

Е. Н. Нуруллина

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ АНАЭРОБНОГО СИНТЕЗА БИОСПИРТОВ

Ключевые слова: Спирты, брожение, адсорбция, энергосбережение.

В работе проводится анализ предлагаемых в настоящее время способов интенсификации процесса спиртового брожения и рассматривается возможность совмещения этого процесса с сорбцией. Описывается технологический процесс, реализованный в лабораторных условиях.

Keywords: Alcohols, fermentation, adsorption, energy saving.

This paper examines the currently proposed ways to intensify the process of alcoholic fermentation and considered the possibility of combining this process with sorption. Describes the process that is implemented in the laboratory.

В настоящее время ряд процессов промышленной биотехнологии характеризуется наличием условий ингибирования вследствие влияния продуктов метаболизма.

Как известно, в анаэробных условиях дрожжевая клетка *Saccaromyces cerevisiae* получает энергию для размножения и роста путем превращения глюкозы в этиловый спирт. Кроме собственно пластического обмена, часть этой энергии расходуется в так называемом метаболизме поддержания, связанном, в том числе, с работой систем активного транспорта против градиента осмотического давления окружающей среды.

Поскольку спирт является сильнейшим фактором осмотического давления, его накопление в процессе брожения приводит постепенно к энергетическому голоду клеток, прекращению роста и биосинтеза спирта, и их гибели. Процесс подавления жизнедеятельности и гибели дрожжей начинает заметно проявляться уже при содержании спирта в среде 6-8 % и сопровождается целым рядом метаболических сдвигов и, соответственно, резким увеличением количества загрязняющих метаболитов. В этой связи, при подборе промышленных штаммов-продуцентов этилового спирта одним из важнейших признаков является их осмолотерантность.

Наряду с примесями, интенсивно образуемыми спиртовыми дрожжами в конце периода брожения, примеси образует и загрязняющая микрофлора. Например, изопропанол - одна из наиболее трудно отделяемых брагоректификацией примесей, образуется клостридиями, попадающими в сусло с остатками почвы и сорной примесью зерна. Повышение уровня асептики процессов брожения и дрожжегенерации также приводит к снижению содержания примесей в спирте и повышению его органолептического качества. Вследствие этого средняя скорость синтеза спиртов снижается в 10 – 20 раз. [1].

Есть несколько вариантов увеличения скорости брожения за счет извлечения образующихся спиртов на стадии брожения/

Например, во Франции реализован производственный процесс с отбором фильтрата бражки в бражную колонну и возвратом обедненной бражки на стадию брожения [2]. При этом концентрация этанола в бродильном чане снижается в 2-3 раза и составляет примерно 4 % объемных. Процесс характеризуется повышенной в 5 раз скоростью брожения, но при этом энергозатратен, так как батарея дрожжевых сепараторов требует дополнительных затрат энергии. Анализ показателей предприятия не выявил существенных преимуществ по сравнению с традиционной технологией вследствие незначительного снижения себестоимости при существенном усложнении обслуживания дорогостоящего оборудования.

Другая попытка интенсификации процесса спиртового брожения была предпринята НПК «Экология» (Москва). Реализован процесс сопряженного брожения и отгона спирта под вакуумом. Это стало возможно при использовании новых рас термотолерантных дрожжей [3]. Однако в этом случае бродильный аппарат работает под вакуумом, что приводит к существенному увеличению металлоемкости вследствие необходимости использования более прочных оболочек. При этом возникают дополнительные энергозатраты на создание вакуума. Несмотря на то, что скорость брожения в этом случае возрастает в 15 раз, дополнительные затраты нивелируют в экономическом плане преимущества технологии.

В последнее время появились исследования по разработке в Токийском университете новых типов наномембран с перестраиваемой структурой [4]. При повышении концентрации этанола мембрана увеличивает селективную пропускную способность относительно спирта. Таким образом, мембранный реактор обеспечивает без дополнительных затрат энергии отбор продукта брожения. Эти работы еще не вышли на уровень опытно-промышленных испытаний. Тем не менее, очевидно, что и это направление даст лишь незначительный эффект в связи с тем, что концентрация этанола в бражке не может уменьшаться ниже 4%.

Анализ показателей предлагаемых нововведений не выявил существенных преимуществ по сравнению с традиционной технологией вследствие незначительного снижения себестоимости при либо существенном усложнении обслуживания дорогостоящего оборудования; либо возрастающих на производство энергозатратах, либо существенному увеличению металлоемкости.

Литературный обзор и предварительные лабораторные результаты показали, что эффективный процесс спиртового брожения может быть построен на основе его сопряжения с адсорбционным процессом [5, 6].

Процессом адсорбции относительно легко управлять, поскольку, варьируя условия эксперимента, можно осуществить количественную адсорбцию-десорбцию и контролировать этот процесс. Для осуществления адсорбционных методов не требуется сложного приборного оформления, экстремальных условий, поэтому методы этой группы удобны для проверки работ в полевых условиях, их легко сочетать с методом последующего определения компонентов. Адсорбционный метод отличается высокой технологичностью и легкостью автоматизации. Можно автоматизировать не только операцию концентрирования, но и само определение, например в хроматографических и проточно-инжекционных методах.

Адсорбция газов аналогична адсорбции из растворов, за исключением того, что отсутствует конкурирующее действие воды. В процессе адсорбции происходит задержка адсорбата на поверхности адсорбента в течение определенного времени. После чего адсорбат снова может перейти в газовую фазу. Процесс адсорбции из водной (газообразной) фазы идет до установления равновесия. Количество газа или растворенного вещества, которое адсорбируется определенным количеством адсорбента, зависит от вида газа или раствора и от условий: температура среды, давление газа, концентрация растворенных веществ и т.д.

В первый момент сорбции скорость максимальна. В процессе сорбции концентрация адсорбата на поверхности адсорбента увеличивается и при определенных соотношениях может происходить обратный процесс, то есть переход адсорбционного вещества с поверхности адсорбента в раствор или газ, то есть наступает равновесие, при котором концентрация извлекаемого вещества в растворе или парциальное давление газа становится постоянным. Эта концентрация раствора называется равновесной концентрацией, а парциальное давление – равновесным [7].

С увеличением температуры газовая адсорбция при постоянном давлении уменьшается, а при уменьшении температуры - соответственно увеличивается. В отличие от газовой адсорбции при адсорбции из растворов повышение температуры наоборот вызывает усиление адсорбции растворенного вещества.

Сам процесс протекает за счет понижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Поверхностное натяжение растворов зависит от природы растворителя и от температуры протекания процесса. Растворенные вещества или понижают поверхностное натяжение растворителя, и в таком случае их называют поверхностно-активными веществами (ПАВ), или повышают поверхностное натяжение, и в таком случае их называют поверхностно-инактивными веществами, или не влияют на величину поверхностного натяжения растворителя. В водных растворах поверхностно-активны полярные органические соединения (спирты, кислоты, амины, фенолы).

По способу организации процесса адсорбции аппараты, используемые в данной технологии, являются аппаратами периодического действия. В них адсорбент находится в неподвижном состоянии, и при достижении определенной (заданной) степени насыщения его необходимо заменить или регенерировать (десорбировать). На время регенерации процесс адсорбции прерывается.

Эффективность работы адсорбционной установки в первую очередь зависит от соответствия способа организации процесса, физико-химических характеристик обрабатываемых газов и адсорбента. По расходу, температуре, влажности, давлению отбросных газов, концентрации загрязнителя и его свойствам подбираются вид адсорбента, конструкция аппарата, вид адсорбции, режим обработки. Для лабораторных испытаний был использован адсорбер с неподвижным слоем адсорбента - активного угля AP-A, периодической обработки и физическим процессом адсорбции.

Адсорберы периодического действия используются в тех случаях, если обрабатывается достаточно большое количество газа или если газ содержит значительные концентрации сорбата, что делает выгодным регенерацию сорбента, а также, если стоимость свежего сорбента превышает стоимость регенерации.

Адсорберы периодического действия с неподвижным слоем поглотителя имеют различное конструктивное исполнение. В испытаниях использовался адсорбер вертикальный цилиндрический с вертикальным кольцевым слоем адсорбента [8].

Недостатками вертикального расположения адсорбента является неравномерность слоя по высоте, которая образуется при загрузке, а также в процессе эксплуатации из-за неравномерности усадки от истирания, уноса и других причин. При работе адсорбера через зоны с меньшим сопротивлением проходит большее количество отбросных газов, что ухудшает степень очистки. Неравномерность слоя адсорбента возрастает с увеличением сечения аппарата. Поэтому пропускная способность адсорберов с вертикальным слоем адсорбента обычно не превосходит $1-1,5 \text{ м}^3/\text{с}$.

Непрерывность очистки обеспечивают компоновкой адсорберов, одновременно

задействованных на различных стадиях процесса, в две группы по три. То есть, в первой группе проходит процесс адсорбции, а во второй группе – последовательно протекают стадии десорбции, сушки, охлаждения адсорбента. При этом суммарная продолжительность стадий десорбции, осушки и охлаждения должна быть равна продолжительности адсорбции.

Процесс начинается с подачи исходной смеси в установку через штуцер для подачи паровоздушной смеси, сушильного и охлаждающего воздуха. Паровоздушная смесь заполняет пространство между внутренней стенкой корпуса и внешней стенкой перфорированной корзины, содержащей адсорбент – активный уголь AP-A (табл. 1). Затем исходная смесь проникает через слой адсорбента, где протекает процесс массообмена, то есть происходит очищение исходной смеси. Очищенный воздух выводится через центральный нижний штуцер. Полученный в результате процесса конденсат отводят через штуцер предназначенный для отвода паров и конденсата при адсорбции, десорбции и для подачи воды. Для проведения процесса при определенной температуре устанавливается термометр в гильзу для термометра. Адсорбент, неспособный к регенерации, удаляют из перфорированной корзины через разгрузочный люк. Свежий адсорбент загружают в корзину через загрузочный люк.

Проведенные первые пробные испытания (табл.2) показали, что предлагаемый метод наряду с металлозатратностью будет технологически простым и не понесет с собой большие энергозатраты, так как будет проводиться при незначительном повышении давления.

Таблица 1 - Технические характеристики "Гранулированный рекуперационный уголь активный AP-A" ГОСТ 8703-74 [9]

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Цилиндрические гранулы темно-серого или черного цвета
Основной размер частиц, мм	2,8 - 5,0
Прочность гранул на истирание, %, не менее	68
Насыпная плотность, г/дм ³ , не более	550
Равновесная активность по толуолу, г/дм ³ , не менее	145
Массовая доля влаги, %, не более	10

Таблица 2 - Справочные и расчетные значения координат точек изотерм адсорбции бензола и этилового спирта активным углем AP-A [7]

Точка	Бензол		Этиловый спирт	
	Y_1^*	X_1^*	$Y_2^* \cdot 10^3$	X_2^*
1	0.000854	109.0	0.921	178.6
2	0.00256	134.2	1.80	220
3	0.00512	139.8	2.75	229.18
4	0.00939	143.0	3.97	234.42
5	0.01706	147.3	5.72	241.47
6	0.02561	151.2	7.34	247.86

Литература

1. *Фараджеева, Е.Д.* Общая технология бродильных производств / Е.Д. Фараджеева, В.А. Федоров. -М.: Колос, 2002. - 408 с.
2. *Сергей, Ю.Р.* Состояние и перспективы развития европейского рынка биоэтанола / Ю.Р. Сергей, Д.А. Муллина // Двигатель. – 2009.- №1 (61). – С. 42-45, №2 (62). – С. 50-53.
3. *Арсеньев, Д. В.* Технология этилового спирта на основе сопряжения процессов брожения и дистилляции / Д. В. Арсеньев, А. А. Ежков // 5 Международная Научно-практическая конференция ПКФ «Спирт» «О состоянии и направлениях развития производства спирта этилового из пищевого сырья и ликероводочной продукции». — М.: Пищевая промышленность, - 2005. — С.77–101.
4. *Chong, K.P.* Nano science and engineering in mechanics and materials / Ken Chong. - J. Physics and Chemistry of Solids, 2004. V. 65: № 8-9. - p. 1501-1506.
5. *Ferreira, V., Ortega L., Escudero A., Cacho J. F.* A comparative study of the ability of different solvents and adsorbents to extract aroma compounds from alcoholic beverages / V. Ferreira, L. Ortega, A. Escudero, JF. Cacho. - J. Chromatogr. Sci., 2000, V. 38: № 11, p. 469-476.
6. *Соколов, С.В.* Активные угли и коагулянты для производства спирта и ликероводочных изделий / Сергей Соколов // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2002. - №1. С. 20-24.
7. *Калимуллин, И.Р.* Перспективы использования абсорбентов на основе третичных аминов для повышения эффективности очистки газов в аппаратах высокой пропускной способности / И.Р. Калимуллин, А.В. Дмитриев// Вестн.Казанского технологического ун-та. – 2011. - №3. – С. 143-146.
8. *Виноградов, С.Н.* Конструирование и расчет элементов аппаратов с перемешивающими устройствами: учеб. пособие для вузов / С.Н. Виноградов, К.В. Таранцев, Г.Н. Мальцева. – Пенз.гос.ун-т, 2005. -151 с.
9. ГОСТ 8703-74. Гранулированный рекуперационный уголь активный AP-A // Портал «ОАО «Сорбент» (www.sorbent.su).