

УДК 663.551

Ю.В. Булій, канд. техн. наук

П.Л. Шиян, д-р техн. наук

Національний університет харчових технологій

А.П. Дмитрук

А.І. Малигін

ТОВ «Техінсервіс-процес»

ІННОВАЦІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ ВИЛУЧЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ ДОМІШОК СПИРТУ В РЕЖИМІ КЕРОВАНОЇ РЕКТИФІКАЦІЇ

Експериментально обґрунтовано доцільність впровадження у виробництво технології ректифікації в режимі керованих циклів затримки та переливу рідини; досліджено ступінь вилучення і кратність концентрування ключових органічних домішок спирту в умовах помірної та глибокої гідроселекції; доведено, що використання технології керованої ректифікації дозволяє понизити витрати гріючої пари на 40 %.

Ключові слова: ректифікація, фазова рівновага, керовані цикли, масообмін, гідроселекція, переливні пристрої.

При взаємодії парового та рідинного потоків на тарілках ректифікаційних колон відбувається дифузія легколетких компонентів з рідини в пару та важколетких компонентів з пари в рідину. Визначальним показником ефективності процесу ректифікації є коефіцієнт корисної дії (ККД) контактних пристроїв. Від їх конструкції залежать інтенсивність протікання процесу масообміну, ступінь досягнення фазової рівноваги між рідиною та парою. Технологічні розрахунки ректифікаційних колон припускають миттєве перенесення летких компонентів пари та рідини, не враховуючи термін контакту фаз або час перебування рідини на тарілці. Для здійснення масообміну

© Ю.В. Булій, П.Л. Шиян, А.П. Дмитрук, А.І. Малигін, 2012 р.

необхідною умовою є визначений термін часу, який носить експериментальний характер. Існує межа, нижче якої час контакту рідини та пари недостатній для досягнення фазової рівноваги, тому ККД відомих контактних пристроїв не перевищують 0,4...0,6 [1].

Для підвищення ефективності міжфазового контакту нами була запропонована технологія ректифікації, яка передбачає проведення керованих циклів затримки рідини на тарілках колонного апарата та синхронного її переливу з тарілки на тарілку по всій висоті колони у два послідовних етапи, що повторюються періодично за заданим алгоритмом [2].

Метою роботи було дослідження ефективності запропонованої технології у виробничих умовах, обґрунтування доцільності її використання в процесі розгонки побічних продуктів і напівпродуктів брагоректифікації: визначення ступеню вилучення і кратності концентрування ключових органічних домішок спирту при помірній та глибокій гідроселекції, ефективності міжфазового контакту в залежності від часу перебування рідини на тарілках розгінної колони, встановлення питомих витрат гріючої пари.

Експериментальні дослідження відбувалися у виробничих умовах Чуднівської філії ДП «Житомирський лікєро-горілочний завод». Для їх проведення розгінну колону (РК) було додатково оснащено рухомими переливними пристроями, зв'язаними з приводними механізмами (пневмоциліндрами). Робота пристроїв здійснювалась примусово за заданим алгоритмом і не залежала від режиму подачі гріючої пари та її тиску. Час затримки та час переливу рідини задавалися у відповідності до програми контролера. Колона діаметром 426 мм, висотою 11300 мм і вагою 2200 кг була оснащена 30 контактними пристроями, відстань між якими становила 300 мм. Всі конструктивні елементи колони були виконані із нержавіючої харчової сталі марки 12х18н10т.

На рис.1 представлений повздовжній переріз РК. Колона містить корпус 1, тарілки 2 з контактними елементами 7 та переливними трубами 5. На рухомих тягах 3 і 8, з'єднаних з пневмоциліндрами, закріплені клапани 4 таким чином,

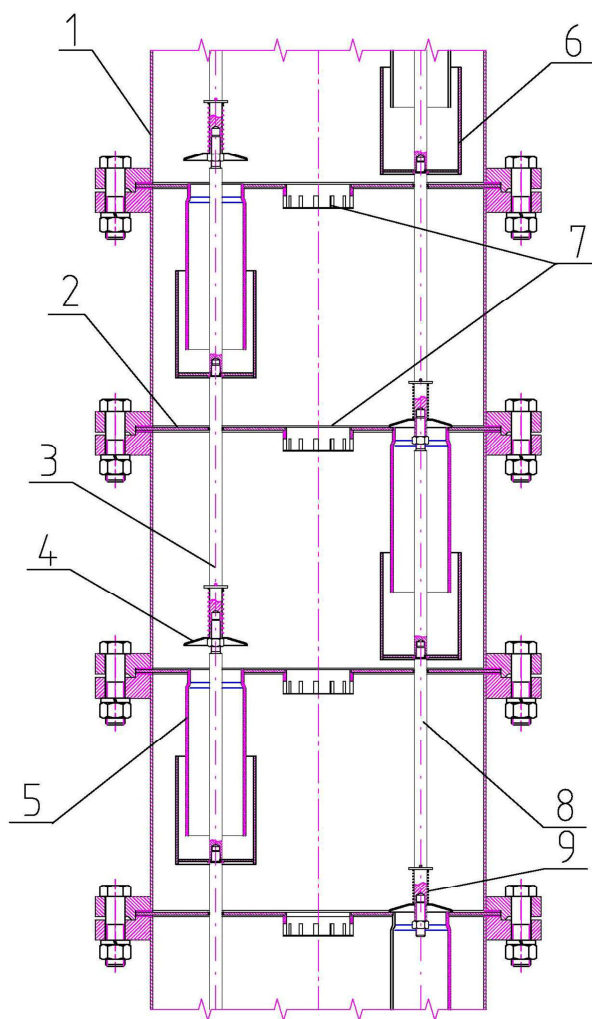


Рис.1. Розгінна колона з керованими циклами затримки та переливу рідини.

що одні з них розташовані на непарних тарілках, інші – на парних. Клапани 4 по чергово закривають і відкривають переливні отвори в залежності від роботи пневмоциліндрів. На тягах закріплені стакани 6. При будь-якому положенні тяги переливні труби 5 залишаються вставленими у відповідні стакани 6 більше або менше. Переливні труби разом із стаканами утворюють переливні пристрої. Їх конструкція запобігає прориву пари через отвори переливних труб в період переливу рідини, оскільки стакани завжди заповнені рідиною і виконують роль гідрозатворів. Пневмоциліндри приводили тяги у рух вгору і вниз по чергово через заданий проміжок часу відповідно до програми контролера. Після підняття тяги 3 у верхнє положення клапани 4, які розташовані на непарних тарілках колони, синхронно піднімалися на визначену висоту. При цьому відкривалися відповідні отвори непарних тарілок, і рідина синхронно

переливалася з кожної непарної на кожен парну нижче розташовану тарілку по всій висоті колони. Після закінчення переливу приводний механізм повертав тягу 3 у початкове положення, в якому клапани 4 перекривали переливні отвори непарних тарілок. Для запобігання протіканню рідини клапани піджималися пружинами 9. Через заданий проміжок часу піднімалася тяга 8 із закріпленими на ній клапанами, відкривалися відповідні отвори парних тарілок, і відбувався синхронний перелив рідини з парних на непарні тарілки. Таким чином здійснювався один робочий цикл масообміну. Технологічна схема включення розгінної колони в систему ректифікації відповідала вимогам нормативно-технічної документації [3]. Мнемосхема автоматизованого керування роботою РК приведена на рис. 2.

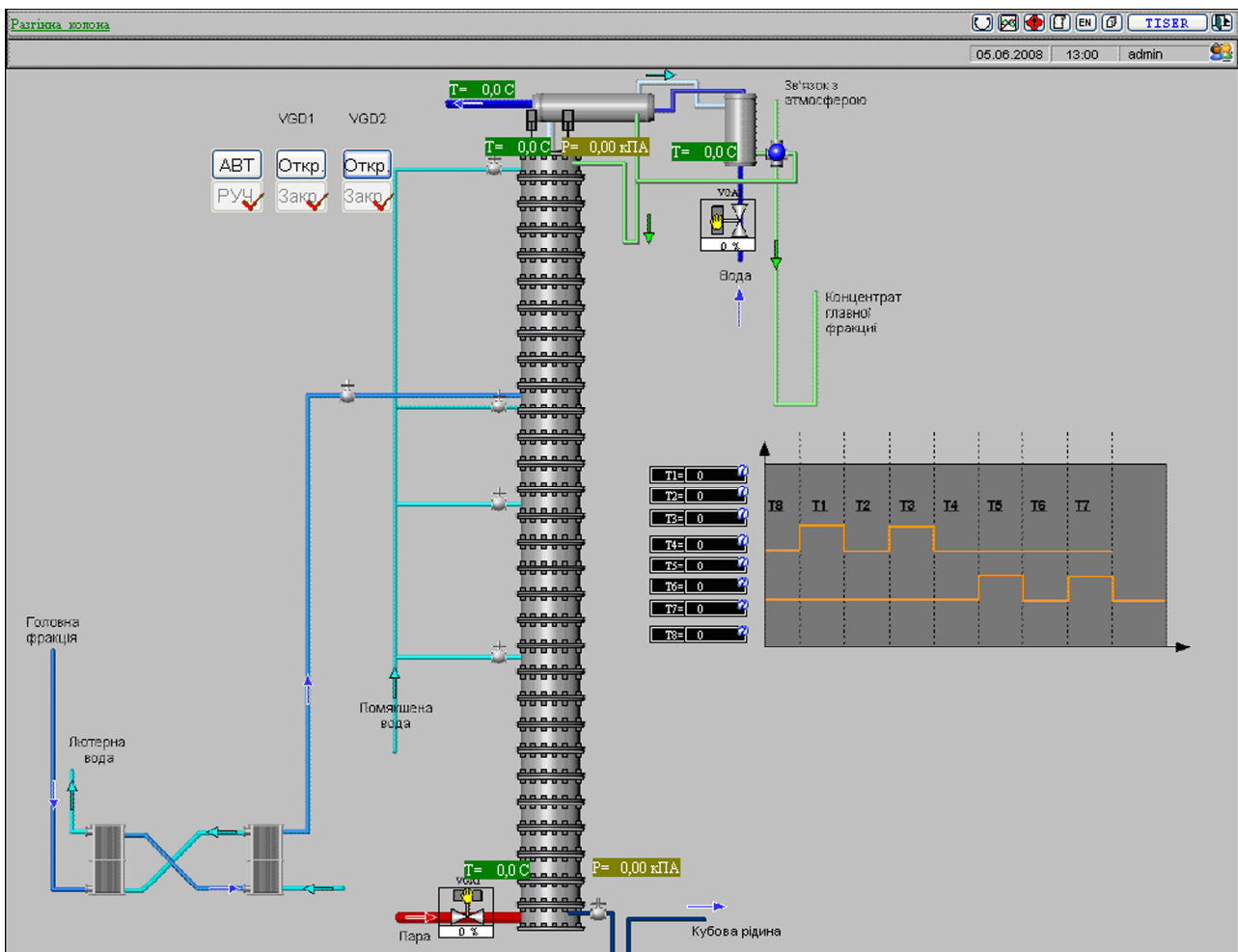


Рис.2. Мнемосхема включення РК в режимі керованої ректифікації.

Для проведення гідроселекції домішок на верхню тарілку РК подавали гарячу пом'якшену воду. Головну фракцію етилового спирту (ГФ) і спиртовмісні

погони перед подачею на тарілку живлення підігрівали теплом лютерної води у пластинчатих теплообмінниках. Кубова водно-спиртова рідина самопливом надходила в збірник бражки. Облік погонів, гідроселекційної води та утвореного естеро-сивушного концентрату (КЕС) здійснювався за допомогою відповідних ротаметрів. Управління автоматичними клапанами та роботою пневмоциліндрів, контроль технологічних параметрів (температури, тиску) відбувався за допомогою автоматичних датчиків, сигнал з яких передавався на мікропроцесорний контролер.

На першому етапі досліджень здійснювали розгонку ГФ етилового спирту. Її показники відповідали вимогам нормативно-технічної документації [4]. Вміст етилового спирту в ГФ складав 94,4...95,5 % об., масова частка альдегідів в перерахунку на оцтовий альдегід становила 9,3...9,4 г/дм³ безводного спирту (б.с.), концентрація кислот в перерахунку на оцтову кислоту 0,7...0,8 г/дм³ б.с., ефірів в перерахунку на оцтово-етиловий ефір 28,3...28,4 г/дм³ б.с., вищих спиртів (сивушного масла) 1,5 г/дм³ б.с., метилового спирту 1,5 % об.

ГФ подавали на 20-ту тарілку РК в кількості 10 % від спирту, що надходив з бражкою. Тиск в кубовій частині колони дорівнював 30 кПа, у верхній її частині 2...5 кПа, температура кубової рідини - 95°C, в парі над верхньою тарілкою - 80°C. Температура води на охолодження на вході в конденсатор дорівнювала 15°C, на виході після дефлегматора - 65°C, її витрати складали 1060 дм³/год. Робочий цикл процесу масообміну включав час перебування рідини на парних (Т₂, Т₄) і непарних (Т₆, Т₈) тарілках, час переливу рідини з парних на непарні (Т₁, Т₃) та з непарних на парні (Т₅, Т₇) тарілки і дорівнював 40 с. Для контакту фаз час затримки рідини на тарілках дорівнював 13 с., час її переливу – 7 с. В ході досліджень вихід КЕС зменшували від 1,5 до 0,2 %, контролюючи при цьому якість ректифікованого спирту. Для досліджень відбирали проби кубової рідини, з 6, 11, 17, 21, 25-тої тарілок РК, флегми з дефлегматора та КЕС з конденсатора колони. Кожну серію дослідів проводили в триразовій повторності. Визначальними обиралися середні величини. Результати хроматографічного аналізу дослідних проб зведені в таблиці 1.

Розподілення ключових органічних домішок спирту по висоті РК

Назва домішки	Концентрація, мг/дм ³							
	Кубова рідина	Номер тарілки					Флегма	КЕС
		6	11	17	21	25		
ацетальдегід	0,445	0,211	1,985	3,978	22,309	23,963	1358,53	2046,238
альдегіди	0,445	0,211	1,985	3,978	22,309	23,963	1358,53	2046,238
етилацетат	сліди	сліди	сліди	0,97	83,426	137,665	13247,4	16242,80
етилбутират	сліди	сліди	сліди	сліди	8,711	12,462	46,218	44,755
естери	сліди	сліди	сліди	0,97	137,665	83,426	13293,6	16287,50
метанол, %об.	0,017	0,054	0,102	0,135	0,173	0,189	4,206	1,013
ізопропанол	0,742	0,75	0,834	1,101	1,545	2,127	26,537	31,242
Н-пропанол	88,274	347,984	349,415	403,845	521,828	618,483	1358,02	2062,657
ізобутанол	6,665	56,218	64,631	77,882	93,424	130,968	1766,78	2432,188
ізопентанол	8,276	36,948	46,413	46,703	71,953	138,236	999,87	1642,609
сивушне масло	103,957	441,9	460,542	529,531	688,75	889,814	4151,21	6168,696
кротоновий альдегід	сліди	сліди	сліди	сліди	сліди	сліди	8,80	13,50

Аналіз отриманих результатів показав, що в процесі розгонки ГФ в режимі керованих циклів ректифікації проміжні та кінцеві органічні домішки мали ярко виражений характер головних. В повній мірі видалялися кротоновий альдегід та естери. Разом з головними домішками ефективно видалялися метиловий спирт, спирти сивушного масла (н-пропанол, ізобутанол, ізопентанол), ізопропіловий спирт, етилбутират – домішки, які в невеликих кількостях в значній мірі погіршують органолептичні показники товарної продукції. Встановлено, що для отримання ректифікованого спирту високої якості вихід КЕС знаходиться в межах 0,23...0,27 % від абсолютного алкоголю бражки.

На другому етапі досліджень на тарілку живлення РК разом з ГФ направляли побічні напівпродукти брагоректифікації – погони із конденсаторів бражної колони, сепаратора CO₂ та сивушний спирт. Їх витрати становили 96 дм³/год в перерахунку на б.с. Розділення багатокомпонентної суміші здійснювали в

умовах помірної та глибокої гідроселекції домішок. Для цього змінювали витрати пом'якшеної води таким чином, що у першому випадку концентрація етанолу в кубовій рідині становила 17 % об., у другому – 11 % об. Для проведення хроматографічного аналізу відбирали дослідні проби кубової рідини, флегми та КЕС. Їх результати приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

**Розподілення ключових домішок спирту в умовах
помірної та глибокої гідроселекції**

Назва домішки, мг/дм ³	Концентрація в умовах помірної гідроселекції, мг/дм ³			Концентрація в умовах глибокої гідроселекції, мг/дм ³		
	кубова рідина	флегма	КЕС	кубова рідина	флегма	КЕС
етиловий спирт (видима конц.), % об.	17,0	70,0	82,0	11,0	68,0	77,0
альдегіди:	8,01	4683,1	7937,5	3,03	11415,8	13937,46
ацетальдегід	3,63	4461,9	7718,2	3,03	8790,1	9411,81
метилацетат	4,38	231,2	219,3	сліди	2625,7	4525,65
естери:	10,45	13428,23	15204,7	7,772	25782,9	28525,7
етилбутират	10,45	263,74	236,06	сліди	397,7	385,57
ізобутилацетат	сліди	52,89	48,17	сліди	95,76	104,380
ізоамілацетат	сліди	1111,7	1144,98	сліди	1153,86	1189,69
етилацетат	7,772	11999,9	13745,49	сліди	24135,5	26846,06
метанол, %об.	0,017	8,386	1,595	0,083	5,332	1,290
сивушне масло:	4455,7	32040,4	29429,76	794,8	72107,0	63992,29
ізопропанол	3,013	15,788	17,565	0,875	28,411	32,217
н-пропанол	311,9	4795,01	4660,935	271,1	5792,0	5966,9
ізобутанол	770,47	15561,2	14109,39	75,29	42460	38280,0
н-бутанол	11,717	30,280	29,293	1,723	43,8	44,232
ізоаміловий спирт	1607,4	11653,9	10630,141	445,8	23811,0	19623,48
н-пентанол	сліди	сліди	сліди	сліди	60,276	75,47
нетипові:	сліди	540,55	598,80	сліди	2299,09	2399,87
ацетон	сліди	442,15	487,37	сліди	1382,48	1424,76
акролеїн	сліди	24,98	40,39	сліди	811,68	836,79
2-бутанон	сліди	49,66	45,41	сліди	49,69	85,95
бутилформіат	сліди	9,97	17,21	сліди	14,42	19,54
кротоновий альдегід	сліди	13,79	8,31	сліди	40,82	32,36
етиловий естер	сліди	сліди	0,11	сліди	сліди	0,47

При більших витратах води час затримки рідини на тарілках колони зменшували від 10 до 7 с. За таких умов рівень рідини на тарілках залишався постійним (висота шару рідини дорівнювала 35 мм), і пропускна здатність пари й рідини залишалася без зміни.

Аналіз отриманих результатів показав, що в умовах керованих циклів ректифікації незалежно від ступеню гідроселекції в процесі розгонки в повній мірі вилучаються ізобутилацетат, ізоамілацетат, н-пентанол, ацетон, акролеїн, 2-бутанон, бутилформіат, кротоновий альдегід та етиловий естер. Експериментально доведено, що при помірній гідроселекції в меншій мірі видалялися етилбутират, етилацетат, вищі спирти та ізопропанол. Проведення глибокої гідроселекції дозволило понизити в кубовій рідині концентрацію альдегідів на 62,2 %, естерів на 26,1 %, сивушного масла на 82,2 %, ізопропілового спирту на 71,0 %, в повній мірі вилучати етилбутират, ізобутилацетат, ізоамілацетат, етилацетат, збільшити кратність концентрування альдегідів на 43,0 %, естерів на 46,7 %, сивушного масла на 54,0 %. Метиловий спирт в більшій мірі вилучався в умовах помірної гідроселекції.

Витрати гріючої пари визначали із теплового балансу за витратами води на охолодження та її температурою на вході в конденсатор і виході із дефлегматора. Доведено, що в умовах керованої ректифікації для вилучення спирту із побічних продуктів та напівпродуктів брагоректифікації витрати гріючої пари зменшуються на 40 % і становлять 11-13 кг/дал абсолютного алкоголю, що вводиться до РК. При роботі РК вихід ректифікованого етилового спирту збільшувався на 3,5 %, його показники відповідали нормативним для спирту «Люкс», а показники утвореного КЕС - вимогам технічних умов [5,6].

Висновки. Результати експериментальних досліджень довели доцільність впровадження у виробництво технології розгонки побічних продуктів і напівпродуктів брагоректифікації, що відбувається в режимі керованих циклів затримки і переливу рідини за заданим алгоритмом. Програмне забезпечення

циклів дозволяє ефективно вилучати разом з головними проміжні та кінцеві органічні домішки спирту; в умовах глибокої гідроселекції підвищити кратність концентрування альдегідів на 43,0 %, естерів на 46,7 %, спиртів сивушного масла на 54,0 %, понизити витрати гріючої пари на процес розгонки спиртовмісних погонів на 40 % при стабільно високій якості товарної продукції.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Технологія спирту*. В.О.Маринченко, В.А.Домарецький, П.Л.Шиян, В.М.Швець, П.С.Циганков, І.Д.Жолнер. /Під ред. проф. В.О.Маринченко. – Вінниця.: «Поділля-2000», 2003. – 496 с.
2. *Патент України 89874 С2*. Спосіб переливу рідини по тарілках колонного апарата у процесі масообміну між парою та рідиною / Дмитрук А.П., Черняхівський Й.Б., Дмитрук П.А., Булій Ю.В. – Заявлено 06.06.08; Опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.
3. Технологічний регламент переробки головних і сивушних фракцій в процесі брагоректифікації (ТР 30219014-005-2005). – К., 2005.-123 с.
4. *Фракція головна етилового спирту. Технічні умови*
ТУ У 18.401-97. – 27 с.
5. ДСТУ 4221:2003. *Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови*.
6. *Технічні умови України. Концентрат естери-сивушний*
ТУ У 24.6-30219014-004: 2005. - 17 с.

Ю.В. Булій, П.Л. Шиян, А.П. Дмитрук, А.И. Малыгин
ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ СПИРТА В
РЕЖИМЕ УПРАВЛЯЕМОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Експериментально обоснована целесообразность внедрения в производство технологии ректификации в режиме управляемых циклов задержки и перелива жидкости; исследованы степень

извлечения и кратность концентрирования ключевых органических примесей спирта в условиях умеренной и глубокой гидроселекции; установлено, что применение технологии управляемой ректификации позволяет снизить расход греющего пара на 40 %.

Ключевые слова: ректификация, фазовое равновесие, управляемые циклы, массообмен, гидроселекция, переливные устройства.

Y.V. Buliy, P.L. Shiyan, A.P. Dmitruk, A.I. Malygin

PRODUCTION TESTS OF TECHNOLOGY OF THE GUIDED RECTIFICATION

Experimentally grounded expedience of applying in industry of technology of rectification in the mode of the guided delay and flowing of liquid loops; investigational degree of exception and multipleness of concentration of key organic admixtures of alcohol in the conditions of moderate and deep of selection by water. It is well-proven that at moderate of selection by water in a less measure retire etilbutirat, etilacetat, alcohols of fusel oil and izopropanol. The leadthrough of deep of selection by water allows to reduce in a deep blue liquid the concentration of aldehydes on 62,2 %, esterases on 26,1 %, higher alcohols of fusel oil on 82,2 %, izopropanol on 71,0 %, in a complete measure to withdraw etilbutirat, izobutilacetat, izoamilacetat, ethylacetate, to increase multipleness of concentration of aldehydes on 43,0 %, esterases on 46,7 %, alcohols of fusel oil on 54,0 %. Thus the charges of warming pair on the process of extract rectification diminish on 40 % and make 11-13 kg/dal that enters column.

Key words: *rectification, phase equilibrium, guided cycles, mass-transfer, selection by water, flowing devices.*

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ ОПИС

Булій Ю.В. Інноваційна технологія вилучення та концентрування органічних домішок спирту в режимі керованої ректифікації [Текст] / Ю.В. Булій, П.Л.

Шиян, А.П. Дмитрук, А.І. Малигін. // Журн. «Наукові праці НУХТ». - 2013. - №43. -с. 38-43.