

При расчете ректификационных колонн с помощью вычислительных машин необходимо иметь аналитическую зависимость между равновесным содержанием этилового спирта в жидкой и паровой фазах. Такая зависимость установлена П. С. Цыганковым на основании данных В. Н. Стабникова (см. приложение 2).

Наличие сухих веществ в спирто-водных растворах, как доказано работами С. Е. Харина и В. М. Перелыгина, увеличивает концентрацию спирта в паре по сравнению с концентрацией его в паре над чистым спирто-водным раствором. Однако это увеличение невелико и в практических расчетах процесса ректификации при выделении спирта из бражки обычно не учитывается.

Коэффициенты испарения смесей, составы которых выражены в молярных (% мол.), массовых (% мас.) или объемных (% об.) процентах, будут различны. В практике расчета установок для ректификации спирта обычно пользуются коэффициентами испарения смесей, выраженными в молярных или массовых процентах.

В практике производства спирта из бражки предварительно отгоняют спирт со всеми сопутствующими летучими примесями.

Для оценки летучести примесей по сравнению с летучестью этилового спирта, введено понятие о коэффициенте ректификации примесей.

$$K' = K_{\text{пр}}/K_{\text{э.с}} = \beta X/\alpha Y,$$

где X и Y — содержание этилового спирта в жидкости и паре, %; α и β — содержание примеси в жидкости и паре, %; $K_{\text{э.с}} = Y/X$ — коэффициент испарения спирта; $K_{\text{пр}} = \beta/\alpha$ — коэффициент испарения примеси.

Коэффициент ректификации показывает, насколько увеличивается или уменьшается в паре содержание примеси по отношению к этиловому спирту в сравнении с жидкостью. Он позволяет в наглядной форме представить поведение примеси в процессе ректификации. На рис. 5 даны коэффициенты ректификации некоторых примесей, а в приложении 3 — расчетные формулы для определения коэффициентов испарения ряда примесей как функции от содержания этанола в трехкомпонентной смеси этанол — вода — примесь.

Коэффициенты испарения и ректификации примесей зависят от концентрации этилового спирта в водном растворе, из которого выделяются примеси. В связи с тем что в спирте-сырце содержание примесей невелико (обычно в сумме не превышает 0,5% от количества этилового спирта), допускают, что летучесть отдельных примесей не зависит от наличия в растворе других примесей.

Примеси, сопутствующие спирту. Все известные примеси по летучести можно сгруппировать в четыре вида: головные, хвостовые, промежуточные и концевые.

К головным примесям относятся те, которые обладают большей летучестью, т. е. большим коэффициентом испарения, чем этиловый спирт при всех концентрациях его в растворе. Для них всегда $K' > 1$. При введении в полную ректификационную колонну спирто-водной жидкости в смеси с головными примесями последние легко извлекаются из смеси в отгонной части колонны и кон-

центрируются в укрепляющей части колонны как л.л.к. Спиртоводная смесь в данном случае выступает в роли т.л.к. Основные представители головных примесей: уксусный и масляный альдегиды, акролеин, муравьиноэтиловый, уксуснометиловый, уксусноэтиловый и диэтиловый эфиры и др. (кривые 1—11 на рис. 5).

Летучесть хвостовых примесей всегда меньше летучести этилового спирта ($K' < 1$). Поэтому хвостовые примеси в смеси со спиртоводной жидкостью могут рассматриваться как т.л.к. Они будут уходить в остаток. Типичными хвостовыми примесями являются, например, уксусная кислота и фурфурол.

Промежуточные примеси обладают двоякими свойствами: при высоких концентрациях спирта они имеют характер хвостовых примесей ($K' < 1$); при низких концентрациях, напротив, — характер головных примесей ($K' > 1$). При определенной концентрации спирта летучесть промежуточных примесей равна летучести этилового спирта ($K' = 1$).

В силу этого промежуточные примеси в полной ректификационной колонне, где концентрация спирта изменяется от нуля до азеотропной точки, будут накапливаться в ее средней части, где $K' \approx 1$, так как ниже этой зоны промежуточные примеси ведут себя как головные и стремятся двигаться вверх по колонне; выше они ведут себя как хвостовые и оттесняются вниз более летучим компонентом — этиловым спиртом.

Промежуточные примеси отбирают обычно из зоны максимального их накопления и, как правило, в средней части полной ректификационной колонны.

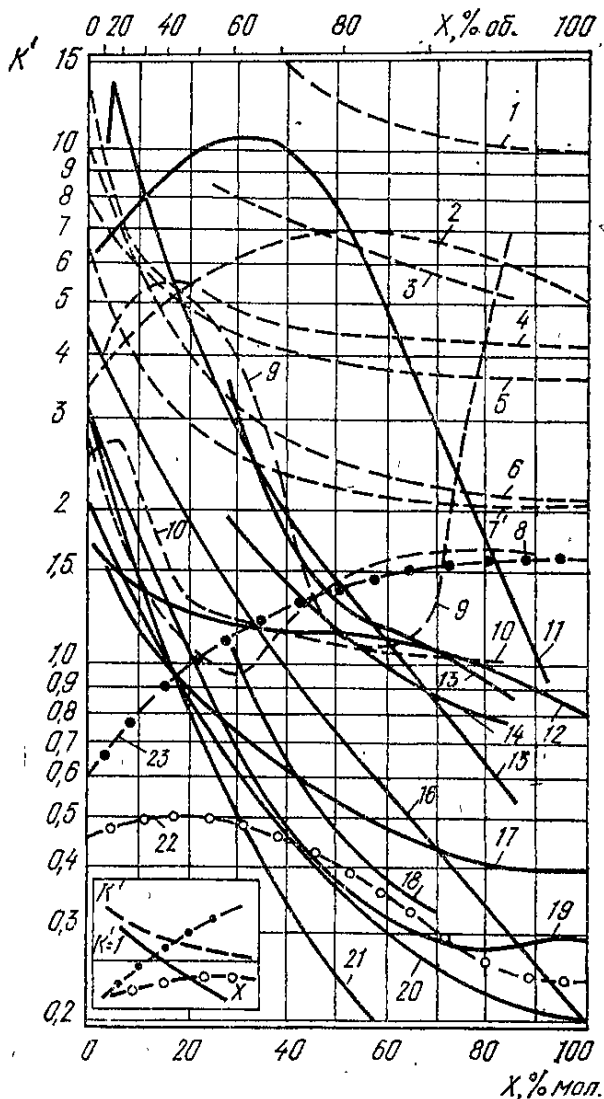


Рис. 5. Коэффициенты ректификации летучих примесей, сопутствующих спирту, при атмосферном давлении:

1 — диэтиловый эфир; 2 — уксусный альдегид; 3 — муравьиноэтиловый эфир; 4 — акролеин; 5 — уксуснометиловый эфир; 6 — уксусноэтиловый эфир; 7 — *n*-масляный альдегид; 8 — диацетил; 9 — триэтиламин; 10 — кротоновый альдегид; 11 — триметиламин; 12 — изопропанол; 13 — изомасляноэтиловый эфир; 14 — изовалериановый эфир; 15 — пропионоэтиловый эфир; 16 — уксусноизоамилловый эфир; 17 — *n*-пропанол; 18 — изовалерианоамилловый эфир; 19 — изобутанол; 20 — *n*-бутанол; 21 — изоамилол; 22 — фурфурол; 23 — метанол; примеси: — — — — — промежуточные; — — — — — головные; — · — · — — — — — концевые; — ○ — ○ — ○ — хвостовые

Основными представителями промежуточных примесей являются изоамиловый, изобутиловый и пропиловый спирты, изовалерианоизоамиловый, уксусноизоамиловый, изовалерианоэтиловый эфиры (кривые 11—21 на рис. 5).

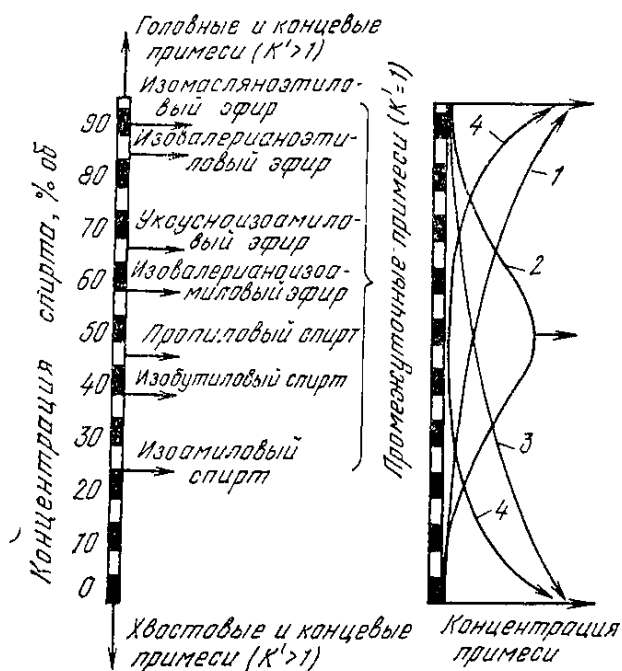


Рис. 6. Шкала зон максимальной концентрации примесей и примерные энюры концентраций их в зависимости от концентрации спирта:

1 — головные; 2 — промежуточные; 3 — хвостовые; 4 — концевые

Для каждой промежуточной примеси имеется своя зона максимального накопления. Промежуточные примеси, имеющие коэффициент ректификации $K' = 1$, при концентрации спирта больше или равной 70 % об. условно именуют верхними, при меньшей концентрации — нижними промежуточными примесями. К числу верхних промежуточных примесей относят изовалерианоэтиловый, изомасляноэтиловый эфиры; к числу нижних промежуточных примесей — спирты сивушного масла (кроме изопропанола), изовалерианоизоамиловый и уксусноизоамиловый эфиры. Такое деление промежуточных примесей условно, однако оно дает возможность детализировать зоны их группового концентрирования.

Для концевых примесей, как и для промежуточных, характерна летучесть в локальных условиях, однако в противоположность им концевые примеси обладают коэффициентом ректификации $K' > 1$ при высоких концентрациях спирта и $K' < 1$ при низких концентрациях. В силу этого концевая примесь не накапливается в середине колонны, а в зависимости от концентрации спирта идет или вверх по колонне (как головная примесь), или вниз (как хвостовая). Характерной концевой примесью является метиловый спирт (см. кривую 23 на рис. 5).

На рис. 6 приведены примерная шкала зон максимальной концентрации отдельных примесей по высоте полной ректификационной колонны и направление движения отдельных групп примесей в зависимости от концентрации этилового спирта. Знание коэффициентов испарения спирта и его примесей дает возможность обоснованно подойти к созданию ректификационных установок.

Летучие примеси, сопутствующие спирту, отличаются большим разнообразием¹. В числе летучих примесей обнаружено более 70 различных веществ. По химическим свойствам они делятся на спирты, альдегиды, эфиры, кислоты. В последнее время выделяют группу азотистых и сернистых соединений.

¹ Свойства примесей подробно даны в [19].

Происхождение и характер примесей зависят от вида и качества сырья, принятых технологических режимов его переработки и типа применяемого оборудования.

Примеси в основном образуются в процессе брожения, однако на их образование оказывают существенное влияние условия проведения предшествующих брожению технологических операций, например дисперсность помола зерна, режим водно-тепловой обработки и антисептирования сырья, норма внесения осаживающих материалов и др. Некоторое количество примесей образуется в ректификационных колоннах.

Такие примеси, как уксусноэтиловый эфир, уксусный альдегид, *n*-пропиловый, изобутиловый, изоамиловый спирты, характерны для бражек из всех видов сырья. Однако при переработке крахмалистого сырья в бражке накапливается больше спиртов и меньше альдегидов, чем при переработке мелассы. В зерно-картофельных бражках содержание спиртов достигает 0,5—0,6% от количества этанола, в то время как в мелассных бражках их обычно не более 0,35—0,4%, зато альдегидов при переработке картофеля накапливается примерно в 10 раз меньше, чем при переработке зерна, и в 25 раз меньше, чем при переработке мелассы.

Для мелассного спирта характерно наличие таких примесей, как этиловые эфиры пропионовой, масляной и валериановой кислот, а также масляного альдегида, непредельных альдегидов (кротонового и акролеина), диацетила, триметиламина, диэтиламина, этиламина. Иногда встречаются аммиак и другие соединения. Эти примеси в основном обуславливают специфический вкус мелассного спирта. В мелассной бражке помимо этого обнаружены капроновая, энантовая и каприловая кислоты. При переработке инфицированной мелассы спирт обогащается масляным альдегидом, маслянопропионоэтиловым эфиром, летучими аминами и др.

При двухпоточном сбраживании мелассы образуется меньшее количество примесей — кислот, эфиров, альдегидов, спиртов и глицерина, — нежели при однопоточном.

При переработке крахмалсодержащего сырья образуется меньше примесей, нежели при переработке мелассы. Пропионоэтиловый эфир и диацетил могут встречаться и в зерно-картофельном спирте, но в очень малых количествах.

При переработке дефектного сырья качественный и количественный состав примесей значительно изменяется. Так, в бражках, полученных из остродефектного крахмалистого сырья, помимо уксусного альдегида содержатся формальдегид, масляный, кротоновый альдегиды и акролеин. Резко могут изменяться также соотношение и количество спиртов; как правило, увеличивается их общее содержание, резко возрастает доля пропилового спирта за счет соответствующего уменьшения изоамилового. Если при переработке нормального крахмалистого сырья содержание его составляет 3—10% от общего количества спиртов сивушного масла, то при переработке дефектного сырья оно может возрасти до 50%.

Некоторые примеси, обуславливающие определенный вкус или запах, сохраняются на стадиях производственного процесса без каких-либо изменений. Так, при переработке гнилого картофеля, горелого зерна, мелассы, загрязненной нефтепродуктами или ворванью, летучими сернистыми соединениями, специфический запах удерживается даже в ректифицированном продукте. При использовании в качестве пеногасителя соапстока с повышенным содержанием акролеина ухудшаются аналитические и дегустационные показатели спирта. Рассмотрим условия и место возникновения основных примесей.

М е т и л о в ы й с п и р т содержится в картофельных бражках, меньше в зерновых и практически отсутствует в мелассных. Особенно много его содержится 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 известно, что он может возникнуть и в процессе спиртового брожения. Много метанола содержится в виноградном спирте-сырце, полученном из выжимок.

С п и р т ы с и в у ш н о г о м а с л а (пропиловый— C_3 , изобутиловый— C_4 ,

изоамиловый — С₅, гексиловый — С₆ и т. д.) являются побочными продуктами спиртового брожения. И. Я. Веселов с сотрудниками установил, что они образуются в анаэробных условиях вторично из кетокислот, возникающих в результате переаминирования аминокислот, путем декарбоксилирования и последующего восстановления в цикле спиртового брожения углеводов. Образование спиртов связано с накоплением биомассы дрожжей. На их выход оказывает влияние состав бродящей массы, количество азота и его форма.

Наибольшее количество спиртов сивушного масла накапливается в зерновой бражке и особенно при переработке дефектного (подгнившего) зерна. В бражке из высокодисперсных помолов образуется спиртов в 1,5 раза больше, чем из грубых. При переработке остродефектного зерна в бражке уменьшается доля амилового спирта и увеличивается доля пропилового и бутилового. Такое же явление наблюдается и при увеличении биомассы дрожжей в бражке. Чистота брожения, пониженная температура при брожении приводят к уменьшению образования спиртов сивушного масла. С уменьшением дозировок осаживающих материалов увеличивается накопление пропионового альдегида, уксусноэтилового эфира и уменьшается накопление сивушного масла.

Летучие кислоты являются продуктами жизнедеятельности инфицирующих бражку микроорганизмов, а также дрожжей. В бражке и продуктах ректификации обнаружены муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая кислоты и др. Чистота брожения ведет к уменьшению содержания летучих кислот в бражке.

Альдегиды образуются различными путями. Уксусный альдегид, всегда содержащийся в бражке, является промежуточным продуктом спиртового брожения. Образование его и других альдегидов возможно в результате окисления спиртов кислородом воздуха, а также некоторых вторичных реакций. При проведении брожения с аэрацией и при повышенной температуре содержание альдегидов увеличивается. В литературе имеются сообщения, что источником образования альдегидов является также реакция меланоидинообразования, идущая при тепловой обработке сырья. При водно-тепловой обработке сырья, содержащего пентозаны, образуется фурфурол; он же образуется и в бражной колонне. Альдегиды образуются при окислении спиртов в ректификационных колоннах. Там же идет выделение альдегидов за счет гидролитического расщепления ацеталей. Много альдегидов содержится в меласном спирте-сырце, меньше в зерновом и особенно картофельном. Присутствие фурфуrolа замечено только в зерно-картофельных бражках; в меласных он отсутствует. При переработке доброкачественного зернового сырья в спирте-сырце содержится в основном уксусный альдегид, но при переработке дефектного сырья появляются формальдегид, пропионовый, масляный, кротоновый альдегиды, акролеин и диацетил. В бражках из высокодисперсных помолов накапливается меньше альдегидов.

Сложные эфиры являются продуктами химического взаимодействия спиртов и кислот, содержащихся в бродящей массе. Их образование происходит как в бродильных, так и в ректификационных аппаратах.

Ацетали также являются продуктами химического взаимодействия спиртов и альдегидов. Реакция образования ацеталей в кислой среде равновесна: с повышением концентрации спирта она сдвигается в сторону образования ацеталей и, наоборот, с понижением — в сторону образования альдегидов. В нейтральных и щелочных средах ацетали устойчивы. Ацетали являются одним из источников образования альдегидов в ректификационных колоннах.

Ряд примесей характерен только для определенного вида сырья. Так, например, наличие терпенов характерно только для зерновых бражек. Аммиак и амины — характерные примеси спирта, вырабатываемого из мелассы. Основным источником их является меласса (а в некоторых случаях и технологический пар). Например, триметиламин образуется при разложении бетаина, содержащегося в свекловичной мелассе. Для меласных бражек характерно также наличие сернистых соединений, например, диоксида серы. В процессе брожения в результате жизнедеятельности дрожжей возможно образование и других сернистых соединений, например сероводорода, меркаптанов и др. Некоторые примеси могут заноситься с водой и вспомогательными материалами (например, пеногасителями и химикатами).

При очистке спирта важно знать влияние на его органолептическую и ана-

литическую оценку тех или иных примесей. Для органолептической оценки введено понятие «порог ощущения» — это то минимальное количество примеси, которое можно определить органолептически. Наряду с органолептической оценкой дается также оценка примеси по ее токсичности, так как ряд примесей, являясь сильными ядами, не оказывает существенного влияния на органолептические показатели.

Метиловый и пропиловый спирты в небольших количествах не влияют на органолептическую оценку этилового спирта. Однако они обладают высокой токсичностью. Так, например, метанол более токсичен, чем этиловый спирт, в 80 раз, пропанол — в 4 раза. Метиловый спирт вызывает тяжелое отравление, сопровождающееся потерей зрения, возможен и летальный исход.

Фурфурол в малых концентрациях имеет приятный аромат ржаного хлеба. Однако он, как и метанол, токсичен и к тому же является канцерогеном. Поэтому содержание обоих веществ в ректификованном спирте недопустимо. Присутствие спиртов, содержащих четыре и более атомов углерода, ухудшает вкус и запах этилового спирта. Бутиловый и амиловый спирты придают ему сивушный запах и жгучий вкус; гексиловый — запах и привкус прогорклого масла. Все они ядовиты.

Альдегиды (формальдегид, уксусный, пропионовый, масляный, валериановый) придают резкий привкус и горечь. Особенно резкий, неприятный запах и жгучий вкус придают непредельные соединения: акролеин и кротоновый альдегид. И напротив, энантовый альдегид и фурфурол придают приятный аромат. Добавление диацетила в количестве 6 мг/л к зерно-картофельному спирту высшей очистки придает ему жгучий вкус и запах, характерный для мелассного спирта.

Из кислот только уксусная кислота в небольших количествах придает приятный привкус; угольная кислота смягчает вкус спирта. Другие кислоты, как правило, ухудшают органолептические свойства спирта. Так, например, муравьиная кислота придает резкий привкус, пропионовая — горечь, масляная и валериановая — неприятный запах пота и горечь.

Диэтиловый эфир в небольших количествах усиливает запах спирта, муравьиноэтиловый и уксусноэтиловый — смягчают вкус спирта. Тем же свойством обладает аммиак. Что касается эфиров, то они в основном придают несвойственный спирту фруктовый или цветочный запах. Метил- и этиламин, меркаптаны, диоксид серы, сернистый водород придают спирту неприятные вкус и запах. Например, триметиламин обладает запахом воровани и рыбьего жира.

Характерный жгучий вкус спирту придают терпены и терпенгидраты.

Ряд примесей в спирте не определяется прямыми аналитическими показателями, однако они могут влиять на такие показатели, как окисляемость и проба с серной кислотой. Так, например, ничтожные количества акролеина и кротонового альдегида приводят к резкому снижению пробы спирта на окисляемость, а присутствие их в ректификованном спирте в количестве 0,0005% делает его нестандартным по пробе с серной кислотой. Аналогичное действие проявляет и диацетил. Значительно ухудшают пробу на окисляемость серусодержащие соединения.

Цель процесса очистки спирта — освободить его от сопутствующих летучих примесей и получить спирт стандартной концентрации. Одновременно отбираемые примеси должны быть максимально сконцентрированы и освобождены от этилового спирта. В этом случае потери спирта с отходами будут минимальны.

Продукты ректификации. В условиях спиртового производства источником спирта является зрелая бражка.

Бражка — сложная многокомпонентная система. В ее состав входят: вода (82—90% мас.), сухие вещества (3—10% мас.) и этиловый спирт с сопутствующими летучими примесями 6—11% об. (или 4,8—8,8% мас.). Состав бражки в значительной мере зависит от вида исходного сырья и принятых технологических режимов приготовления.