

УДК 663.52

ББК 24.23

С-41

Сиюхов Хазрет Рамазанович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии бродильных производств и виноделия технологического факультета Майкопского государственного технологического университета, 385000, Республика Адыгея г. Майкоп, ул. Первомайская, 191, раб. тел. (8772) 57-12-84, siukhov@mail.ru.

ВЫСШИЕ СПИРТЫ И ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВОГО СПИРТА

(рецензирована)

Siukhov Khazret Ramazanovich, Master of Science, Assistant Professor of fermentative production department, Adygea, Maykop, 11 Maykopskaya St., 191 Pervomayskaya, home phone 52-15-51, work phone 57-12-84, e-mail siukhov@mail.ru

HIGHER ALCOHOLS AND TECHNOLOGICAL PROBLEMS OF ETHYL ALCOHOL PRODUCTION

The article is on the problem of technology of alcohol and constituent higher alcohols production.

Keywords: *fermentable wort, rectification plant, non-standard fusel fraction, ether-aldehyde fraction, fusel oil.*

Перерабатываемая в спиртовом производстве бражка, полученная из зернового сырья, содержит высшие спирты, которые являются нежелательными примесями. Их количество и состав зависят от множества факторов: состава зернового сырья, расы и качества дрожжей, состава воды, режимов разваривания и брожения, концентрации суслу. В соответствии с определенными нами составами бражка, полученная в спиртовом цехе ОАФ АПФ «Фанагория» из зерна пшеницы при гидродинамическом ферментативном разваривании, содержит 570 мг/дм³ сивушных спиртов, в том числе 0,524 мг/дм³ 2-пропанола при крепости бражки 6,18% об. Бражка спиртзавода ООО «КХ Восход», полученная из зерновой смеси сорго, пшеницы и ржи при жестком разваривании, – 337 мг/дм³ сивушных спиртов, в том числе 1,236 мг/дм³ 2-пропанола при крепости бражки 7,19% об., а полученная при переработке зерна кукурузы – 638 мг/дм³ сивушных спиртов, в том числе 0,265 мг/дм³ 2-пропанола при крепости бражки 11,2% об.

С учётом технологических особенностей очистки пищевого спирта на брагоректификационных установках (БРУ) высшие спирты содержатся в сивушных спиртах и сивушных маслах. Сивушные спирты отбирают в качестве жидкого бокового погона с 21 – 28-ой тарелок спиртовой колонны, а сивушные масла – с 4 – 10-ой тарелок в паровой фазе [1]. Основным компонентом, выводимым с фракцией сивушных спиртов, является 2-пропанол. С фракцией сивушных масел выводятся главным образом изобутанол и изоамилол.

В связи с отсутствием сбыта сивушного спирта, а также с несоответствием сивушного масла требованиям ГОСТ 17071-91 «Масло сивушное» на многих спиртзаводах происходит накопление этих продуктов в емкостном парке, что приводит к образованию не соответствующей ГОСТ 17071-91 нестандартной сивушной фракции (НСФ), содержащей этанол, воду, высшие спирты, эфиры, альдегиды, кислоты. Потенциальное содержание этилового спирта в ней колеблется от 40 до 70% об. В Российской Федерации накапливается до 5000000 дал/год сивушной фракции, из которой более 60 % является нестандартной из-за большого содержания в ней пропиловых спиртов и неспособности расслаиваться в смеси с водой. На действующих БРУ, которые не оснащены сивушной колонной, НСФ не перерабатывается, ее не принимают и специализированные заводы по переработке стандартной сивушной фракции. Возникающее

несоответствие между объемами выработки сивушной фракции и переработки приводит к загрязнению окружающей среды. В связи с вступлением РФ в ВТО необходимо решение вопроса о безотходной переработке сивушных спиртов и сивушных масел. В этих условиях представляется целесообразной разработка системы разделения непосредственно на модернизированной БРУ накопленной за год НСФ. В результате в течении 2-3 недель будет выработан ректифицированный спирт и стандартное сивушное масло.

Для разработки технологической схемы и режима работы хроматографическим методом определен состав НСФ (таблица 1), накопленной в количестве 200 м³ на ОАО АПФ «Фанагория» [2].

Таблица 1. Покомпонентный состав НСФ ОАО АПФ «Фанагория»

Наименование компонента	Концентрация, мг/дм ³ смеси	Наименование компонента	Концентрация, мг/дм ³ смеси
<i>Альдегиды:</i>		<i>Первичные спирты:</i>	
Ацетальдегид	285,19	Метанол	505,85
Капроновый	1,82	Этанол, % об.	39,05
Каприновый	3,51	1-пропанол	9184,3
Фурфурол	29,35	1-бутанол	378,67
<i>Кетоны:</i>		1-амилол	41,40
Ацетоин	8,24	1-гексанол	267,87
Диацетил	6,49	<i>Вторичные спирты:</i>	
<i>Связанные альдегиды (ацетали):</i>		2-пропанол	4,73
Метилацеталь	0,51	2-бутанол	2352,6
Этилацеталь	65,65	Изобутанол	17848
<i>Сложные эфиры:</i>		Изоамиловый	37978
Этилформиат	4,61	<i>Ароматические одноатомные спирты:</i>	
Метилацетат	1,63	Фенилэтанол	9,30
Этилацетат	243,86	<i>Многоатомные спирты:</i>	
Этилвалериат	32,94	2,3-бутиленгликоль	50,79
Изоамилацетат	3,610	<i>Кислоты:</i>	
Метилкаприлат	2,70	Уксусная	91,33
Этилкаприлат	149,11	Масляная	0,23
Этиллактат	2,84	Изомасляная	0,77
<i>Углеводороды:</i>		Изовалериановая	2,56
Лимонен	1,04	Крепость, % об.	47,59

С использованием математических моделей вариантов технологических схем БРУ непрерывного действия проведено их моделирование.

Для рассмотрения термодинамических основ процесса расслаивания примем следующие обозначения: G – потенциал Гиббса; μ – химический потенциал; x – мольная доля компонента; индексы: ' – первая фаза; '' – вторая фаза; i, j, n – номер компонента.

При расчете колонн на каждой тарелке колонны жидкость анализировалась по модулю прогнозирования на способность расслаивания. При равновесии системы ее потенциал Гиббса минимален. Это соответствует равенству химических потенциалов в фазах. Для одного моля фазы «'» потенциал Гиббса определяется выражением

$$\bar{G}' = \sum_{j=1}^n \mu'_j x'_j \quad (1)$$

Взяв производную от \bar{G}' по x_i , учтя, что не все x'_j независимы, а связаны соотношением $\sum_{j=1}^n x'_j = 1$, получим

$$\frac{\partial \bar{G}'}{\partial x_i} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu'_j}{\partial x_i} x'_j + \left\{ \mu'_i \frac{\partial x'_i}{\partial x_i} + \mu'_n \frac{\partial x'_n}{\partial x_i} \right\}. \quad (2)$$

С учетом уравнения Гиббса-Дюгема $\left(\sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_j}{\partial x_i} x_j = 0 \right)$ из соотношения (2) получено

$$\left(\frac{\partial \bar{G}'}{\partial x_i} \right)_{j \neq n} = \mu'_i - \mu'_n, \quad \left(\frac{\partial \bar{G}''}{\partial x_i} \right)_{j \neq n} = \mu''_i - \mu''_n. \quad (3)$$

Полученное выражение (3) существенно упрощает взятие второй производной от потенциала Гиббса. Использование соотношений (1) и (3) позволяет получить проще, чем в известных методах, следующее соотношение

$$\frac{\partial \bar{G}''}{\partial x_i} = \mu''_i - \mu''_n \equiv \mu'_i - \mu'_n = \frac{\partial \bar{G}'}{\partial x_i}. \quad (4)$$

$$G_{\text{системы}} = G' + G'' \quad (5)$$

Из условий (1) и (4) и уравнения (5) следует, что две точки с общей касательной к кривой зависимости энергии смешения Гиббса от x_1 дают равновесные составы фаз и при расслаивании хотя бы одна из вторых производных энергии смешения Гиббса должна быть отрицательной. Получено аналитическое выражение для вычисления второй производной энергии смешения Гиббса для бинарных и многокомпонентных смесей, определяемой системой уравнений UNIQUAC [3]. При преобразованиях учтены уравнения (3) и получено

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_i^2} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} (\mu_i - \mu_n), \quad (6)$$

$$\mu_i = \mu'_{i0} + RT \ln \gamma_i x_i. \quad (7)$$

Введя новую переменную $g = \frac{\bar{G}}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i x_i = \sum_{i=1}^n x_i (\ln \gamma_i + \ln x_i)$ с учетом выражений (1) и (3) и уравнения UNIQUAC [3], получено выражение второй производной для многокомпонентных смесей, которое имеет вид (в качестве примера для бинарных смесей):

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} = \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} + \frac{\partial \ln x_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \ln x_2}{\partial x_1}. \quad (8)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_{1comb}}{\partial x_1} = \frac{\partial \ln \frac{\Phi_1}{x_1}}{\partial x_1} + \frac{z}{2} q_1 \frac{\partial \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1}}{\partial x_1} + \frac{\partial l_1}{\partial x_1} - \left[\frac{\partial \frac{\Phi_1}{x_1}}{\partial x_1} (x_1 l_1 + x_2 l_2) + \frac{\Phi_1}{x_1} \frac{\partial (x_1 l_1 + x_2 l_2)}{\partial x_1} \right]. \quad (9)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_{1res}}{\partial x_1} = q_1 \left[- \frac{\partial \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})}{\partial x_1} - \frac{\left(\frac{\partial \theta_1}{\partial x_1} (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - \theta_1 \frac{\partial (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})}{\partial x_1} \right)}{(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})^2} - \frac{\left(\tau_{12} \frac{\partial \theta_2}{\partial x_1} (\theta_1 \tau_{12} + \theta_2) - \theta_2 \tau_{12} \frac{\partial (\theta_1 \tau_{12} + \theta_2)}{\partial x_1} \right)}{(\theta_1 \tau_{12} + \theta_2)^2} \right]. \quad (10)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_{2comb}}{\partial x_1} = \frac{\partial \ln \frac{\Phi_2}{x_2}}{\partial x_1} + \frac{z}{2} q_2 \frac{\partial \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2}}{\partial x_1} + \frac{\partial l_2}{\partial x_1} \left[\frac{\partial \frac{\Phi_2}{x_2}}{\partial x_1} (x_1 l_1 + x_2 l_2) + \frac{\Phi_2}{x_2} \frac{\partial (x_1 l_1 + x_2 l_2)}{\partial x_1} \right]. \quad (11)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_{2res}}{\partial x_1} = q_2 \left[-\frac{\partial \ln (\theta_1 \tau_{12} + \theta_2)}{\partial x_1} - \frac{\tau_{21} \frac{\partial \theta_1}{\partial x_1} (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - \theta_1 \tau_{21} \frac{\partial (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})}{\partial x_1}}{(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})^2} - \frac{\left(\frac{\partial \theta_2}{\partial x_1} (\theta_1 \tau_{12} + \theta_2) - \theta_2 \frac{\partial (\theta_1 \tau_{12} + \theta_2)}{\partial x_1} \right)}{(\theta_1 \tau_{12} + \theta_2)^2} \right]. \quad (12)$$

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial x_1} = \frac{1}{x_1}; \quad \frac{\partial \ln x_2}{\partial x_1} = -\frac{1}{x_2}, \quad (13)$$

где $l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$; $\Phi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2}$; $\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2}$;
 $\tau_{12} = \exp(-\Delta u_{12}/RT)$; $\tau_{21} = \exp(-\Delta u_{21}/RT)$; $\tau_{11} = 1$; $\tau_{22} = 1$.

Здесь z – координационное число решетки, равное 10; l_i – фактор объемности молекулы; Δu_{12} и Δu_{21} – межмолекулярные энергетические параметры бинарного взаимодействия; Φ_i , θ_i – объемная и поверхностная доли молекулы i ; r_i , q_i – вандерваальсовы объем и площадь поверхности молекулы i , которые определяются суммированием групповых параметров объема R_k и поверхности Q_k [3].

Расчетные данные по предложенному методу сравнены с экспериментальными данными по расщеплению нестандартной сивушной фракции, отобранной на БРУ ОАО АПФ «Фанагория», а также смеси, полученной на пилотной установке с 40-ка ситчатыми тарелками и диаметром \varnothing 150 мм при исследовании возможности выделения из этой фракции этилового спирта по ГОСТ Р 51652-2000 (таблица 2). Анализ составов проводился хроматографическим методом. Получено адекватное совпадение расчетных и экспериментальных данных.

При моделировании процесса переработки НСФ на БРУ косвенного действия установлено, что получаемый спирт-ректификат не отвечает требованиям ГОСТ Р 51652-2000, так как содержит большое количество эфиров, альдегидов, сивушных спиртов и сивушных масел даже при больших количествах отборов ЭАФ, ГФ, сивушных спиртов и сивушных масел. Поэтому этот вариант технологической схемы был отклонен и принято решение принципиального изменения схемы спиртовой колонны, заключающееся в отказе от получения лютерной воды и всех боковых отборов. Согласно этой схеме сивушная фракция выводится с нижним продуктом. При отборе сивушной фракции снизу спиртовой колонны использование боковых отборов становится нецелесообразным, так как они содержат значительно большее количество этанола, чем в нижнем продукте, и резко снижают выход спирта. Для новой схемы определен расчетный технологический режим, при котором достигается качество спирта марки I сорта. Выход спирта составил 75 % от потенциального содержания этанола в разделяемой смеси. Нижний продукт спиртовой колонны требует вторичной переработки. Дальнейшими исследованиями показана целесообразность установки жидкофазного сепаратора с получением стандартного сивушного масла и переработкой подсивушной воды вректификационной колонне.

Таблица 2. Экспериментальные данные состава равновесных фаз

ОАО АПФ «Фанагория»			Пилотная установка		
Сивушное масло	Этанол	Вода	Сивушное масло	Этанол	Вода
в е р х н и й с л о й, объемные доли					
0,786	0,051	0,163	0,835	0,000699	0,165
в е р х н и й с л о й, массовые доли					
0,760	0,048	0,192	0,806	0,000656	0,194
н и ж н и й с л о й, объемные доли					
0,054	0,062	0,884	0,052	0,000599	0,947
н и ж н и й с л о й, массовые доли					
0,045	0,051	0,904	0,043	0,000482	0,956

Промышленная апробация разработанной технологической схемы в производственных условиях для получения ректификованного спирта из НСФ показала удовлетворительное согласие с результатами моделирования (таблицы 3 и 4).

Таблица 3. Технологический режим работы эспираторной колонны

	Расчетный	Промышленный
Расход сивушной смеси, дал/сутки	1000	1000
Крепость сивушной смеси, об. %	47,59 (хроматограмма)	47,48 (ареометр)
Концентрация этанола в сивушной смеси, об. %	39,05 (хроматограмма)	39,05 (хроматограмма)
Номер тарелки питания	44	44
Температура на тарелке питания, °С	77,5	не определялась
Давление низа, МПа	0,12	0,122
Температура низа, °С (1-я тарелка)	86,5	87
Температура верха, °С	79	78,6
Отбор ЭАФ из дефлегматора, дал/сутки	30	30

Таблица 4. Технологический режим работы спиртовой колонны

	Расчетный	Промышленный
Номер тарелки питания	16	16
Температура на тарелке питания, °С	87,3	87,5
Давление низа, МПа	0,13	0,123
Температура низа, °С (1-я тарелка)	93	93-94
Отбор ГФ из дефлегматора, дал/сутки	30	30
Номер тарелки отбора спирта-ректификата	92	92
Отбор спирта-ректификата, дал/сутки	270	270
Крепость спирта-ректификата, об. %	96,36	96,37 (хроматограмма)
Концентрация этанола в подсивушной воде, об. %	14,15	15,25 (хроматограмма)
Крепость подсивушной воды, % об.	21,1	22,3 (хроматограмма)

Выработка спирта-ректификата I сорта на модернизированной БРУ производительностью 1000 дал/сутки составила 270 дал/сутки. Экономический эффект составил 700 тыс. рублей.

При выработке спирта высших сортов из зерновой бражки наибольшие трудности заключаются в глубокой очистке от 2-пропанола. Поэтому с точки зрения брагоректификации наиболее неблагоприятным является состав бражки, полученной при переработке зерновой смеси, включающей зерно сорго.

При получении ректификованного спирта на производственной БРУ косвенного действия ООО «КХ Восход» в случае использования зернового сырья с добавкой сорго для обеспечения качества спирта по содержанию сивушных спиртов были повышены отборы эфиро-

альдегидной фракции, сивушных спиртов и фракции сивушных масел. В результате наблюдался не только повышенный расход сивушных масел, но и высокое содержание в них этанола. Распределение компонентов по потокам вторичных продуктов показывает, что при производственном технологическом режиме потери спирта с эфирно-альдегидной фракцией, сивушным спиртом и сивушными маслами составляют 11 % от его потенциального содержания в бражке. Кроме того, требуемое по ГОСТ 17071-91 качество сивушного масла при переработке зерна сорго не удаётся обеспечить при использовании в схеме БРУ одноступенчатой экстракции спирта из фракции сивушного масла водой. Проблема решена при использовании следующей технологической схемы совмещения противоточной многоступенчатой экстракции с ректификацией. Согласно схеме бражка подается в подогреватель бражки. Нагретая бражка поступает в сепаратор диоксида углерода для отделения CO_2 от бражки. Отсепарированная бражка поступает на верхнюю тарелку бражной колонны. Снизу в бражную колонну подается острый пар. Барда выводится из нижней части бражной колонны, а пары, обогащенные этанолом, альдегидами, эфирами, высшими спиртами, кислотами и другими спиртовыми примесями поступают в конденсатор бражной колонны. Бражной конденсат поступает на питательную тарелку элюационной колонны. Снизу в элюационную колонну подается острый пар. По выходе из колонны пары, содержащие летучие примеси, пройдя дефлегматор и конденсатор, состоящие из эфиров, альдегидов, метанола и растворимых в них летучих веществ, в виде эфирно-альдегидной фракции (ЭАФ) выводятся из установки. Элюат, освобожденный от основной массы головных примесей, подается на питательную тарелку спиртовой колонны. Снизу в спиртовую колонну подается острый пар. Непастеризованный спирт (головная фракция ГФ), отбираемый из конденсатора спиртовой колонны, сбрасывается на верхнюю тарелку элюационной колонны. Сивушный спирт выводится из установки. Сивушная фракция, отбираемая из паровой фазы с нижних тарелок спиртовой колонны, пройдя конденсатор, поступает в сепаратор для расслаивания сивушной фракции, где разделяется на сивушное масло (верхний слой) и подсивушную воду (нижний слой). Ректифицированный спирт отбирается с верхних тарелок спиртовой колонны, а из ее нижней части выводится лютер, содержащий кислоты и хвостовые примеси. Подсивушная вода рециркулируется в элюационную колонну.

При разработке технологии глубокой очистки пищевого спирта по этой схеме использовались современные методы моделирования сложных химико-технологических систем. При поиске оптимума в качестве функции цели, максимум которой обеспечивался, служил выход ректифицированного спирта. Поиск проводился в рамках следующих ограничений: содержание в спирте альдегидов менее 2 мг на дм^3 и сивушных спиртов не более 6 мг на дм^3 (ГОСТ Р 51652-2000); содержание высших спиртов не менее 50 % об., в сивушном масле (ГОСТ 17071-91). При оптимизации выход спирта увеличен до 98,95 %.

Как показывает опыт эксплуатации, при оптимальной с точки зрения стационарного режима величине отбора фракции сивушного масла (СМ) работа колонны является неустойчивой и спонтанно нарушается. Надёжные системы автоматического регулирования не разработаны. В этой связи, нами реализован процесс отбора СМ в квазистационарном режиме. В противопоставлении стационарному процессу ректификации величина отбора СМ периодически изменяется. Когда в первом периоде отбор СМ перекрыт, происходит накопление СМ в колонне, рост их концентрации на тарелке отбора, смесь начинает хорошо расслаиваться, но повышается содержание сивушных спиртов в ректифицированном спирте. Тогда во втором периоде процесса проводят сброс СМ (очень быстрый отбор). И происходит всё наоборот с получением спирта повышенного качества. Как показали расчёты, время, за которое происходит насыщение спиртовой колонны изо-бутанолом и изо-амилолом до максимально допустимого уровня концентраций, колеблется от 1-го до 2-х часов. В этих же пределах рекомендуется поддерживать период квази-стационарного процесса.

В среднем при применении нового направления совершенствования технологического режима достигнуто требуемое качество спирта и упрощено управление процессом, устранены неустойчивость стационарного режима и спонтанное его нарушение.

Литература:

1. Технология спирта / Яровенко В.Л., Маринченко В.А., Смирнов В.А., и др.; Под ред. проф. В.Л. Яровенко.-М.: Колос, 1999.-464 с.
2. Мариненко О.В. Разработка и математическое моделирование системы разделения нестандартных сивушных фракций брагоректификационных установок: Дис. ... канд. техн. наук, 05.18.12.-Краснодар, КубГТУ, 2006.-124 с.
3. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х кн. / Под ред. В.С. Бескова: Пер. с англ.-М.: Мир, 1989.