

УДК 66.011(075.8)

Г.Л. Рябцев, І.О. Мікульонок, О.С. Олійник,
Д.О. Максимук

ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРВАПОРАЦІЇ У ВИРОБНИЦТВІ СУМІШЕВОГО ПАЛИВА

Вступ

Через обмежену кількість власної нафти і високу вартість її імпорту перед Україною постає задача пошуку нетрадиційних видів палива, які дали б можливість частково замінити паливо нафтового походження під час його використання в існуючих двигунах. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є застосування сумішевого палива, що складається з легких нафтових фракцій і зневодненого етанолу, додавання якого дає можливість зменшити споживання нафтопродуктів, підвищити октанове число одержаної суміші, поліпшити її згоряння, збільшити ефективний коефіцієнт корисної дії та потужність двигунів і поліпшити їх токсичні характеристики. З огляду на це доцільним є створення ефективних технологій одержання обох складових сумішевого палива.

Традиційні технології розділення, що застосовуються для одержання легких нафтових фракцій і зневодненого етанолу (дистиляція, ректифікація, адсорбція, зокрема, на молекулярних ситах), для забезпечення потрібної якості готового продукту, зазвичай потребують складного апаратурного оформлення [1]. До того ж, необхідність підтримання високих температур і тиску робить ці технології енерго- і металоємними, а потреба в дорогих каталізаторах збільшує собівартість одержаного палива. Тому останнім часом увагу вчених все більше привертають мембранні технології, зокрема первапорація, що дає можливість розділяти рідкі системи на молекулярному рівні, використовуючи весь потенціал початкової сировини і забезпечуючи одержання готового продукту високої якості [2]. З-поміж інших ефективних і широко застосовуваних у промисловості мембранних технологій (зворотного осмосу, ультрафільтрації, електродіалізу тощо) первапорація вирізняється низькою енергоємністю та невибагливістю до апаратурного спорядження [3, 4].

Науково-технічна проблема полягає в недостатньому вивченні первапорацийних техно-

логій, які можна ефективно застосовувати у виробництві складових сумішевого палива, зокрема легких вуглеводневих фракцій і зневодненого етанолу. Попередні дослідження, виконані авторами, свідчать про принципову можливість завдяки первапорації вдосконалити низку технологічних процесів, в яких для розділення рідких систем застосовуються дистиляція (зокрема, безперервна ректифікація), абсорбція, кристалізація та екстракція [1].

Під первапорацією мається на увазі процес мембранного розділення, що об'єднує розчинення і молекулярну дифузію летких компонентів системи в селективній непористій мембрані з їх випаровуванням на протилежному боці цієї мембрани [3]. Пара летких компонентів відводиться завдяки вакуумуванню з боку пермеату або з потоком газу-носія і конденсується у виносному конденсаторі. Якщо пара конденсується на охолоджуваній поверхні всередині мембранного модуля, то процес має назву термічної первапорації, або термопервапорації. Перапораційне розділення ґрунтується на різній дифузійній проникності мембрани для компонентів суміші і розглядається як послідовність розчинення речовини в поверхневому шарі мембрани, дифузії молекул речовини крізь мембрану та виділення пари цієї речовини на зворотному боці мембрани.

Постановка задачі

Метою статті є розробка рекомендацій щодо практичного впровадження первапорації у виробництво сумішевого палива.

Застосування первапорації для одержання легких вуглеводневих фракцій

Легкі дистиляти, одержані в результаті первинної переробки нафти, містять у собі велику кількість неуглеводневих сполук, які негативно впливають на їх якість, зокрема знижують детонаційну стійкість бензинів. Наявність механічних домішок призводить до засмічення паливних фільтрів, паливопроводів, жиклерів, спрацювання деталей циліндро-поршневої групи двигунів. Вода при температурі нижче від 0 °C утворює кристали, які можуть припинити доступ палива в камеру згоряння, сприяє його окисненню та є основною причиною корозії. А такі вторинні процеси, як алкілування, полімеризація, ізомеризація потребують використання дорогих каталізаторів і складного обладнання.

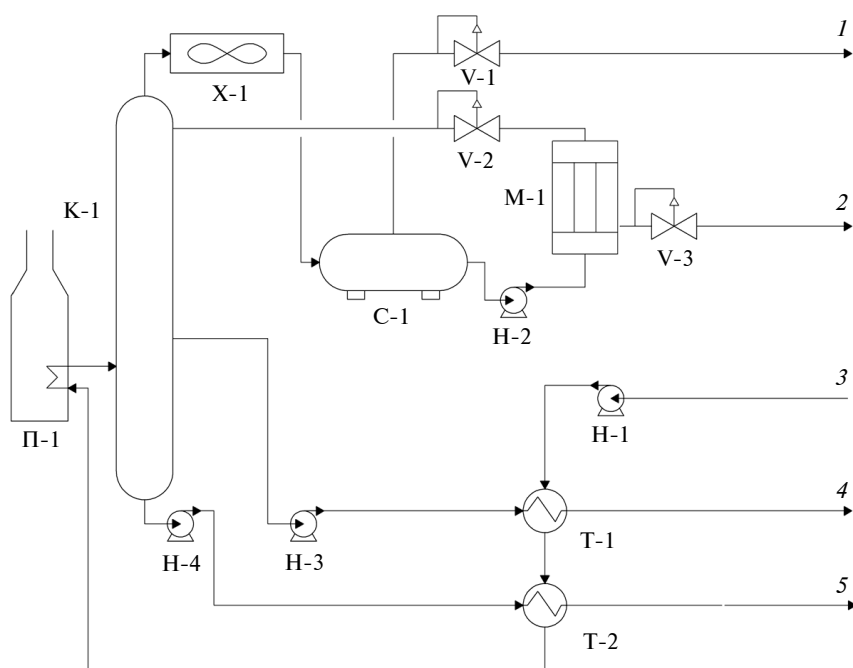


Рис. 1. Схема технологічної установки для одержання легких нафтових фракцій: К-1 – атмосферна колона; Н – насоси; П-1 – трубчаста піч; С-1 – сепаратор; Т – теплообмінники; Х-1 – конденсатор; V – регулятори; М-1 – мембранний апарат; 1 – відведення газової фракції; 2 – відведення легких високооктанових фракцій; 3 – підведення нафтової сировини; 4 – відведення дизельної фракції; 5 – відведення мазутної фракції

У той же час, для швидкого підвищення якості легких дистилатів і нанесення меншої шкоди навколишньому середовищу можна використовувати первапарацію [5].

Запропонована для впровадження технологічна установка для одержання легких нафтових фракцій (рис. 1) працює в такий спосіб. Основою цієї схеми є тарілчаста атмосферна ректифікаційна колона К-1, де нагріта в трубчастій печі П-1 нафтова сировина розділяється на три основні фракції: бензинову, дизельну і мазутну. Бензинова фракція, яка, виходячи з колони К-1, конденсується в конденсаторі Х-1, після проходження сепаратора С-1 насосом Н-2 подається знизу в трубчастий мембранний апарат М-1. Фракція розподіляється між трубчастими мембранними елементами і випаровується з їх зовнішнього боку. Холодоагент (вода) подається в міжтрубний простір апарата М-1. Завдяки цьому відбувається конденсація пари на внутрішніх стінках теплообмінних труб. Утворений конденсат видаляється з апарата. Завдяки роздільним властивостям мембранних елементів крізь них проходять лише легкі високооктанові фракції, а важкі повертаються до колони К-1 у вигляді флегми.

Для реалізації первапарації розроблено конструкцію мембранного апарата з трубчастими мембранами, в якому передбачено можливість регулювання довжини трубчастих мембранных елементів встановленням між вертикальним корпусом і днищем апарата гнучкої оболонки, виконаної у вигляді сифону (рис. 2). Це сприяє значному розширенню технологічної можливості апарата, збільшенню поверхні масообміну та підвищенню міцності і жорсткості конструкції.

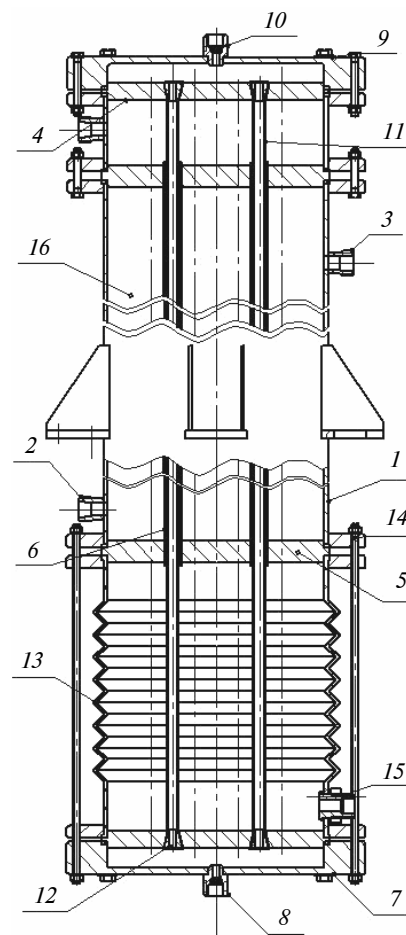


Рис. 2. Мембранний апарат: 1 – корпус; 2 – штуцер підведення холодоагента; 3 – штуцер відведення холодоагента; 4 – мембранна решітка; 5 – трубна решітка; 6 – труба; 7 – днище; 8 – штуцер підведення вихідної суміші; 9 – кришка; 10 – штуцер відведення вихідної суміші; 11 – мембранный елемент; 12 – заглушка; 13 – сифон; 14 – шпилька; 15 – штуцер відведення пермеату

Наші дослідження дали змогу зробити такі висновки щодо промислового впровадження технології: рекомендована мембрана — асиметрична первапораційна полівінілтриметилсиланова; мембранні елементи — трубчастого типу діаметром 11, завтовшки 1 мм і завдовжки 1 м (щоб зменшити тривалість виходу апарата на сталий режим, мембрани слід попередньо обробити бензином протягом 1 год); температурний режим: температура вихідної суміші — 70 °С, температура охолодної води — 20 °С; лінійна швидкість потоку — не менше 0,05 м/с; тиск у мембранному просторі 0,1 МПа.

Застосування первапорації для одержання зневодненого етанолу

Дистиляція рідких систем зазвичай передбачає нагрівання розділюваної суміші до температури кипіння і подальше часткове її випаровування з наступною конденсацією утворе-

ної пари. Цей метод не лише потребує значних витрат енергії, але й не дає можливості розділяти азеотропні системи (зокрема, суміш етанол—вода з масовою часткою етанолу 95,6 %). До того ж, частина етанолу втрачається з кубовим залишком, а додавання до сумішевого палива дистиляту з масовою часткою етанолу 95,6 % призводить до розшаровування одержуваного продукту. Спорядження традиційної технологічної схеми безперервної ректифікації первапораційними апаратами, які встановлюються на вході в холодильники дистиляту і кубового залишку, дає змогу уникнути цих недоліків [1].

Комбінована ректифікаційна установка, принципову схему якої наведено на рис. 3, працює в такий спосіб. Вихідна суміш, що підлягає розділенню, із збірника 1 надходить у нагрівник 2, де нагрівається до температури кипіння, після чого потрапляє на живильну тарілку ректифікаційної колони 3 і стікає в її кубову частину. Насичена водою пара, утворена в

результаті кипіння кубової рідини в кип'ятильнику 12, надходить під нижню тарілку і підіймається по колоні. Насичена етанолом пара, що виходить із верхньої частини колони, після конденсації в дефлегматорі 4, в подільнику конденсату 5 поділяється на два потоки: перший у вигляді флегми зрошує верхню частину колони 3, а другий (дистилят) потрапляє в первапораційний мембранний апарат 6. З нижньої частини колони безперервно відводиться кубовий залишок, який надходить у первапораційний апарат 11. У первапораційних апаратах 6 і 11 завдяки селективним властивостям мембран один із компонентів розділюваної рідкої суміші проникає крізь їх стінки і відводиться з апарата майже в чистому вигляді. При цьому матеріал мембрани доцільно вибирати проникним для компонента, якого більше в розділюваній суміші (для дистиляту це етанол, для кубового залишку — вода). Після проходження мембранних апаратів дистилят і кубовий залишок знижують свою температуру в холодильниках 7 і 10 і потім вони накопичуються в збірниках 8 і 9.

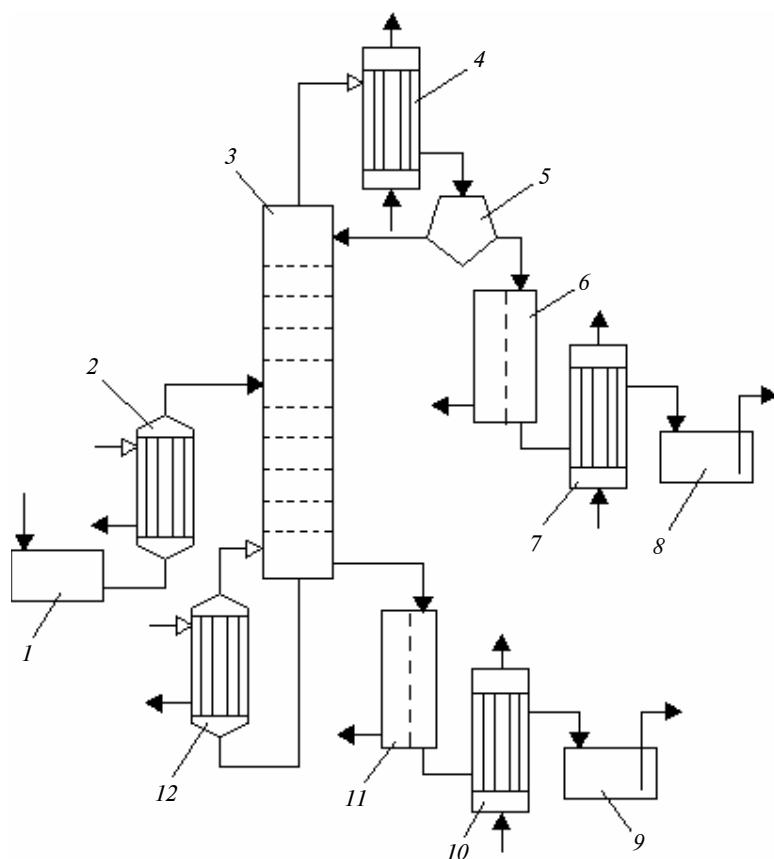


Рис. 3. Комбінована ректифікаційна установка: 1, 8, 9 — збірники вихідної суміші, дистиляту й кубового залишку, відповідно; 2 — нагрівник; 3 — ректифікаційна колона; 4 — дефлегматор; 5 — подільник конденсату; 6, 11 — первапораційні апарати; 7, 10 — холодильники; 12 — кип'ятильник

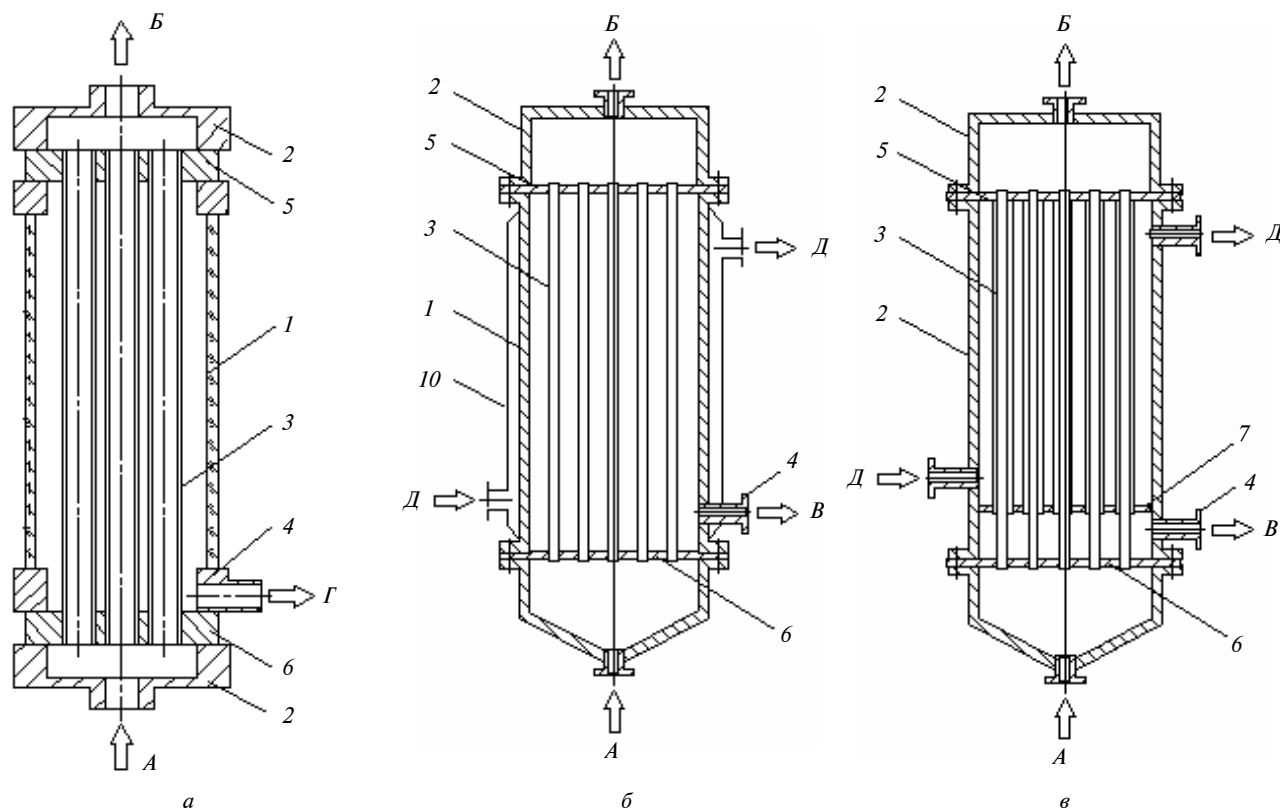


Рис. 4. Конструкції трубчастих первапораційних модулів [3]: *а* – первапораційний без підігріву; *б* – термопервапораційний; *в* – термопервапораційний із проміжною трубною решіткою; *А* – вихідна суміш; *Б* – ретант; *В* – пермеат; *Г* – вакуумування (або продування); *Д* – холодоагент; 1 – корпус; 2 – днище; 3 – мембранні елементи; 4 – патрубок відведення пермеату; 5, 6, 7 – трубні решітки; 8 – підкладка; 9 – нагрівник; 10 – оболонка

Встановлено, що для реалізації первапорації найперспективнішими є модулі плоскопаралельного і трубчастого типів, які мають такі переваги: простоту конструкції і відсутність клейових з'єднань; легкість обслуговування і простоту заміни мембран; менший опір у міжмембранних каналах і менші перепади тиску вздовж мембран під час випаровування у вакуум; невисокі вимоги до попереднього очищення розділюваних систем і можливість використання для розділення систем, в яких містяться завислі частинки.

Конструкції деяких рекомендованих трубчастих первапораційних модулів наведено на рис. 4.

Якщо зневоднений етанол, в якому міститься до 0,5 % води, одержувати з технічного спирту з масовою часткою етанолу 78 %, то площа поверхні мембранних елементів, потрібна для виробництва за одну добу при 313 К і 0,1 МПа 100 дал продукту в разі застосування гідрофільних композиційних мембран на основі силіконового каучуку завтовшки 1 мм, становить 220 м². Продуктивність первапораційної

установки за сумішшю етанол–вода з масовою часткою етанолу 99,5 % становить близько 17,5 дал на добу [3].

Застосування первапорації для одержання паливного біоетанолу

На відміну від виробництва харчового спирту, де застосовується переважно “сухий” спосіб виробництва, у технології паливного біоетанолу зазвичай використовується “мокрый” спосіб (рис. 5).

Зневоднення паливного біоетанолу зазвичай здійснюється на молекулярних ситах – мікропористих тілах, що вибірково поглинають речовини, молекули яких менші від розмірів мікропор. Недоліками цього процесу є необхідність періодичної високотемпературної регенерації і обов'язкове вакуумування апаратів, які мають значні габарити (до 9 м заввишки). Цих недоліків можна уникнути, якщо замість зневоднення на молекулярних ситах використати первапорацію.

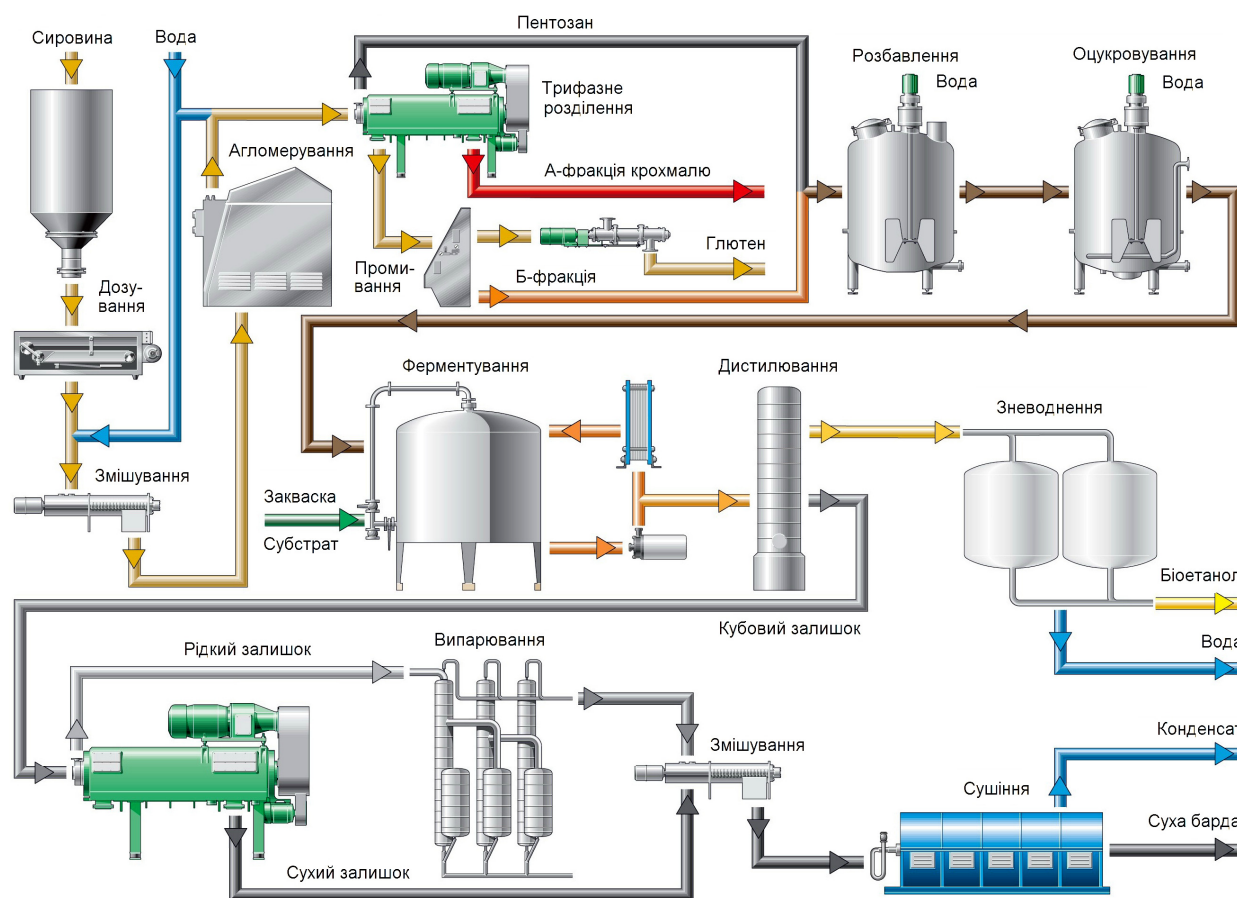


Рис. 5. "Мокрий" спосіб одержання етанолу (виробництво біоетанолу)

Установлено, що первапорація, будучи екологічно чистою, потребуватиме менших капіталовкладень, порівняно із зневодненням на молекулярних ситах, оскільки не потребуватиме допоміжних речовин і реагентів; температура процесу становить 60–80 °С, що дає можливість використовувати теплоту низького потенціалу; застосовувані для розділення непористі мембрани не потребують регенерації; висока селективність процесу дає змогу здійснювати розділення за один цикл; простота, компактність і модульна конструкція первапораційних установок сприяють легкій адаптації їх до існуючих обсягів виробництва.

Наші дослідження дали можливість встановити, що найприйнятнішою для реалізації процесу вбачається гідрофільна первапораційна композиційна мембрана Владіпор, яка являє собою непористий полімерний плівковий матеріал на основі фторопласту Ф42Л на підкладці з лавсану з роздільним шаром завтовшки 10 мкм і, крім високих показників селективності і проникності, витримує безпосередній

контакт з органічними розчинниками (зокрема, чистим етанолом) за умови підвищених температур (до 100 °С). В разі використання таких мембран площа поверхні мембранних елементів, потрібна для виробництва 17,5 дал на добу паливного біоетанолу при 313 К і 0,1 МПа, становитиме близько 70 м². Об'ємна продуктивність відповідного апарату за вихідною сумішшю дорівнюватиме 100 дал на добу, а його габаритні розміри не перевищуватимуть 2,3×1,5×0,8 м, тобто будуть втричі меншими, ніж розміри апарату для реалізації процесу зневоднення етанолу на молекулярних ситах [4].

Висновки

Застосування первапорації для одержання легких вуглеводневих фракцій, зневодненого етанолу і паливного біоетанолу дає можливість за невеликих затрат отримувати продукти високої якості, зокрема сумішеве паливо. Це дає змогу сподіватися на широке впровадження у виробництво запропонованих технологічних схем і конструкцій мембранних апаратів.

Подальші дослідження будуть спрямовані на вибір мембран, придатних для ефективного

одержання сумішевого палива різного типу як за якісним, так і за кількісним складом.

Г.Л. Рябцев, І.О. Микулёнок, Е.С. Олейник,
Д.А. Максимук

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРВАПОРАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СМЕСЕВОГО ТОПЛИВА

Предложены технологические схемы, конструкции мембранных аппаратов и рекомендации по промышленному внедрению первапорации в производство смесового топлива, в частности для получения легких нефтяных фракций и обезвоженного этанола.

G.L. Ryabtsev, I.O. Mikulionok, O.S. Oliynyk,
D.O. Maksymuk

APPLICATION OF PERVAPORATION TECHNIQUE TO THE PRODUCTION OF MIXED FUEL

The paper presents the flow charts, design of the membrane apparatus and provide recommendations for the industrial application of pervaporation to the production of mixed fuel, in particular to obtaining light petroleum fractions and anhydrous ethanol.

1. Микulyонок І.О., Рябцев Г.Л. Застосування первапорації в комбінованих процесах хімічної технології // Наукові вісті НТУУ "КПІ". — 2003. — № 1. — С. 89–94.
2. Гуцалюк В.М., Гулий І.С., Рябцев Г.Л. Перапораційне розділення однорідних систем // Харч. промисловість. — 2000. — Вип. 45 (додаток). — 44 с.
3. Лукач Ю.Е., І.О. Микулёнок, Г.Л. Рябцев. Использование первапорационной технологии в химико-технологических процессах // Химия и технология воды. — 1999. — 21, № 2. — С. 202–208.
4. Рябцев Г.Л., Лобач В.В., Гладкова О.О., Козицька О.О. Аналіз можливості використання первапорації під час одержання біоетанолу // Вісн. НТУУ "КПІ". Сер. "Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження". — 2009. — № 1. — С. 14–16.
5. Рябцев Г.Л., Сапегін С.В., Микulyонок І.О., Квасюк І.В. Змінення складу легких дистилятів шляхом первапорації // Там же. — 2008. — № 1. — С. 14–19.

Рекомендована Радою
інженерно-хімічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
15 березня 2010 року