

# Identifikace aldehydů, esterů a vyšších alkoholů v produktech, získaných rektifikací etylalkoholu

VJAČESLAV PAVLOVIČ GRJAZNOV, VNIISP, MOSKVA

663.5 : 66.066 : 554.844

Etylalkohol je možno získat zkvašováním cukru, nebo syntézou z etylenu. V prvním případě jsou surovinou škrobnaté plodiny nebo řepná melasa, v druhém případě jsou to přírodní plyny, popř. také zplodiny, vznikající při krakování naftových produktů.

V obou případech je etylalkohol doprovázen příměsemi, které se oddělují při rektifikaci.

Jakost rektifikovaného lihu se posuzuje podle stupně vyčištění od příměsí, což v značné míře závisí na složení a vlastnostech těchto příměsí.

Složení příměsí v lihu závisí na výchozí surovině a na její jakosti. Výsledky rozborů obilno-bramborového, melasového a syntetického lihu jsou uvedeny v tab. 1.

Tabulka 1

Výsledky rozborů surového lihu obilno-bramborového (I), melasového (II) a syntetického (III)

Poř. čís.	Ukazatel	I	II	III
1	lihovitost	89,0	89,4	92,8
2	kyselost mg/l	27,0	53,7	9,7
3	estery mg/l	356,0	344,0	104,0
4	aldehydy % obj.	0,005	0,036	0,9
5	metanol % obj.	0,12	stopy	stopy
6	přiboudliny (podle Komarovského)	0,36		nevýrazné zbarvení

Chemickým rozбором surového lihu (tab. 1) není možno zjistit kvalitativní složení příměsí a proto bylo k jejich stanovení použito rozdělovací chromatografie na papíře.

Jednotlivé složky aldehydů, esterů a vyšších alkoholů, obsažených v příměsích, byly zjišťovány ve výchozích surovinách i v produktech rektifikace.

Chromatografickému zjišťování jednotlivých aldehydů na papíře i ve sloupcích byl již věnován značný počet výzkumných prací [1, 2, 3, 4, 5].

## Aldehydy

V předložené práci byly jednotlivé složky aldehydů zjišťovány tak, že byly převedeny na 2,4-dinitrofenylhydrazony a potom rozděleny na papíře. K přípravě 2,4-dinitrofenylhydrazonů aldehydů je zde používáno nasyceného roztoku 2,4-dinitrofenylhydrazinu v 2 N HCl, který se nalezí do baňky, postavené do ledové lázně. Do baňky s roztokem 2,4-dinitrofenylhydrazinu se po kapkách přidává lůh, obsahující aldehydy, až se vyloučí sedlina, načež se baňka ponechá přes noc v ledové lázni. Vyloučené hydrazony se odfiltrují a několikrát promyje 2 N HCl a vodou. K překrystalování bylo použito vroucího etylalkoholu, zbaveného přiboudlin a aldehydů. Aby se krystaly lépe vylučovaly, ponechá se baňka s roztokem hydrazonů přes noc v ledové lázni. Sedlina se opatrně dekantuje a vysuší ve vakuu. Na pruh „středního“ chromatografického papíru, napuštěného 25%ním roztokem dimetylformamidu v etylalkoholu, nanáší se 0,01 až

0,04 ml roztoků hydrazonů v benzenu. Rozdělení se provádí *n*-cyklohexanem vzestupně v komoře, nasycené parami cyklohexanu,\* a to během 6–7 h při teplotě 5–10°C.

Tabulka 2

Body tání standardních hydrazonů

Poř. čís.	hydrazon	bod tání hydrazonů °C	
		podle literatury	přípravených
1	formaldehydu	168	166
2	acetaldehydu	168	168
3	furfurolu	229	226
4	butylaldehydu	126	123
5	propylaldehydu	155	154
6	akroleinu	165	164,5

Před chromatografickým rozbořem aldehydů, obsažených v lihu, byly připraveny standardní (srovnávací) hydrazony z chemicky čistých aldehydů: formaldehydu, acetaldehydu, furfurolu, butylaldehydu, propylaldehydu a akroleinu. Aby byla přezkoušena čistota připravených standardních hydrazonů, byly stanoveny jejich body tání. Výsledky jsou uvedeny v tab. 2.

Hodnoty  $R_f$  a  $R_x$  standardních hydrazonů a aldehydů, obsažených v lihu, jsou uvedeny v tab. 3. Hodnota  $R_x$  byla počítána na butylaldehydu.

Tabulka 3

Hodnoty  $R_f$  a  $R_x$  standardních hydrazonů a aldehydů z lihu

Poř. čís.	standardní hydrazony	hodnoty $R_f$ a $R_x$				
		standard		I	II	III
		$R_f$	$R_x$	$R_f$	$R_f$	$R_x$
1	formaldehydu	—	0,66	—	—	—
2	acetaldehydu	0,69	0,73	0,68	0,69	0,75
3	butylaldehydu	0,81	1,00	0,80	—	—
4	propylaldehydu	0,75	0,90	—	—	0,89
5	akroleinu *	0,77	0,81	0,76	—	0,79

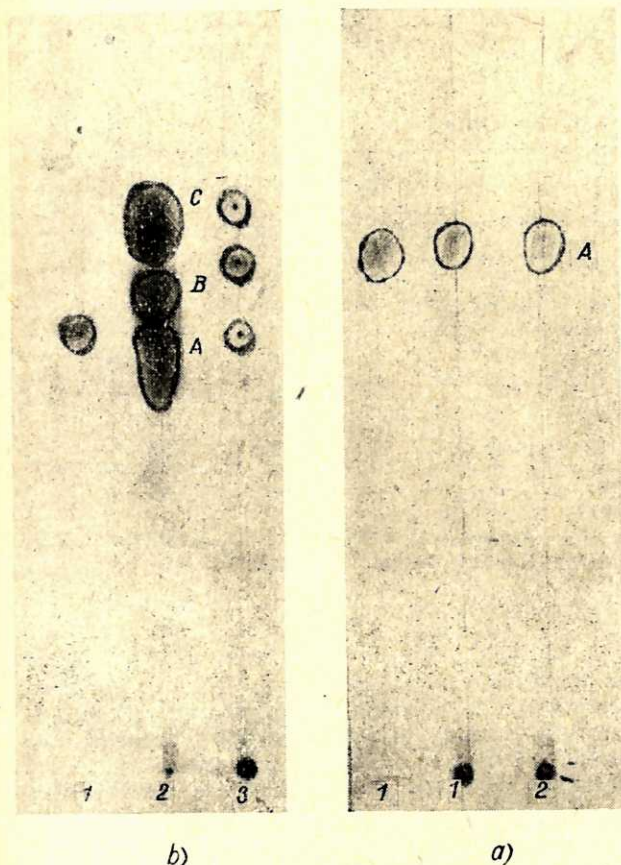
Na chromatogramu (obr. 1) jsou uvedeny výsledky chromatografické analýzy aldehydů surového lihu, vyrobeného ze silně defektní škrobnaté suroviny (proso IV. defektního stupně, pšenice III. stupně, brambory namrzlé a nahnilé).

V surovém lihu z normální suroviny je přítomen jenom acetaldehyd (obr. 1). Odlišnost hydrazonů aldehydů se na papíře projevovovala nejenom v hodnotách  $R_f$  anebo  $R_x$ , ale i v zbarvení skvrn na chromatogramech, které měly různou barvu bez vyvolání. Tak hydrazon acetaldehydu je např. zbarven světle zeleně, butylaldehydu zelenožlutě, propylaldehydu bledě růžově.

\*) Metoda byla doporučena I. A. Jegorovým (Bachův ústav biochemie AV SSSR).



Z výsledků chromatografického rozboru aldehydů je možno vyvodit, že v lihu ze silně defektní škrobnaté suroviny může být vedle acetaldehydu také akrolein a butylaldehyd. Jejich přítomnost v lihu lze vysvětlit tím, že při rozkladu obilí nebo brambor za zvýšené teploty a vlhkosti jsou dány všechny podmínky pro biochemické pochody, při nichž se hromadí vedlejší příměsi. V syntetickém lihu, vyrobeném přímou hydratací, je obsažen acetaldehyd, propylaldehyd a akrolein.

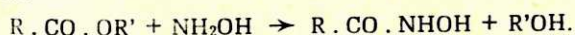


Obr. 1. Chromatogramy aldehydů, přítomných v lihu  
a) z normální suroviny, b) z defektní škrobnaté suroviny; 1 – surový lih z normální suroviny, 2 – standardy, 3 – surový lih z defektní suroviny, A – acetaldehyd, B – akrolein, C – butylaldehyd

Zjišťování jednotlivých složek ve skupinách esterů a vyšších alkoholů, obsažených v příměsích, které bylo prováděno rozdělovací chromatografií na papíře v surovém lihu, vyrobeném ze škrobnaté suroviny normální jakosti a z melasy, zakládalo se na jejich přeměně v netěkavé sloučeniny, jež byly potom rozděleny na papíře [6, 7].

### Estery

Estery, obsažené v lihu, byly zjišťovány podle kyselinové i alkoholové skupiny. Zjišťování esterů podle kyselé složky je založeno na reakci esterů s hydroxylaminem v zásaditém roztoku podle rovnice



Takto se dostane hydroxamová kyselina – netěkavá sloučenina, která reaguje s ionty  $Fe^{3+}$  a vytvoří červenohnědě zbarvený komplex  $Fe^{3+}$ -hydroxamátu, což je důkazem hydroxamových kyselin na papíře.

Estery se z lihu vyloučí rozmícháním lihu s éte-

rem a vodou v poměru 1:2:1. Po protřepání a jednodenním ustání oddekanuje se éterová vrstva, z níž se éter úplně odpaří ve vakuu. Z koncentráту se estery oddestilují a koncentrují na mikrokolóně, načež se připraví roztok esterů v metanolu. Estery se převedou v kyseliny hydroxamové metodou popsanou v [6], načež se nanesou na papír v celkové koncentraci asi  $10^{-5}$  molu v podobě skvrny průměru 2–3 mm. Rozdělení se provádí vzestupným proudem. Jako rozpouštědla bylo použito směsi *n*-butylalkoholu, ledové kyseliny octové a vody v poměru 4:1:5; vyvolává se 10% ním roztokem NaOH v metanolu. Hodnoty  $R_f$  zjištěných esterů podle kyselých složek jsou uvedeny v tab. 4.

Tabulka 4

Hodnoty  $R_f$  esterů (podle kyselých složek)

Poř. čís.	ester	hodnota $R_f$		
		standard	I	II
1	octan metylatý	0,8	0,79	0,8
2	octan etylatý	0,8	0,80	0,8
3	octan izoamylatý	0,8	0,81	0,8

Zjišťování esterů podle alkoholové složky se provádí tak, že estery se nejprve zmýdelní alkáliemi, aby se uvolnily alkoholy, načež se alkoholy zesílí nejméně na 88 % obj. a převedou na těkavé nitroftaláty pomocí 3-nitroftalanhydridu metodou popsanou v [7]. Tyto nitroftaláty se pak po rozpuštění v absolutním acetonu nanášejí na papír v podobě skvrn o průměru 3–5 mm. Rozdělení se provádí sestupným proudem.

Tabulka 5

Hodnoty  $R_x$  (pro alkoholovou složku)

Poř. čís.	alkohol	hodnota $R_x$		
		standard	I	II
1	metylalkohol	0,30	0,29	0,30
2	etylalkohol	0,47	0,47	0,47
3	izoamylalkohol	1,00	1,00	0,99

Jako rozpouštědla bylo použito směsi *n*-butylalkoholu a amoniaku v poměru 30:15. Přitom se po odstání horní vrstva naleje do lodičky, kdežto spodní vrstva se vpraví na dno nádoby, aby ovzdu-

Tabulka 6

Hodnoty  $R_x$  jednomocných alkoholů

Poř. čís.	alkoholy	hodnota $R_x$		
		standard	I	II
1	metylalkohol	0,30	0,29	0,28
2	etylalkohol	0,47	0,46	0,46
3	izopropylalkohol	0,74	—	—
4	propylalkohol	0,78	0,77	0,79
5	izobutylalkohol	0,90	0,92	0,91
6	izoamylalkohol	1,00	1,00	1,00

ší chromatografické komory bylo nasyceno. Aby po vysušení papíru při teplotě 150–180°C bylo dosaženo zřetelnějšího vyvinutí skvrn při vyvolání, doporučuje se na 100 ml lihového roztoku 4-metylbubeliferonu (vývojka) přidat 4–5 ml lihového roztoku bromthymolové modře v 95–96% ním



Tabulka 7

Výsledky rozboru lihových produktů, odebraných z přístroje

Poř. čís.	druh lihové kapaliny	lihovitost [% obj.]	kyselost [mg/l]	estery [mg/l]	aldehydy [% obj.]	metanol [% obj.]	přibloudlina [% obj.]
1	surový líh	84,5	27,0	316,8	0,003	0,08	0,5
2	úkap	94,8	20,4	280,00	0,6	10,0	—
3	epurát	53,0	11,3	141,1	0,00025	0,01	0,4
4	dokap	88,0	12,0	299,2	0,0035	0,08	2,0
5	rafinovaný líh	95,6	12,0	44,0	0,0005	0,02	0,005
6	nepasterovaný	95,8	128,0	202,4	0,022	0,3	—

Tabulka 8

Rozdělení příměsí lihu v dvoukolonovém rektifikačním přístroji

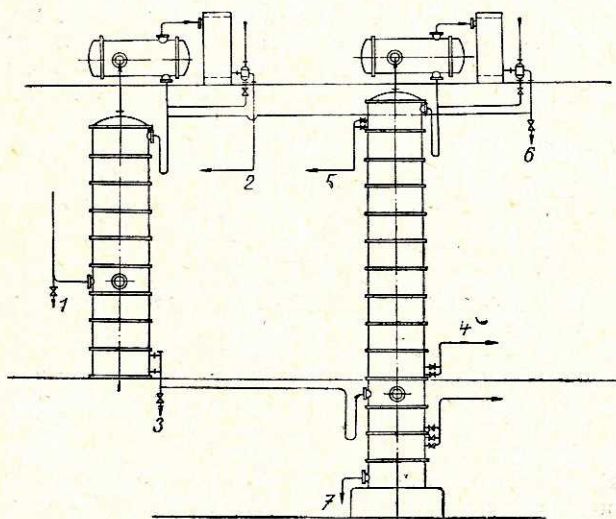
Poř. čís.	příměsí v lihu	surový líh	úkap	epurát	dokap	přibloudlina	rafinovaný líh	nepasterovaný líh
1	acetaldehyd	+	+	+	+	—	+	+
2	akrolein	+	+	+	+	+	+	+
3	butylaldehyd	+	+	—	—	—	—	—
4	kyselina octová	+	+	+	+	+	+	+
5	octan metylnatý	+	+	+	+	+	+	+
6	octan etylnatý	+	+	+	+	+	+	+
7	octan izoamylnatý	+	—	+	+	+	—	—
8	metylalkohol	+	+	+	+	+	+	+
9	etylalkohol	+	+	+	+	+	+	+
10	propylalkohol	+	+	+	+	+	+	+
11	izobutylalkohol	+	—	+	+	+	—	—
12	izoamylalkohol	+	—	+	+	+	+	—

Poznámka: + ..... přítomen, — ..... nepřítomen

[obj.] alkoholu. Získané hodnoty  $R_x$  podle alkoholové složky, počítané na izoamylalkohol, jsou v tab. 5.

### Alkoholy

Pro zjištění jednotlivých složek alkoholů v surovém lihu I a II bylo použito metody k identifikaci jednotlivých alkoholových složek esterů, popsané v [7]. Pro srovnání byly použity chemicky čisté alkoholy a to metyl-, etyl-, propyl-, izopropyl-, izobutyl- a izoamylalkohol. Hodnoty  $R_x$ , počítané na izoamylalkohol, jsou uvedeny v tab. 6.



Obr. 2. Schéma odběru lihových produktů z přístroje  
1 — surový líh, 2 — úkap, 3 — epurát, 4 — dokap, 5 — rafinovaný líh, 6 — nepasterovaný líh

### Závěr

Z výsledků chromatografického rozboru obilnamborového a melasového surového lihu můžeme vyvozovat, že pochází-li ze suroviny normální jakosti, pak obsahuje z esterů octan metylnatý, etylnatý a izoamylnatý, a z alkoholů metyl-, etyl-, propyl-, izobutyl- a izoamylalkohol. Jiné estery a jednomocné alkoholy nebyly v surovém lihu nalezeny.

Aby mohly být stanoveny vlastnosti a identita příměsí, které se vyskytují při rektifikaci lihu v dvoukolonovém kontinuálním rektifikačním přístroji, byly z něho za provozu odebrány produkty a analyzovány na obsah aldehydů, esterů a alkoholů v příměších popsány chemickými a chromatografickými metodami. Výsledky chemického rozboru lihových produktů jsou uvedeny v tab. 7.

Místa odběru jednotlivých lihových produktů z dvoukolonového rektifikačního přístroje jsou vyznačena na obr. 2. Údaje, charakterizující identitu příměsí v přístroji, jsou uvedeny v tab. 8.

Získané údaje charakterizují kvalitativní a kvantitativní složení příměsí podle aldehydů, esterů a jednomocných alkoholů v závislosti na druhu a jakosti suroviny, zpracovávané na líh, jakož i jejich vlastnosti, rozdělení v přístroji a schopnost oddělovat se při rektifikaci.

Přeložil inž. A. Seiler

### Literatura

- [1] Nejman a kol.: Chromatografičeské rozdělení difenylhydrazonů na acetylrovanou bumage. DAN SSSR 81, 5, 841 (1951)
- [2] Sýkora V., Procházka L.: Identifikace 2,4-dinitrofenylhydrazonu karbonylových sloučenin papírovou chromatografií. Chem. Listy 11, 1674 (1953)



- [3] Henze R., Baker C. H.: Carbonylcompounds in apple storage volatiles. J. Agric. and Food Chem. 2, 1118 (1954)
- [4] Labat J.: Nuevas tecnicas cromatograficas y su aplicacion al analisis de accites esenciales. An. Diilce-nas gnm. 6, 19 (1953)
- [5] Elvidge I. A., Whalley M.: Chromatographic separation of 2,4-dinitrophenylhydrazones. Chem. and Indust. 21, 529 (1955)
- [6] Adiense B., Tompson R.: Separation of saturated mono-hydroxamic acids by partition chromatography of scientific research. Series B, Biological Sciences vol. 4, No 2, May 1951, 120
- [7] Siegel A., Schlöge K.: Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von einwertigen Alkoholen. Mikrochemie vereinigt mit Mikrochemica Acta 40, 383 (1953)

# ИДЕНТИФИКАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ, ЭФИРОВ И ВЫСШИХ СПИРТОВ В ПРОДУКТАХ РЕКТИФИКАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

# IDENTIFIKATION DER ALDEHYDE, ESTER UND HÖHEREN ALKOHOLE IN REKTIFIKATIONSPRODUKTEN VON ÄTHYLALKOHOL

# DETERMINATION OF ALDEHYDES, ESTERS AND HIGHER ALCOHOLS IN PRODUCTS OF RECTIFICATION OF ETHYL ALCOHOL

Из результатов хроматографического анализа зерно-картофельного и пато-точного спирта-сырца можно вывести заключение, что при применении исходного сырья нормального качества содержит спирт следующие эфиры: уксусно-метилловый, уксусно-этиловый и уксусно-изоамиловый. Кроме эфиров были обнаружены следующие спирты: метиловый, этиловый, пропиловый, изобутиловый и изоамиловый. Других эфиров и спиртов в сырце не обнаружено.

С целью определения свойств и точной идентификации примесей встречающихся при ректификации спирта-сырца в двухколонном ректификационном аппарате непрерывного действия, были отобраны при работе аппарата пробы подвергавшиеся анализу на содержание альдегидов, эфиров и спиртов с применением химических и хроматографических методов. Результаты химического анализа спиртовых продуктов приведены в таблице 7.

Места отбора проб спиртопродуктов на двухколонном ректификационном аппарате указаны на рис. 2. Данные характеризующие распределение примесей в аппарате приведены в таб. 8.

Полученные данные характеризуют качественный и количественный состав примесей из группы альдегидов, эфиров и одноатомных спиртов в зависимости от характера и качества перерабатываемого на спирт сырья. Одновременно определяются также свойства примесей, их распределение в аппарате и способность к их удалению из спирта при ректификации.

Aus den Ergebnissen der chromatographischen Analyse von Getreide-Kartoffel- und Melasserohspiritus kann deduziert werden, dass der aus Rohstoffen normaler Qualität erzeugte Spiritus von den Estern das Methyl-, Äthyl- und Isoamylacetat, von den Alkoholen den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol enthält. Andere Ester und monovalente Alkohole wurden im Rohspiritus nicht gefunden.

Um Eigenschaften und Identität der bei der Spiritusrektifikation in einem 2-Kolonnen-Rektifikationsapparat vorkommenden Beimengungen zu bestimmen, wurden aus dem Betriebsapparat Proben abgenommen und mittels chemischer und chromatographischer Methoden auf den Gehalt an Aldehyden, Estern und Alkoholen geprüft. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in der Tab. 7 angeführt.

Die Probenabnahmestellen der Spiritusprodukte aus dem 2-Kolonnen-Rektifikationsapparat sind auf der Abb. 2 bezeichnet. Die Angaben, die die Identität der Beimengungen im Apparat charakterisieren, sind in der Tab. 8 angeführt.

Die gewonnenen Angaben charakterisieren die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Beimengungen in Einteilung auf Aldehyde, Ester und monovalente Alkohole in der Abhängigkeit von der Art und Qualität des verarbeiteten Rohstoffes, sowie auch ihre Eigenschaften, ihre Verteilung im Apparat und die Trennungsfähigkeit bei der Rektifikation.

The results of chromatographic analysis of raw spirit produced from corn, potatoes and molasses indicate, that if obtained from raw materials of average quality it contains the following esters: methyl acetate, ethyl acetate and isoamyl acetate. Further it contains the following alcohols: methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, isobutyl alcohol, isoamyl alcohol. No other esters or monovalent alcohols have been traced.

To determinate exactly the properties and identity of admixtures originating during the rectification process in double column, continuous rectifying installations, samples were taken from various parts of an operating installation and analysed both chemically and chromatographically for aldehydes, esters and alcohols. The results of chemical analysis are presented in Table 7.

The points from where analysed samples have been taken are indicated on Fig. 2. Distribution of admixtures in individual stages of rectifying process is indicated in Table 8.

The results of research work characterize the composition of admixtures (aldehydes, esters and monovalent alcohols) in dependence on the kind and quality of raw materials used for fermentation. Their properties, the distribution in various stages and the ability to be removed by rectification are discussed.