

УДК 663.551

IMPROVING THE QUALITY OF RECTIFIED ETHYL ALCOHOL IN THE PROCESS OF RECTIFICATION

Y. Buliy, A. Kutz, M. Bondar, R. Mukoid

National University of Food Technologies

Key words:

rectification,
volatile impurities of
alcohol,
hydroselection,
rectified ethyl alcohol

Article history:

Received 13.10.2020
Received in revised form
17.11.2020
Accepted 20.12.2020

Corresponding author:

mukoid_roman@ukr.net

ABSTRACT

In production conditions, studies have been carried out on the efficiency of purification of rectified ethyl alcohol from volatile impurities in the epuration, rectification and accelerating columns of the distillation unit. It has been established that in order to increase the degree of removal and the multiplicity of concentration of impurities in the epurating column, it is advisable to carry out deep hydroselection of impurities by supplying steam with a temperature of 90°C to the upper tray of condensate to ensure the concentration of ethyl alcohol in the epurating within the range of 26...27% by volume. In such conditions, ethers are completely removed, the concentration of aldehydes decreases by 40%, isopropyl and methyl alcohols — by 74%, and higher alcohols of fusel oil — by 42.3%. To reduce the consumption of softened water and energy consumption for heating water for hydroselection, it is advisable to use the bottom liquid of the accelerating column of cyclic action. An increase in the pasteurization zone in the rectification column by 10 plates makes it possible to reduce the concentration of aldehydes in commercial alcohol by 32.3%, methyl alcohol — by 30%, and higher fusel alcohols — by 15%.

In terms of organoleptic and physicochemical parameters, the obtained rectified alcohol fully met the requirements for the “Lux” alcohol according to DSTU 4221:2003. To obtain a higher quality alcohol, for example, the “Wheat tear” grade, the technological scheme of the distillation unit must be supplemented with a final purification column, which must operate in the re-purification mode. The proposed measures require the mandatory provision of constant monitoring of technological parameters and the operation of technological equipment in a given automated mode.

DOI: 10.24263/2225-2916-2020-28-4

ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ СПИРТУ ЕТИЛОВОГО РЕКТИФІКОВАНОГО В ПРОЦЕСІ БРАГОРЕКТИФІКАЦІЇ

Ю. В. Булій, канд. техн. наук

А. М. Куц, канд. техн. наук

М. В. Бондар, канд. техн. наук

Р. М. Мукоїд, канд. техн. наук

Національний університет харчових технологій

У виробничих умовах проведені дослідження ефективності очищення спирту етилового ректифікованого від летких домішок в епюраційній, ректифікаційній і розгінній колонах брагоректифікаційної установки. Встановлено, що для підвищення ступеня видалення і кратності концентрування домішок в епюраційній колоні доцільно проводити глибоку гідроселекцію домішок шляхом подачі на верхню тарілку конденсату пари з температурою 90°C для забезпечення концентрації етилового спирту в епюраті в межах 26...27% об. Для зменшення витрати пом'якшеної води і енерговитрат на нагрівання води для гідроселекції доцільно використовувати кубову рідину розгінної колони циклічної дії. Для отримання більш якісного спирту, наприклад, сорту «Пшенична сльоза», брагоректифікаційну установку доцільно доповнити колоною кінцевого очищення, яка повинна працювати в режимі повторної епюрації.

Запропоновані заходи вимагають обов'язкового забезпечення постійного контролю технологічних параметрів і роботи технологічного обладнання в заданому автоматизованому режимі.

Ключові слова: ректифікація, леткі домішки спирту, гідроселекція, спирт етиловий ректифікований.

Постановка проблеми. Отримання спирту етилового ректифікованого високої якості можливе за умови більш повного вилучення та концентрування летких домішок на тарілках брагоректифікаційної установки. Для цього здійснюють контроль технологічних параметрів колонного обладнання сучасними приладами автоматики та комп'ютерно-інтегрованими засобами, використовують закритий обігрів колон, збільшують у колонах кількість контактних пристроїв: у бражній — від 25 до 28—30, епюраційній — від 40 до 51—57, ректифікаційній — від 78 до 88—90, сивушній — від 60 до 80, розгінній — від 40 до 60 тарілок. Для підвищення коефіцієнтів ректифікації головних і частини проміжних домішок, зокрема ізопропилового спирту, проводять їх гідроселекцію в епюраційній і розгінній колонах. Через необхідність видалення в ректифікаційній колоні новоутворених головних домішок збільшують зону пастеризації від 3—5 до 10—15 тарілок. Для видалення метилового спирту, естерів та альдегідів і покращення органолептичних показників товарного спирту брагоректифікаційну установку оснащують колоною кінцевого очищення, дія якої відбувається в режимі повторної епюрації [1].

У брагоректифікаційних установках (БРУ) одночасно з виділенням летких домішок спирту завдяки реакції етерифікації відбувається новоутворення органічних сполук, які погіршують його якість і зменшують вихід кінцевого продукту. Так, під час перегонки дозрілої бражки разом з виділенням летких сполук відбувається новоутворення низки речовин, які ускладнюють подальше очищення спирту. Новоутворення естерів, альдегідів і ацеталей органічних кислот відбувається завдяки взаємодії спиртів, кислот і альдегідів, продуктів розпаду амінокислот, сірчистих з'єднань та інших сполук бражки.

Походження органічних летких домішок може бути різним. Деякі потрапляють із сировиною, водою і парою, інші утворюються під час перебігу хімічних і біохімічних реакцій у процесах бродіння, перегонки бражки, очистки спирту, а також під час його зберігання в металевих резервуарах.

Рух летких домішок, супутніх спирту етиловому, по колонах БРУ установки схематично показано на рис. 1.

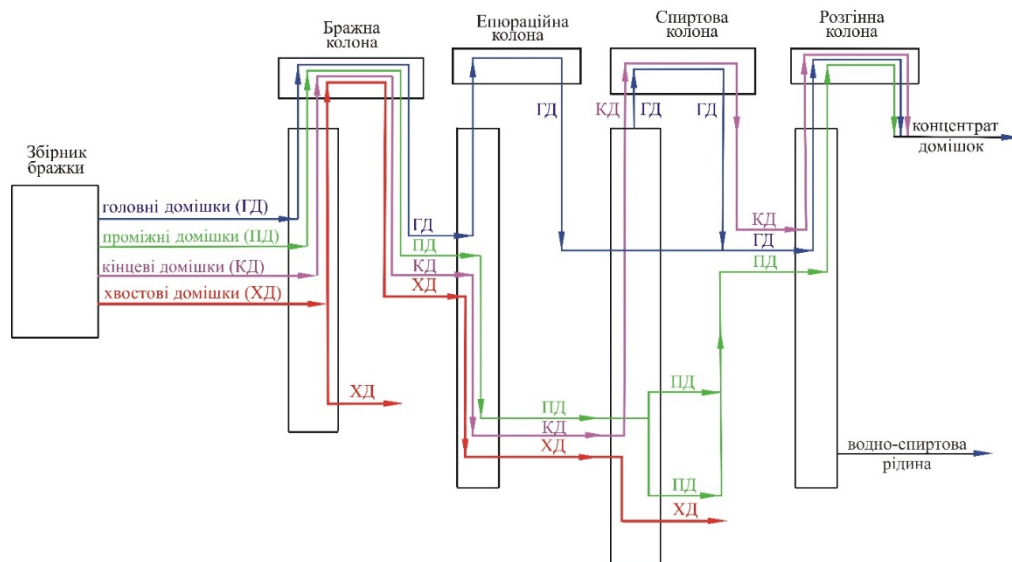


Рис. 1. Схема руху летких домішок спирту по колонах БРУ

Із досвіду експлуатації БРУ відомо, що в колонних апаратах разом з видаленням летких домішок за підвищеної температури відбувається новоутворення спиртів, естерів та альдегідів. Наприклад, наявність навіть невеликої кількості новоутворених у ректифікаційній колоні головних домішок унеможливує відбір якісного ректифікованого спирту із конденсатора цієї колони, тому спирт відбирають із верхніх тарілок її концентраційної частини [2].

Теоретичні розробки П. С. Циганкова і П. Л. Шияна [1—3] доводять, що ступінь розділення органічних домішок та етилового спирту залежить від різниці значень їхніх коефіцієнтів випаровування. Для головних домішок (естерів та альдегідів) ця різниця набуває максимальних значень за низької концентрації спирту у розчинах — 6...8% об. Для ефективного видалення проміжних домішок (вищих спиртів) концентрацію етилового спирту у розчинах зменшують до 4...5% об. Для збільшення коефіцієнтів випаровування кінцевих домішок (метилового спирту) доцільно здійснювати помірну гідроселекцію та забезпечити концентрацію етанолу на тарілках в межах 60% мол. і вище. Із практичного досвіду сумісної переробки головних і сивушних фракцій відомо, що для підвищення ступеня видалення головних і частини проміжних домішок у розгінній колоні необхідно збільшити витрати грюючої пари в середньому на 28,7% (від 2,56 до 3,59 кг/кг безводного спирту) [3].

З метою отримання більш очищеного від головних і частини проміжних домішок еспорату в останні роки використовують спосіб екстрактивної ректифікації бра-

жного дистиляту. Проведення гідроселекції в епіюраційній колоні дає змогу створити умови для підвищення коефіцієнтів ректифікації летких домішок, супутніх етиловому спирту, та забезпечити їх максимальне видалення з головною фракцією спирту етилового. За умови отримання спирту сортів «Люкс» або «Пшенична слъоза» мінімальний відбір головної фракції із конденсатора епіюраційної колоні становить 5% від кількості ректифікованого спирту. При включенні в схему брагоректифікації розгінної колоні відбір головної фракції збільшують до 8...10%. Для підвищення ступеня вилучення летких домішок спирту з головною фракцією проводять гідроселекцію домішок в епіюраційній колоні. Для цього на верхню тарілку колоні безперервно подають гарячу воду в кількості, що забезпечує концентрацію етилового спирту в епіюраті 22...29% об. Для проведення гідроселекції, зазвичай, використовують пом'якшену воду або конденсат пари з температурою 90...92°C. Лютерну воду використовують меншою мірою через значний вміст у ній органічних кислот, які сприяють новоутворенню органічних домішок. З метою зменшення витрат пом'якшеної води або конденсату пари та енерговитрат на нагрівання води до вищевказаної температури за умови високого ступеня очистки кубової водно-спиртової рідини від домішок для проведення гідроселекції останню подають у верхню зону концентраційної частини епіюраційної колоні.

В умовах високої конкурентоспроможності товарного ректифікованого спирту як на внутрішньому, так і на зовнішньому ринках збуту в умовах сьогодення визначальними показниками його якості є концентрація в готовому продукті альдегідів, естерів, сивушного масла, зокрема ізопропілового спирту і метанолу.

Мета дослідження: визначення оптимальних технологічних режимів розгонки спиртовмісних напівпродуктів і побічних продуктів брагоректифікації в розгінній колоні, епіюрації бражного дистиляту в епіюраційній колоні, концентрування ректифікованого спирту в спиртовій колоні та його повторної епіюрації в колоні кінцевого очищення, за яких вміст органічних домішок у спирті етиловому ректифікованому був би найменшим.

Матеріали і методи. Методи досліджень — аналітичні, хімічні, фізико-хімічні з використанням приладів і методики досліджень, що застосовуються у виробництві спирту етилового ректифікованого [4]. Концентрацію летких домішок спирту визначали на газовому хроматографі з колонкою HP FFAP 50 m×0,32 m. Аналіз дослідних проб виконували згідно з ДСТУ 4222:2003 «Горілки, спирт етиловий та водно-спиртові розчини. Газохроматографічний метод визначення вмісту мікрокомпонентів» [5].

Результати досліджень. Дослідження проводили у виробничих умовах Чуднівської філії ДП «Житомирський лікєро-горілочний завод». Діюча БРУ непрямої дії включала типові бражну, епіюраційну, ректифікаційну колоні, а також розгінну колону (РК) циклічної дії, оснащену провальними тарілками. Періодичний перелив рідини з тарілки на тарілку в розгінній колоні відбувався завдяки примусовій роботі переливних пристроїв, що містили рухомі елементи, зв'язані з приводними механізмами (пневмоциліндрами двобічної дії типу DNT 63-100-PPV-N3), які рухались почергово відповідно до програми контролера M340 фірми «Schneider Electric». Робота мехатронних підсистем на основі пневмоавтоматики відбувалася згідно із заданим алгоритмом за допомогою програмного забезпечення мікропроцесорного ПЛК M24 і SCADA робочого місця оператора. Інноваційна технологія циклічної ректифікації і конструкція РК були запропоновані співробітниками кафедри біотехнології продуктів бродіння і виноробства в тісній співпраці з ТОВ «TICER» (м. Київ) [6—8].

Фрагмент РК з приводними механізмами для управління рухомими клапанами тарілок показано на рис. 2.



Рис. 2. Фрагмент розгінної колони циклічної дії

На тарілку живлення РК подавали головну фракцію (ГФ) в кількості 46,5 дм³/год із конденсатора епіюраційної колони, погони із конденсатора сепаратора CO₂ в кількості 16,7 дм³/год і безводного спирту, із конденсатора бражної колони в кількості 29,2 дм³/год і сивушний спирт в кількості 7,8 дм³/год. Витрати вищевказаних спиртовмісних фракцій вказані у перерахунку на безводний спирт (б. с.). Загальні витрати погонів живлення становили 125,4 дм³/год або 100,2 дм³/год в перерахунку на б. с. Для гідроселекції головних і частини проміжних домішок на верхню тарілку розгінної колони безперервно подавали конденсат пари. Естеро-сивушний концентрат відбирали з верхньої частини декантатора, альдегідно-метанольний концентрат — із конденсатора колони. Загальна кількість сивушно-естеро-альдегідного концентрату (СЕАК) становила 2,5 дм³/год. Водно-спиртову суміш із нижньої частини декантатора подавали у вигляді флегми на верхню тарілку колони.

Встановлено, що найбільш ефективне звільнення кубової рідини від летких домішок спирту відбувалося за концентрації етилового спирту в рідині 4% об. За таких умов повністю видалялися естери, а ступінь видалення альдегідів і вищих спиртів сивушного масла був максимальним. Фізико-хімічні показники бражного дистиляту (БД), кубової водно-спиртової рідини (КВСП) і СЕАК наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-хімічні показники бражного дистиляту, кубової водно-спиртової рідини розгінної колони, концентрату домішок і епіурату

Група домішок	Концентрація, мг/дм ³				
	БД	КВСП	СЕАК	E ₁	E ₂
Етанол, % об	48,8	4,0	72,5	40,0	26,0
Альдегіди	61,4	2,7	90886,9	4,5	1,8
Естери	186,4	сліди	82370,4	1,6	сліди
Метанол, %	0,044	0,13	16,72	0,027	0,010
Сивушне масло	18820,0	1212,7	766063,2	7786,3	4492,1
Ізопропиловий спирт	4,9	0,07	607,8	4,6	1,2

Для підвищення ступеня вилучення і кратності концентрування естерів, альдегідів і верхніх проміжних домішок (вищих спиртів сивушного масла) в епіюраційній

колони проводили гідроселекцію цих домішок. Для цього на верхню тарілку колони безперервно подавали кубову рідину в кількості, що забезпечувала концентрацію етилового спирту в епюраті в межах 26...27% об, завдяки чому ступінь очищення епюрату від вищевказаних домішок зростає. Із досвіду експлуатації БРУ відомо, що визначальною домішкою, за якою оцінюють ефективність очищення ректифікованого спирту, є ізопропиловий спирт. Його концентрація в епюраті і готовому продукті не повинна перевищувати 1,5 мг/дм³. Під час досліджень встановлено, що проведення подвійної гідроселекції дає змогу зменшити концентрацію ізопропилового і метилового спиртів в епюраті (Е₂) на 74%, вищих спиртів сивушного масла — на 42,3% порівняно з епюратом (Е₁), отриманим без проведення гідроселекції в епюраційній колоні. При цьому повністю видалялись естери, а концентрація альдегідів в епюраті зменшилась на 40% (табл. 1).

Для визначення оптимального режиму ефективного звільнення етилового спирту від домішок під час його концентрування в ректифікаційній колоні збільшували зону пастеризації від 5 до 10 тарілок. У ході досліджень відбирали дослідні проби з 3, 5, 7 і 10-ї тарілок, рахуючи зверху, і визначали фізико-хімічні показники ректифікованого спирту для встановлення їх відповідності вимогам ДСТУ 4221:2003 для спирту «Люкс» хроматографічним методом [5].

Встановлено, що кращі показники мав зразок спирту, який відбирали з 10-ї тарілки, рахуючи зверху. Для підвищення органолептичних показників ректифікованого спирту і зменшення концентрації в ньому метилового спирту до складу БРУ була включена додаткова колона — колона кінцевого очищення, яка працювала в режимі повторної епюрації. Результати хроматографічного аналізу дослідних проб 1 і 2 ректифікованого спирту, що відбирались з 5- і 10-ї тарілок ректифікаційної колони і проби 3, що відбиралась з 4-ї тарілки, рахуючи знизу, колони кінцевого очищення, приведені в табл. 2.

Таблиця 2. Фізико-хімічні показники дослідних проб спирту етилового ректифікованого

Група домішок	Концентрація, мг/дм ³		
	проба 1	проба 2	проба 3
Альдегіди	0,31	0,21	0,18
Метиловий спирт	0,001	0,0007	0,0003
Сивушне масло (ізопропиловий спирт)	1,94	1,65	0,93

Із даних табл. 2 видно, що показники дослідних проб 1, 2 і 3 відповідали вимогам ДСТУ 4221:2003 [9]. Збільшення зони пастеризації в спиртовій колоні до 10 тарілок за рахунок збільшення загальної їх кількості дало змогу зменшити в товарному спирті концентрацію альдегідів на 32,3%, метилового спирту — на 30%, вищих спиртів сивушного масла — на 15%. Підтверджено, що більш якісний спирт етиловий ректифікований можливо отримати після його додаткового очищення від домішок у колоні кінцевого очищення (проба 3).

Для перевірки достовірності отриманих результатів досліджень, експлуатаційних характеристик БРУ в обраному технологічному режимі роботи колонного обладнання, що забезпечує високу ступінь очищення спирту етилового ректифікованого від легких домішок, проводили хроматографічний аналіз проб бражки (Б), бражного дистилляту (БД), епюрату (Е), головної фракції (ГФ), ректифікованого спирту (РК), кубової водно-спиртової рідини розгінної колони (КВСП) та естеро-сивушного

концентрату (КЕС). Результати хроматографічного аналізу дослідних проб, отриманих у виробничих умовах ДП «Чуднівський спиртовий завод», наведені у табл. 3.

Таблиця 3. Концентрація летких органічних домішок у колонах БРУ непрямої дії

Найменування домішки	Концентрація, мг/дм ³						
	Б	БД	Е	ГФ	РС	КВСП	КЕС
<i>Альдегіди:</i>	205	41,9	3,7	475,3	0,14	6,3	2270,6
ацетальдегід	185	23,5	3,7	366,7	0,14	6,3	1525,2
метилацетат	20	18,4	сліди	108,6	—	сліди	745,4
<i>Естери:</i>	3200	1445,8	7518,9	8364,4	—	сліди	76397,8
етилацетат	3187	1079,5	7187,7	8306,1	—	сліди	75880,8
ізоамілацетат	13	1,63	сліди	38,8	—	сліди	305,7
етилбутират	сліди	304,8	331,2	7,7	—	сліди	198,5
ізобутилацетат	сліди	сліди	сліди	1,7	—	сліди	12,8
<i>Метанол, % об</i>	0,015	0,033	0,083	2,2	0,0007	0,07	1,2
<i>Сивушне масло:</i>	6320	21781,8	18203,2	2091,6	0,66	1845,9	7608,9
ізопропанол	1,1	1,0	1,1	0,4	0,66	2,4	10,5
н-пропанол	416,5	2053,7	1053,9	322,2	—	70,9	358,2
ізобутанол	1480,5	4505,9	4211,1	1888,4	—	393,4	6450,5
н-бутанол	5,7	76,6	74,9	0,5	—	2,7	2,9
ізоамілол	4416,6	15152,1	12862,2	90,1	—	1376,6	786,8
<i>Нетипові:</i>	4,9	17,0	4,8	181,1	—	сліди	207,1
акролеїн	сліди	6,1	сліди	181,1	—	сліди	196,4
бутилформіат	сліди	сліди	сліди	сліди	—	сліди	7,8
кротональдегід	сліди	сліди	сліди	сліди	—	сліди	2,9
1-гексанол	4,9	11,4	4,8	сліди	—	сліди	сліди
<i>Етанол, % об</i>	10,0	45,0	27,1	93,0	96,3	4,0	75,4

Аналіз отриманих результатів доводить, що впровадження запропонованих технологічних заходів дає змогу підвищити ступінь вилучення і кратність концентрування летких домішок спирту та гарантувати виробництво спирту етилового ректифікованого сорту «Люкс». При цьому отриманий естеро-сивушний концентрат домішок відповідав вимогам ТУ У 24.6-30219014-004-2005 [10].

Висновки. Для підвищення ступеня очищення спирту етилового ректифікованого від летких домішок доцільно використовувати колонне обладнання циклічної дії, в кубовій частині розгінної колони забезпечити концентрацію етилового спирту, яка не перевищує 4% об, останню використовувати для проведення гідроселекції в епюраційній колоні, в ректифікаційній колоні збільшити зону пастеризації на 10 тарілок. За таких умов органолептичні і фізико-хімічні показники ректифікованого спирту повністю відповідають вимогам ДСТУ 4221:2003 для спирту сорту «Люкс». Для отримання спирту сорту «Пшенична сльоза» в технологічну схему БРУ доцільно включати колону кінцевого очищення, яка працює в режимі повторної епюрації.

Запропоновані заходи вимагають обов'язкового забезпечення постійного контролю технологічних параметрів і роботи технологічного обладнання в заданому автоматизованому режимі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Цыганков П. С. Руководство по ректификации спирта / Цыганков П. С., Цыганков С. П. — Москва: ПИЩЕПРОМИЗДАТ, 2001. — 400 с.
2. Технологія спирту / В. О. Маринченко та ін.; під ред. проф. В. О.Маринченко. — Вінниця: «Поділля-2000», 2003. — 496 с.

3. Шиян П. Л. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика: монографія / Шиян П. Л., Сосницький В. В., Олійнічук С. Т. — Київ: Видавничий дім «Асканія», 2009. — 424 с.

4. Инструкция по теххимическому и микробиологическому контролю спиртового производства. [Введена в действие с 01.07.1986 г.]. Утверждена начальником подотдела спиртовой, дрожевой и ликероводочной промышленности СССР В.В. Ильиничем 15 января 1986 г. — Москва: Агропромиздат, 1986. — 399 с. (Нормативный документ Госагропрома СССР).

5. Горілки, спирт етиловий та водно-спиртові розчини. Газохроматографічний метод визначення вмісту мікрокомпонентів: ДСТУ 4222:2003. [Чинний від 2004-01-01]. — Київ: Держспоживстандарт України, 2003. — 18 с.

6. Оптимизация процесса перегонки спиртовой бражки. / Ю. В. Булий та ін. // Химия и технология пищи. — 2015. — Т. 49, № 1. — С. 20—28.

7. Спосіб вилучення етилового спирту із головних та сивушних фракцій: патент на корисну модель 137555 Україна: МПК (2006) B01D 3/00. / Булій Ю. В., Дмитрук А. П., Дмитрук П. А. власник НУХТ. № u201904072; заявл. 17.04.19; опубл. 25.10.19, Бюл. № 20.

8. Спосіб масообміну між рідиною і паром в колонному апараті: патент на корисну модель 136560 Україна: МПК (2006) B01D 3/00. / Булій Ю. В., Дмитрук А. П., Дмитрук П. А. власник Булій Ю. В., Дмитрук А. П., Дмитрук П. А. № u201902119; заявл. 01.03.2019; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16.

9. Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови: ДСТУ 4221:2003. — [Чинний від 2008-01-01]. — Київ: Держспоживстандарт України, 2007. — 12 с.

10. Концентрат естеров-сивушний. Загальні технічні умови: ТУ У 24.6-30219014-004:2005. — 17 с.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА РЕКТИФИЦИРОВАННОГО ЭТИЛОВОГО СПИРТА В ПРОЦЕССЕ БРАГОРЕКТИФИКАЦИИ

Ю. В. Булий, А. М. Куц, Н. В. Бондарь, Р. Н. Мукоид

Национальный университет пищевых технологий

В производственных условиях проведены исследования эффективности очистки спирта этилового ректификованного от летучих примесей в эспурационной, ректификационной и разгонной колоннах брагоректификационной установки. Установлено, что для повышения степени удаления и кратности концентрирования примесей в эспурационной колонне целесообразно проводить глубокую гидроселекцию примесей путем подачи на верхнюю тарелку конденсата пара с температурой 90°C для обеспечения концентрации этилового спирта в епюрате в пределах 26...27% об. Для уменьшения расхода умягченной воды и энергозатрат на нагрев воды для гидроселекции целесообразно использовать кубовую жидкость разгонной колонны циклического действия. Для получения более качественного спирта, например, сорта «Пшеничная слеза», технологическую схему брагоректификационной установки необходимо дополнить колонной окончательной очистки, которая должна работать в режиме повторной епюрации.

Предложенные мероприятия требуют обязательного обеспечения постоянного контроля технологических параметров и работы технологического оборудования в заданном автоматизированном режиме.

Ключевые слова: ректификация, летучие примеси спирта, гидроселекция, спирт этиловый ректифицированный.