспериментах был получен абсолютный спирт с содержанием основного вещества близким к 100%.

Для сравнения энергетической эффективности процессов получения абсолютного спирта двумя методами — термическим и МВ — были рассчитаны затраты энергии (табл. 3) по следующей формуле:

$$Q = P \times t$$

где Q — количество затраченной энергии, Дж; P — мощность нагревателя, Вт; t — время работы нагревателя, с.

Работа вакуумного насоса в расчетах не учитывалась.

Таблица 3

Энергетические затраты на получение абсолютного спирта при термической и микроволновой ректификации

Крепость исходного спирта, об.%	Энергозатраты на получение 1 л спирта, МДж	
	Термический нагрев	МВ нагрев
80	4,8	1,7
96,6	3,85	1,35

Как следует из табл. 3, энергозатраты на получение абсолютного спирта при обезвоживании спирта-ректификата несколько ниже в сравнении с обезвоживанием 80%-го спирта как в случае термического, так и МВ нагрева.

Сравнение термического и МВ экспериментов показывают, что затраты энергии в случае МВ нагрева примерно втрое ниже. Таким образом, наши предположения о более высокой эф-

фективности МВ вакуумного абсолютирования в сравнении с термическим успешно подтвердились. Следует отметить, что этот показатель может быть еще более улучшен при масштабировании процесса до полупромышленного или промышленного объема по сравнению с лабораторными данными. В более ранней работе [15] на других объектах было показано, что при малом заполнении МВ резонатора показатель эффективности использования МВ энергии довольно невелик. Так, при заполнении резонатора менее чем на 5% по объему, как в нашем случае, количество используемой МВ энергии резко падает ниже уровня 20%. Оптимальным является заполнение резонатора на 50–60%, при этом системой используется около 70% вводимой МВ энергии. Т. е., фактически, при оптимизации соответствующего промышленного оборудования с учетом использования МВ нагрева доля использования вводимой МВ энергии может быть увеличена как минимум втрое, т. е. втрое снижены энергозатраты. Опираясь на эти данные, можно также прогнозировать повышение энергетической эффективности в случае промышленного вакуумного МВ абсолютирования спирта. Так, если потребление энергии в наших МВ лабораторных экспериментах составило 1,35 МДж на получение 1 л абсолютного спирта, то в пересчете на 1 дал этот показатель составит 13,5 МДж. Если исходить из возможности трехкратного снижения энергозатрат при масштабировании и оптимизации процесса, то на получение 1 дал абсолютного спирта потребуется 4,5 МДж энергии.

Выводы

Исследован процесс вакуумного абсолютирования спирта в МВ поле.

Показано, что в результате замены термического нагрева на МВ наблюдается снижение потребления электроэнергии практически в 3 раза.

При масштабировании лабораторного процесса до полупромышленного или промышленного объема за счет увеличения эффективности использования МВ излучения энергопотребление может составить порядка 4,5 МДж энергии на получение 1 дал абсолютного спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта. — М.: Издательство Пищевая промышленность, 1969. — 302 с.
2. Thomsen A.B., Schmidt A.S. Further development of chemical and biological processes for production of bioethanol // Information Service Department. — Risø, 1999. — 212 с.
3. Васильев Р.Г. Перспективы развития производства биотоплива в России. Сообщение 2: биоэтанол // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. — 2007. — Т.3. — № 2. — С.50-60.
4. Energy Efficiency in Chemical Reactions: A

- Comparative Study of Different Reaction Techniques / M.J. Gronnow, R.J. White, J.H. Clark, D.J. Macquarrie // *Org. Process Res. Dev.* — 2005. — № 9. — С.516.
5. Moseley J.D., Woodman E.K. Energy Efficiency of Microwave — and Conventionally Heated Reactors Compared at meso Scale for Organic Reactions // *Energy Fuels.* — 2009. — № 23. — С.5438-5447.
6. Kappe C.O., Stadler A. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry.* — Wiley-VCH: Weinheim, 2006. — 410 с.
7. A Commercial Continuous Flow Microwave Reactor Evaluated for Scale-Up. / F. Bergamelli, M. Iannelli, J.A. Marafie, J.D. Moseley // *Org. Process Res. Dev.* — 2010. — № 14. — С.926-930.
8. Fleitera T., Worrell E., Eichhammer W. Barriers to energy efficiency in industrial bottom-up energy demand models — A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* — 2011. — №15. — С.3099-3111.
9. US energy conservation and efficiency policies: Challenges and opportunities / R.K. Dixona, E. McGowanb, G. Onyskoa, R.M. Scheer // *Energy Policy.* — 2010. — № 38. — С. 6398-6408.
10. Mehta G.D. Comparison of membrane processes with distillation for alcohol/water separation // *J. of Membrane Science.* — 1982. — № 12. — С.1-26.
11. Kaminski W., Marszalek J., Ciolkowska A. Renewable energy source — Dehydrated ethanol // *Chem. Eng. J.* — 2008. — Т.135. — № 1-2. — С. 95-102.
12. Мищенко А.С., Кузюк Г.А., Михненко Е.А. Производство биотоплива на спиртовых заводах Украины // Прогрессивные технологии и современное оборудование - важнейшие составляющие успеха экономического развития спиртовой и ликероводочной промышленности.: Тез. докл. IV Междунар/ научно-практической конф. — М.: Пищевая промышленность. — 2003. — С. 121-125.
13. Leadbeater N.E. *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry.* - CRC Press, Taylor&Francis Group, 2011. — 290 с.
14. Influence of microwave irradiation on a polyesterification reaction / M. Komorowska, G.D. Stefanidis, T. Van Gerven, A.I. Stankiewicz // *Chem. Eng. J.* — 2009. — № 155. — С.859-866.
15. A Facile Microwave-Mediated Drying Process of Thermally Unstable / Labile Products / Pinchukova N.A., Voloshko A.Y., Shyshkin O.V., Chebanov V.A., Van de Kruijs B.H.P., Arts J.C.L., Dressen M.H.C.L., Meuldijk J., Vekemans J.A.J.M., Hulshof L.A. // *Org. Process Res. Dev.* — 2010. — № 14. — С.1130-1139.

Поступила в редакцию 11.08.2011