

УДК 661.722.225.048

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА,
ПОЛУЧЕННОГО ИЗ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО ОТ СОПУТ-
СТВУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ****М.С. Белинов, ХТ-21, 2 курс бакалавра****О.В. Вахромеева, ХТМ-25м, 2 курс магистратуры****Е.Д. Кузнецова, ХТХБ-49, 4 курс специалитета****В.В. Соловьев, канд. техн. наук, доцент****А.В. Павлов, канд. хим. наук, доцент**

Ярославский государственный технический университет

г. Ярославль

В.В. Губич

ЗАО «Ярославские масла и смазки»

г. Ярославль

В последнее время одними из основных потребителей технического спирта, который главным образом производится на основе этилена методом прямой гидратации, являются малые предприятия по производству биопластиков [1]. При необходимости на основе технического этилового спирта по методу Лебедева может быть организовано крупнотоннажное производство одного из мономеров для получения синтетического каучука [2]. Все шире этиловый спирт в смеси с бензином за рубежом используется как экологически чистое моторное топливо для двигателей внутреннего сгорания [3,4].

Учитывая резкий рост спроса на технический и пищевой этиловый спирт в настоящей работе предлагается альтернативный путь получения этанола (этилового спирта) на основе переработки техногенного загрязнителя окружающей среды – борщевика Сосновского [5]. Метод сбраживания сахаристых соединений, содержащихся в биомассе борщевика Сосновского [6] до этилового спирта подробно описан рядом исследователей [7,8], а также авторами настоящей публикации [9,10]. Однако полученный из биомассы борщевика Сосновского этиловый спирт обладал крайне неприятным запахом, низкой концентрацией основного вещества и значительным количеством примесей нерастворимых в воде, а также присутствием карбонильных, полифункциональных и иных природных соединений.

Для удаления запаха и основной части химических примесей образовавшихся после брожения, а также обеспечения возможности применения технического этилового спирта, полученного после сбраживания биомассы борщевика Сосновского и последующей разгонки (вместо синтетического этилового спирта или спирта пищевого происхождения) сотрудники Ярославского государственного технического университета в лабораторных условиях разработали метод очистки технического спирта до требований ГОСТа на синтетический спирт, а также проверили результаты проведенных исследований на

камеральной установке предприятия ЗАО «Ярославские масла и смазки».

Сущностью метода является каталитическое гидрирование примесей способных взаимодействовать с водородом в присутствии промышленного образца катализатора платиновой группы марки «КПГ» (катализатор платиновый для гидрирования ацетиленовых углеводородов). Гидрированию в основном подвергались карбонильные и непредельные соединения с последующей ректификацией гидрированного спирта. Проведенный анализ [8] показал, что после гидрирования количество примесей в таком спирте практически не превышает норм, установленных ГОСТ 5962—51 на спирт этиловый ректификат.

Процесс гидрирования проводили в автоклаве из нержавеющей стали электролитическим водородом в присутствии промышленного катализатора «КПГ» при давлении 20—45 ат. и температуре 120-200 °С.

В ходе исследований было установлено, что в процессе каталитического гидрирования основные примеси, такие как ацетальдегид почти полностью переходят в этиловый спирт, ацетон — в изопропиловый спирт, кротоновый альдегид соответственно — во вторичный бутиловый спирт. Таким образом, общее количество спиртов незначительно увеличивалось. Все остальные соединения, присутствующие в спирте в минимальных количествах и способные к взаимодействию с водородом также подвергались гидрированию и в последствии отмывались водой или извлекались в процессе перегонки.

Ректификация гидрированного спирта с использованием стеклянной колонки с металлической насадкой с числом теоретических тарелок (20 т.т.) проводилась в две стадии — на первом этапе из спирта отгонялись прогидрированные легкокипящие примеси, на второй стадии спирт концентрировался и отделялся от высококипящих примесей, которые частично подвергались гидрированию. После первого этапа этиловый спирт в колонне концентрировался до значений 94—94,5 % объемн. При этом флегмовое число колонны поддерживалось в пределах 30—50, а относительное количество головной фракции не превышало 5—13 % мас.

На второй стадии отбор спирта-ректификата и примесей велся из дефлегматора и куба аппарата, с использованием метода «отжима» головных фракций, так и периодической остановки процесса перегонки для извлечения примесей изопропилового и вторичного бутилового спирта.

В таблице показаны результаты анализа разогнанного этилового спирта, который был лишен ряда примесей за счет процесса гидрирования удовлетворяющего по всем показателям требованиям ГОСТ 5962—51.

Качество синтезированного этилового спирта

Показатели	ГОСТ 5962—51		Спирт синтетический очищенный
	Ректификат	Спирт высшей очистки	
Содержание этилового спирта, % объемн.	95,5	96,2	96,6
Проба на чистоту с серной кислотой	Выдерживает	—	Выдерживает
Проба на окисляемость, мин	20	30	30
Содержание альдегидов в пересчете на безводный спирт, % объемн	0,002	0,0005	0,0005
Содержание сивушного масла в пересчете на безводный спирт, % объемн., не более	0,003	0,0005	0,003
Содержание эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир в 1 л безводного спирта, мг/л, не более	50	30	60
Проба на метиловый спирт	Выдерживает	—	Выдерживает
Содержание фурфурола	Не допускается	—	Отсутствует
Содержание кислот в пересчете на уксусную кислоту, мг/л	—	—	12

Исключение составляет несколько повышенное содержание эфиров, что положительно сказалось при дальнейшем использовании спирта в производстве биотоплива.

Исследование состава спирта по высоте колонны показало, что высшие спирты концентрируются на нижних тарелках. Вместе с тем, несмотря на относительно высокое флегмовое число, спирты C_3 и C_4 содержатся и на верхних тарелках. По-видимому, здесь главную роль играют физико-химические свойства разделяемых смесей. Характерно, что спирты C_4 удаляются из этилового спирта легче, чем спирты C_3 .

Исследование состава высших спиртов и возможностей использования этой фракции предварительно проводили в лабораторных условиях предприятия ОАО «Ярославские масла и смазки». Для этого образец фракции

высших спиртов, отобранный с верхней тарелки ректификационной колонны при периодической перегонке, был разогнан на лабораторной колонке с 24-26 т.т. и флегмовым числом 5, выполненной из нержавеющей стали. Анализ полученных при этом дистиллята и кубового остатка показал, что, во-первых, большая часть высших спиртов остается в кубе и, во-вторых, дистиллят по своему составу близок к составу исходного спирта. Таким образом удалось разделить широкую фракцию высших спиртов и осуществить возврат части этилового спирта в систему.

Это технологическое решение полностью подтвердилось при разгонке фракции высших спиртов на дополнительной колонне. При температуре 78—80°C в дефлегматоре этой колонны и отборе из него 75—85% продукта в виде дистиллята содержание изопропилового спирта снизилось приблизительно в 7-8 раз.

Такой режим процесса позволил уменьшить количество высших спиртов с опытной установки до 1,4—1,8% мас. от спирта, поступающего на ректификацию. В результате общий выход спирта-ректификата составил 96,1—96,7 % от количества гидрированного спирта.

В настоящее время разрабатывается принципиальная технологическая схема ректификации гидрированного спирта, полученного после сбраживания биомассы борщевика Сосновского, которая должна отражать результаты лабораторного исследования. После опытно-промышленной проверки предлагаемого метода очистки спирта на опытной установке, и его последующей разгонки предлагаемый процесс может быть рекомендован для широкого промышленного использования.

Список литературы:

1. *Аблаев, А.Р.* Химия биомассы: биотоплива и биопластика / А.Р. Аблаев, В.И. Быков, С.Д. Варфоломеев и др.; пол ред. С. Д. Варфоломеев. – М.: Научный мир, 2017. – 790 с.
2. *Лебедев, Н.Н.* «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза» / Н.Н.Лебедев. М. Химия, 1988.
3. *Карпов, С.А.* Автомобильные бензины с биоэтанолом // С.А. Карпов. Наука и жизнь. – 2008. – № 4. – С.131-133.
4. Патент 2412236 Российская Федерация МПК- C11C3/04 Способ получения биодизельного топлива / Винокуров В.А., Дадашев М.Н., Барков А.В.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина" (RU), Ассоциация делового сотрудничества в области передовых комплексных технологий "АСПЕКТ" (Ассоциация "АСПЕКТ") (RU). - № 2008149226/10; заявл. 15.12.2008; опубл. 20.02.2011 Бюл. № 5.
5. *Богданов, В.Л.* Биологическое загрязнение территории экологически опасным растением борщевиком Сосновского // В.Л. Богданов, Р.В. Николаев, И.В. Шмелева/ Фундаментальные медико-биологические науки и

практическое здравоохранение: Сб. науч. трудов 1-й Международной телеконференции – Томск: СибГМУ, 2010, с. 27–29.

6. *Оводов, Ю.С.* Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность // Ю.С. Оводов. Биоорган. Химия. 1998. №24. с. 483-501.

7. Пат. 2458106 Российская Федерация, МПК-2012.01 C10L 1/02, C10C 31/08. Биоэтанол из борщевика как дикорастущего, так и культивируемого / Д.С. Стребков; заявитель и патентообладатель Российская академия сельскохозяйственных наук Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВИЭСХ Россельхозакадемии) (RU). - № 2010138695/04; заявл. 21.09.2010; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 22

8. ГОСТ Р 51652-2000 Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия.

9. *Головков, А.Е.* Биомасса борщевика Сосновского – перспективная сырьевая база для биотопливной индустрии / А.Е. Головков, О.В. Вахромеева, С.В. Крапивина, В.В. Соловьев Всероссийская школа-конф. молодых ученых с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века». 20-24 апреля 2020 г., Иваново: сб. тезисов докладов [Электронный ресурс]. – Иваново : Изд-во ИГХТУ, 2020. – С. 233

10. *Кузнецова, Е.Д.* Исследование процессов получения и абсолютизации этилового спирта для фармацевтической промышленности и промышленности органического синтеза / Е.Д. Кузнецова, Н.В. Гасанова, В.В. Соловьев. // Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (ПИРХТ-2019), 7 - 9 октября 2019 г, г. Воронеж : Издат.. - 2019, 93-94.