

Примеси	Спирт-сырец	
	из зерно-картофельного сырья	из мелассы
Терпены	Присутствуют в спирте, выработанном из зерна	При длительном хранении в стальных емкостях обнаружены сульфокислоты и серная кислота Не обнаружены

Важно знать влияние на органолептическую и аналитическую оценку спирта тех или иных примесей. Кроме того, надо охарактеризовать примеси по их токсичности, так как некоторые из них, являясь сильными ядами, существенно изменяют органолептические показатели. Например, метиловый и пропиловый спирты при небольшом содержании не влияют на органолептическую оценку, однако они обладают высокой токсичностью: метанол токсичнее этанола в 80 раз, пропанол — в 4 раза. Метиловый спирт вызывает тяжелое отравление, сопровождающееся потерей зрения, возможен и летальный исход. Фурфурол в малых концентрациях придает приятный аромат ржаного хлеба, но он, как и метанол, токсичен, поэтому наличие этих примесей в ректифицированном спирте недопустимо. Присутствие спиртов, содержащих четыре и более атомов углерода, ухудшает вкус и запах этилового спирта. Бутиловый и амиловый спирты имеют сивушный запах и жгучий вкус, гексиловый — запах и привкус прогорклого масла. Все они ядовиты.

Альдегиды (муравьиный, уксусный, пропионовый, масляный, валериановый) придают спирту резкие привкус и горечь. Особенно неприятный запах и жгучий вкус обуславливают непредельные соединения — акролеин и кротоновый альдегид. Напротив, энантовый альдегид способствует появлению приятного аромата. Диацетил (6 мл/л) в зерно-картофельном спирте высшей очистки вызывает жгучий вкус и запах, характерный для меласного спирта.

Из кислот только уксусная кислота в небольших количествах сообщает спирту приятный привкус, угольная кислота смягчает вкус. Другие органические кислоты, как правило, ухудшают органолептическую оценку спирта: муравьиная кислота придает ему резкий привкус, пропионовая — горечь, масляная, валериановая — неприятный запах пота и горечь.

Диэтиловый эфир в небольших количествах усиливает запах спирта, муравьиноэтиловый и уксусноэтиловый эфиры смягчают вкус спирта. Тем же свойством обладает аммиак. Эфиры с большим числом атомов углерода сообщают спирту несвойствен-

ный ему фруктовый или цветочный запах. Метил- и этиламины, меркаптаны, диоксид серы, сернистый водород вызывают неприятный вкус и запах, например триметиламин обладает отвратительным запахом воровани и рыбьего жира.

Характерный жгучий вкус спирту придают терпены и терпенгидраты. Некоторые примеси, не определяемые прямыми аналитическими методами, могут влиять на время окисляемости спирта и пробу с серной кислотой. Ничтожное содержание акролеина и кротонового альдегида приводит к резкому ухудшению пробы спирта на окисляемость, а присутствие 0,0005 % их в ректифицированном спирте делает его нестандартным по пробе с серной кислотой. Аналогичное действие проявляет и диацетил. Серосодержащие соединения значительно ухудшают пробу на окисляемость.

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

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ СПИРТА ОТ ЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ

При очистке спирта от сопутствующих летучих примесей приходится подвергать разделению многокомпонентную смесь, для чего применяют несколько последовательно работающих ректификационных колонн, каждая из которых разделяет поступающую в нее смесь на дистиллят, состоящий из одного или нескольких легколетучих компонентов, и остаток — из одного или нескольких труднолетучих компонентов.

Для оценки летучести примесей по сравнению с летучестью этилового спирта введено понятие коэффициент ректификации примесей

$$K' = K_{\text{п}}/K_{\text{с}} = \beta cX/(\alpha cY), \quad (11.24)$$

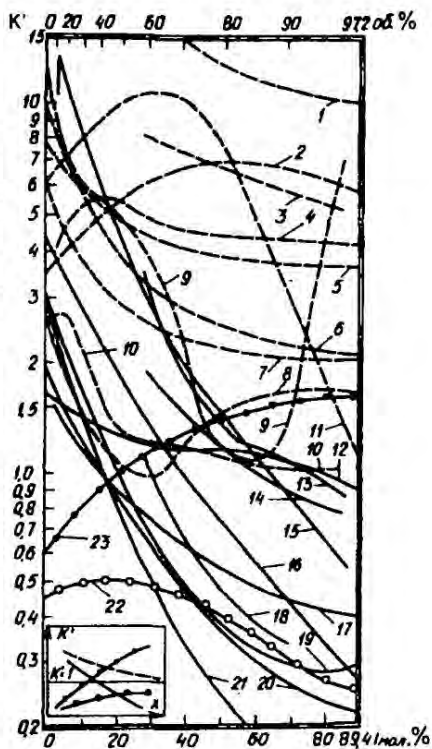
где $K_{\text{п}} = \alpha/\beta$ — коэффициент испарения примесей; α и β — содержание примесей в жидкости и паре; $K_{\text{с}}$ — коэффициент испарения этанола; X и Y — содержание этанола в жидкости и паре.

Коэффициент ректификации показывает, на сколько увеличивается или уменьшается содержание в паре примеси по отношению к этанолу в сравнении с жидкостью. Он позволяет в наглядной форме представить поведение примеси в процессе ректификации (рис. 93).

Коэффициенты испарения и ректификации примесей зависят от концентрации этанола в водном растворе, из которого выделя-

Рис. 93. Коэффициенты ректификации летучих примесей, сопутствующих спирту:

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 — изомаляноэтиловый эфир; 14 — изовалерианоэтиловый эфир; 15 — пропионоэтиловый эфир; 16 — уксусноизоамиловый эфир; 17 — *n*-пропанол; 18 — изовалерианоамиловый эфир; 19 — изобутанол; 20 — *n*-бутанол; 21 — изоамилол; 22 — фурфурол; 23 — метанол; примеси: — промежуточные; — головные; — концевые; — хвостовые



ются примеси. Так как в спирте-сырце содержание примесей невелико (обычно в сумме не превышает 0,5% от количества этанола), допускают, что летучесть отдельных примесей не зависит от наличия в растворе других примесей.

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

К головным примесям относят 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 водно-спиртовой жидкости в смеси с головными примесями последние легко извлекаются из смеси в отгонной части колонны и концентрируются в концентрационной части как ЛЛК. Спирто-водная смесь в данном случае выступает в роли ТЛК. Основные представители головных примесей — уксусный и масляный альдегиды, акролеин, муравьиноэтиловый, уксуснометиловый, уксусноэтиловый и диэтиловый эфиры и др. (кривые 1...11 на рис. 93).

Летучесть хвостовых примесей всегда меньше летучести спирта ($K' < 1$), поэтому хвостовые примеси в смеси со спирто-водной жидкостью могут рассматриваться как ТЛК. Они будут уходить в остаток. Типичными хвостовыми примесями являются, например, уксусная кислота и фурфурол.

Промежуточные примеси обладают двоякими свойствами: при высоких концентрациях этанола они имеют ха-

рактиер хвостовых примесей ($K' < 1$), при низких, напротив, — характер головных примесей ($K' > 1$). При определенной концентрации этанола в водно-спиртовых растворах летучесть промежуточных примесей равна летучести этанола ($K' = 1$). В связи с этим промежуточные примеси в полной ректификационной колонне, где концентрация спирта изменяется от нуля до азеотропной точки, будут накапливаться в ее средней части, где $K' = 1$, 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.

Основные представители промежуточных примесей — изоамиловый, изобутиловый, пропиловый спирты, изовалерианоизоамиловый, уксусноизоамиловый, изовалерианоэтиловый эфиры (кривые 12—21 на рис. 93). Для каждой промежуточной примеси есть своя зона максимального накопления, где K' для нее равен 1. Промежуточные примеси, имеющие коэффициент ректификации $K' = 1$ при концентрации этанола ≥ 70 об. %, условно именуют верхними, при меньшей концентрации — нижними и промежуточными примесями. К числу верхних

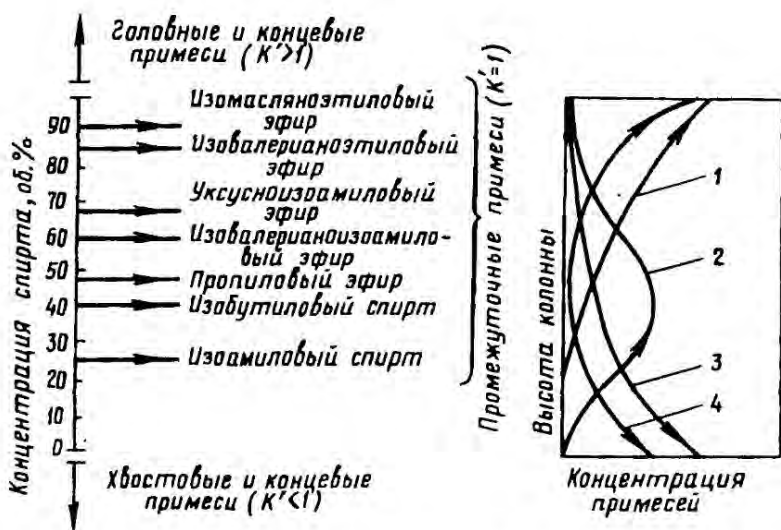


Рис. 94. Шкала зон максимальной концентрации примесей и примерные эпюры концентраций их в зависимости от концентрации этилового спирта:

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

промежуточных примесей относят изовалерианоэтиловый и изомасляноэтиловый эфиры, к числу нижних — спирты сивушного масла (кроме изопропанола), изовалерианоизоамиловый и искусноизоамиловый 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 имеют коэффициент ректификации $K' > 1$ при высоких концентрациях спирта и $K' < 1$ при низких концентрациях. В связи с этим концевая примесь не накапливается в середине колонны, а в зависимости от концентрации этанола идет или вверх по колонне (как головная примесь), или вниз (как хвостовая). Характерная концевая примесь — метанол (см. кривую 23 на рис. 93).

На рис. 94 (см. с. 324) приведены примерная шкала зон максимальной концентрации отдельных примесей по высоте полной ректификационной колонны и направление движения отдельных групп примесей в зависимости от концентрации этанола. Знание коэффициентов испарения спирта и его примесей дает возможность обоснованно подойти к созданию ректификационных установок для выделения спирта из бражки и его очистки от примесей путем ректификации.

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СХЕМЫ И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ БРАГОРЕКТИФИКАЦИОННЫХ УСТАНОВОК

Летучая часть бражки обусловлена пятью основными компонентами или группами компонентов: этиловым спиртом C , головными примесями G , промежуточными примесями $П$, концевыми примесями K и хвостовыми X . Концевые и промежуточные примеси в локальных условиях могут быть отнесены к головным или хвостовым примесям, поэтому рассматриваемую смесь можно привести к трехкомпонентной — C, G, X . Для разделения трехкомпонентной смеси достаточно иметь две колонны, соединенные по одному из вариантов, приведенных на рис. 95, а.

В практике ректификации применяют схемы, построенные как по I , так и по II варианту, однако преимущественное распространение получил I вариант. Это объясняется тем, что коэффициенты ректификации почти всех головных примесей выше при низкой концентрации спирта, в связи с чем выделить их из низкоконцентрированного спирта легче — при меньшем числе тарелок в колонне и меньшем расходе пара. В данном случае в колонне A выделяются головные примеси; этот процесс называется э п у р а ц и е й, а колонна — э п у р а ц и о н н о й. Спирт-сырец, освобожденный от головных примесей, получил название