

УДК66.093.48:549.67

РОЗРОБЛЕННЯ ЕФЕКТИВНОГО ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ЗНЕВОДНЕННЯ БРАЖНОГО ДИСТИЛЯТУ

*Корнієнко Володимир Вікторович інженер
Мельник Людмила Миколаївна д.т.н., професор
Таран Віталій Михайлович д.т.н., професор
Національний університет харчових технологій*

Kornienko V.

MelnikL.

TaranV.

National University of Food Technologies

Анотація: наведено існуючі способи зневоднення етанолу та вимоги до складу біоетанолу міжнародних стандартів. Обґрунтовано доцільність зневоднення водно-спиртових розчинів низьких концентрацій, наприклад, бражного дистиляту морденітом. Доведена адсорбційна спроможність морденіта щодо основних груп домішок спирту при зневодненні. Розроблена конструкція адсорбера для зневоднення бражного дистиляту морденітом і запропонована схема установки для здійснення цього процесу.

Ключові слова: біоетанол, морденіт, поетапне зневоднення, бражний дистилят, адсорбер.

Аналіз досліджень та публікацій

Україна, як індустріальна держава, потребує великої кількості етанолу, особливо, технічного, який використовується в хімічній, біохімічній, целюлозно-паперовій, текстильній, легкій, металургійній, машино- та приладобудівній, автотранспортній промисловостях. Загалом, близько 160 виробництв використовують технічний спирт, як первинну сировину. Крім того, технічний етанол, після зневоднення, може використовуватися, як моторне паливо[1-2].

Будучи одним з найбільших виробників спирту в Східній Європі, Україна для технічних потреб виробляє його лише 4...5 % від загальної потужності спиртових заводів, в той час як в індустріально розвинутих державах на технічні потреби, в т.ч. і на виробництво паливного етанолу, витрачається 80...95 % всієї кількості етанолу, що виробляється[1].

Виробництво етанолу, що використовується як добавка до моторного палива, є одним із пріоритетних напрямків роботи спиртової галузі України, бо використання паливного етанолу зменшить залежність держави від імпорту енергоносіїв, стабілізує роботу спиртових заводів, сприятиме збереженню існуючих та створенню нових робочих місць, яку харчовій промисловості, так і в сільському господарстві [3].

Виробництво паливного етанолу не вимагає глибокого його очищення від домішок. Він є, по суті, зневодненим етиловим спиртом із визначеним вмістом органічних домішок та денатуруючих речовин. Але, в зв'язку з різними та постійно змінними міжнародними стандартами на паливний етанол (біоетанол) [2], потрібно враховувати вимоги до якості кінцевого продукту при проектуванні обладнання та установок для його зневоднення.

Аналіз літературних джерел показує, що розробляючи технологічні схеми установок для виробництва паливного етанолу, необхідно наперед знати вимоги основного споживача продукції. У відповідності до них потрібно передбачати відповідні технологічні рішення на ділянці брагоректифікації для зниження вмісту тих чи інших компонентів – кислот, альдегідів, метанолу.

Наприклад, міжнародна асоціація торгівлі етанолом (International Ethanol Trade Association - IETNA), що об'єднує біля 46 фірм – виробників, споживачів і трейдерів, обмежує вміст домішок на тому ж рівні, що і в стандартах ASTM, а саме: вміст метанолу – не більше 3500 мг/л і вищих спиртів

16000 мг/л, кислот – 56 мг/л, альдегіди не обмежуються. В проекті стандарту ЄС допускають більший вміст метанолу, майже до 8000 мг/л. Деякі компанії-виробники етанолу обмежують вміст альдегідів до 60...80 мг/л.

Важливим фактором при використанні сумішевих бензинів з додаванням біоетанолу є фазова стабільність палива, тобто неможливість його розшарування при низьких температурах і контакті з водою. Але кількість води в суміші є визначальним фактором.

Процес виробництва паливного етанолу передбачає перегонку бражки та виділення етанолу за допомогою бражної та ректифікаційної колонз подальшим зневодненням концентрованого водно-спиртового розчину з використанням різних методів(рис. 1).



Рис. 1. Способи зневоднення етанолу

Зневоднення етанолу азеотропною ректифікацією потребує значних експлуатаційних та енергетичних витрат. Менш енергоємними є способи мембранного зневоднення та адсорбції на молекулярних ситах. Але висока вартість обладнання та матеріалів, наприклад, мембран і синтетичних цеолітів, а також відсутність їх виробництва на вітчизняних підприємствах, ускладнює використання даних способів[1,2].

Автори [4] досліджували процеси зневоднення етанолу за допомогою природних адсорбентів - цеолітів українських родовищ. Ними встановлено, що такі природні цеоліти, як клиноптилоліт, морденіт проявляють значні адсорбційні властивості і ефективно поглинають воду із парової фази водно-спиртових розчинів концентрацією 96 %об.Така висока концентрація початкового для зневоднення водно-спиртового розчину підвищує собівартість паливного етанолу.

Тому метою даної роботи було розроблення ефективних установок та обладнання для отримання зневодненого етанолу із бражного дистилята з урахуванням вимог до якості кінцевого продукту.

Викладення основного матеріалу

Авторами була досліджена та обґрунтована адсорбційна спроможність природного сорбента – морденіта щодо води із водно-спиртових розчинів концентрацією 55-60 %об. [5].

Зневоднювали бражний дистилят морденітом постадійно, використовуючи два послідовно з'єднаних адсорбера. Отриманий після 1-го адсорбера спиртовий розчин концентрацією 85 %об. направляли в другий адсорбер і зневоднювали до концентрації не нижче 99,8 %об.Такий спосіб зневоднення сприяє зниженню витрат пари на 25 %.

Представляє науковий інтерес встановлення адсорбційної спроможності морденіта щодо основних домішок спирту із спиртових розчинів різної концентрації. Такі дослідження були проведені, а їх результати подані в таблиці 1.

Видно, що на першій стадії зневоднення видаляється невелика кількість домішок, бо відбувається концентрування водно-спиртового розчину. На другій стадії морденітефективніше поглинає домішки, зменшуючи вміст альдегідів на 60 %, кислот –на 45 %, вищих спиртів –на 30 %, метанолу – на 40 %, кількість естерів збільшується, що говорить про ймовірність проходження каталітичних процесів під час зневоднення.

Для практичної реалізації постадійного зневоднення бражного дистиляту була розроблена установка [6], схема якої представлена нарис. 2.

Таблиця 1

Концентрація основних груп домішок спирту у вихідному бражному дистилаті та після двох стадій адсорбційного зневоднення морденітом

	Найменування основних груп домішок	Початкова концентрація етанолу та його домішок	Концентрація етанолу і його домішок після двох стадій зневоднення	
			1-ої	2-ої
1	Етанол, % об.	55	85	99,8
2	Альдегіди, мг/л	33,120	32,414	12,462
3	Естери, мг/л	334,216	517,824	682,21
4	Кислоти, мг/л	110,52	97,301	60,33
5	Вищі спирти, мг/л	23452,703	23230,332	16152,117
6	Метанол, % об.	0,032	0,0297	0,0184

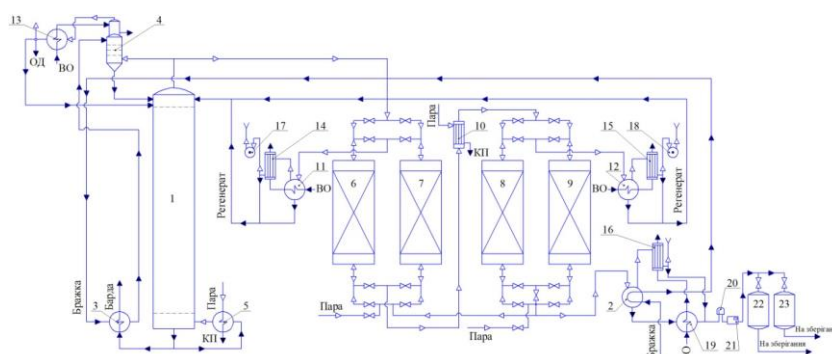


Рис. 2. Схема установки для виробництва паливного етанолу: 1 – колона бражна; 2 – підігрівач бражки; 3 – теплообмінник; 4 – епіуратор-сепаратор CO₂; 5 – кип'ятильник; 6, 7 – адсорбери першої стадії адсорбції; 8, 9 – адсорбери другої стадії адсорбції; 10 – пароперегрівач; 11, 12, 13 – конденсатори; 14, 15, 16 – спиртовловлювачі; 17, 18 – вакуум-насоси; 19 – холодильник спирту; 20 – мірний ліхтар; 21 – контрольний снаряд; 22, 23 – збірники

Установка працює наступним чином.

Зрілу спиртову бражку з бражного відділення спочатку подають у підігрівач бражки 2, де її нагрівають до температури 60-70 °С парозневодненого етанолу і догрівають до температури 80-85 °С в теплообміннику 3 теплою барди, яку відводять з кубової частини бражної колони 1. Гаряча бражка після теплообмінника 3 подається на верхню тарілку епіуратора-сепаратора CO₂ 4, який оснащений додатковими контактними пристроями. Частково зконденсована пара у верхній частині епіуратора-сепаратора надходить в конденсатор 13, де відбувається остаточна конденсація пари, збагаченої органічними домішками. Епіуратор-сепаратор CO₂ дає змогу не тільки звільнити бражку від вуглекислого газу, а й відділити від метилового, пропілового, ізобутилового, ізоамілового спиртів, оцтового альдегіду та оцтоетилового, мурашиноетилового, оцтометилового, ізомасляноетилового естерів.

Відділена від вуглекислого газу та домішок бражка направляється в бражну колону 1. Обігрів бражної колони 1 здійснюється котельною парою через кип'ятильник 5.

Водно-спиртова пара бражного дистилату міцністю 55-60 %об. поступає на верхню частину адсорбера першої стадії адсорбції 6, де відбувається її зневоднення та часткове очищення від органічних домішок. Частина водно-спиртової пари після бражної колони 1 подається в нижню частину епіуратора-сепаратора CO₂ 4 для його обігріву.

Водно-спиртова пара концентрацією 85-90 %об., отримана після першої стадії адсорбції, через пароперегрівач 10 направляється на адсорбер 8 другої стадії адсорбції. Зневоднена та очищена пара етанолу через підігрівач 2, де віддає частину теплоти зрілій бражці, подається на холодильник спирту 19 для охолодження. Зневоднений етанол після холодильника 19, мірного ліхтаря 20,

контрольного снаряду 21 накопичується в збірнику 22 і далі направляється в спиртосховище для зберігання.

В процесі зневоднення та очищення етанолу концентрація спирту в кінцевому розчині поступово починає зменшуватися, це пов'язано з насиченням пор морденіту молекулами води та органічними домішками. Щоб відновити адсорбційну здатність адсорбент слід піддати регенерації. Адсорбери 6,7 та 8,9 першої та другої стадій адсорбції, відповідно, працюють в режимі сорбції-десорбції.

Було розроблено конструкцію адсорбера для зневоднення етанолу [7] (рис.3), використання якого забезпечить ефективність процесу зневоднення бражного дистиляту.

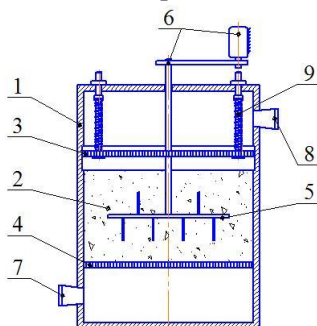


Рис. 3. Адсорбер для зневоднення етанолу: 1 – корпус; 2 – сорбуючий шар(адсорбент); 3, 4 – обмежувальні решітки; 5 – розпушувач сорбенту; 6 – привід розпушувача; 7, 8 – патрубки; 9 – притиски

Принцип роботи адсорбера для зневоднення етанолу наступний. Водно-спиртова пара на зневоднення подається через патрубок 8, проходячи через сорбуючий шар 2, засипаний між двома обмежувальними решітками, звільняється від води. Отриманий зневоднений етанол залишає адсорбер через патрубок 7.

Для відновлення адсорбційних властивостей сорбуючого шару адсорбер піддається регенерації. Цей процес слід проводити шляхом пропускання частини пари зневодненого етанолу через шар сорбенту. Пара зневодненого етанолу витісняє воду з адсорбента і разом з нею виходить через патрубок 8. Якщо в режимі сорбції адсорбер знаходиться під підвищеним тиском, то в режимі регенерації – під вакуумом.

Під час роботи адсорбера в режимі сорбції верхня обмежувальна решітка знаходиться в нижньому положенні, тим самим зменшується об'єм вільного простору під решіткою, у якому через вихровий рух водно-спиртової пари відбувається перемішування поверхневого шару сорбенту.

В режимі сорбції сорбуючий шар надмірно ущільнюється та спікається, тим самим зменшує переріз прохідних каналів, що призводить до збільшення аеродинамічного опору, зниження адсорбційної здатності сорбенту та скорочення терміну його використання. Тому в процесі роботи необхідно адсорбент систематично розпушувати за допомогою розпушувача 5 при піднятій верхній обмежувальній решітці 3, що забезпечить високу інтенсивність процесу адсорбції.

Розпушування сорбуючого шару доцільно проводити перед процесом регенерації, що дає змогу краще відновити поглинальні властивості сорбенту.

Висновки

1. Доведено ефективні адсорбційні властивості морденіта щодо води та основних груп домішок спирту при постадійному зневодненні бражного дистилята.
2. За рахунок використання запропонованої схеми установки, що включає двостадійний спосіб зневоднення етанолу, досягається економія пари до 25 %, що знижує собівартість паливного етанолу.
3. Розроблена конструкція адсорбера підтвердила свою ефективність в режимі сорбції – десорбції і може бути запропонована до впровадження у виробництво.

Список літератури

1. Шиян П.Л. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика: Монографія / П.Л. Шиян, В.В. Сосницький, С.Т. Олійнічук. – К.: Видавничий дім «Асканія», 2009. – 424 с.
2. Циганков С.П. Біоетанол/ С.П. Циганков. – К., 2010. – 160 с.
3. Ларченко К.А. Біоетанол як альтернативне поновлювальне джерело енергії / К.А. Ларченко, Б.В. Моргун // Біотехнологія. – 2008. – Т.1, №4. – С. 18 - 28.
4. Мельник Л.М. Зневоднення водно-спиртових розчинів цеолітами / Л.М. Мельник, В.В. Манк, Н.О. Стеценко // Український хімічний журнал. – 2004. – Т.70, № 12. – С. 91-94.
5. Пат. 106112 Україна МПК С07С/13 (2006.01). Спосіб зневоднення етанолу/ Корнієнко В.В., Мельник Л.М., Таран В.М.; заявник та патентовласник Національний університет харчових технологій. № а 2012 09885; заявл. 15.08.2012; опубл. 25.07.2014, Бюл. № 14.
6. Пат. 77814 Україна МПК С07С 7/13 (2006.01). Установа для виробництва спирту етилового технічного та паливного етанолу/ Корнієнко В.В., Мельник Л.М., Таран В.М.; заявник та патентовласник Національний університет харчових технологій. № и 2012 10544; заявл. 06.09.2012; опубл. 25.02.2013, Бюл. № 4.
7. Пат. 106164 Україна МПК С07С 31/08 (2006.01). Адсорбер для зневоднення етанолу/ Корнієнко В.В., Мельник Л.М., Таран В.М.; заявник та патентовласник Національний університет харчових технологій. № а 2013 08404; заявл. 04.07.2013; опубл. 25.07.2014, Бюл. № 14.

References

1. Shyian P.L. Innovatsiini tekhnolohii spyrtovoi promyslovosti. Teoriia i praktyka: Monohrafiia / P.L. Shyian, V.V. Sosnytskyi, S.T. Oliinichuk. – K.: Vydavnychiy dim «Askaniia», 2009. – 424 s.
2. Tsyhankov S.P. Bioetanol/ S.P. Tsyhankov. – K., 2010. – 160 s.
3. Larchenko K.A. Bioetanol yak alternatyvne ponovlyuvalne dzherelo enerhiyi / K.A. Larchenko, B.V. Morhun // Biotekhnolohiya. - 2008. - T.1, №4. - S. 18 - 28.
4. Melnyk L.M. Znevodnennya vodno-spyrtovoyi rozchyniv tseolitami / L.M. Melnyk, V.V. Mank, N.O. Stetsenko // Ukrayinskyy khimichnyy zhurnal. - 2004. - T.70, № 12. - S. 91-94.
5. Pat. 106112 Ukrayina MPK S07S / 13 (2006.01). Sposob znevodnennya etanolu / Korniyenko V.V., Melnyk L.M., Taran V.M. ; zayavnyk ta patentovlasnik Natsionalnyy universytet kharchovykh tekhnolohiy. № a 2012 09885; zayavl. 15.08.2012; opubl. 25.07.2014, Byul. № 14.
6. Pat. 77814 Ukrayina MPK S07S 7/13 (2006.01). Ustanovka dlya vyrobnytstva spyrtyu etylovoho tekhnichnoho ta palyvnoho etanolu / Korniyenko V.V., Melnyk L.M., Taran V.M. ; zayavnyk ta patentovlasnik Natsionalnyy universytet kharchovykh tekhnolohiy. № u 2012 10544; zayavl. 06.09.2012; opubl. 25.02.2013, Byul. № 4.
7. Pat. 106164 Ukrayina MPK S07S 31/08 (2006.01). Adsorber dlya znevodnennya etanolu / Korniyenko V.V., Melnyk L.M., Taran V.M. ; zayavnyk ta patentovlasnik Natsionalnyy universytet kharchovykh tekhnolohiy. № a 2013 08404; zayavl. 04.07.2013; opubl. 25.07.2014, Byul. № 14.

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ БРАЖНОГО ДИСТИЛЛЯТА

Аннотация: приведены существующие методы обезвоживания этанола и требования к составу биоэтанола международных стандартов. Обоснована целесообразность обезвоживания водно-спиртовых растворов низких концентраций, например, бражного дистиллята морденитом. Доказана адсорбционная способность морденита по основным группам примесей спирта при обезвоживании. Разработана конструкция адсорбера для обезвоживания бражного дистиллята морденитом и предложена схема установки для осуществления этого процесса.

Ключевые слова: биоэтанол, морденит, поэтапное обезвоживание, бражной дистиллят, адсорбер.

DEVELOPMENT OF EFFECTIVE EQUIPMENT FOR DEHYDRATION OF THE DISTILLATE OF FERMENTATION MIXTURE

Summary: the authors presented existing methods of dehydration of ethanol and bioethanol requirements of the international standards. Shows the substantiation of necessity for dehydration of water-alcohol solutions at low concentrations, such as the distillate of fermentation mixture by mordenite. The authors proved adsorption capacity of mordenite to major groups of impurities in alcohol during of dehydration. The authors elaborated adsorber design for dehydration of the distillate of fermentation mixture by mordenite and proposed the scheme of installation for realization of this process.

Keywords: bioethanol, mordenite, stepwise dehydration, the distillate of fermentation mixture, adsorber.