

УДК 661.722.29

**ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО И ГИДРОЛИЗНОГО
ЭТИЛОВЫХ СПИРТОВ**

**OPTIMIZATION OF SYNTHETIC AND HYDROLYTIC ETHYL
ALCOHOL TECHNOLOGY PRODUCTION**

**В.П. Попов, Е.В. Ганин, С.Ж. Рахумова,
Ю.С. Боронина, Н.Н. Мартынов**

**Оренбургский государственный университет,
г. Оренбург, Российская Федерация
Филиал ФГУП «ЦЭНКИ» «КЦ-«Южный»,
г. Байконур, Российская Федерация**

**Valery P. Popov, Evgeny V. Ganin, Saida Zh. Rakhumova,
Yuliya S. Boronina, Nikolay N. Martynov**

**Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation
Branch FGUP «TSENKI» «KC-«Yuzhnyi»,
Baikonur, Russian Federation**

e-mail: fpp-osu@mail.ru

Аннотация. Синтез этилового спирта – жидкого искусственного топлива, который широко используется в медицине и парфюмерии, при изготовлении взрывчатых веществ, лаков, красок продолжает развиваться. Ранее этиловый спирт получали, в основном, из зернового сырья, картофеля, патоки и других пищевых продуктов, в которых содержится крахмал или сахар, необходимые для сбраживания сырья. При этом содержащийся в сырье сахар сбраживается дрожжами и превращается в этиловый спирт и углекислый газ. Миллионы тонн зерна и картофеля

использовались для этих целей ежегодно. Необходимость сохранить эти продукты и привела к созданию технологии производства синтетического этилового спирта. Преимущество такого спирта в его дешевизне и меньших трудовых затратах по сравнению с традиционными способами. Однако технология производства синтетического этилового спирта сложнее традиционной. На сегодняшний день производство синтетического этилового спирта обусловлено большим расходом ресурсов и энергии. В связи с этим в данной статье рассматривается проведение оптимизации технологии получения синтетического спирта методом гидратации для снижения энергоемкости процесса и повышения ресурсосбережения. Другим перспективным способом производства синтетического спирта является способ с применением гидролиза целлюлозосодержащего сырья, так как актуальной задачей является проблема утилизации отходов сельского хозяйства. Данный способ позволяет сэкономить необходимые для продовольственной безопасности пищевые ресурсы, в частности глюкозу. В связи с этим важным аспектом являлось изучение влияния отдельных параметров на выход глюкозы при производстве спирта из отходов агропромышленного комплекса.

Abstract. The synthesis of ethyl alcohol – liquid artificial fuel, which is widely used in medicine and perfumery, in the manufacture of explosives, varnishes, paints continues to evolve. Previously, ethyl alcohol, mainly obtained from grain raw materials, potatoes, molasses and other food products that contain starch or sugar, necessary for the fermentation of raw materials. At the same time, the sugar contained in the raw material is fermented with yeast and converted into ethyl alcohol and carbon dioxide. Millions of tons of grain and potatoes were used for these purposes annually. The need to preserve these products led to the creation of technology for synthetic ethyl alcohol production. The advantage of this alcohol in its cheapness and lower labor costs compared with traditional methods. However, the production technology of synthetic ethyl alcohol is more complicated than the traditional one. To date, the production of

synthetic ethyl alcohol due to the high consumption of resources and energy. In this regard, the article presents the results of the application of technologies for the production of synthetic alcohol by hydrolytic to reduce the energy intensity of the process and increase resource saving.

Another promising method for the production of synthetic alcohol is the method using the hydrolysis of cellulose-containing raw materials, since the problem of agricultural waste disposal is an urgent task. This method allows to save the food resources necessary for food safety, in particular glucose. Thus it is necessary to study the effect of individual parameters on the output of glucose in the production of hydrolyzed alcohol from waste from the agro-industrial complex.

Ключевые слова: этиловый спирт, гидролизный спирт, гидратация, гидролиз, оптимизация, удельные затраты энергии, выход спирта

Key words: ethyl alcohol, hydrolytic alcohol, hydration, hydrolysis, optimization, specific energy consumption, alcohol yield

Технический этиловый спирт востребован во многих отраслях промышленности. По способу получения рассматривают два основных вида этилового спирта: микробиологический и синтетический [1].

Микробиологический этиловый спирт получают путем дрожжевого брожения моносахаридов, образовавшихся в результате гидролиза целлюлозы, которая содержится в отходах лесной, а также сельскохозяйственной промышленности.

Синтетический этиловый спирт получают путем гидратации этилена при давлении 7 МПа и температуре 300 °С. При этом используют такой катализатор, как ортофосфорная кислота, которую наносят на асбест, силикагель или активированный уголь.

Экспериментально было установлено, что на процесс производства синтетического спирта наибольшее влияние оказывают такие параметры,

как давление и температура [2, 3]. В связи с этим рекомендуется проводить реакцию прямой гидратации этилена при невысоких температурах. На выбор температуры оказывают влияние, в первую очередь, активность применяемого катализатора и скорость протекания реакции. При увеличении температуры равновесная степень преобразования этилена в спирт становится ниже (при прочих равных условиях). И, соответственно, при понижении температуры значительно снижается активность фосфорнокислотного катализатора. Так, например, при температуре 280–290 °С степень конверсии этилена достигает всего лишь 4–5 %, а при более низких температурах она еще меньше. Как показывает практика, прямую гидратацию этилена в паровой фазе с использованием фосфорнокислотного катализатора проводят в температурном режиме 260–330 °С.

Увеличение же давления благотворно сказывается на реакции гидратации, при этом оптимальным является давление 6,7–9,0 МПа. Такое значение давления имеет непосредственную связь с процессом абсорбции этилена фосфорной кислотой. Оптимальным парциальным давлением, которое определяет мольное соотношение этилена и водяного пара, считается 2,7–3,0 МПа. Оптимальным парциальным давлением этилена является 3,5–3,7 МПа. Общее давление суммируется из парциального давления этилена с водяными парами и примесями. Когда концентрация этилена составляет в циркулирующем газе от 80 % до 85 %, общее давление системы становится равно 6–9 МПа.

Целью настоящего исследования являлось проведение оптимизации технологии получения синтетического и гидролизного спирта этилового спирта для снижения энергоемкости процесса и повышения ресурсосбережения. Также важным являлось изучение влияния отдельных параметров на выход глюкозы при производстве гидролизного спирта из отходов агропромышленного комплекса.

На факультете прикладной биотехнологии Оренбургского государственного университета под руководством ведущих специалистов

кафедр «Машины и аппараты химических и пищевых производств» [4] и «Пищевой биотехнологии» были проведены экспериментальные исследования с целью оптимизации получения синтетического и гидролизного спирта. Для этого был составлен полный факторный эксперимент, в котором в качестве параметров эффекта были выбраны удельные затраты энергии (УЗЭ) на процесс производства, а также выход спирта.

Для получения адекватных результатов эксперименты проводили в пяти повторностях. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Полный факторный эксперимент

№ опыта	t, °С	P, МПа	Выход спирта, %	УЗЭ, кВт/т
1	330	9,0	91 ± 4	50 ± 3
2	330	6,0	86 ± 2	70 ± 4
3	260	9,0	84 ± 2	15 ± 2
4	260	6,0	80 ± 4	0
5	295	7,5	95 ± 3	25 ± 2

Результаты эксперимента показали, что в зависимости от температуры и давления выход спирта составил от 80 % до 95 %, а УЗЭ от 0 до 70 кВт/т. На основании полученных экспериментальных данных, предварительно исключив грубые промахи, были составлены уравнения регрессии, адекватно описывающие зависимость УЗЭ и выхода спирта от температуры и давления. Данные уравнения возможно использовать при составлении материального баланса:

$$B = 85,25 + 3,25 \cdot x_1 + 2,25 \cdot x_2, \quad (1)$$

$$УЗЭ = 33,75 + 20 \cdot x_1 - 8,75 \cdot x_1 \cdot x_2, \quad (2)$$

где B – выход этилового спирта, %;

УЗЭ – удельные затраты энергии, кВт/т.

По полученным уравнениям регрессии были построены плоскости отклика зависимости УЗЭ и выхода спирта от температуры и давления (рисунки 1 и 2).

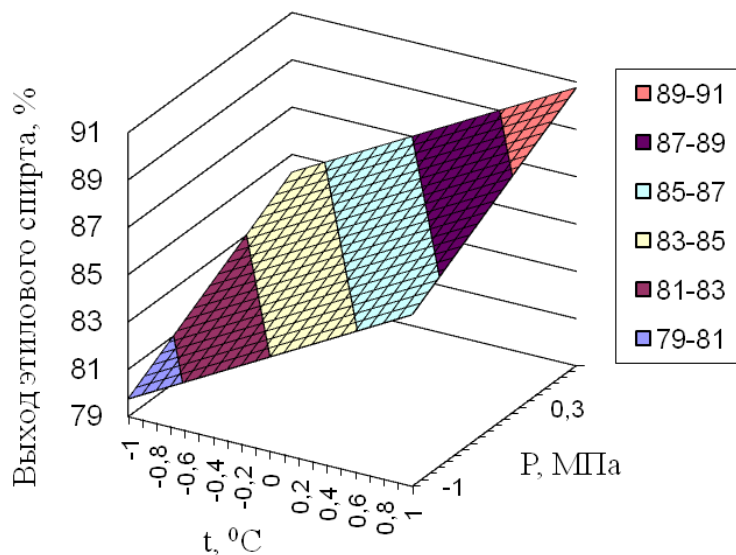


Рисунок 1. Плоскость отклика, адекватно описывающая зависимость выхода этилового спирта от температуры и давления реакгентной смеси

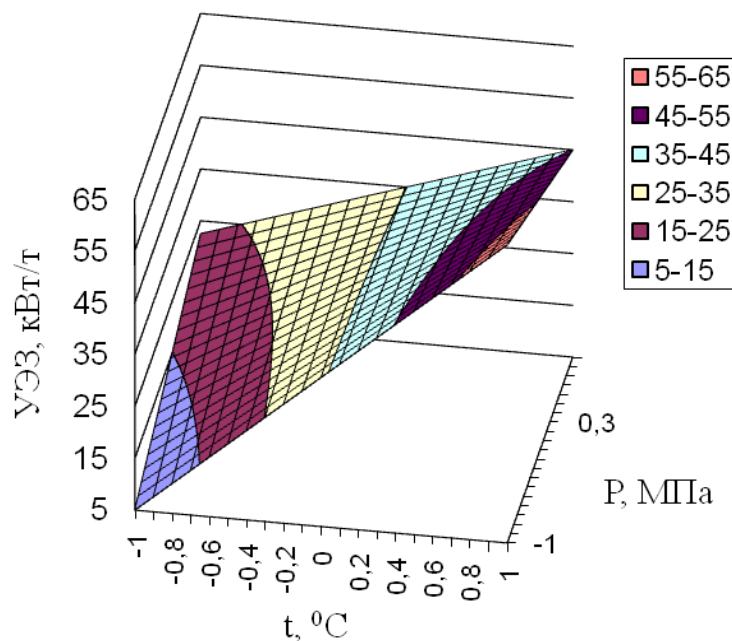


Рисунок 2. Плоскость отклика, адекватно описывающая зависимость удельных затрат энергии от температуры и давления реакгентной смеси

Далее были построены горизонтальные проекции плоскостей отклика и определена область оптимальных значений (рисунки 3 и 4).

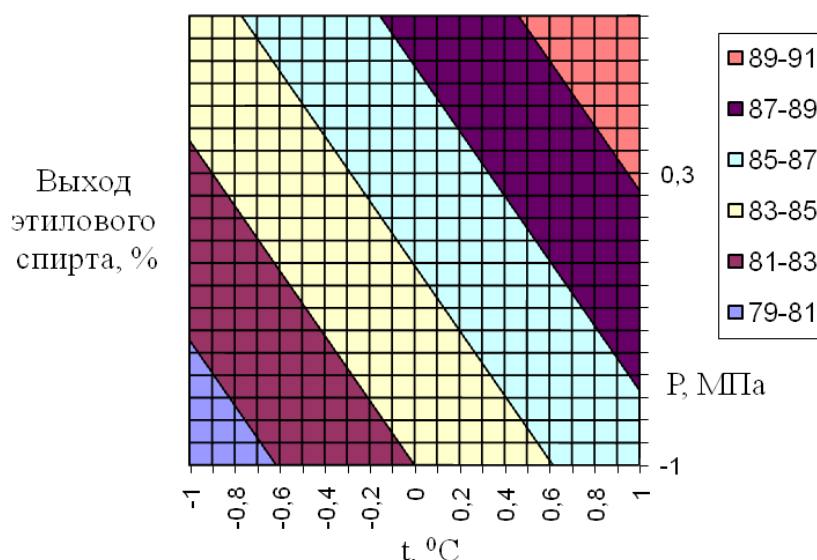


Рисунок 3. Горизонтальная проекция плоскости отклика зависимости выхода этилового спирта от температуры и давления реагентной смеси

Построенная плоскость отклика, а также ее горизонтальная проекция (рисунки 1 и 3) для выхода этилового спирта показали, что наибольший выход этилового спирта, выше 89 %, происходит при температуре 320–330 °С (0,7–1,0 условных единиц) и давлении 8,5–9,0 МПа (0,7–1,0 условных единиц).

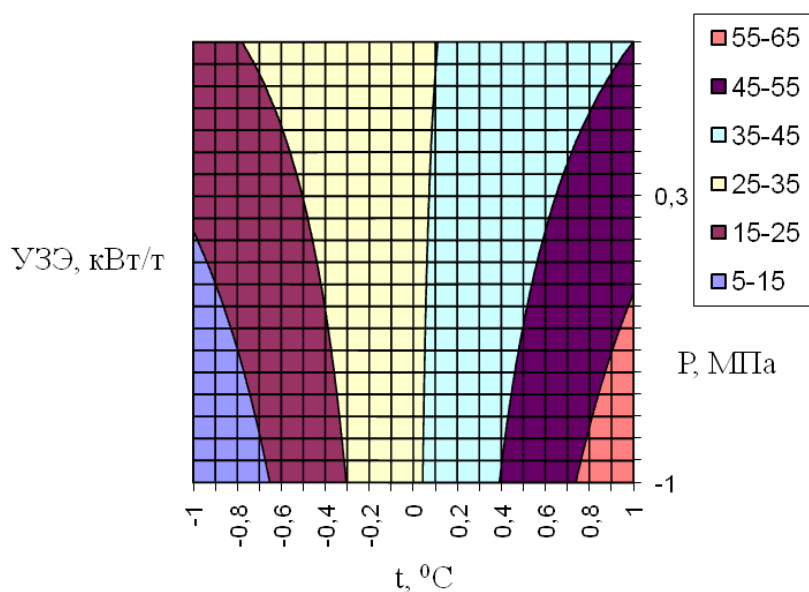


Рисунок 4. Горизонтальная проекция плоскости отклика зависимости удельных затрат энергии от температуры и давления реагентной смеси

Построенная плоскость отклика, а также ее горизонтальная проекция (рисунки 2 и 4) для УЗЭ показали, что наименьшие удельные затраты энергии, менее 15 кВт/т, можно получить при давлении от 6 до 7 МПа (от –1 до –0,4 условных единиц) и температуре 260–267 °С (от –1 до –0,8 условных единиц).

Высокие расходы энергии и тепла при производстве гидролизного спирта обусловлены в основном переработкой трудногидролизуемого сырья, а также получением разбавленных гидролизатов в процессах серно-кислотного гидролиза древесины [5]. Решить данную проблему возможно, заменив традиционный способ на получение спирта из отходов сельского хозяйства. При этом в качестве сырья можно использовать солому пшеницы и ячменя.

Так как для России привычной и вместе с тем очень актуальной является проблема утилизации отходов сельского хозяйства, такой способ позволяет решить проблему сельскохозяйственной промышленности. Поэтому производство спирта с применением гидролиза целлюлозосодержащего сырья представляет значительный интерес.

В связи с этим авторами была проведена оптимизация процесса гидролиза соломы ячменя. Для этого был составлен и реализован полный факторный эксперимент, включающий квадратичные эффекты ПФЭ². При этом факторами, влияющими на процесс гидролиза, были концентрация лимонной кислоты и частота кавитационного воздействия. Концентрация лимонной кислоты C_k менялась от 5 % до 10 %, а частота кавитационного воздействия ν – от 18 до 26 кГц. План полного факторного эксперимента представлен в таблице 2.

Для оптимизации процесса гидролиза соломы ячменя было использовано программное средство, которое разработали ведущие специалисты факультета прикладной биотехнологии и инженерии Оренбургского государственного университета.

Таблица 2. Полный фактор эксперимента в натуральных значениях

№ опыта	C_k , %	ν , кГц
1	5	18
2	5	26
3	10	18
4	10	26
5	5	22
6	10	22
7	7,5	18
8	7,5	26
9	7,5	22

При работе с программным средством C_k и ν были переведены для удобства в условные единицы. Для перевода в условные единицы максимальное значение показателей приравнивали к +1, минимальное к -1. План полного факторного эксперимента в условных единицах представлен в таблице 3. Параметрами эффекта в данном случае являлись выход глюкозы и удельные затраты энергии. Для получения адекватных результатов эксперименты проводили не менее чем в три повтора.

Таблица 3. Полный фактор эксперимента в условных единицах

№ опыта	x_1	x_2
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5	-1	0
6	+1	0
7	0	-1
8	0	+1
9	0	0

На основании полученных экспериментальных данных, предварительно исключив грубые промахи, были составлены уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс гидролиза:

$$B_r = 18,477 + 2,53 \cdot x_1 + 1,447 \cdot x_2 + 0,15 \cdot x_1 \cdot x_2 - 3,106 \cdot x_1^2 - 2,362 \cdot x_2^2, \quad (3)$$

$$УЭЗ = 20,54 - 4,047 \cdot x_1 + 3,493 \cdot x_2 - 0,75 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,981 \cdot x_2^2, \quad (4)$$

где B_r – выход глюкозы, %;

$УЭЗ$ – удельные затраты энергии, кВт/кг;

x_1 – концентрация лимонной кислоты;

x_2 – частота кавитационного воздействия.

В представленных уравнениях x_1 и x_2 являются условными единицами.

Для их перевода в натуральные значения следует использовать следующие выражения:

$$C_k = 2,5 \cdot x_1 + 7,5; \quad (5)$$

$$\nu = 4 \cdot x_2 + 22, \quad (6)$$

где C_k – концентрация лимонной кислоты, %;

ν – частота кавитационного воздействия, кГц.

Далее были построены плоскости отклика, адекватно описывающие зависимость удельных затрат энергии и выхода глюкозы от концентрации лимонной кислоты и частоты кавитационного воздействия, которые представлены на рисунках 5 и 6.

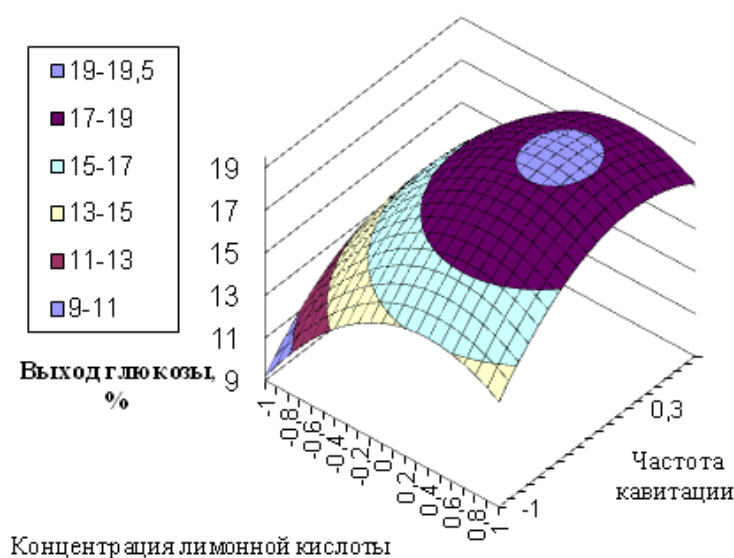


Рисунок 5. Плоскость отклика, адекватно описывающая зависимость выхода глюкозы от концентрации лимонной кислоты и частоты кавитационного воздействия

Плоскость отклика, представленная на рисунке 5, показывает, что концентрация лимонной кислоты в интервале от 8 % до 9 % (0,2–0,6) и частота кавитационного воздействия в интервале 22,4–24,0 кГц (0,1 до 0,5 условных единиц) дают наибольший выход глюкозы, выше 19 % .

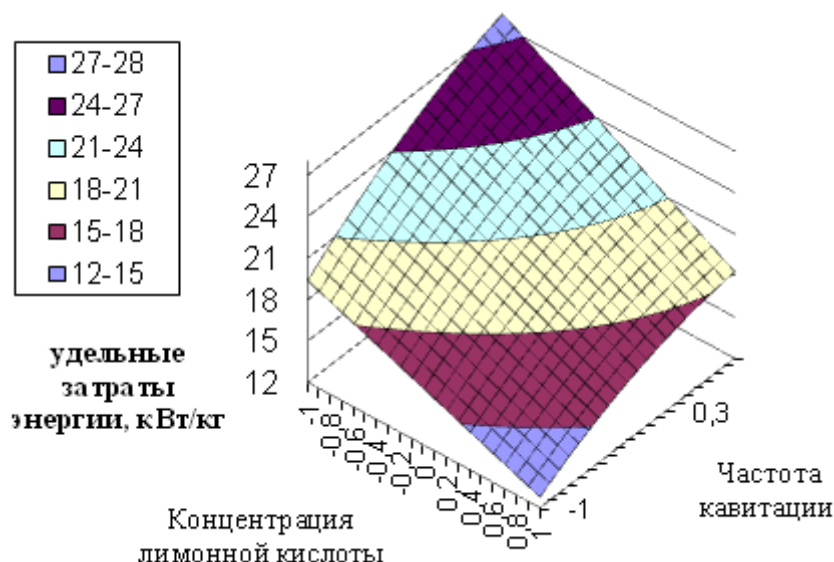


Рисунок 6. Зависимость удельных затрат энергии на проведения процесса гидролиза от концентрации лимонной кислоты и частоты кавитационного воздействия

Плоскость отклика, представленная на рисунке 6, показывает, что концентрация лимонной кислоты в интервале от 9,25 % до 10,00 % (0,7–1,0 условных единиц) и частота кавитационного воздействия в интервале от 18 до 19,2 кГц (от –1 до –0,7 условных единиц), позволяют получить наименьшие удельные затраты энергии, менее 15 кВт/кг.

Далее были построены горизонтальные проекции плоскостей отклика и определена область оптимальных значений (рисунки 7 и 8).

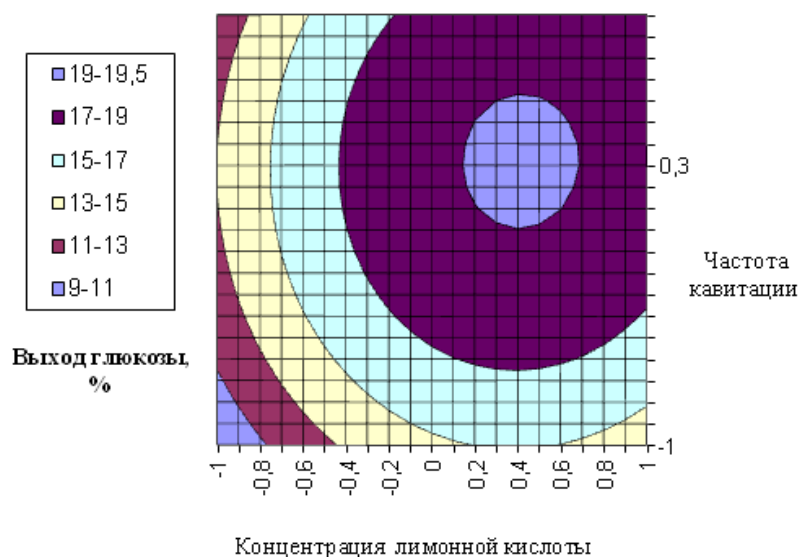


Рисунок 7. Горизонтальная проекция плоскости отклика зависимости выхода глюкозы от концентрации лимонной кислоты и частоты кавитации

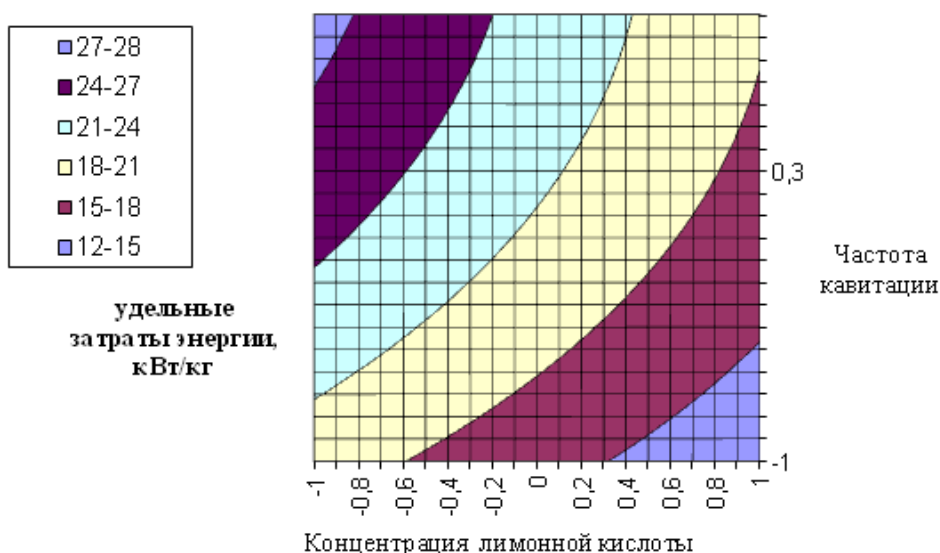


Рисунок 8. Горизонтальная проекция плоскости отклика зависимости удельных затрат энергии на проведения процесса гидролиза от концентрации лимонной кислоты и частоты кавитации

Наложение горизонтальных проекций плоскостей отклика показало, что область оптимальных значений ограничена линиями $V_r = 17\%$ и $УЭЗ = 18$ кВт/кг. При этом концентрация лимонной кислоты должна быть в пределах от 8,75 % до 9,75 % (от 0,5 до 0,9 условных единиц), а частота кавитационного воздействия – от 18,4 % до 20,0 % (от -0,9 до -0,5 условных единиц).

Выводы

Как показали результаты проведенных экспериментальных исследований, оптимизация технологического процесса производства этилового спирта позволит достигнуть следующих эффектов:

- повышение выхода синтетического спирта за счет подбора оптимальных параметров температуры и давления на стадии гидратации;
- повышение выхода гидролизного спирта за счет увеличения выхода глюкозы в процессе гидролиза соломы ячменя;
- уменьшение себестоимости этилового спирта за счет снижения удельных затрат энергии на проведение процесса его производства.

Список используемых источников

1. Ганин Е.В., Мартынов Н.Н., Антимонов С.В., Мартынова Д.В. Исследование влияния различных агрессивных сред на физические и химические свойства резин // Инновации в науке. 2019. № 1 (89). С. 28-31.
2. Рахумова С.Ж., Попов В.П. Оптимизация технологического процесса производства синтетического этилового спирта // Перспективные разработки науки и техники: матер. XII Междунар. науч.-практ. конф. Пшемысль, 2016. С. 66-70.
3. Сушкова В.И. Разработка технологии безотходного производства этилового спирта и кормовых белковых продуктов на гидролизных заводах: дис. ... д-ра биол. наук. Киров: Изд-во ВГУ, 2004. 418 с.
4. Терентьев В.С. Совершенствование производства синтетического этилового спирта методом прямой гидратации этилена (на примере ОАО «Уфаоргсинтез»): дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. 138 с.
5. Туршатов М.В. Разработка энергосберегающей технологии этилового спирта на основе новых способов подготовки сырья: дис. ... канд. техн. наук. М.: Изд-во ВНИИПБТ, 2009. 132 с.

References

1. Ganin E.V., Martynov N.N., Antimonov S.V., Martynova D.V. Issledovanie vliyaniya razlichnykh agressivnykh sred na fizicheskie i khimicheskie svoystva rezin [Study of the Influence of Various Aggressive Media on the Physical and Chemical Properties of Rubber]. *Innovatsii v nauke – Innovations in Science*, 2019, No. 1 (89), pp. 28-31. [in Russian].
2. Rakhumova S.Zh., Popov V.P. Optimizatsiya tekhnologicheskogo protsessa proizvodstva sinteticheskogo etilovogo spirta [Optimization of the Technological Process of Production of Synthetic Ethyl Alcohol]. *Materialy XII mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Perspektivnye razrabotki nauki i tekhniki»* [Materials of the XII International Scientific and Practical Conference «Prospective Developments of Science and Technology»]. *Przemysl*, 2016. pp. 66-70. [in Russian].
3. Sushkova V.I. *Razrabotka tekhnologii bezotkhodnogo proizvodstva etilovogo spirta i kormovykh belkovykh produktov na gidroliznykh zavodakh: diss. d-ra biol. nauk.* [Development of Technology for Wasteless Production of Ethyl Alcohol and Feed Protein Products in Hydrolysis Plants: Dr. Biol. Sci. Diss.]. Kirov, VGU Publ, 2004. 418 p. [in Russian].
4. Terent'ev V.S. *Sovershenstvovanie proizvodstva sinteticheskogo etilovogo spirta metodom pryamoi gidratatsii etilena (na primere OAO «Ufaorgsintez»): dis. ... kand. tekhn. nauk* [Improving the Production of Synthetic Ethyl Alcohol by the Direct Hydration of Ethylene (for example, OAO Ufaorgsintez): Cand. Engin. Sci. Diss.]. Ufa, USPTU Publ., 2000. 138 p. [in Russian].
5. Turshatov M.V. *Razrabotka energosberegayushchei tekhnologii etilovogo spirta na osnove novykh sposobov podgotovki syr'ya: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Development of Energy-Saving Technology of Ethyl Alcohol Based on New Methods of Preparing Raw Materials: Cand. Engin. Sci. Diss.]. Moscow, VNIIPBT Publ., 2009. 132 p. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Попов Валерий Павлович, канд. техн. наук, заведующий кафедрой «Пищевая биотехнология», Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Российская Федерация

Valery P. Popov, Candidate of Engineering Sciences, Head of Food Biotechnology Department, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation

e-mail: ppbt@mail.osu.ru

Ганин Евгений Владимирович, канд. техн. наук, доцент кафедры «Машины и аппараты химических и пищевых производств», Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Российская Федерация

Evgeny V. Ganin, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Machines and Apparatuses for Chemical and Food Production Department, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation

e-mail: ganin-ev@mail.ru

Рахумова Саида Жалгоспановна, специалист 1 категории лаборатории авиаГСМ отдела физико-химического анализа службы эксплуатации ракетно-космической техники, Филиал ФГУП «ЦЭНКИ» «КЦ-«Южный», г. Байконур, Российская Федерация

Rakhumova Saida Zhalgospanovna, Specialist of the 1st Category of the Laboratory of the Aviation Engineering Department of the Physico-Chemical Analysis Section of the Rocket-Space Equipment Operation, Branch FGUP «TSENKI» «KC-«Yuzhnyi», Baikonur, Russian Federation

e-mail: rakhumova@yandex.ru

Боронина Юлия Сергеевна, студент кафедры «Пищевая биотехнология», Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Российская Федерация

Yuliya S. Boronina, 2nd year student of Food Biotechnology Department, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation

e-mail: ppbt@mail.osu.ru

Мартынов Николай Николаевич, магистрант кафедры «Пищевая биотехнология», Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Российская Федерация

Martynov Nikolay N., 1st year Undergraduate Student of Food Biotechnology Department, Orenburg State University, Orenburg, Russian Federation

e-mail: voshod2@list.ru