

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ РАЗГОНКИ СПИРТСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ

Ю.В. Булий, П.Л. Шиян, А.М. Куц

Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

Многолетняя практика эксплуатации разгонных колонн позволила обобщить опыт переработки головной фракции этилового спирта и создать рациональные технологические схемы их включения в типовые брагоректификационные установки (БРУ). Для извлечения спирта из фракций, содержащих органические примеси, на питательную тарелку разгонной колонны (РК) подают фракции из конденсаторов бражной, эспирационной и спиртовой колонн, конденсатора сепаратора углекислого газа, сивушный спирт, подсивушную промывную воду и погоны из спиртоловушек.

Разработаны технологические схемы, в соответствии с которыми потоки питания распределяют в разные зоны РК в зависимости от летучести примесей; отбор концентрата головных примесей осуществляют из конденсатора, а концентрата промежуточных примесей из жидкой фазы тарелки, находящейся над точкой ввода воды на гидроселекцию [1]. Для гидроселекции используют горячую умягченную воду, нагретую до температуры, близкой к температуре в верхней части колонны. Использование лютерной воды приводит к нежелательным новообразованиям дополнительных примесей в колонне и увеличению количества спиртосодержащих отходов в связи с повышенным содержанием в воде органических кислот.

Количество концентрата эстеров-сивушного (КЭС), образующегося в процессе экстрактивной ректификации, зависит от состава летучей части бражки и составляет 0,05...0,5 % от абсолютного алкоголя (а.а.) бражки. Его показатели должны соответствовать требованиям нормативно-технической документации [2].

В условиях производства в процессе разгонки спиртосодержащих фракций типовые БРУ не обеспечивают эффективное извлечение спирта из фракций, обогащенных концевыми и промежуточными примесями (метиловым, изобутиловым и н-пропиловым спиртами), которые вместе с кубовой жидкостью РК возвращаются в цикл ректификации и понижают качество ректифицированного спирта [3].

Авторами разработана инновационная технология циклической ректификации без прерывания подачи в колонну потоков питания и греющего пара, которая позволяет повысить степень извлечения и кратность концентрирования ключевых примесей, образующихся на всех стадиях технологического процесса [4,5]. Данная технология предусматривает задержку жидкости на тарелках для увеличения времени контакта фаз и достижения состояния, близкого к равновесному, использование контактных устройств с изменяющимся живым сечением в период массообмена и в момент перелива жидкости, а также коаксиальное расположение барботажных элементов на полотне тарелки для исключения однонаправленности потока жидкости и возможности образования застойных зон.

Известно, что степень извлечения (α) и кратность концентрирования (β) органических примесей зависит от соотношения жидкостного и парового потоков (L/G), а также от концентрации этилового спирта по тарелкам колонны [1]. При постоянных потоках питания и греющего пара величина (L/G) и концентрация этанола по высоте колонны зависят от количества воды, поступающей на гидроселекцию.

Целью исследований была оптимизация технологии разгонки спиртосодержащих фракций в режиме контролируемых циклов задержки и перелива жидкости - определение степени извлечения и кратности концентрирования летучих примесей спирта в условиях глубокой и умеренной гидроселекции.

Для решения поставленной задачи сотрудниками кафедры биотехнологии продуктов брожения и виноделия Национального университета пищевых технологий и ООО «ТИСЭР» (г. Киев) в производственных условиях ГП «Чудновский филиал Житомирского ликероводочного завода» (Украина) была смонтирована и включена в схему БРУ экспериментальная РК. Колонна диаметром 426 мм оснащена 30 сетчатыми контактными устройствами с диаметром отверстий 2,4 мм и межтарелочным расстоянием 300 мм. Разделение многокомпонентной смеси проводили в условиях глубокой и умеренной гидроселекции примесей. Расход умягченной воды увеличивали из расчета снижения концентрации этилового спирта в кубовой жидкости от 11,5 до 5,0 % об. При постоянном расходе греющего пара величина (L/G) равнялась 7,8 и 16,9 соответственно. При увеличении расхода воды температура в нижней части колонны увеличивалась от 95 до 101 °С, в верхней ее части – от 84 до 90 °С.

На тарелку питания РК из промежуточного сборника подавали спиртосодержащие фракции в количестве 96 дм³/ч, которые предварительно подогревали лютерной водой. На верхнюю тарелку из напорного сборника самотеком поступала горячая умягченная вода, в нижнюю часть колонны подавали греющий пар. Давление в кубовой части равнялось 30 кПа, в верхней части – 2...5 кПа. Перелив жидкости по тарелкам РК происходил в два последовательных этапа, которые повторялись периодически во времени поочередно: на первом этапе жидкость переливалась из каждой нечетной тарелки на каждую четную по порядку расположения тарелку, на втором этапе – с каждой четной тарелки на каждую нечетную тарелку. Рабочий цикл процесса ректификации включал время пребывания жидкости на четных и нечетных тарелках, время перелива жидкости с тарелки на тарелку и равнялся 40 с.: время задержки жидкости на тарелках – 13 с., время ее перелива – 7 с. КЭС отбирали из конденсатора РК в количестве 0,23...0,27 % от (а.а.) бражки.

Для проведения хроматографического анализа отбирали пробы жидкости, поступающей на тарелку питания, кубовой водно-спиртовой жидкости, пробы жидкости из 6, 11, 16, 21, 26-й тарелок (считая снизу), флегмы из дефлегматора и КЭС из конденсатора колонны. Каждую серию исследований проводили в трехкратной повторности. Средние результаты хроматографического анализа приведены в таблицах 1 и 2.

Анализ полученных результатов показал, что максимальное извлечение альдегидов и эстеров происходит в условиях глубокой гидроселекции (L/G=16,9). Вместе с тем независимо от условий гидроселекции увеличение времени контакта фаз на тарелках колонны до 13 с. и более позволяет в полной мере выделять акролеин, кротоновый альдегид, метилацетат, изоамилацетат, изобутилацетат и н-пентанол – примесей, которые даже в небольших концентрациях значительно ухудшают качественные показатели ректификованного спирта.

Из данных таблицы 1 видно, что в условиях умеренной гидроселекции (L/G=7,8) ацетальдегид, этилацетат, изопропиловый, н-пропиловый, изобутиловый, н-бутиловый и изоамиловый спирты выделяются в меньшей степени, но при этом возрастает степень извлечения метилового спирта. Анализ данных таблицы 2 показал, что проведение глубокой гидроселекции позволяет снизить концентрацию высших спиртов сивушного масла в кубовой жидкости на 54,8 %, н-пропанола – 56,3 %, изобутанола – 18 %, н-бутанола – 7 % и изоамилового спирта – 9,8 %.

Независимо от концентрации этилового спирта по высоте РК головные примеси в большей степени концентрировались в конденсаторе. Содержание альдегидов в КЭС превышало их содержание в флегме на 3,5 %, эфиров – на 9,1 %. Высшие спирты сивушного масла и метиловый спирт, наоборот, больше концентрировались в дефлегматоре колонны. В условиях умеренной гидроселекции концентрация спиртов сивушного масла в флегме была выше, чем в КЭС на 3,2 %, при проведении глубокой гидроселекции – на 5,4 %. Концентрация метилового спирта в флегме превышала его концентрацию в КЭС на 12 %.

В качестве критерия оптимизации процесса разгонки принимали степень извлечения (α) и коэффициент концентрирования (β) ключевых органических примесей спирта.

Таблица 1 - Распределение летучих примесей спирта по высоте РК в условиях умеренной гидроселекции (L/G=7,8)

Наименование примеси (группы)	К о н ц е н т р а ц и я, мг/дм ³ в пересчете на (а.а.)								
	Питание	Кубовая жидкость	Номер тарелки					Флегма	КЭС
			6	11	16	21	26		
Альдегиды	186,4	0,4	0,7	1,8	3,9	12,3	15,7	2909	3033
ацетальдегид	174,4	0,4	0,7	1,8	3,9	12,3	15,7	2714	2825
акролеин	9,2	-	следы	следы	следы	следы	следы	186,8	194
кротональдегид	2,8	-	следы	следы	следы	следы	следы	8,3	13,7
Эстеры	449,3	0,7	следы	следы	следы	следы	следы	5951	6543
этилацетат	347,9	0,7	следы	следы	следы	следы	следы	4236	4733
метилацетат	16,9	-	следы	следы	следы	следы	следы	194,3	209,2
изоамилацетат	81,4	-	следы	следы	следы	следы	следы	1403	1479
изобутилацетат	3,1	-	следы	следы	следы	следы	следы	106,9	122,1
Сивушное масло	24452	2799	2264	4840	6779	10727	11204	292965	290376
изопропанол	2,0	0,08	0,2	1,4	1,9	4,7	9,3	21,1	24,9
н-пропанол	7080,8	2704	1425	3813	4342	3292	2537	19826	20961
изобутанол	6975,1	31,1	118,9	294	816,6	1693	411,2	104021	99634
н-бутанол	36,1	5,7	8,1	19,8	21,4	23,7	26,9	337,2	303,2
изоамилол	10355	57,2	240,2	711,7	1597	5713	8219	168736	162650
н-пентанол	3,2	следы	следы	следы	следы	следы	следы	22,8	17,3
Метанол, % об.	0,026	0,001	0,024	0,102	0,135	0,173	0,190	2,7	2,4
Этанол, % об.	81,0	11,5	18,3	18,7	18,9	15,2	13,1	68,7	75,1

Таблица 2 - Распределение летучих примесей спирта по высоте РК в условиях глубокой гидроселекции (L/G=16,9)

Наименование примеси (группы)	К о н ц е н т р а ц и я, мг/дм ³ в пересчете на (а.а.)								
	Питание	Кубовая жидкость	Номер тарелки					Флегма	КЭС
			6	11	16	21	26		
Альдегиды	186,4	-	2,1	2,5	3,0	10,2	16,7	3308	3407
ацетальдегид	174,4	-	2,1	2,5	3,0	10,2	16,7	3080	3175
акролеин	9,2	-	следы	следы	следы	следы	следы	215,9	220,9
кротональдегид	2,8	-	следы	следы	следы	следы	следы	11,1	16,2
Эстеры	449,3	-	следы	следы	следы	следы	следы	6769	7372
этилацетат	347,9	-	следы	следы	следы	следы	следы	4848	5344
метилацетат	16,9	-	следы	следы	следы	следы	следы	225,3	237,1
изоамилацетат	81,4	-	следы	следы	следы	следы	следы	1573	1653
изобутилацетат	3,1	-	следы	следы	следы	следы	следы	122,9	137,2
Сивушное масло	24452	1264	2594	5959	7201	11267	15569	366409	346623
изопропанол	2,0	-	следы	1,1	1,0	следы	следы	26,5	31,2
н-пропанол	7080,8	1182	2215	4894	4641	3542	2741	24824	26601
изобутанол	6975,1	25,5	123,5	306,3	862,7	1757	4268	130079	123055
н-бутанол	36,1	5,3	8,6	23,4	23,9	25,3	28,7	422,4	379,9
изоамилол	10355	51,6	247	732	1672	5942	8532	211033	196534
н-пентанол	3,2	следы	следы	следы	следы	следы	следы	23,8	21,8
Метанол, % об.	0,026	0,001	0,012	0,078	0,104	0,134	0,168	2,5	2,2
Этанол, % об.	81,0	5,0	14,0	14,0	14,0	11,2	7,0	65,0	68,0

Степень извлечения примесей (α) определяли отношением концентрации примеси в питании к ее концентрации в кубовой жидкости, кратность концентрирования (β) –

отношением концентрации примеси в КЭС к ее концентрации в питании. Их расчетные значения приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость степени извлечения (α) и кратности концентрирования (β) летучих примесей спирта от условий гидроселекции

Наименование примеси (группы)	Степень извлечения (α)		Кратность концентрирования (β)	
	Условия гидроселекции примесей			
	умеренная	глубокая	умеренная	глубокая
Альдегиды	466,0	∞	16,3	18,3
ацетальдегид	436,0	∞	16,2	18,2
акролеин	∞	∞	21,6	24,0
кротональдегид	∞	∞	4,9	5,8
Эстеры	642,0	∞	14,6	16,4
этилацетат	497,0	∞	13,6	15,4
метилацетат	∞	∞	12,4	14,0
изоамилацетат	∞	∞	18,5	20,3
изобутилацетат	∞	∞	39,4	44,3
Сивушное масло	17,5	19,3	11,6	14,2
изопропанол	25,0	∞	12,5	15,6
н-пропанол	5,4	6,0	3,0	3,8
изобутанол	224,5	273,5	14,3	17,6
н-бутанол	6,3	6,8	9,3	10,5
изоамилол	181,0	200,7	15,7	19,0
н-пентанол	∞	∞	5,4	6,8
Метанол, % об.	26,0	26,0	92,3	84,6
Этанол, % об.	7,0	16,2	0,9	0,9

Анализ таблицы 3 показал, что снижение концентрации этилового спирта в кубовой жидкости от 11,5 до 5 % об. позволяет достигать максимального извлечения головных примесей, повысить кратность их концентрирования на 12 %, интенсифицировать выделение высших спиртов сивушного масла на 10,3 %, увеличить кратность их концентрирования на 22,4 % и снизить концентрацию этанола в КЭС на 9,5 %. При этом степень извлечения метилового спирта практически не изменялась, а кратность его концентрирования уменьшалась на 8,3 %. Наименьшую степень извлечения и концентрирования имели н-пропиловый спирт и кротоновый альдегид.

Использование технологии циклической ректификации для разгонки спиртосодержащих фракций в условиях глубокой гидроселекции позволяет оптимизировать процесс выделения и очистки этилового спирта от летучих органических примесей, сократить количество спиртосодержащих отходов на 3,7...3,9 %. При этом органолептические и физико-химические показатели этилового спирта соответствуют нормативным требованиям для спирта «Люкс» [6], а показатели КЭС – требованиям технических условий [2].

Список литературы

1. Шиян П.Л. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика: монографія [Текст] / П.Л. Шиян, В.В. Сосницький, С.Т. Олійнічук. – К.: Видавничий дім «Асканія», 2009. – 424 с.
2. Технічні умови України. Концентрат естеро-сивушний ТУ У 24.6-30219014-004: 2005. – 17 с.

3. Kiss A.A., Bildea C.S. A control perspective on process intensification in dividing-wall columns / Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2011. – № 50. – P. 281-292.

4. Патент на изобретение 2372965 С2 В01D 3/00, В01D 3/20 (RU). Способ перелива жидкости по тарелкам колонного аппарата в процессе массообмена между паром и жидкостью / Дмитрук А.П., Черняховский И.Б., Дмитрук П.А., Булий Ю.В.; патентообладатель Дмитрук А.П. (UA). – № 2007135886/15; заявл. 27.09.2007; – опубл. 20.11.2009, Бюл. № 32/2007.

5. Патент України 89874 С2. Спосіб переливу рідини по тарілках колонного апарата у процесі масообміну між паром та рідиною / Дмитрук А.П., Черняхівський Й.Б., Дмитрук П.А., Булий Ю.В. – Заявлено 06.06.08; Опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.

6. ДСТУ 4221:2003. Спирт этиловый ректификованный. Технические условия.