

УДК 663.52/66.083.4

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА С УЧЕТОМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗОНЕ МАССОБМЕНА

© С.Ю. Лисовец*, Л.Ф. Комарова

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, 656099; Современный гуманитарный институт Бийский филиал, Бийск (Россия), e-mail: tuh@mail.biysk.ru

Представлена математическая модель ректификационной очистки спиртовых смесей. Проведенный анализ подтвердил необходимость учета химических реакций на тарелках ректификационных колонн. Показано, что снижения примесей в ректифицированном спирте можно добиться путем подбора оптимальных величин технологических параметров процесса.

Введение

Производство пищевого этилового спирта является стабильно развивающейся отраслью промышленности. Рыночные отношения в экономике выявили дополнительно два фактора, способствующие интенсификации работ в этой отрасли:

– возможность представить продукцию на мировом рынке, что способствует ужесточению стандартов на ее качество;

– появление кустарных производителей спирта или технологических процессов с неполным циклом переработки материалов, что существенно снижает потребительские качества товара, по крайней мере, на внутреннем рынке.

В «дориночных» условиях массового промышленного производства пищевого спирта (при огромном дефиците конечного продукта) проблема глубокого разделения компонентов бражки не возникала, как, впрочем, и проблема высококачественной очистки.

Ужесточение требований к качеству пищевого спирта сделало актуальной задачу поиска более эффективных режимов ректификации сложной многокомпонентной системы – бражки. Состав бражки в значительной мере зависит от вида исходного растительного сырья и принятых технологических режимов приготовления. Наиболее типичен состав: вода (82...90 мас. %), сухие вещества (4...10 мас. %) и этиловый спирт с сопутствующими летучими примесями (5...9 мас. %, или 6...11 об. %) [1].

Летучие примеси, сопутствующие спиртовой жидкости, характеризуются большим разнообразием. В настоящее время их идентифицировано более 70 компонентов, большинство из которых представляют ценнейшие вещества для фармацевтической, пищевой, парфюмерной промышленности. Практически все примеси влияют на органолептические свойства спирта. Так, уксусная кислота в небольших количествах прида-

* Автор, с которым следует вести переписку.

ет приятный привкус, энантовый альдегид – приятный аромат, муравьиноэтиловый и уксусноэтиловый эфиры смягчают вкус. Однако большинство примесей ухудшают органолептические свойства спирта. Сивушные масла, фурфурол и метанол токсичны, и большая их концентрация в ректификованном спирте может вызвать тяжелое отравление [1].

Физико-химические свойства этилового спирта приведены в таблице 1 [2].

Полученный в результате очистки спирт этиловый ректификованный согласно ГОСТ 5962–67 должен быть бесцветным, прозрачным, без посторонних частиц, с характерным для данного вида вкусом и запахом, без привкуса и запаха посторонних веществ [1-2].

Органолептические показатели ректификованного спирта оценивают по 10-балльной шкале; спирт первой категории качества должен иметь оценку не ниже: 1 сорт – 8,5; высшей очистки – 9,0; экстра – 9,3. В спирте не допускается содержание фурфурола, он должен выдерживать пробу на чистоту и на содержание метилового спирта.

Метанол токсичнее этилового спирта в 80 раз. Его повышенное содержание в продукте, например в водке, может привести к слепоте или даже к летальному исходу. Поэтому одной из главных задач ректификации является максимальное освобождение спирта-ректификата от метанола.

Метиловый спирт содержится в картофельных бражках, меньше в зерновых и практически отсутствует в меласных. Особенно много его находится в бражке, полученной после тепловой обработки сахарной свеклы. Образуется он в основном за счет разложения пектиновых веществ в процессе водно-тепловой обработки сырья. С повышением температуры и продолжительности тепловой обработки содержание метанола в бражке увеличивается, однако из литературы [1-4] известно, что он может возникнуть и в процессе спиртового брожения.

Вместе с тем, многочисленные экспериментальные данные, полученные хроматографическими методами на заводах отрасли, показывают наличие метанола в спирте, полученном из чистой меласной бражки [5].

Таблица 1. Физико-химические показатели ректификованного спирта

Наименование показателей	Норма для спирта			
	люкс	экстра	высшей очистки	1-го сорта
Содержание этилового спирта, %, не менее	96,3	96,5	96,2	96,0
Проба на чистоту с серной кислотой	Выдерживает			
Проба на окисляемость, мин при 20°С, не менее	22	20	15	10
Массовая концентрация альдегидов, в пересчете на уксусный, в безводном спирте, мг/л, не более	2	2	4	10
Массовая концентрация сивушного масла, в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (3:1), в безводном спирте, мг/л, не более	2	3	4	15
Массовая концентрация эфиров, в пересчете на уксусноэтиловый, в безводном спирте, мг/л, не более	18	25	30	50
Содержание метилового спирта, %, не более	0,03	0,03	0,05	0,05
Массовая концентрация свободных кислот (без CO ₂) в безводном спирте, мг/л, не более	8	12	15	20
Содержание фурфурола	Не допускается			

Экспериментальная часть**Модель ректификационной очистки спиртов с учетом реакции в зоне массообмена**

Рабочей гипотезой, объясняющей зафиксированный феномен появления метанола в пищевом спирте после ректификации бражки, не содержащей его в своем исходном составе, может быть следующая: некоторое количество метилового спирта образуется в ректификационных колоннах под действием температуры в результате химической реакции.

Доказательством справедливости выдвинутого предположения для условий массового производства может быть математическая модель ректификационного процесса очистки спирта, отягощенного химическими реакциями в зоне массообмена.

Из множества возможных побочных реакций в зоне массообмена ректификационной колонны наиболее перспективной для исследования методом математического моделирования была признана следующая: взаимодействие метилацетата $C_3H_6O_2$ с водой H_2O , в результате чего образовался метанол CH_4O и уксусная кислота $C_2H_4O_2$. И метилацетат, и уксусная кислота являются сопутствующими спирту примесями.

Уравнение химической реакции имеет вид:



Реакция протекает в гомогенной паровой среде над тарелкой с большой скоростью, в результате чего за время прохождения пара через межтарелочное пространство достигается химическое равновесие.

Представляется актуальной разработка математического описания тарельчатой ректификационной колонны, содержащей N тарелок, в которой происходит разделение смеси из M компонентов с эффектами химических реакций на каждой тарелке. Исходное питание в количестве F_s состава X_s подается на f -р тарелку колонны, где p – номер тарелки питания $\{1 \dots p \dots N\}$. Сверху колонны отбирается дистиллят в количестве D состава X_{Di} , а снизу колонны – кубовый продукт в количестве W состава X_{Wi} [7-10]. При моделировании приняты следующие допущения:

- давление на каждом контактном устройстве (тарелке) постоянно;
- жидкость находится при температуре кипения, пар – при температуре точки конденсации;
- режим работы контактного устройства – адиабатический;
- физико-химические свойства компонентов постоянны на данном контактном устройстве и усреднены в возможном диапазоне изменения концентраций;
- паровая фаза принимается идеальной;
- жидкость на тарелке полностью перемешана;
- теплота смешения потоков жидкости пренебрежимо мала.

Математическое описание процесса включает уравнения (рис. 1):

- общего материального баланса на тарелках колонны:

$$G_{n-1} + L_{n+1} + F_s - G_n - L_n - S_n = 0, \quad (2)$$

- покомпонентного материального баланса:

$$G_{n-1}Y_{i,n-1} + L_{n+1}X_{i,n+1} + F_sX_{si} - G_nY_{i,n} - L_nX_{i,n} - S_nY_{i,n} = 0, \quad (3)$$

- теплового баланса:

$$G_{n-1}H_{n-1} + L_{n+1}h_{n+1} + F_s h_s - G_n H_n - L_n h_n - S_n H_n = 0, \quad (4)$$

где G , L , F , S – соответственно количество парового и жидкого, исходного питания, внешнего потоков; X , Y , X_s – составы соответственно жидкости, пара и внешнего потоков; индексы $n-1$, n , $n+1$ обозначают номер

тарелки, соответственно предыдущей, расчетной и последующей. В уравнении (4) N и h – соответственно энтальпии пара и жидкости, которые определяются следующими выражениями:

– фазового равновесия:

$$Y_{i,n}^* = K_{i,n} X_{i,n}, \quad (5)$$

а также стехиометрические соотношения:

$$\sum_{i=1}^M y_{in} = 1; \quad \sum_{i=1}^M x_{in} = 1. \quad (6)$$

Так как на тарелках колонны равновесие не достигается, то состав покидающего тарелку пара определяется через эффективность тарелки в виде:

$$(Y_n) = (Y_{n-1}) + [E_T] (Y^* - Y_{n-1}), \quad (7)$$

где (Y^*) – вектор равновесных составов пара над n -ой тарелкой; $[E_T]$ – матрица эффективностей тарелки.

$$H = \sum_{j=1}^m y_j H_j^{\circ} \quad (8)$$

$$h = \sum_{j=1}^m x_j h_j \quad (9)$$

При расчете равновесия жидкость–пар отклонение от идеальности жидкой фазы учитывается с помощью коэффициента активности γ [9]. Раскрывая константу равновесия $K_{i,n}$, уравнение (5) можно переписать в виде:

$$Y_i = (\gamma_i X_i P_i^{\circ}(T))/P, \quad (10)$$

где $P_i^{\circ}(T)$ – давление паров чистого i -го компонента в зависимости от температуры.

Обобщенное уравнение реакции (1) на тарелке представим в виде:



где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты. Поскольку на тарелке достигается химическое равновесие, то скорости обеих противоположно направленных реакций (между A и B и между C и D) равны:

$$V_1 = V_2 = k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d, \quad (12)$$

где k_1 и k_2 – константы скоростей реакций, а C_A, C_B, C_C, C_D – молярные концентрации, которые, будучи возведенными в соответствующие степени (ими являются стехиометрические коэффициенты), определяют скорости реакций V_1 и V_2 .

Из уравнения (12) получаем формулу для расчета константы равновесия реакции:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_A^a C_B^b}{C_C^c C_D^d}. \quad (13)$$

Из уравнения (12), зная значение константы равновесия химической реакции и концентрации исходных компонентов в смеси, можно рассчитать, какие концентрации всех веществ в паре над тарелкой будут соответствовать равновесию.

Константа равновесия химической реакции является функцией от молярных концентраций компонентов при равновесии. В то же время она зависит от температуры, при которой протекает химическая реакция, и напрямую связана с тепловым эффектом реакции. Для расчета K был выбран приближенный метод Л.П. Владимирова [6].

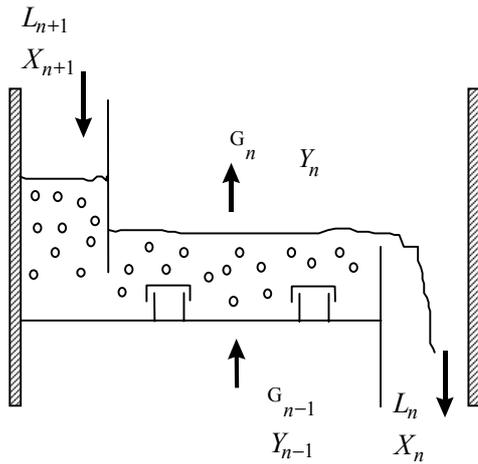


Рис.1 Схема материальных потоков на тарелке ректификационной колонны

Уравнение изобары химической реакции, связывающее значение константы равновесия с изменением энтальпии в результате реакции

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad (14)$$

после интегрирования дает:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + const. \quad (15)$$

В то же время объединение первого и второго начал термодинамики, получившее название уравнения Гиббса-Гельмгольца,

$$\Delta Z_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ, \quad (16)$$

совместно с уравнением нормального сродства

$$\Delta Z_T^\circ = -RT \ln K \quad (17)$$

дает выражение:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{T}, \quad (18)$$

где ΔH_T° , ΔS_T° , ΔZ_T° – соответственно энтальпия, энтропия и термодинамический потенциал Гиббса при данной температуре; ΔH_{298}° , ΔS_{298}° – стандартные значения энтальпии и энтропии системы; R – универсальная газовая постоянная R = 1.987 кал/(моль·град).

Для определения ΔH_{298}° , ΔS_{298}° изучаемой реакции алгебраически суммируются значения ΔH_{298}° , ΔS_{298}° для всех компонент реакции, причем с плюсом берутся продукты реакции, а с минусом – исходные вещества.

Сопоставление уравнений (17) и (18) раскрывает сущность константы интегрирования в уравнении (14)

$$const = \frac{\Delta S_T^\circ}{T}. \quad (19)$$

Если теперь принять, что вследствие незначительности изменений величин теплоемкостей с изменением температуры в результате реакции не происходит изменение теплоемкости, т.е. $\frac{dC_p}{dT} = 0$, то получим уравнение:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{T}; \quad (20)$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = c\Delta H_{C298}^{\circ} + d\Delta H_{D298}^{\circ} - a\Delta H_{A298}^{\circ} - b\Delta H_{B298}^{\circ}. \quad (21)$$

Обозначим концентрации исходных веществ через X_A , X_B , X_C , X_D . Обозначим через x изменение концентрации веществ при достижении системой равновесия и, используя формулу константы равновесия, найдем неизвестные равновесные концентрации

$$K = \frac{(X_A - x)(X_B - x)}{(X_C + x)(X_D + x)}, \quad (22)$$

или

$$x^2(K - 1) + x(K(X_C + X_D) + (X_A + X_B)) + KX_CX_D - X_AX_B = 0. \quad (23)$$

Решая квадратичное уравнение (22), находим x . Далее уточняем концентрации всех веществ: $X_A = X_A - x$, $X_B = X_B - x$, $X_C = X_C + x$, $X_D = X_D - x$. Из двух корней квадратичного уравнения x выбирается так, чтобы ни одна равновесная концентрация не получилась отрицательной.

Таким образом, модель процесса ректификации, учитывающая химические реакции на тарелках, может быть представлена совокупностью четырех блоков:

- расчет равновесных концентраций компонентов в паре и температуры на тарелке (блок “равновесие”);
- расчет КПД тарелки по каждому компоненту (блок “массоперенос”);
- расчет константы равновесия химической реакции и изменения состава пара (блок “химическое равновесие”);
- расчет потоков пара и жидкости на каждой тарелке (“подсистема балансов массы и энергии”).

Стандартные значения энтальпии и энтропии веществ [2-4], участвующих в реакции приведены в таблице 2. Во всех моделируемых случаях принимались параметры питания: (крепость – 20% мол., концентрация метанола – 0,0036% мол., количество входящего метанола – 10,751 моль, а величина отбора головной фракции и количество греющего пара не изменялись.

Расчеты, выполненные на предложенной модели ректификации, учитывающей химическую реакцию на тарелках, подтвердили ранее экспериментально установленный эффект появления метанола в процессе ректификационной очистки спирта в эшюраторной колонне, где химические процессы осуществляются более интенсивно, что приводит к образованию зон наиболее высоких концентраций этилового спирта, метанола, альдегидов и других реакционно активных соединений.

Анализ различных режимов работы эшюраторной колонны, проведенный с помощью разработанной математической модели, позволил вывести следующие основные закономерности: метанол по всей высоте колонны ведет себя как головная примесь, поскольку его коэффициент ректификации больше единицы при концентрациях, наблюдаемых в колонне. Распределения концентраций спиртов (этанол и метанол) по высоте колонны приведены на рисунке 2.

Таблица 2. Стандартные значения энтальпии и энтропии веществ, участвующих в реакции

Вещество	ΔH_{298}° , кал/моль	ΔS_{298}° , кал/моль град
Метилацетат	-97841	60.76
Вода	-57800	45.106
Уксусная кислота	-103200	67.5
Метанол	-48270	57.3
Итого	4171	18.934

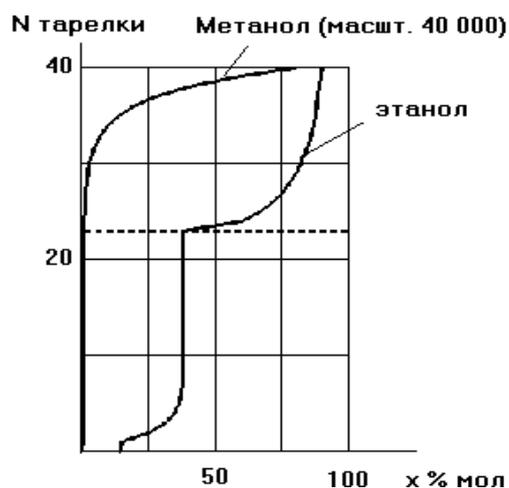


Рис. 2. Распределение концентраций этанола и метанола по тарелкам колонны.

Так как точные значения содержания метанола в головной фракции на промышленной колонне в каждый момент времени получить невозможно, сравнение рассчитанных с помощью модели концентраций и фактических данных осуществлялось по усредненным концентрациям. Результаты сравнений подтвердили адекватность модельных расчетов фактическим данным, полученным на производстве.

Выводы

Анализ, проведенный на математической модели процесса ректификационной очистки спиртовых смесей, подтвердил необходимость учета химических реакций на тарелках колонн и показал, что снижения количества примесей в эпорате (следовательно, и в ректифицированном спирте) можно добиться путем подбора оптимальных величин технологических параметров процесса.

Результаты расчетов позволили оптимизировать режимы ректификационных колонн ОАО «Бийский спиртзавод», что обеспечило увеличение выхода спирта «экстра» на 5-7%.

Список литературы

1. Яровенко В.Л., Мариченко В.Д., Смирнов В.А. Технология спирта / Под ред. В.Л. Яровенко. М., 1999. С. 464.
2. Яровенко В.Л., Устинников Б.А., Богданов Ю.П., Громов С.И. Справочник по производству спирта (сырье, технология и теххимконтроль). М., 1981. С. 335.
3. Богданов Ю.П., Зотов В.Н., Колосков С.П. Справочник по производству спирта (оборудование, средства механизации и автоматизации). М., 1983. С. 479.
4. Справочник технолога ликеро-водочного производства / Под ред. В.Л. Яровенко, И.И. Бурачевского. М., 1992. 288 с.
5. Громов С.И., Устинов Б.А. Переработка некондиционного сырья на спиртовых заводах. М., 1989. 201 с.
6. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. М., 1964. 196 с.
7. Яровенко В.Л., Ровинский Л.А. Моделирование и оптимизация микробиологических процессов спиртового производства. М., 1978. 247 с.
8. Серафимов Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: Автореф. дис. ... док. техн. наук. М., 1968. 383 с.
9. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей / Под ред. Д. Праузница, К. Эккерта. М., 1971. 214 с.
10. Цыганков П.С. Ректификационные установки спиртовой промышленности. М., 1984. 227 с.