

UTILIZATION OF THE MAIN FRACTION CONCENTRATE BY THE DESORPTION METHOD

O. Shevchenko, O. Bedryk

National University of Food Technology

V. Maleta

Maleta Cyclic Distillation LLC OÜ, Parnu mnt 130-38, 11317 Tallinn, Estonia

Key words:

*Column
Desorption
Cycle distillation
Concentrate
Fraction
Plate
Pilot installation*

Article history:

Received 15.10.2019
Received in revised form
30.11.2019
Accepted 18.11.2019

Corresponding author:

O. Shevchenko

E-mail:

tmipt@ukr.net

ABSTRACT

This article is an example of the industrial use of innovative cyclic distillation technology for the disposal of waste in the alcohol industry. The used mass transfer mode is based on the separation of phases in the column, which leads to important practical advantages of the stationary process: increasing the capacity of the column, reducing energy costs and increasing the efficiency of component separation (efficiency of the Merfrey plate can reach values of more than 200%). The obtained experimental data make it possible to scale the apparatus for their practical use, since the impurities of the main (ethers, aldehydes) and intermediate (alcohols) formed during the production of food ethanol and bioethanol by fermentation are utilized.

The method of utilization of the concentrate of the main fraction by the method of desorption with the use of dispersed inert gas or air was developed. The stages of concentration of these impurities, such as: main fraction, concentrate of main fraction, are considered. The final stage of purification is the process of desorption of impurities by air from 10% solution of concentrate of the main fraction. The impurities removed from the desorber are mixed with the air supplied to the factory boiler and burned. The studies were conducted using cyclic distillation technology, which provides conditions for the work on the disposal of impurities.

Experimental data were obtained on a glass pilot unit with an inside diameter of 145 mm. The adsorption column is made of organic glass, 1.5 m high and has 5 plates of type Maleta trays. The experiments were carried out at different loading in the liquid, the content of impurities in the samples was determined using chromatograph. The experiments show that ethanol is purified from virtually all types of impurities, so it is possible to use the developed method in production without harming the environment.

УТИЛІЗАЦІЯ КОНЦЕНТРАТУ ГОЛОВНОЇ ФРАКЦІЇ МЕТОДОМ ДЕСОРБЦІЇ

О. Ю. Шевченко, О. В. Бедрик

Національний університет харчових технологій

В. М. Малета

Maleta Cyclic Distillation LLC OÜ, Parnu mnt 130-38, 11317 Tallinn, Estonia

Ця стаття є прикладом промислового використання іноваційної технології циклічної дистиляції для утилізації відходів у спиртовій галузі. Використаний режим масообміну базується на роздільному русі фаз у колоні, що призводить до важливих практичних переваг стаціонарного процесу: збільшення пропускну здатності колони, зменшення енергетичних витрат і підвищення ефективності розділення компонентів (ефективність тарілки за Мерфрі може досягати значень більше 200%). Отримані експериментальні дані дають змогу масштабувати апарати для їх практичного використання, оскільки утилізуються домішки головного (ефіри, альдегіди) та проміжного характерів (спирти), які утворюються при виробництві харчового етанолу та біоетанолу шляхом бродіння.

Розроблено метод утилізації концентрату головної фракції методом десорбції з використанням диспергованого інертного газу або повітря. Розглянуто етапи концентрування цих домішок, як-от: головна фракція, концентрат головної фракції. Завершальним етапом очистки є процес десорбції домішок повітрям з 10% розчину концентрату головної фракції. Вилучені з десорбера домішки змішуються з повітрям, що подаються в заводський котел та згорають. Дослідження проводилися з використанням технології циклічної дистиляції, яка забезпечує умови проведення роботи з утилізації домішок.

Експериментальні дані отримані на скляній пілотній установці із внутрішнім діаметром 145 мм. Адсорбційна колона виготовлена з органічного скла, висотою 1,5 м, та розташованими в ній 5 тарілками типу Maleta trays. Досліди проводились при різних навантаженнях по рідині, вміст домішок у пробах визначали за допомогою хроматографа. В результаті проведених експериментів доведено, що етанол очищається практично від усіх типів домішок, тож цілком можливе використання розробленого методу у виробництві без шкоди для навколишнього середовища.

Ключові слова: колона, десорбція, циклічна дистиляція, концентрат головної фракції, тарілка, пілотна установка.

Постановка проблеми. Основний етап очищення харчового етанолу від легколетких домішок відбувається в гідроселекційній (епюраційній) колоні. Загальна кількість таких домішок невелика і становить близько 0,5%. Легколеткі домішки виводяться в дистиляції з головною фракцією, величина якої коливається в діапазоні 3—6% від продуктивності заводу. З установкою додаткової колони концентрації домішок величина концентрату головної фракції

зменшується до 1—1,5% [1]. Головну фракцію використовують для виробництва омивачів автомобільного скла. Концентрат головної фракції дуже агресивний, має задушливий отруйний запах і підлягає утилізації. Фракціонування концентрату за допомогою дистиляції можливе, однак це пов'язано з великими енергетичними затратами і не є економічно вигідним [5].

Мета дослідження: розробити дешеву технологію на основі десорбції, яка дасть змогу отримати основну частину етанолу, утилізувати летючі домішки і збільшити вихід продукції без зниження її якості.

Матеріали і методи. Метод [3] відноситься до фізико-хімічних методів очищення і заснований на видаленні органічних і неорганічних сполук через відкриту водну поверхню з використанням диспергованого інертного газу або повітря. Десорбція обумовлена більш високим парціальним тиском газу над розчином, ніж тиск у навколишній атмосфері. Ступінь видалення сполук з води залежить від їх природи і підвищується з ростом температури розчину та із збільшенням поверхні контакту фаз. При барботуванні повітря через водні розчини пара розчиненого компонента дифундує всередину повітряних бульбашок і виноситься ними на поверхню води. Рівноважний парціальний тиск речовини, що видаляється, знаходять за законом Генрі [3]. Кількість речовини M , яка перейшла з рідкої фази в газову, визначають за рівнянням масопередачі:

$$M = K_y F D_{cp}, \quad (1)$$

де K_y — коефіцієнт масопередачі (у цьому разі він дорівнює коефіцієнту масопередачі в газовій фазі); F — поверхня контакту фаз; D_{cp} — середня рушійна сила процесу десорбції.

Процес десорбції речовин з води повітрям або інертними газами може бути проведений у тарілчастих, насадкових і розпилювальних колонах. Найбільш інтенсивно для тарілчастих колон перебіг відбувається в пінному режимі, а для насадок — у режимі емульгування. Для проведення процесу можуть бути використані колони з ковпачковими, ситчастими, клапанними, провальними та іншими тарілками. Ступінь видалення летких речовин з води збільшується зі зростанням температури газорідної суміші, коефіцієнта масовіддачі і поверхні контакту фаз [6]. Десорбційовані з води речовини, зазвичай, направляють на спалювання.

Пілотна установка складається з прозорої колони внутрішнім діаметром 145 мм, виготовленої з органічного скла та розташованими в ній 5 тарілками *Maleta trays* [2], повітродувки, оснащеної частотним перетворювачем, насоса для води, двох електричних запірних клапанів, ротаметра, датчика тиску, датчика швидкості повітря, двох ємностей для живильної та кубової рідини.

Установка працює таким чином: у ємкість для живлення об'ємом 40 л заливають живильну воду з фіксованою концентрацією концентрату головної фракції. Ємкість кубової рідини залишається порожньою. Живильну воду подають насосом у верхню частину колони в сепаратор повітря, що відходить, і далі, через гідрозатвор у колону. При цьому за допомогою ротаметра і вентиля

регулюють витрату. Повітря подають у нижню частину колони за допомогою повітродувки. Витрату повітря регулюють частотним перетворювачем і вимірюють датчиком швидкості повітря. Час циклу встановлюють за заданою програмою електромагнітними клапанами на повітряній комунікації. В процесі роботи вода перетікає через колону із живильної в кубову ємність. Для пілотної установки витрата води в колону знаходилася в діапазоні 50—100 л на годину, а швидкість повітря в колоні коливається від 0,5 до 1,5 м/с.

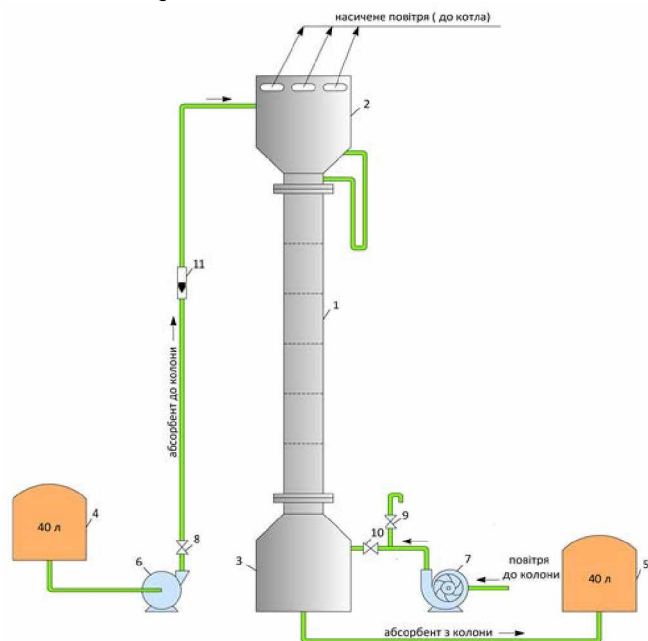


Рис. 1. Пілотна установка: 1 — колонна; 2 — сепаратор повітря; 3 — куб колони; 4, 5 — ємність для абсорбента; 6 — насос для води; 7 — повітродувка; 8, 9, 10 — електромагнітні клапани; 11 — ротаметр

Результати і обговорення. Як завдання проведення випробувань визначалася можливість використання процесу десорбції для очищення концентрату головної фракції від летких органічних речовин і його подальшої переробки в технологічному процесі виробництва етанолу [5]. Найбільш близьким технологічним потоком за концентрацією етанолу до оптимальних умов проведення десорбції є бражка. Концентрація етанолу в бражці становить 7—12% об. Отже, доцільно проводити випробування з розведенням концентрату до значень 7—12% об'ємних з подальшим використанням очищеного розчину як добавки в бражку [1]. Решта технологічних параметрів десорбційної установки вибиралися з умови використання широкого діапазону навантажень на колону по рідині та повітря. Так, для рідинного потоку було обране початкове навантаження в 100 л на годину, а швидкість повітря в колоні фіксувалася для всіх дослідів величиною 1 м/с. Час циклу вибирався оптимальним для кожного навантаження по рідині з урахуванням часу перетікання рідини з тарілки на тарілку.

У процесі проведення експериментів було прийнято рішення провести три серії дослідів з навантаженням по рідині в 100, 75, 50 л на годину. Масова витрата повітря становила близько 80 кг на годину при температурі близько 20°C. Крім того, для отримання гарантованих позитивних результатів перегонки і визначення меж можливості технології десорбції перегонка вихідної суміші проводилася три рази. Для наступних двох випробувань переганялася кубова рідина попереднього експерименту. Кількісний склад компонентів у водному розчині етанолу визначали за допомогою хроматографічного аналізу. При цьому одиницею виміру концентрації була розмірність міліграми на літр етанолу.

Таблиця 1. Результати видалення ефірів та альдегідів зі спиртоводної суміші:

потік повітря — 80 кг/год; потік води — 100 л/год ($6 \text{ м}^3/\text{м}^2$); початкова концентрація етанолу в живленні — 7,1%; етанол внизу — 6,2%

№	Компонент	Група	Живлення	Куб	Живлення	Куб	Живлення	Куб
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Оцтовий альдегід	Альдегід	317	105	105	42	42	36
2	Метилацетат	Естер	116	64,5	64,5	23	23	17
3	Метанол	Алкоголь	1,0	0,15	0,15	0,13	0,13	0,19
4	Ізопропанол	Алкоголь	21	20,2	20,2	19	19	20
5	Ізобутилацетат	Ефір	12,6	0	0	0	0	0
6	н-пропанол	Алкоголь	52	67	67	54	54	73
7	Етилбутират	Естер	194	0	0	0	0	0
8	Ізобутиловий спирт	Алкоголь	667	583	583	438	438	574
9	н-бутанол	Алкоголь	135	0	0	0	0	0
10	Ізоаміловий спирт	Алкоголь	133	89	89	73	73	98
11	н-пентанол	Алкоголь	28	0	0	0	0	0

Таблиця 2. Результати видалення ефірів та альдегідів зі спиртоводної суміші:

потік повітря — 80 кг/год; потік води — 75 л/год ($4,5 \text{ м}^3/\text{м}^2$); початкова концентрація етанолу в живленні — 7,2%; етанол внизу — 5,9%

№	Компонент	Група	Живлення	Куб	Живлення	Куб	Живлення	Куб
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Оцтовий альдегід	Альдегід	660	53	53	8,8	8,8	8
2	Метилацетат	Естер	265	44	44	0	0	0
3	Метанол	Алкоголь	1,92	0,19	0,19	0,15	0,15	0,12
4	Ізопропанол	Алкоголь	29	24	24	23,4	23,4	17,5
5	Ізобутилацетат	Ефір	21	0	0	0	0	0
6	н-пропанол	Алкоголь	121	76	76	88	88	76
7	Етилбутират	Естер	373	0	0	0	0	0
8	Ізобутиловий спирт	Алкоголь	1341	696	696	518	518	362
9	н-бутанол	Алкоголь	208	0	0	0	0	0
10	Ізоаміловий спирт	Алкоголь	241	122	122	110	110	72
11	н-пентанол	Алкоголь	35	0	0	0	0	0

Таблиця 3. Результати видалення ефірів та альдегідів зі спиртоводної суміші:
 потік повітря — 80 кг/год; потік води — 50 л/год ($3 \text{ м}^3/\text{м}^2$); початкова концентрація етанолу в живленні — 7,4%; етанол внизу — 5,8%

№	Компонент	Група	Живлення	Куб	Живлення	Куб	Живлення	Куб
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Оцтовий альдегід	Альдегід	381	27	27	8,8	8,8	8,4
2	Метилацетат	Естер	147	15	15	0	0	0
3	Метанол	Алкоголь	1,14	0,18	0,18	0,2	0,2	0,2
4	Ізопропанол	Алкоголь	18	23	23	21,3	21,3	17,7
5	Ізобутилацетат	Ефір	10	0	0	0	0	0
6	н-пропанол	Алкоголь	58	129	129	125	125	115
7	Етилбутират	Естер	218	0	0	0	0	0
8	Ізобутиловий спирт	Алкоголь	821	819	819	574	574	463
9	н-бутанол	Алкоголь	149	0	0	0	0	0
10	Ізоаміловий спирт	Алкоголь	149	168	168	122	122	93
11	н-пентанол	Алкоголь	28	0	0	0	0	0

Усі компоненти суміші розчиняються у воді, в паровій і рідкій фазах являють собою гомогенну суміш. Завдання поділу на складові зводиться до очищення етанолу від супутніх домішок. Через низьку концентрацію кожного компонента закону Генрі [3] може слідувати кожен з компонентів суміші окремо. Всі домішки можна впорядкувати за такими класами: альдегіди, ефіри, метанол, сивушні масла. Як видно з результатів експериментів, видалення ефірів і альдегідів зі спиртоводної суміші не є проблемним. Після другої обробки в десорбційній колоні їх кількість практично зводиться до нуля.

Метанол також видаляється із суміші шляхом десорбції. Однак встановлюється мінімальний поріг концентрації в розмірі близько 0,2% масових, після якого видалити метанол шляхом десорбції неможливо [4]. Якщо врахувати, що початкова концентрація метанолу в розчині може значно перевищувати 0,2%, то метанол також видаляється шляхом десорбції, а залишкова концентрація циркулює в технологічному процесі.

Сивушні масла можна розділити на два типи: летючі і нелетючі. До перших можна віднести н-бутанол і н-пентанол. Вже при першій обробці їх концентрація в кубі колони дорівнює нулю. Ізоаміловий, ізобутиловий, ізопропиловий спирти і н-пропанол демонструють мінімальну летючість. При рециркуляції в технологічному процесі вони виводяться як сивуха з ректифікаційної колони [6]. Також відбуваються втрати етанолу з повітрям, які знаходяться в діапазоні 10—15% до введення алкоголю. Промислова реалізація процесу не потребує великого обсягу інвестицій. Так, за попередніми розрахунками для заводу з виробництва етанолу харчового сорту продуктивністю 30 000 л на добу установка складатиметься з двох послідовно з'єднаних адсорбційних колонок діаметром 250—300 мм, на 5 підносів кожна, і висотою близько 2 метрів. Витрата повітря на обидві колонки складе близько 350 м^3 на годину. Відпрацьоване повітря направляють у котел для спалювання. При цьому його кількість не перевищує 1,5% від загальної кількості повітря, що направляється

в котел. Тож використання процесу десорбції при виробництві харчового етанолу надає можливість збільшити продуктивність заводу на 0,8—0,9% і утилізувати супутні домішки без шкоди для навколишнього середовища.

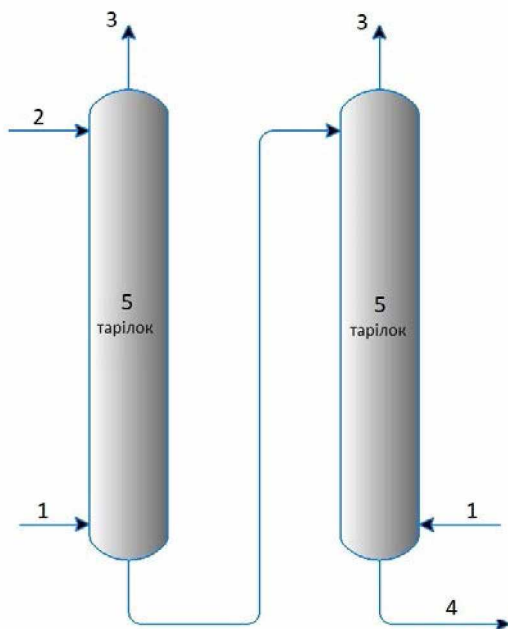


Рис 2. Промислова установка для виробництва етанолу:

1 — повітря до колони; 3 — повітря до котла; 2 — абсорбент до колони; 4 — продукт

Висновки

Сучасні вимоги до виробництва спирту етилового ректифікованого зводяться до покращення якості продукції, зменшення енергетичних витрат, збільшення виходу продукції та покращення екологічної ситуації. Запропонована технологія десорбції домішок головного характеру дає змогу рухатися по всіх цих напрямках. Головна очистка етанолу від супутніх домішок відбувається з використанням дистиляції — одного з найбільш енергомістких процесів. Десорбція домішок за допомогою повітря потребує мінімальну кількість енергії, яка витрачається тільки на повітродувку. Додатковий вихід продукції з відходів виробництва збільшує його ефективність і зменшує енергетичні витрати на одиницю продукції. Утилізація домішок шляхом спалювання в котлі запобігає потрапляння їх в атмосферу через випаровування, наприклад, в омивачах автомобільних стекол. Отже, запропонована технологія може бути використана на спиртових заводах України.

Література

1. Цыганков П. С. Ректификационные установки спиртовой промышленности. М. «Легкая и пищевая пром-сть», 1984. 336 с.

2. Maleta V., Kiss A., Taran V., Maleta B. Understanding process intensification in cyclic distillation systems. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. USA. July, 2011. Volume 50, Issue 7. P. 655—664.

3. Рамм В. М. Абсорбция газов [Текст]. 2-е изд., перераб. и доп. Москва: Химия, 1976. 655 с.

4. Харин С. Е., Перельгин В. М., Смирнов В. С. О фазовом равновесии жидкость–пар в системе этанол–вода–метанол. *Известия вузов СССР. Химия и химическая технология*. 1969. № 12. С. 1695.

5. А. С. № 1193159, Кл. С 12F 1/06. Способ получения ректифицированного спирта из головной фракции / Ю. П. Богданов, Н. И. Гусева, В. П. Алексеев, Е. А. Грунин, М. Б. Садовский, М. В. Литвинец // Опубл. 23.11.1985, Бюл. № 43.

6. Харин С. Е., Ивлев О. С. Разделение эфи́ро-альдегидной фракции *Ферментная и спиртовая промышленность*. 1973. № 3. С. 37—38.