

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**ЖОЛНЕР ІВАН ДМИТРОВИЧ**

**УДК 663.558; 547.26**

**РОЗРОБКА ТА ВПРОВАДЖЕННЯ ЕНЕРГО- ТА  
РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧОЇ ТЕХНОЛОГІЇ СПИРТУ ЕТИЛОВОГО  
ТЕХНІЧНОГО З ВУГЛЕВОДВМІСНОЇ СИРОВИНИ**

05.18.07-Технологія продуктів бродіння

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

**Київ-2003**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті харчових технологій Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор,  
лауреат Державної премії України  
в галузі науки і техніки,  
заслужений винахідник України

**Шиян Петро Леонідович**

Національний університет харчових технологій,  
професор кафедри біотехнології продуктів бродіння,  
екстрактів і напоїв

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор

**Востриков Сергій Всеволодович**

Воронежська державна технологічна академія,  
завідувач кафедри бродильних виробництв

доктор технічних наук, професор,  
лауреат Державної премії України,  
в галузі науки і техніки

**Таран Віталій Михайлович**

Національний університет харчових технологій,  
завідувач кафедри машин і апаратів харчових  
виробництв

**Провідна установа:** Інститут харчової хімії і технології НАН України,  
м. Київ

Захист відбудеться “24” грудня 2003 року о 16<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої ради Д 26.058.04 Національного університету харчових технологій за адресою 01033, м. Київ-33, вул. Володимирська, 68, аудиторія А-311.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного університету харчових технологій за адресою 01033, м. Київ-33, вул. Володимирська, 68.

Автореферат розісланий “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2003 року.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради, к.т.н.

О.В.Кобилінська

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В останні роки промисловість України відчуває гострий дефіцит органічної сировини, до якої належить й спирт етиловий технічний (етанол). В той же час, будучи одним з найбільших виробників етилового спирту в СНД, Україна не виробляла власного технічного спирту.

Досвід останніх десятиліть свідчить, що основна частина етилового спирту в промислово-розвинутих країнах використовується на технічні потреби. Так, в США, Бразилії, Канаді, країнах ЄС на технічні потреби, зокрема, на виробництво паливного етанолу, витрачається близько 95% всієї кількості спирту, що виробляється.

Україна, як розвинута індустріальна держава потребує значної кількості спирту етилового технічного (СЕТ) для потреб хімічної, металургійної, оборонної, машино- та приладобудівної, легкої, текстильної та інших галузей промисловості. Згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 3 березня 1999 року № 342, понад 160 виробництв можуть використовувати етанол як сировину.

До теперішнього часу вітчизняні споживачі були змушені імпортувати технічний спирт з Росії або використовувати більш дорогий харчовий спирт. Використання високоякісного харчового спирту для технічних потреб збільшує і без того високу енерго- та матеріалоємність національного продукту.

В зв'язку з меншими вимогами промисловості до СЕТ за вмістом органічних домішок, для його виробництва може використовуватись дефектна сировина чи технічні культури, побічні спиртовмісні відходи брагоректифікації, що значно знижує його собівартість.

Налагодження виробництва технічного спирту (гідролізного або синтетичного) в умовах України економічно недоцільно і, крім того, екологічно небезпечне.

Розробка та впровадження технологій спирту етилового технічного з відновлювальної сільськогосподарської сировини дасть змогу гнучко використовувати діючі потужності спиртових заводів України в залежності від кон'юнктури як внутрішнього, так і зовнішнього ринків збереже існуючі та створить нові робочі місця, дозволить уникнути залежності від імпорту технічного спирту, забезпечить виробництво конкурентоспроможної продукції високої якості та екологічно безпечної. Тому, організація виробництва спирту етилового технічного в умовах України є важливою суспільно-господарською проблемою, а дослідження, спрямовані на її вирішення, є своєчасними і актуальними.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження виконувались у відповідності з програмою "Етанол", затвердженою Постановою Кабінету Міністрів України від 4 липня 2000 року №1044, тематикою науково-дослідних робіт Національного університету харчових технологій: "Розробка наукових основ енерго- та

ресурсозаощаджуючої технології і обладнання для виробництва спирту з некондиційної вуглеводвмісної сировини та відходів сільського господарства і харчової промисловості”, згідно з координаційним планом наукової програми Міносвіти України на 1998-2000 роки, наказ №37 від 13.02.97р., “Розроблення та впровадження техніки і технології доазеатропного етилового спирту, як компоненту моторного палива та технічного денатурованого спирту, як поновлювальної органічної сировини” (шифр МОН України №0101U000722).

**Мета і задачі досліджень.** Метою роботи було дослідження, наукове обґрунтування, розробка та впровадження у виробництво ресурсо- та енергозберігаючої технології спирту етилового технічного з вуглеводвмісної сировини.

У відповідності з визначеною метою були сформульовані основні задачі роботи:

- визначити фізико-хімічні властивості спирту етилового технічного, які відповідали б вимогам максимально широкого кола вітчизняних споживачів та мали б експортні можливості;
- створити дослідно-промислову установку виробництва технічного спирту з вуглеводвмісної сировини та спиртовмісних відходів брагоректифікації;
- відпрацювати оптимальні технологічні режими одержання спирту з різних видів сировини у виробничих умовах;
- дослідити та розробити технологію сумісного виробництва харчового та технічного спиртів;
- розробити енергозберігаючі брагоректифікаційні установки для виробництва СЕТ різних категорій та з різної сировини;
- розробити композиції для денатурації технічного спирту в залежності від галузі його використання;
- дослідити фізико-хімічні властивості спирту етилового денатурованого (СЕД) в залежності від концентрації етанолу, якісного та кількісного складу денатуруючих речовин та температури;
- дослідити можливість використання доазеатропного технічного спирту як високооктанової добавки до моторних палив та сировини для виробництва паливного оксигенату етилтретбутилового ефіру (ЕТБЕ);
- провести апробацію та впровадження результатів досліджень на підприємствах галузі, розробити необхідну нормативно-технічну документацію для забезпечення широкомасштабного виробництва СЕТ і СЕД в умовах України.

*Об'єкт дослідження* – технологія спирту етилового технічного та спирту етилового технічного денатурованого.

*Предмет дослідження* – спирт етиловий технічний та спирт етиловий денатурований як сировина для подальшої промислової переробки.

*Методи досліджень* – сучасні фізико-хімічні методи аналізу спирту, спиртовмісних продуктів та напівпродуктів ректифікації, методи планування

експерименту і статистичної обробки експериментальних даних з використанням програми Microsoft Excel.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Науково обґрунтована і розроблена енерго- та ресурсозберігаюча технологія спирту етилового технічного та денатурованого з вуглеводвмісної сировини.
2. Визначено фізико-хімічні властивості технічного спирту, які задовільняють вимогам вітчизняних споживачів.
3. Запропоновано та реалізовано концепцію енерго- та ресурсозберігаючої технології спирту етилового технічного.
4. Дістали подальший розвиток експериментальні дані щодо поведінки органічних домішок спирту та їх коефіцієнтів ректифікації, з урахуванням яких визначено оптимальні технологічні параметри виробництва СЕТ різних категорій з вуглеводвмісної сировини та спиртовмісних побічних продуктів.
5. Науково обґрунтовано взаємозв'язки матеріальних і теплових потоків та параметри ректифікації при сумісному виробництві спирту етилового технічного та високоякісного харчового, визначено вплив співвідношення їх виробництва на якість харчового спирту.
6. Вперше визначено фізико-хімічні властивості спирту етилового денатурованого в залежності від якісного та кількісного складу денатуруючих добавок та розроблено денатуруючі композиції для різних категорій спирту, які запобігають його нецільовому використанню.
7. Одержано узагальнені рівняння залежності видимої міцності спирту етилового денатурованого та його відносної густини від якісного та кількісного складу денатуруючих добавок та температури.
8. Встановлено концентрації вищих спиртів та вуглеводнів, які стабілізують стійкість сумішевих бензинів при виробництві доазеатропного ( $\geq 96,0\%$  об.) етилового спирту як високооктанової добавки.
9. Доведено, що для виробництва паливного оксигенату – етилтретбутилового естеру (ЕТБЕ) можливе використання доазеатропного технічного спирту з вмістом води від 4,0 до 5,0 % об.

Наукову новизну одержаних результатів покладено в основу 5-ти патентів України на винаходи.

**Практична цінність одержаних результатів.** На основі проведених досліджень розроблено і впроваджено у виробництво енерго- та ресурсозберігаючу технологію спирту етилового технічного та денатурованого різних категорій з відновлювальної вуглеводвмісної сировини та спиртовмісних побічних продуктів ректифікації.

Розроблено та введено в дію технічні умови України на спирт етиловий технічний – ТУ У 18.510-99 та денатурований ТУ У 18.511-99 разом з

відповідними галузевими технологічними регламентами, що сприяло широкомасштабному виробництву СЕТ і СЕД.

Впровадження у виробництво енерго- і ресурсозберігаючої технології спирту етилового технічного з вуглеводмісної сировини дало змогу Україні звільнитися від залежності в імпорті СЕТ і самій стати його експортером.

**Особистий внесок здобувача** полягає у формуванні мети та завдань досліджень, безпосередній участі у розробці програм та методик досліджень; проведенні наукових експериментів; визначенні фізико-хімічних властивостей СЕТ і СЕД різних категорій в залежності від галузі їх подальшого використання; відпрацюванні оптимальних технологічних параметрів брагоректифікації при виробництві СЕТ різних категорій та з різної сировини; аналізі та узагальненні результатів досліджень; підготовці нормативно-технічної документації та наукових публікацій.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертації доповідались та обговорювались на щорічних засіданнях науково-технічної ради концерну “Укрспирт” 1999-2002р.р.; на 6-ій міжнародній науково-технічній конференції “Проблеми та перспективи створення та впровадження нових ресурсо- та енергозберігаючих технологій, обладнання в галузях харчової і переробної промисловості” (Київ, 1999р.), науково-практичній конференції “Современные ресурсо- и энергосберегающие технологии в спиртовой и ликероводочной промышленности» (Казань, 2000 г.); 3-ій Міжнародній науково-практичній конференції “Научно-технический прогресс в спиртовой и ликеро-водочной промышленности» (Москва, 2001г.); міжнародному семінарі «Спиртовая и ликеро-водочная промышленность-2001» (Москва, 2001г).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано **14** друкованих праць, в т.ч. **4** статті у наукових фахових виданнях, перелік яких затверджений ВАК України, **5** патентів України на винаходи та **5** тез доповідей на міжнародних конференціях.крім того **1** підручник.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація викладена на 164 сторінках друкованого тексту, складається із вступу, п'яти розділів, висновків, містить 32 таблиці, 21 рисунок, 9 додатків. Список використаної літератури включає 98 джерел, зокрема, 34 іноземних.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **ВСТУПІ** обґрунтовано актуальність теми, її практичне значення, сформульовано мету і основні задачі досліджень, показано наукову новизну та практичну цінність роботи, наведено дані про структуру дисертації, апробацію роботи та практичний внесок дисертації.

**Перший розділ. “ГАЛУЗІ ВИКОРИСТАННЯ СПИРТУ ЕТИЛОВОГО ТЕХНІЧНОГО (СЕТ) ТА ТЕХНОЛОГІЇ ЙОГО ВИРОБНИЦТВА”.** На підставі аналізу науково-технічної та патентної інформації наведено дані щодо виробництва та використання спирту етилового технічного в індустріально-розвинутих країнах, зокрема, країнах СНД. Розглянуто основні технології технічного етанолу шляхом гідролізу деревини, органічного синтезу з етилену та біоконверсії вуглеводвмісної сировини. Наведено комплексний порівняльний аналіз матеріало-, енергоємності та екологічної безпеки цих технологій, на підставі якого зроблено висновок про недоцільність впровадження в Україні технології гідролізного та синтетичного етилового спирту. Зроблено порівняльний аналіз існуючих технологій дегідрування СЕТ. Досліджено денатуруючі засоби країн ЄС та СНД. Обґрунтовано необхідність організації в Україні виробництва спирту етилового технічного з відновлювальної вуглеводвмісної сировини.

Для вирішення цієї проблеми визначено мету та конкретні задачі досліджень.

**Другий розділ. “ДОСЛІДЖЕННЯ ТА УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ СПИРТУ ЕТИЛОВОГО ТЕХНІЧНОГО У ВИРОБНИЧИХ УМОВАХ”.** На підставі досліджень визначено фізико-хімічні та технологічні властивості СЕТ трьох категорій (А, Б та В), призначених для використання в різних галузях промисловості, на основі яких розроблено технічні умови України – ТУ У 18.510-99 (табл.1), на рис.1 наведено схему дослідно-промислової установки для відпрацювання оптимальної технології СЕТ різних категорій з вуглеводвмісної сировини та описано методику проведення досліджень.

За результатами досліджень визначено оптимальні технологічні режими роботи брагоректифікаційної установки при виробництві СЕТ різних категорій.

Наведено принципову та апаратурно-технологічну схеми виробництва технічного спирту з фракції головної етилового спирту та встановлено оптимальні технологічні режими її експлуатації. Розраховано основні технологічні параметри роботи розгінної колони.

Проведено порівняльний аналіз питомих енерговитрат при виробництві СЕТ різних категорій та з різної сировини (табл.2).

Для створення замкнутого циклу утилізації спиртовмісних побічних продуктів ректифікації розроблено технологічну схему переробки концентрату головної фракції з виробництвом СЕТ категорії Б і В та встановлено оптимальні технологічні параметри цієї технології.

За результатами досліджень отримані патенти України на винаходи та розроблено галузевий технологічний регламент виробництва СЕТ різних категорій та з різної сировини.

## Фізико-хімічні показники спирту етилового технічного та денатурованого

Найменування Показників	Характеристика та нормативи					
	Спирт етиловий технічний ТУ У 18.510-99			Спирт етиловий денатурований ТУ У 18.511-99		
	А	Б	В	А	Б	В
Зовнішній вигляд	Прозора рідина без сторонніх часток			Прозора рідина без сторонніх часток		
Колір	Безбарвна рідина		З жов- туватим відтінком	Властивий кольору використаного барвника		
Запах	Характерний для етилового спирту			Характерний для етилового спирту. Стойкий.		
Об'ємна частка етилового спирту, %, не менше	96,0	92,0	96,0	95,0	91,0	95,0
Масова частка альдегідів в перерахунку на оцтовий, мг/дм <sup>3</sup> , не більше	10	50	500	-	-	-
Масова частка естерів в перерахунку на оцтово- етиловий, мг/дм <sup>3</sup> , не більше	50	200	700	-	-	-
Масова частка кислот в перерахунку на оцтову, мг/дм <sup>3</sup> , не більше	20	50	-	-	-	-
Масова частка сивушного масла, мг/дм <sup>3</sup> , не більше	10	200	5000	-	-	-
Об'ємна частка метилового спирту, %, не більше	0,05	0,20	2,50	0,05	0,20	2,50
Масова частка сухого залишку, мг/дм <sup>3</sup> , не більше	5	10	20	-	-	-
Об'ємна частка денатурую- чої домішки, %	-	-	-	0,08 – 15,0		



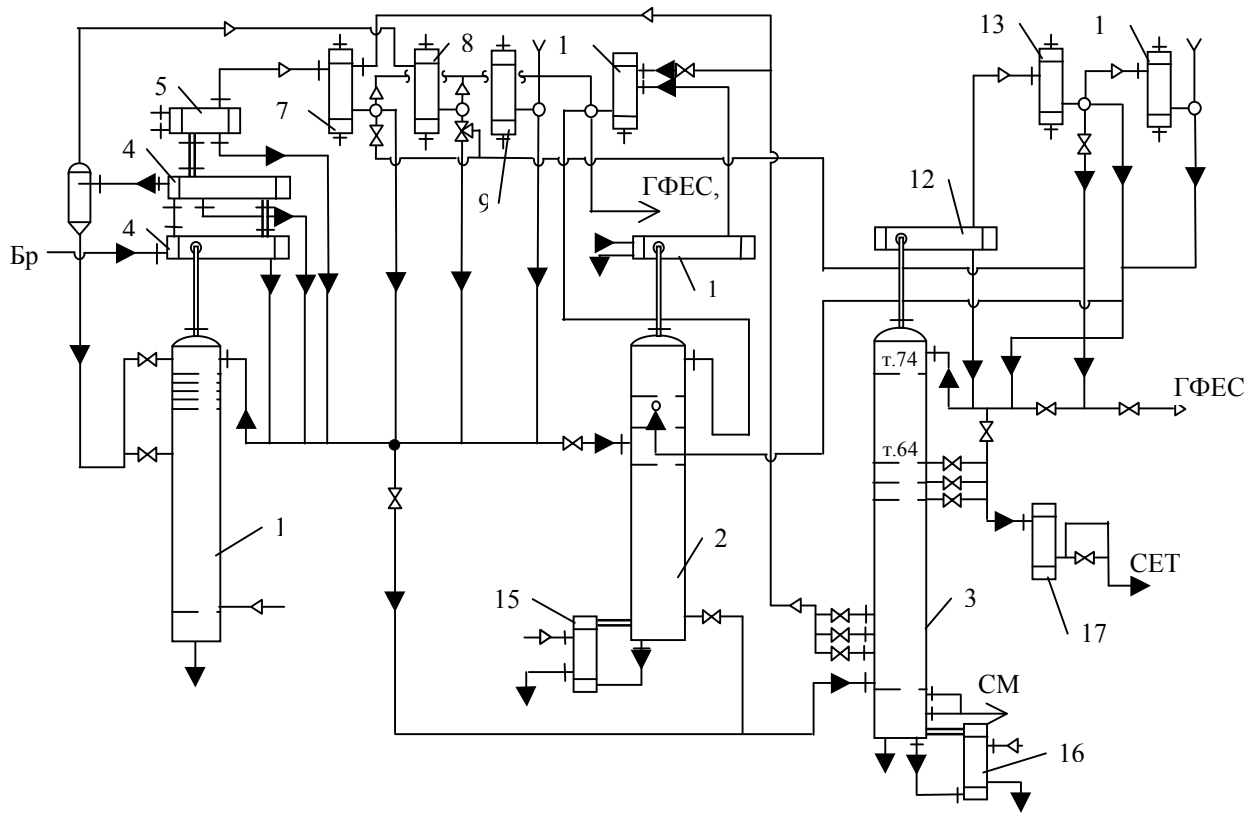


Рис. 1. Апаратурно-технологічна схема дослідно-промислової установки для виробництва СЕТ категорії А, Б і В.

Колони: 1-бражна; 2-епюраційна; 3-спиртова; 4-бражний підігрівач; 5,11,12-дефлегматори; 6-сепаратор  $\text{CO}_2$ ; 7,8,10,13-конденсатори; 9,14-спиртовловлювачі; 15,16-випаровувачі; 17-холодильник спирту

Таблиця 2

Питомі витрати гріючої пари (кг/дал спирту) на брагоректифікацію спирту вищої очистки та СЕТ з вуглеводмісної сировини і фракції головної етилового спирту

Колони	Спирт вищої очистки, ГОСТ 5962-67		Спирт етиловий технічний, ТУ У 18.510-99					
			З вуглеводмісної сировини			З фракції головної етилового спирту		
	Вуглеводмісна сировина	ФГЕС	А	Б	В	А	Б	В
Бражна	25	20	25	25	25	20	-	-
Розгонна	-	25	-	-	-	18	14	-
Епюраційна	10	10	6	6	-	8	6	6
Спиртова	20	20	18	14	16	18	18	16
Всього	55	75	49	45	41	64	38	22
%	100	136	89,0	81,8	74,5	116,4	69,1	40,0

**Третій розділ. “ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА РЕСУРСО- І ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧОЇ ТЕХНОЛОГІЇ СПИРТУ ЕТИЛОВОГО ТЕХНІЧНОГО”.** Приведено результати досліджень щодо розробки ресурсо- та енергозберігаючої, екологічно безпечної технології СЕТ з вуглеводмісної сировини. Запропоновано концепцію інтенсивного енерго- та ресурсозбереження.

На рис. 2 наведено схему БРУ, яка передбачає сумісне виробництво харчового (ГОСТ 5962-67) та технічного (ТУ У 18.510-99) спиртів. За цією схемою продукти, збагачені леткими органічними домішками відбираються в кількості до 15% у вигляді товарної продукції – СЕТ категорії Б і В. При цьому вихід кінцевої продукції з одиниці сировини збільшується на 3...5% в залежності від категорії СЕТ, зменшуються питомі витрати енергії на одиницю товарної продукції, покращується якість харчового спирту.

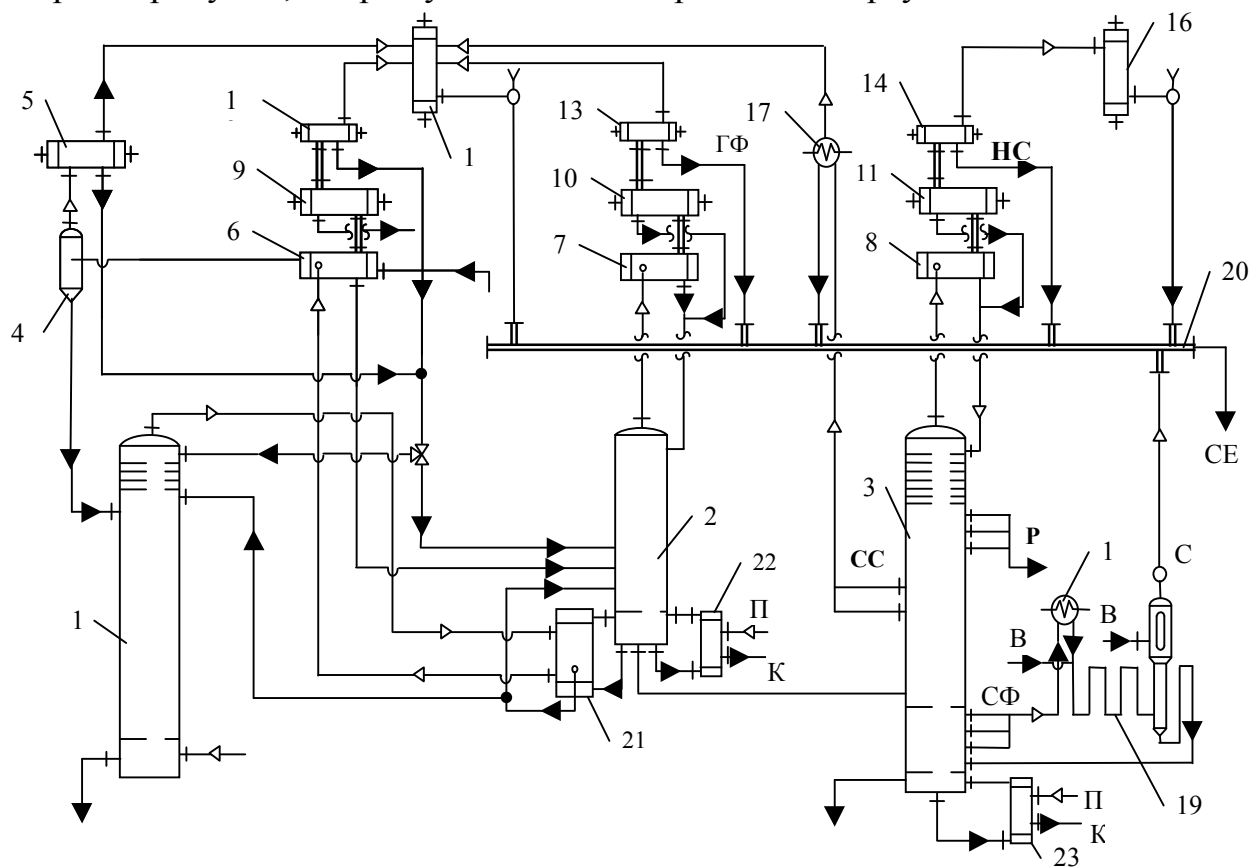


Рис.2. Апаратурно-технологічна схема брагоректифікаційної установки для сумісного виробництва харчового і технічного спирту з рекуперацією водно-спиртової пари бражної колони.

Колони: 1 – бражна; 2 – епюраційна; 3 – спиртова; 4 -сепаратор  $\text{CO}_2$ ; 5 – конденсатор сепаратора  $\text{CO}_2$ ; 6 – бражний підігрівач; 7, 8, 9, 10, 11– дефлегматори; 12, 13, 14, 17, 18 – конденсатори; 15, 16 – спиртоуловлювачі; 19 – сивухопромивач; 20 – колектор СЕТ; 21–рекуперативний кип’ятильник; 22– додатковий кип’ятильник епюраційної колони; 23 – кип’ятильник спиртової колони.

При сумісному виробництві спирту етилового технічного та харчового відсутні спиртовмісні відходи ректифікації.

Другою за значенням статтею витрат при виробництві СЕТ після сировини є енергетичні витрати.

Основна кількість первинної енергії під час ректифікації втрачається з водно-спиртовою парою, яка відводиться з БРУ.

За рахунок рекуперації теплоти конденсації водно-спиртових парів бражної колони для обігріву епіюраційної колони зменшується витрата гріючої пари на 10...12 кг/дал (рис.2). Розрахункові дані по зменшенню витрат енергоносіїв підтверджено у виробничих умовах на Стецьківському спиртозаводі, де впроваджена дана схема.

На рис.3 наведено схему енергозберігаючої БРУ для виробництва СЕТ категорії Б і В, яка працює за принципом прямої дії. Спиртова колона має тільки концентраційну частину (60 багатоковпачкових тарілок), які обігріваються водно-спиртовою парою бражної колони. СЕТ категорії Б відбирається з 8...10 тарілки спиртової колони, рахуючи зверху. СЕТ категорії В відбирається з флегмової комунікації тієї ж колони. Розрахункові витрати гріючої пари складають від 25 до 28 кг/дал.

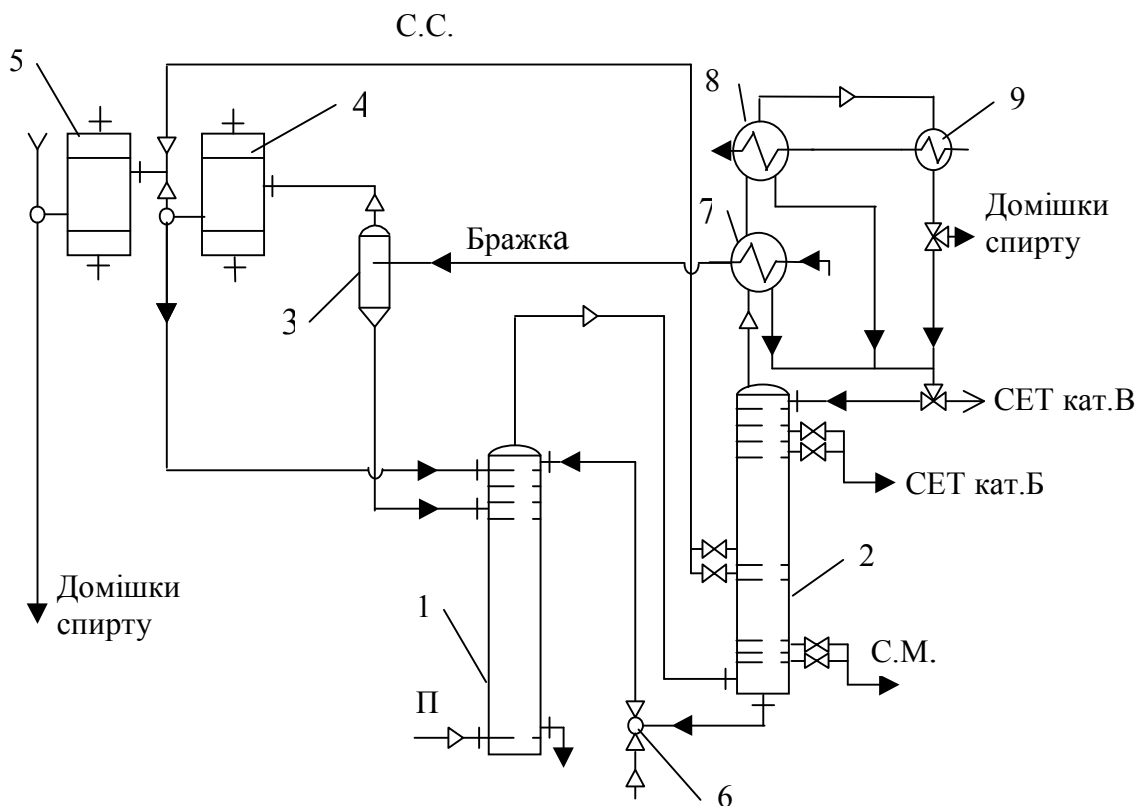


Рис.3. Апаратурно-технологічна схема енергозберігаючої брагоректифікаційної установки для виробництва СЕТ.

1 – бражна колона; 2 – концентраційна частина спиртової колони; 3 – сепаратор  $\text{CO}_2$ ; 4, 5, 9 – конденсатори; 6 – паровий ежектор; 7 – підігрівач бражки; 8 – дефлегматор.

**Четвертий розділ. “ДОСЛІДЖЕННЯ, УДОСКОНАЛЕННЯ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ У ВИРОБНИЦТВО ТЕХНОЛОГІЇ СПИРТУ ЕТИЛОВОГО ДЕНАТУРОВАНОГО (СЕД)”**. Для запобігання нецільовому використанню спирту етилового технічного необхідна його денатурація різними органічними речовинами.

Розрізняють загальну та спеціальну денатурацію.

Денатурований спирт загальної денатурації (денатурат) забарвлюють, щоб відрізнити його від харчового. Галузь застосування денатурату обмежена, його використовують, основним чином, у побуті для нагрівальних приладів, а також у ветеринарії, тому потреба в ньому досить незначна.

Етиловий спирт спеціальної денатурації (СЕД) має широке технічне призначення і, залежно від галузі його застосування та вимог споживача, добирають денатуруючі речовини – денатуранти.

У різних країнах використовують різні денатуранти в залежності від вимог споживачів, тому для розробки технології спирту етилового денатурованого спеціальної денатурації необхідно визначити вимоги вітчизняних споживачів до денатуруючих речовин та їх композицій, які повинні відповідати таким вимогам:

- надавати спирту неприємного відштовхуючого смаку;
- бути дешевими і не підвищувати вартість спирту;
- ефективно діяти у незначних дозах і легко відчуватися в денатурованому спирті;
- легко визначатися у фальсифікованих напоях;
- бути такої природи, щоб вилучення їх із спирту або інактивація були економічно недоцільними;
- не повинні погіршувати технологічні властивості спирту і негативно впливати на його подальше використання;
- бути безпечними для здоров'я людини.

Основними споживачами СЕД в Україні є підприємства хімічної, нафтохімічної промисловості та побутової хімії.

Для визначення придатності різних денатуруючих речовин та відповідності їх загальним вимогам в лабораторних умовах було напрацьовано модельні зразки СЕД з концентрацією денатурантів від 0,5 до 1,5% об. Розроблено композиції денатурантів для різних категорій спирту та галузей використання.

За результатами досліджень було визначено перелік денатуруючих речовин, який було погоджено з Міністерством промислової політики України і увійшов до Постанови Кабінету Міністрів України від 09 березня 1999 року № 342.

На основі одержаних результатів були розроблені та погоджені з відповідними відомствами та установами технічні умови України ТУ У 18.511-99 “Спирт етиловий денатурований (спирт технічний)”, таблиця 1.

СЕД категорії А використовується при виробництві засобів побутової хімії, для синтезу, розріджування, розчинення у хімічній промисловості; категорії Б застосовують для виробництва лаків, фарб, розчинників, а також для синтезу,

розріджування у хімічній промисловості; категорії В використовується при виробництві хімічних речовин та паливних композицій.

Як основна сировина для виробництва СЕД використовується спирт етиловий технічний за ТУ У 18.510-99.

Найбільш розповсюдженими денатурантами спирту є діетилвий естер фталевої кислоти (діетилфталат), етилацетат та етиленгліколь.

За результатами досліджень було розроблено композиції денатурантів для різних категорій спирту та галузей використання та одержано патент України на винахід.

Згідно з визначеними денатуруючими речовинами розроблено оптимальну технологію денатурації спирту етилового технічного та розроблено галузеву технологічну інструкцію ТІ У 18.6976-99.

У зв'язку з тим, що денатуранти відрізняються за густиною від етилового спирту, визначена за допомогою спиртоміру міцність буде видимою, що вносить суттєву похибку при обліку СЕД за об'ємом. Для виключення впливу денатурантів на результати вимірювань запропоновано методику обліку СЕД за масою.

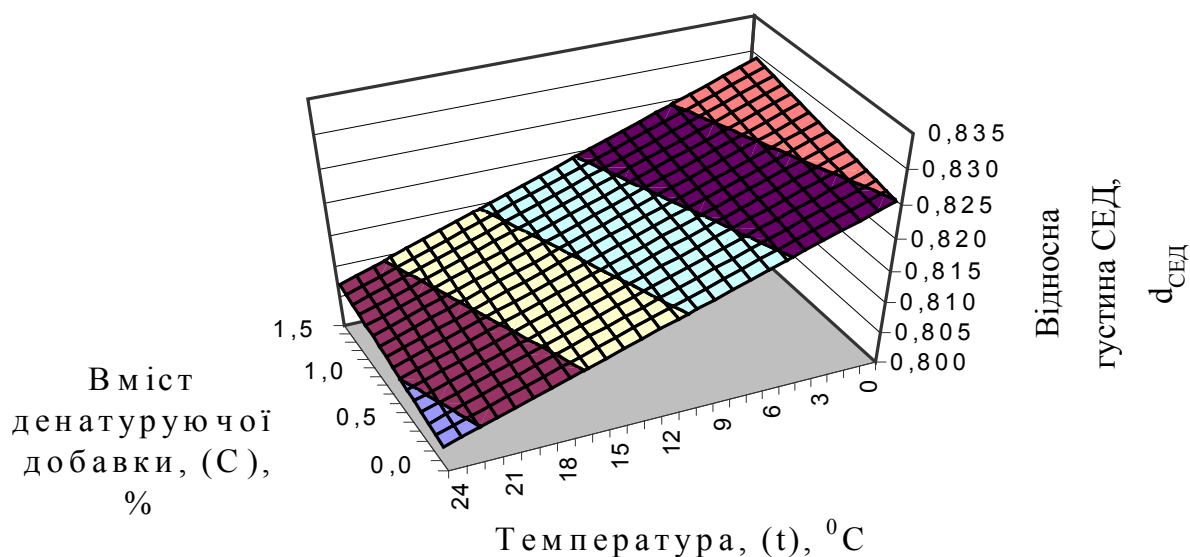
Крім того, проведено дослідження властивостей спирту етилового денатурованого з використанням як денатурантів діетилфталату, етиленгліколю та етилацетату.

Дослідження проводили на модельних водно-спиртових розчинах міцністю від 95,0 до 96,5 % об. при концентрації денатурантів в границях від 0,5 до 1,5 % мас. та інтервалі температур від 10 до 25<sup>0</sup>С.

За допомогою статистичної обробки експериментальних даних з використанням програми Microsoft Excel способом найменших квадратів одержано математичні рівняння залежності відносної густини та видимої міцності СЕД від концентрації денатуранту і температури для концентрації вихідного спирту від 95,0 до 96,5 % об.

На рис.4 наведено тримірну діаграму такої залежності для діетилфталату при міцності вихідного спирту 96,0 % об. Аналогічні діаграми було побудовано для етиленгліколю та етилацетату.

За допомогою статистичної обробки емпіричних коефіцієнтів одержано узагальнені рівняння залежності відносної густини ( $D_{СЕД}$ ) та видимої міцності ( $M_{СЕД}$ ) денатурованого спирту від температури, якісного та кількісного складу денатурантів в межах концентрації вихідного спирту від 95,0 до 96,5 % об. На підставі цих залежностей одержано рівняння для визначення концентрації денатуранту в СЕД в залежності від його відносної густини та видимої міцності (табл.5).



$M_{\text{поч.}}$  - міцність технічного спирту, % об.  
 Приведений графік відповідає міцності спирту технічного  $M_{\text{поч.}} = 96,0\%$  об.

Рис. 4 Відносна густина спирту технічного денатурованого за різних температур та концентрацій денатуруючої добавки (естер етиловий фталевої кислоти "диетилфталат") від температури

$$d = -8,6943E-0,4 * t + 2,9829E-0,3 * C_{\text{д.д.}} - 4,4332E-03 * M_{\text{поч.}} + 1,2505366$$

Ці рівняння можуть бути використані для експрес-аналізу концентрації денатуранту в спирті етиловому денатурованому на будь-якій стадії його знаходження.

**П'ятий розділ. “ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ВИКОРИСТАННЯ ДОАЗЕАТРОПНОГО СЕТ ЯК СКЛАДОВОЇ ПРИ ПРИГОТУВАННІ ПАЛИВНИХ КОМПОЗИЦІЙ”.** Одним з перспективних напрямів розширення паливно-енергетичних ресурсів є використання технічного етанолу як добавки до бензинів. Перевага етанолу перед іншими паливними оксигенатами в тому, що його виробляють з відновлювальної рослинної сировини і він суттєво зменшує токсичність відпрацьованих газів.

Значний інтерес являє використання доазеатропного спирту з вмістом води до 4,0 % об., який значно дешевший за абсолютований.

Використання доазеатропного етилового спирту пов'язано з проблемою забезпечення стабільності фізико-хімічних властивостей паливних композицій, тобто, запобігання розшаруванню компонентів при їх змішуванні за низьких температур.

Для запобігання розшарування бензино-спиртових сумішей до їх складу вводять стабілізатори, з яких найбільш відомими є ізоспирти та вищі спирти.

## Узагальнені рівняння для визначення концентрації денатуранту в СЕД

Денатурант	$C_D = f(t, D_{СЕД}, M_{нох.})$	Середньо статистичне відхилення, %
Діетилфталат	$C_D = \frac{-D_{СЕД} - 8,69434 \cdot 10^{-4} \cdot t - 4,43321 \cdot 10^{-3} \cdot M_{нох.} + 1,2503}{-2,98289 \cdot 10^{-3}}$	1,28
Етиленгліколь	$C_D = \frac{-D_{СЕД} - 8,69123 \cdot 10^{-4} \cdot t - 4,04233 \cdot 10^{-3} \cdot M_{нох.} + 1,21283}{-2,96365 \cdot 10^{-3}}$	1,33
Етилацетат	$C_D = \frac{-D_{СЕД} - 10,27225 \cdot 10^{-4} \cdot t + 1,46667 \cdot 10^{-4} \cdot M_{нох.} + 0,81284}{-1,37711 \cdot 10^{-3}}$	1,38

Денатурант	$C_D = f(t, M_{СЕД}, M_{нох.})$	Середньо статистичне відхилення, %
Діетилфталат	$C_D = -M_{СЕД} + 0,22 \cdot t + M_{нох.} - 4,4$	1,34
Етиленгліколь	$C_D = \frac{-M_{СЕД} + 0,22 \cdot t + M_{нох.} - 4,37}{0,7358}$	1,37
Етилацетат	$C_D = \frac{-M_{СЕД} + 0,22 \cdot t + M_{нох.} - 4,4}{0,2}$	1,42

До програми робіт з пошуку стабілізаторів бензино-спиртових сумішей були включені, як потенційні стабілізатори, сивушне масло з вмістом води  $\leq 3$  % та ароматичні вуглеводні коксохімічного виробництва. Роботи проводились разом з НТК "Крона" Українського транспортного університету.

Встановлено, що добавка 4 % об. сивушного масла до паливної композиції, в якій знаходиться 10 % об. етанолу концентрацією 96,0 % об., забезпечує стабільність паливних композицій з вмістом 30 % об. ароматичних вуглеводнів за температури до мінус 16<sup>0</sup>С.

В результаті проведених досліджень було розроблено та оптимізовано склад паливних композицій з добавкою СЕТ як для літнього, так і для зимового використання.

Лабораторні дослідження по використанню доазеатропного етанолу (95,0 та 96,0 % об.) для виробництва високооктанового оксигенату – етил-третбутилового естеру (ЕТБЕ) методом каталітичного алкілування етилового спирту ізобутиленом показали перспективність цього напрямку. Одержаний продукт являв собою суміш ЕТБЕ від 86 до 92 %, третбутилового спирту – від 5 до 10 %, діетилового естеру – до 2 %.

При концентрації води в СЕТ 5 % об. в продуктах реакції вміст води дорівнював 0,8 % мас., що є допустимим для паливних оксигенатів.

Результати досліджень впроваджено на 47 спиртових заводах України, які протягом 1999-2003р.р. виробили 24,5 млн. декалітрів технічного спирту, що дало змогу збільшити валовий національний продукт в середньому на 100 млн. грн. на рік.

## **ВИСНОВКИ**

1. За результатами досліджень фізико-хімічних та споживчих властивостей технічного спирту в умовах України розроблено технологію та необхідну нормативно-технічну документацію на виробництво спирту етилового технічного трьох категорій А, Б і В, що дало змогу вітчизняним спиртовим заводам розпочати широкомасштабне його виробництво.
2. Запропонована концепція інтенсивної енерго- і ресурсозберігаючої технології спирту етилового технічного дозволила:
  - розробити та впровадити технологію сумісного виробництва спирту етилового технічного та харчового високоякісного, за якою вихід товарної продукції збільшується на 3,0 - 5,0 % в залежності від категорії СЕТ і, відповідно, зменшуються питомі витрати енергоносіїв на одиницю продукції;
  - розробити та впровадити енергозберігаючу технологію брагоректифікації з рекуперацією вторинної теплоти водно-спиртових парів бражної колони, що дало змогу зменшити витрати гріючої пари при виробництві СЕТ категорії А в середньому на 9 %, а при виробництві СЕТ категорій Б і В - відповідно на 35 та 38 %.
3. На підставі аналізу основних властивостей технічного спирту та вимог споживачів визначено і узагальнено вимоги до денатуруючих речовин спеціальної денатурації та розроблено денатуруючі композиції для різних категорій СЕТ (з вмістом денатуранту від 0,5 до 15,0 %), що запобігає його нецільовому використанню.
4. За допомогою статистичної обробки експериментальних даних та емпіричних коефіцієнтів одержано узагальнені рівняння залежності відносної густини та видимої міцності спирту етилового денатурованого від якісного та кількісного складу денатуруючих речовин в межах їх концентрацій від 0,5 до 1,5 мас. %, видимої міцності похідного спирту в границях від 95,0 до 96,5 об. % в інтервалі температур від 10,0 до 25,0<sup>0</sup>С; ці рівняння можуть бути використані для експрес-аналізу концентрації денатуруючої речовини в денатурованому спирті на будь-якій стадії його знаходження.
5. Використання дозатропного етилового спирту ( $\leq 4,0$  % об. води) як складової при приготуванні паливних композицій потребує додавання стабілізаторів, які запобігають розшаруванню суміші.
6. Встановлено, що використання вуглеводнів коксохімічного виробництва – бензолу та компоненту БТ при їх співвідношенні 1:1 та концентрації 30 % об., забезпечує стабільність паливної композиції з вмістом до 10,0 % об.



етилового спирту за температури до + 4 °С. Така паливна композиція може бути рекомендована як літнє паливо.

7. Доведено, що для розширення температурного діапазону використання 96 %-ного етилового спирту необхідна добавка додаткового стабілізатору, в якості якого запропоноване сивушне масло (з вмістом води до 3,0 об. %).
8. За результатами лабораторних досліджень визначено, що для одержання високооктанового паливного оксигенату – етил-третбутилового естеру може використовуватись доазеатропний етиловий спирт з вмістом від 4,0 до 5,0 % об. води. Одержаний методом алкілування етанолу ізобутиленом продукт являє собою суміш етил-третбутилового естеру – від 86 до 92 % об., третбутилового спирту – від 5,0 до 10,0 % об., діетилового ефіру – до 2,0 % об., вміст води не перевищує 0,5 % об.
9. Розробка та впровадження технології технічного етанолу з відновлювальної сільськогосподарської сировини дає змогу гнучко використовувати потужності спиртових заводів України в залежності від кон'юнктури як внутрішнього, так і зовнішнього ринку, зберігає існуючі та створює нові робочі місця, дозволяє виробникам інших галузей уникнути залежності від імпорту технічного спирту, надає можливість випуску вітчизняних конкурентоспроможних товарів високої якості.

### **Список робіт, опублікованих по темі дисертації**

1. Гулий І.С., Жолнер І.Д., Шиян П.Л., Цыганков П.С., Домарецький В.А., Осипенко А.А., Королюк К.Е., Сизько В.Б., Худолей Н.Н., Мотин А.В. Производство технического этанола на Украине и проблемы энерго- и ресурсосбережения // Промышленная теплотехника.- 2000.- №3, том 22.- С. 57-59.  
Особистий внесок здобувача: підбір і аналіз літературних джерел, розрахунки питомих витрат енергоносіїв на виробництво СЕТ різних категорій та з різної сировини.
2. Жолнер І.Д. Надійні брагоректифікаційні установки // Харчова і переробна промисловість. – 2001. - № 4. – С. 7.
3. Шиян П.Л., Гулий І.С., Домарецький В.А., Фіщенко А.М., Мудрак Т.О., Строкач Д.В., Жолнер І.Д., Сосницький В.В. Відносна густина та видима міцність денатурованого спирту залежно від концентрації денатуруючої добавки // Харчова і переробна промисловість.-2002.- №2.-С.17-19.  
Особистий внесок здобувача: участь у плануванні досліджень, обробці експериментальних даних, написанні статті.
4. Жолнер І.Д., Сосницький В.В., Гулий І.С., Шиян П.Л., Домарецький В.А., Сизько В.Б. Сучасна технологія та обладнання для виробництва спирту етилового технічного // Харчова і переробна промисловість.-2002.-№6.-С.15-17.  
Особистий внесок здобувача: аналітичний аналіз роботи спиртових заводів по виробництву СЕТ, участь у підготовці та написанні статті..

5. Патент 24329 України, МПК<sup>7</sup> B01D3/00. Спосіб одержання спирту етилового технічного із крохмаль- і цукровмісної сировини / І.С. Гулий, П.Л. Шиян, П.С. Циганков, В.А. Домарецький, І.Д. Жолнер, В.В. Сосницький, Ю.В. Жихарєв, Л.Б. Сватков, Л.І. Зінченко, О.А. Каналош, Б.І. Худик, Г.Ф. Шуляковський, О.В. Яценко. - № 98062993; Заявл.17.07.98; Опубл.30.10.98; Бюл. №5.

Особистий внесок здобувача: участь у розробці суттєвих відмінностей та формули винаходу.

6. Патент 24330 України, МПК<sup>7</sup> B01D3/00. Спосіб одержання спирту етилового технічного із крохмаль- і цукровмісної сировини / І.С. Гулий, П.Л. Шиян, П.С. Циганков, В.А. Домарецький, І.Д. Жолнер, В.В. Сосницький, Ю.В. Жихарєв, Л.Б. Сватков, Л.І. Зінченко, О.А. Каналош, Б.І. Худик, Г.Ф. Шуляківський, О.В. Яценко. - № 98062992; Заявл. 17.07.98; Опубл.30.10.98; Бюл. № 5.

Особистий внесок здобувача: участь у розробці суттєвих відмінностей та формули винаходу.

7. Патент 35132 України, МПК<sup>7</sup> C12F5/00. Спирт етиловий денатурований / І.С. Гулий, П.Л. Шиян, П.С. Циганков, В.А. Домарецький, І.М. Новіков, О.П. Мантуло, І.Д. Жолнер, В.В. Сосницький, Л.Б. Сватков, Б.І. Худик, Г.Ф. Шуляківський, В.І. Пашков, В.К. Рудаков. – № 99084716; Заявл. 18.08.1999; Опубл. 15.03.2001; Бюл. №5.

Особистий внесок здобувача: участь у розробці суттєвих відмінностей та формули винаходу.

8. Патент 38622 України, МПК<sup>7</sup> B01D3/00. Брагоректифікаційна установка / І.С. Гулий, П.С. Циганков, В.А. Домарецький, В.О. Маринченко, В.Б. Сизько, В.К. Янчевський, С.Т. Олійнічук, Є.О. Міхненко, І. Д. Жолнер, В.В. Сосницький, Р.І. Чіпчар. - № 2000084630; Заявл.01.08.2000; Опубл. 15.05.2001; Бюл.№ 4.

Особистий внесок здобувача: патентний пошук, участь у розробці суттєвих відмінностей та формули винаходу.

9. Патент 48701 України, МПК<sup>7</sup> C12 F3/00. Спосіб виробництва продукції різного цільового призначення при виготовленні спирту етилового / І.С. Гулий, І.Д. Жолнер, Ю.В. Жихарєв, А.К. Мінченко, Є.О. Міхненко, С.Т. Олійнічук, В.І. Пашков, В.К. Рудаков, Л.Б. Сватков, В.Б. Сизько, В.В. Сосницький, П.С. Циганков, П.Л. Шиян, Г.Ф. Шуляківський, Б.І. Худик, І.В. Янчевська. - № 2001117764; Заявл. 19.11.2001; Опубл. 15.08.2002; Бюл. №8.

Особистий внесок здобувача: патентний пошук, участь у розробці суттєвих відмінностей та формули винаходу.

10. Гулий І.С., Жолнер І.Д., Сосницький В.В., Домарецький В.А. Технический спирт из углеводсодержащего сырья // Труды Междунар. конф. «Современные ресурсо- и энергосберегающие технологии в спиртовой и ликеро-водочной промышленности» – Казань: Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева АН Татарстана.- 2000.- С.73-74. Особистий внесок здобувача: участь у підборі і теоретичному аналізі літературних джерел, написанні тез доповіді.

11. Ісаєнко В.М., Маринченко В.О., Жолнер І.Д., Семененко В.Ф., Жбадинський А.М. Шляхи поліпшення екологічної ситуації у спиртовому виробництві // Праці Міжнар. конф. “Проблеми та перспективи створення і впровадження нових ресурсо- та енергозберігаючих технологій, обладнання в галузях харчової і переробної промисловості”. – Київ: - 2000.- С. 91-92.

Особистий внесок здобувача: узагальнення результатів досліджень, підготовка тез доповіді.

12. Гулый И.С., Шиян П.Л., Жолнер И.Д., Сосницкий В.В., Цыганков В.В., Домарецкий В.А. Технология и оборудование для производства спирта этилового технического и денатурированного // Труды Междунар. конф. «Спиртовая и ликеро-водочная промышленность – 2001». – Москва: Московский государственный университет пищевых технологий.–2001.– С.19-21.

Особистий внесок здобувача: участь у проведенні досліджень та написанні тез доповіді.

13. Гулый И.С., Цыганков П.С., Домарецкий В.А., Шиян П.Л., Жолнер И.Д., Сосницкий В.В. Современная технология и оборудование для производства пищевого и технического спирта // Труды Междунар. конф. «Научно-технический прогресс в спиртовой и ликеро-водочной промышленности».- Москва.: Пищепромиздат.- 2001.- С.119-121.

Особистий внесок здобувача: участь у розробці концепції інтенсивного енерго- і ресурсозбереження, плануванні та проведенні досліджень, підготовці тез доповіді.

14. Гулый И.С., Шиян П.Л., Жолнер И.Д., Сосницкий В.В. Современные технологии и оборудование для производства спирта этилового технического (СЭТ) // Труды четвертой международной научно-практической конф. “Прогрессивные технологии и современное оборудование – важнейшие составляющие успеха экономического развития предприятий спиртовой и ликероводочной промышленности”.- Москва.: Пищепромиздат.- 2003.- С.126-134.

Особистий внесок здобувача: аналітичний огляд сучасних технологій та обладнання спиртового виробництва, написання тез доповіді.

- Технологія спирту / В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян, В.М.Шведь, П.С. Цыганков, І.Д. Жолнер / Під ред. В.О. Маринченка. – Вінниця: Поділля–2000,-2003.-550с.

Особистий внесок здобувача: участь в написанні та оформленні глави 14 “Технологія спирту етилового технічного”.

**Жолнер І.Д. Розробка та впровадження енерго- та ресурсозберігаючої технології спирту етилового технічного з вуглеводмісної сировини. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.07- технологія продуктів бродіння.- Національний університет харчових технологій Міністерства освіти і науки України, Київ, 2003.

Дисертація присвячена удосконаленню технології спирту етилового технічного (СЕТ) та денатурованого (СЕД) із відновлювальної сільськогосподарської сировини.

На основі комплексного аналізу теоретичних і експериментальних даних розроблено енерго- і ресурсозберігаючу технологію спирту етилового технічного. Визначено фізико-хімічні та споживчі властивості СЕТ трьох категорій, розроблено брагоректифікаційні установки по виробництву СЕТ різних категорій та з різної сировини.

На підставі аналізу властивостей технічного спирту визначено та узагальнено вимоги до денатуруючих речовин спеціальної денатурації.

Одержано узагальнені рівняння залежності видимої міцності спирту етилового денатурованого та його відносної густини від якісного і кількісного складу денатуруючих добавок.

Доведено, що доазеотропний етиловий спирт може використовуватись як сировина для виробництва паливного оксигенату - етилтретбутилового естеру, а також як високооктанова кисневмісна домішка до бензинів при умові застосування як стабілізаторів проти розшарування сивушного масла та ароматичних вуглеводнів.

**Ключові слова:** спирт етиловий технічний, спирт етиловий денатурований, брагоректифікаційна установка, енерго- і ресурсозбереження, денатуруючі речовини, паливні оксигенати.

**Жолнер И.Д. Разработка и внедрение энерго- и ресурсосберегающей технологии спирта этилового технического из углеводсодержащего сырья.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.07 - технология продуктов брожения.- Национальный университет пищевых технологий Министерства образования и науки Украины, Киев, 2003.

Диссертация посвящена усовершенствованию технологии спирта этилового технического (СЭТ) и денатурированного (СЭД) из возобновляемого сельскохозяйственного сырья, вторичных и побочных продуктов сахарного и спиртового производств.

В работе определены физико-химические и технологические свойства СЭТ трех категорий А, Б и В для разных областей использования.

Сформулирована концепция энерго- и ресурсосбережения при производстве СЭТ.

Проведен всесторонний анализ поведения органических примесей спирта в процессе ректификации и их коэффициентов испарения, на основе которого разработаны энерго- и ресурсосберегающие брагоректификационные установки для производства СЭТ разных категорий из углеводсодержащего сырья и спиртосодержащих побочных продуктов ректификации и определены оптимальные технологические параметры их эксплуатации.

Впервые разработана и внедрена в производство ресурсосберегающая технология брагоректификации с совместным производством спирта технического и пищевого, что позволило освободиться от спиртосодержащих отходов производства, увеличить выход товарной продукции на 3,0...5,0 %,

уменьшить удельные затраты энергии на единицу продукции, улучшить качество пищевого спирта.

Проведен сравнительный анализ удельных энергозатрат при производстве СЭТ различных категорий и из различного сырья.

На основании анализа основных свойств технического спирта и требований потребителей определены и обобщены требования к денатурирующим добавкам специальной денатурации и разработаны денатурирующие композиции для разных категорий спирта, которые препятствуют его нецелевому использованию. Разработана оптимальная технология денатурации и вся необходимая нормативно-техническая документация.

Изучены физико-химические свойства СЭД, денатурированного различными денатурантами.

С помощью статистической обработки экспериментальных данных получены математические зависимости относительной плотности и видимой крепости СЭД от концентрации и природы денатуранта для концентраций исходного спирта от 95,0 до 96,5 % об. в интервале температур от плюс 10,0 до плюс 25,0<sup>0</sup>С.

Полученные уравнения могут быть использованы для экспресс-анализа концентрации денатуранта в СЭД.

Установлено, что для расширения температурного диапазона использования доазеатропного ( $\geq 96,0$  % об.) этилового спирта в качестве высокооктановой добавки к бензинам необходимо использовать стабилизаторы против расслоения, в качестве которых предложено сивушное масло и ароматические углеводороды.

Установлено, что для использования как стабилизаторов ароматических углеродов коксохимического производства – бензола и компонента БТ при их соотношении 1:1 та концентрации 30 % об., обеспечить стабильность топливной композиции, в какой содержится до 10,0% об., этилового спирта (с содержанием воды не более 4,0% об.) при снижении температуры до +4<sup>0</sup>С. Эта топливная композиция может быть рекомендованной как летнее топливо.

По результатам лабораторных исследований установлено, что для получения топливного оксигената – этилтретбутилового эфира может быть использован доазеатропный технический спирт с содержанием воды до 5,0 %. Полученный путем алкилирования такого спирта изобутиленом продукт представляет собой смесь ЭТБЭ (от 86 до 87 % об.), третбутилового спирта (от 5,0 до 10,0 % об.) и диэтилового эфира (до 3,0 % об.) с содержанием воды не больше 0,5 % об.

Внедрение технологии технического спирта позволило увеличить валовый национальный продукт Украины в среднем на 100 млн. грн в год.

**Ключевые слова:** спирт этиловый технический, спирт этиловый денатурированный, брагоректификационная установка, энерго- и ресурсосбережение, денатурирующие добавки, топливные оксигенаты.

***Development and Introduction of the Energy and Resource Saving Technology for Technical Spirit Made of Carbohydrate Raw Materials* by I. D. Zholner. Manuscript.**

The thesis is for awarding an academic degree in Speciality 05.18.07 named Fermentation Product Technology in the National University of Food Technologies attached to the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2003.

That thesis is devoted to perfect the technical spirit technology (TST) and denatured spirit technology (DST) of renovated agricultural raw materials.

Due to the analysis of theoretical and experimental data, there was worked out an energy and resource saving technology for technical spirit. There were determined physicochemical and consumers' properties of the technical spirit technology of three categories. There was offered a conception of resource and energy saving technology for technical spirit. On the basis of that conception there was created brew rectification equipment to produce various categories of technical spirit made of various raw materials.

Owing to the analysis of main properties of the technical spirit, the general requirements concerning denaturant substances of special denaturation were set and generalized.

There were formulated generalized equations showing relationship between a visible strength of the denatured spirit, its comparative density and qualitative-quantitative composition of the denaturant additives.

It is proved that the preazeotropic spirit could be used as a raw material for producing fuel oxygenator, namely ethyltretbutyl ether as well as a gasoline highly octane oxygen additive provided that fused oil and aromatic carbohydrates are used as stabilizers against disintegration.

**Key Words:** technical spirit, denatured spirit, brew rectification equipment, energy and resource saving, denaturant substances, fuel oxygenators.

