Новый метод расчета технологических параметров процесса обезвоживания спирта природным морденитом

Л.Н.МЕЛЬНИК, В.В.МАНК
Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

В связи с ухудшающейся экологической обстановкой, вызванной выбросами в атмосферу отработанных автомобильных газов, особенно остро стоит задача создания экологически чистых смесей бензинов. Речь идет о высокооктановых кислородсодержащих добавках (ВКД) для бензина на основе спиртов и эфиров в количестве 6 %. Этим улучшаются, прежде всего, экологические показатели работы двигателей внутреннего сгорания, возникает возможность отказа от использования тетраэтилсвинца или соединений марганца, что снизит токсичность отработанных газов. Кроме того, происходит экономия бензина за счет частичной его замены на ВКД [1].

Производство бензина из нефтепродуктов исчерпывает природные ресурсы, а производство спирта из биомассы — восстанавливаемый процесс, в некоторых широтах даже дважды в год [2].

Спирт этиловый, серийно выпускаемый спиртовой промышленностью, имеет 3,5–4 % воды, которая не растворяется в бензине, и это создает определенные неудобства для использования этанола с таким содержанием воды в горючих смесях.

Извлечь полностью воду из спирта ректификацией не представляется возможным. Поэтому для получения обезвоженного этанола (допускается предельное содержание воды 0,02 об. %) в настоящее время используются циклогексан, синтетические молекулярные сита [3].

Циклогексан — токсическое вещество. Допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственных помещений 80 мг/м^3. Пары циклогексана образуют с воздухом взрывоопасную смесь.

С помощью синтетических цеолитов обезвоживают спирт, доводя его концентрацию до 100 об. %, однако их стоимость очень высокая и в Украине не налажено их производство.

Учитывая вышеизложенное, возникла необходимость поиска более дешевых и доступных сорбентов для обезвоживания этилового спирта. Такими оказались природные цеолиты, относящиеся к сорбентам микропористой структуры. Они обладают достаточно высокой адсорбционной активностью и молекулярно-ситовым свойством [4].

Особенностью архитектуры кремнеалюмокислородных каркасов цеолитов является наличие в них системы регулярных каналов и сообщающихся пустот с минимальными размерами, сравнимыми с размерами молекул. Максимальные размеры каналов и пустот в цеолитах могут достигать 1,0–1,5 нм.

Именно благодаря наличию каналов в кристаллической решетке цеолитов обеспечиваются возможности встречной диффузии ионов и гетеровалентного ионного обмена даже при комнатной температуре. Большая часть пустот в кристаллической решетке цеолитов заполнена молекулами воды.

Во внутрикристаллических каналах цеолитов вода находится или в виде отдельных, в значительной степени обособленных молекул, занимающих фиксированные положения в решетке, или, если пустоты в решетке достаточно велики, — в виде ассоциатов из нескольких молекул, взаимодействующих не только с каркасом, но и между собой с помощью межмолекулярных водородных связей. Объемы пустот, доступных для молекул воды в кристаллах некоторых цеолитов, могут достигать половины всего объема кристалла.

У одних и тех же цеолитов, для которых характерны переменные отношения Si/Al, содержание воды также является переменным.

Вода может быть удалена из кристаллов цеолитов путем их нагревания без разрушения структуры кремнеалюмокислородного каркаса. При этом пустоты в кристаллах цеолитов становятся свободными от воды. Способность цеолитов восстанавливать исходную пористую структуру после дегидратации является одним из наиболее замечательных их свойств [5].

В настоящей работе проведены исследования процессов адсорбции воды из водно-спиртовых растворов для получения абсолютированного спирта на мордените Закарпатского месторождения.

Природный морденит представляет собой минерал группы цеолитов, идеализированный химический состав которого представлен формулой $Na(AlSi_5O_{12}) \cdot 3H_2O$. В зависимости от геологических условий нахождения в почве катионы натрия могут быть частично заменены катионами калия, кальция или магния. Соотношения SiO_2/Al_2O_3 = = 8,3–10,7. Морденит имеет адсорбционные входные окна кристаллических решеток, образованных из 12 атомов кислорода, которые входят в смежные тетраэдры (размер окон 0,67–0,70 нм), или из 8 атомов кислорода (размер окон 0,29–0,57 нм). Диаметр молекул воды равен 0,27 нм, и они свободно проникают через окна и адсорбируются в порах морденита. Кристаллический диаметр молекул этанола равен 0,47 нм, а длина молекул 0,59 нм. Поэтому лишь незначительное количество молекул этанола может попасть в поры этого адсорбента. Максимальная адсорбционная емкость морденита по воде составляет 0,15 см^3/г.

Целью настоящей работы являются: разработка технологических параметров процесса обезвоживания спирта морденитом; получение спирта более низкой концентрации (например, 96,5 об. %) из исходного этанола меньшей концентрации (например, 92–96 об. %); расчет количества оборудования, производительности адсорберов, продолжительности процесса обезвоживания и его цикличности.

Для расчета были использованы экспериментальные данные по адсорбционной способности морденита по воде из паров водно-спиртовых растворов различной концентрации [4], а также данные по распределению этилового спирта по высоте ректификационной колонны [6], математические модели расчета затрат энергии на процесс ректификации и сорбции [7].

Объем обезвоженного спирта (V_1', дал/кг), приведенный к 1 кг сорбента, рассчитывали по формуле

$$V_1' = \frac{f_2\left(C_H,\ C_K^{(1)}\right)}{\rho \cdot 10},$$

где f_2 — функция, зависящая от начальной и конечной концентрации этанола; $C_н$ — начальная концентрация этанола, об. %; $C_к^{(1)}$ — концентрация обезвоженого этанола, об. %; ρ — плотность водно-спиртовых растворов при 20 °С.

Объем спирта более низкой концентрации, приведенный к 1 кг сорбента, рассчитывали по формуле

$$V_2' = \frac{f_2\left(C_H,\ C_K^{(2)}\right)}{\rho \cdot 10} - V_1',$$

где $C_К^{(2)}$ — конечная концентрация этанола более низкой концентрации (например 96,5 об. %).

Производительность адсорбера по сорбенту равна

$$P_S = \frac{PC_Н}{V_1'\frac{100 + C_К^{(1)}}{2} + V_2'\frac{C_К^{(1)} + C_К^{(2)}}{2}} = \frac{2PC_Н}{V_1'\left(100 + C_К^{(1)}\right) + V_2'\left(C_К^{(1)} + C_К^{(2)}\right)},$$

где P — производительность ректификационной колонны, дал/сут.

Выход спирта обезвоженного V_1 (дал/сут) и более низкой концентрации V_2 (дал/сут) можно рассчитать так:

$$V_1 = V_1' P_S;\ V_2 = V_2' P_S$$

Скорость протекания паров спирта через сорбент ω (м³/ч):

$$\omega = \frac{P + \left(V_1 + V_2\right)}{2 \cdot 24 \cdot 100}.$$

Время вытекания обезвоженного спирта из одного адсорбера T_1 (ч):

$$T_1 = m_S \frac{k_m^{(1)}}{1000\rho\omega}.$$

Время вытекания спирта более низкой концентрации из одного адсорбера T_2 (ч):

$$T_2 = m_S \cdot \frac{k_m^{(2)}}{1000\rho\omega},$$

где $k_m^{(1)}$ и $k_m^{(2)}$ — коэффициенты, показывающие, сколько килограммов спирта заданной концентрации можно получить, пропустив через 1 кг сорбента спирт исходной концентрации.

Для расчета коэффициетов $k_m^{(1)}$ и $k_m^{(2)}$ методом наименьших квадратов созданы математические модели следующего вида:

$$k_m^{(1)} = -1{,}6981 + 2{,}2333\,(c - 90) - 0{,}6371\,(c - 90)^2 + 0{,}0543\,(c - 90)^3;$$
$$k_m^{(2)} = 1{,}7444 + 0{,}2874\,(c - 90) - 0{,}2310\,(c - 90)^2 + 0{,}0309\,(c - 90)^3,$$

где c — исходная концентрация водно-спиртовых растворов, подвергаемая обезвоживанию.

Общая продолжительность работы одного цикла сорбции (T, ч):

$$T = T_1 + T_2.$$

Необходимое количество адсорберов $N_{адс}$:

$$N_{адс} = \frac{T_{рег}}{T_1 + T_2} + 1,$$

где $T_{рег}$ — продолжительность регенерации и охлаждения сорбента, принятая 4 ч.

Период полного обновления адсорбента в адсорбере можно рассчитать:

$$T_{зам} = N \cdot (T_{рег} + T_1 + T_2),$$

где N — количество циклов регенерации, принятое равным 70.

Таким образом, составленная по представленным математическим моделям программа дает возможность управлять процессом получения обезвоженного этанола и спирта более низкой концентрации. Руководствуясь этим расчетом, можно планировать выпуск этанола различной концентрации, количество необходимого оборудования, просчитывать запасы адсорбента, регулировать процессы адсорбции — десорбции, что позволяет проводить обезвоживание спирта в автоматическом режиме. Все это, несомненно, будет способствовать оптимизации процесса обезвоживания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Редзюк А.М., Рубцов В.О., Устименко В.С., Міхненко С.О., Олійніков О.П.* Проблеми та перспективы застосування сумішних бензинів з високооктановою кисневмісною добавкою як автомобільного палива//Вісник центр, наук, центру трансп. академії України. 1999. № 2. С. 25–27.
2. *Янчевський В., Олійнічук С., Міхненко С., Кизюк Г.* Рослинна сировина, етанол і енергетика майбутнього//Харчова і переробна промисловість. 1993. № 9. С. 20–21.
3. *Азеотропная* ректификация смеси этанол — вода с циклогексаном в качестве носителя//Процессы и аппараты химических производств и химическая кибернетика. — М.: Экспресс-информация ВИНИТИ. 1988. № 30. С. 12–16.
4. *Мельник Л.М., Манк В.В., Стеценко Н.О.* Зневоднення водно-спиртових розчинів цеолітами//Укр. хим. журн. 2004. — 70. № 11–12. С. 91–94.
5. *Чилищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Д.* Цеолиты — новый тип минерального сырья. — М.: Недра. 1987. — 176 с.
6. *Цыганков П.С.* Ректификационные установки спиртовой промышленности. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. — 336 с.
7. *Мельник Л.М., Манк В.В.* Моделювання і оптимізація процесу зневоднення водно-спиртових розчинів морденітом//Обладнання та технології харчових виробництв. Випуск 13. Святогірськ, 2005. № 13.

ВСЕРОССИЙСКИЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ФОРУМ

«Структурная политика и экономическое развитие отраслей пищевой и перерабатывающей промышленности»

Москва. Международная промышленная академия, ***14–15 декабря 2005 г.***

Организаторы: Министерство сельского хозяйства РФ, Федеральное агентство по сельскому хозяйству, Российская академия сельскохозяйственных наук, Комитет по аграрно-продовольственной политике Совета Федерации РФ, Комитет по предпринимательству в аграрно-промышленной сфере Торгово-промышленной палаты РФ. Ассоциация отраслевых союзов АПК «АССАГРОС», Всероссийский научно-исследовательский институт экономики сельского хозяйства, Международная промышленная академия.

На форуме будут рассмотрены следующие вопросы:

- состояние и тенденции развития ведущих отраслей продовольственного комплекса России — переработка зерна, мяса, молока, растительного масла и производство других пищевых продуктов;
- методологические и правовые основы государственного регулирования продовольственного рынка;
- международные и региональные аспекты развития отрасли;
- инвестиции, инновации в инженерно-технологической сфере и научное обеспечение;
- лизинг, финансовые, страховые и другие виды услуг для предприятий пищевой и перерабатывающей промышленности;
- вопросы стандартизации, качества и экологии, тары и упаковки;
- оборудование, транспорт и логистика;
- проблемы управления, роль общественных союзов, подготовка и переподготовка кадров.

В рамках форума предусмотрены встречи с представителями государственных структур и лидерами бизнеса, деловое общение и обмен мнениями, выработка рекомендаций.

По вопросам участия в работе экономического форума следует обращаться в ее оргкомитет
по телефонам: (095) 959-71-06,235-95-79,237-62-42, **факс:** (095) 959-70-98, **E-mail:** igrfop@dol.ru