Lihovarství a droždářství

Azeotropní uvolňování lihových složek první frakce destilace během rektifikace

003.551.4:543.544
003.51:543.8

Chromatografický rozbor prvních frakcí destilace lihu vyrobeného z melasy

IRENEUS AUGUZSTYNOWICZ, Łódzkie Zakłady Przemysłu Spiritusowego „Polmos”

Vlastní proces rektifikace lihu ve dvoukolonové nebo vícekolonové destilační aparatuře závisí především na kondenzaci lihu téměř do azeotropní směsi etanol—voda, jakož i na odstranění frakce obsahující zkondenzované složky první destilační frakce ze surovin a nedestilované. Odstraňování postranní frakce z destilačního souboru, obsahující zkondenzované složky přiboudliny, je z technologického hlediska postupem nekomplikovaným, zatímco odstranění složek první destilační frakce při rektifikaci lihu vyrobeného z melasy bývá někdy nemožné, a je známo [1], že se získá rektifikát špatného kvalitativního složení. Dále podrobně neznáme složení

znečišťujících látek v první frakci destilace lihu vyrobeného z melasy, jakož i nedostatky procesu rektifikace vlivem složení surovin, které mají řadu složek lišících se chemickým složením, vlastnostmi a rozpustností ve vodě, takže jsou příčinou mnoha nejasností v technologii. V technické literatuře [2, 3, 4] nacházíme rektifikační činitele mnoha složek, které při vysoké čistotě lihu mají charakter první frakce destilace. V prvních frakcích destilace [5] se nachází acetaldehyd, metylacetát, etylacetát, acetal i metanol. Celkový obsah znečišťujících látek dosahuje přibližně 3 %.

Griaznow *et al.* [6] identifikovali v první frakci des-

tilace lihu vyrobeného z melasy metylacetát a etylacetát, metylpropionát a etylpropionát, jakož i kyselinu octovou. Lž autor [7] udává, že znečišťujícími látkami první frakce destilace lihu vyrobeného z melasy, brambor a obilnin jsou dietyler, acetaldehyd, metylacetát a etylacetát, metanol, etylpropionát, trimetylamín a trietylamín. Jęgorow *et al.* [8] zjistili, že nesnadno oddělitelnou složkou lihu vyrobeného z melasy je etylbutyrát jako ukazatel rektifikace blízký se jednotce.

Skupiny esterů, kyselin a aldehydů v prvních frakcích destilace lihu vyrobeného z melasy identifikovali Skibniewski, Kumider a Beer [9]. Tito autoři použili k extrakci n-pentan a v zahuštěném extraktu na sloupci plynového chromatogramu zjistili přítomnost těchto esterů: acetátů kovů, etylu, izobutylu a izoamylu, etylpropionátů, metylbutyrátu a etylbutyrátu, etylesteru kyseliny kapronové, etylesteru kyseliny izovalerové, jakož i izopropylesteru kyseliny valerové. Ve skupině izolovaných kyselin byly zjištěny kyseliny octová, propionová, izomáslná, máslná, izovalerová, valerová, kapronová, enantová, kaprylová, pelargonová a kaprinová. U skupiny izolovaných aldehydů byly zjištěny tyto aldehydy: octový, propionový, izomáslný, máslný, izovalerový, jakož i nenasycený aldehyd krotónový. Walōwa [10] při použití extrakční metody a plynové chromatografie identifikovala v prvních frakcích destilace lihu vyrobeného z melasy metylformiát a etylformiát, metylacetát, etylacetát a butylacetát, etylpropionát, etylizobutyryl, jakož i izobutyryl. Drews *et al.* [11] konstatovali, že z hlediska pracnosti při odstranění znečišťujících látek první frakce destilace lihu vyrobeného z melasy jsou dva nenasycené aldehydy — akrolein a krotónaldehyd.

Autor této práce [1, 12] při použití plynového chromatografu a hmotového spektrometru k identifikaci zjistil, že složkami první frakce destilace lihu vyrobeného z melasy jsou acetaldehyd, aceton, etylacetát, acetalmetyletylacetalddehyd, benzen, metanol, jakož i acetal-dietylacetalddehyd. Mimořádně složité kvalitativní složení látek identifikovaných v prvních frakcích destilace lihu vyrobeného z melasy, zahrnující několik skupin chemických sloučenin počnaje acetaldehydem vroucím při teplotě 20,2 °C až po kyselinu kaprinovou vroucí při teplotě 268 °C, působí přirozeně na technologické oddělení složek první frakce destilace lihu v průběhu rektifikace a spíše tento soubor pracovního postupu ztěžuje.

Cílem této práce bylo zjistit, které složky lihu vyrobeného z melasy se odseparují během rektifikace v prvních frakcích a zda tyto složky destilují azeotropně. Dosažení takového cíle se dalo uskutečnit přesnou destilací mnoha vzorků prvních frakcí destilace melasového lihu, chromatografií přítomných složek v destilovaných frakcích a náležitou identifikací a zjištěním struktury molekul analyzovaných složek při aplikaci hmotového spektrometru.

Pokusná část

Analyzované první frakce destilace lihu získané z melasy byly vyprodukované v pěti lihovarských závodech. Vzorky se odebíraly v letech 1975 až 1977 a označovaly postupnými abecedními písmeny. První frakce destilace označované písmeny A, B, C, D, E, F, G, H a I se získaly z přístroje rektifikujícího suroviny, zatímco vzorky označované písmeny J, K, L, M a N byly původem ze dvou závodů, kde se získaly v aparatuře odporové rektifikační. Připravené destilační vzorky byly zpracovány ve skleněné destilační aparatuře skládající se z těchto částí:

1. destilační baňka o obsahu 4 dm³ s kontrolním teploměrem na vyhříváném plášti firmy Elektrothermal, vybaveným termoregulátorem umožňující regulaci v rozsahu 0 až 10;

2. destilační skleněná kolona Krellova s 30 příklopovými půlkami vybavenými kontrolními teploměry a vzorovacími kohouty;

3. kompenzační vložky vybavené ohřevem, umožňující nepřetržité napájení kolony s rovinou přiváděnou k 24 půlkám;

4. automatická hlavice firmy Quickfit vybavená automatickým regulátorem odběru frakce, zajišťujícím regulovaný odběr destilátu v závislosti na množství.

První frakce destilace se destilovaly takto: Odměřily se 3 dm³ prvních frakcí do destilační baňky a uvedl v činnost systém ohřevu. Po 4 hodinách od dosažení plného tlaku a obrácení toku automatický regulátor pro odběr frakcí je rozděloval na 5 až 9 dvoustupňových až třístupňových frakcí, tvořících materiál pro analytický výzkum. Chromatografický rozbor se uskutečnil plynovým chromatografem V. Giede 18/3 s ionizačním detektorem argonovým, používajícím analytické sloupce označené číslicemi 84 a 85. Ocelový sloupec č. 84 o průměru 4 mm a celkové délce 6 m je vyplněn dietylhxylestrem kyseliny sebakové, aplikované v množství 14 % na chromosorb WAW 80-100. Ocelový sloupec č. 85 o průměru 4 mm a celkové délce 7 m se skládá ze třímetrové kolony vyplněné z dietylhxylestrem kyseliny sebakové aplikované v množství 14 % na chromosorb WAW 80-100, jakož i ze 4metrového sloupce vyplněného diglycerolem, aplikovaným v množství 12 % na WAW 60—80 mesh.

Pracovní podmínky chromatografu:

	Sloupec č. 84	Sloupec č. 85
— teplota v termostatu	+ 70 °C	+ 82 °C
— teplota evaporace	+ 140 °C	+ 140 °C
— zesílení	10 ¹⁰ × 1	10 ¹⁰ × 1
— napětí v detektoru	1200 V	1200 V
— rychlost nosného plynu	42 ml/min	34 ml/min
— posun pásma v extraktoru	20 cm/h	20 cm/h

Náležité doplňování par v kolonách chromatografických, na nichž bylo třeba dosáhnout správného rozdělení složek přítomných v prvních frakcích, bylo obtížným analytickým úkolem, který bylo nutno plnit. Při vstřikovávání do chromatografického sloupce č. 85 jsou vzorky destilovaných frakcí rozděleny tak, že před píkem etanolu se nacházejí téměř všechny složky, kdežto sloupec č. 84 umožňuje posunout na pík etanolu složky, které by popřípadě mohly být zakryty píky etanolu na sloupci č. 85, etylacetátu nebo acetátu. Aplikace těchto citlivých kolon chromatografických při řešení závažných problémů analýzy u prvních frakcí destilace značně ztěžuje zjištění složitěho charakteru lihovarských surovin.

Kvalitativní identifikace složek destilovaných frakcí probíhala na sloupcích č. 84 a 85 na základě srovnání dob retence píků zaregistrovaných na chromatogramech s dobami retence látek vstřikovaných do sloupců jednotlivě a ve směsích. Se zřetelem na analýzu směsi s neznámým molekulovým složením bývá látková analýza často chybná, takže se přistupuje k výzkumu struktury a hmotového složení látek jako složek první frakce destilace lihu vyrobeného z melasy. Tyto výzkumy se prováděly aplikací plynového chromatografu napojeného na hmotový spektrometr o vysoké aktivitě Varian MAT 711. Takové uspořádání je velmi cenné vzhledem k tomu, že se současně získá chromatografický záznam analyzovaného vzorku na pásku registrátoru a výzkum struktury probíhá při značné diferenciaci, což prakticky vyloučí analytické chyby. V tabulce 1 je uveden soubor složek zjištěných v analyzovaných vzorcích první frakce při destilaci lihu vyrobeného z melasy, zatímco v tabulce 2 jsou uvedeny vlastnosti těchto chemických látek.

Tabulka 1. Složky identifikované ve vzorcích prvních frakcí při destilaci lihu

Název	Písmeny označené vzorky prvních frakcí při destilaci lihu											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Acetaldehyd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Akrolein	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Aceton	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Metanol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acetaldimetylacetaldehyd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Etylacetát	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Metyletylketon	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Benzen	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acetalmetylylacetalddehyd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Diacetyl	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Krotonaldehyd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acetaldietylacetaldehyd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Dimetyldisulfid	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Autorem prováděné periodické destilace u mnoha vzorků prvních frakcí při destilaci lihu vyrobeného z melasy ukázaly značnou složitost vlastností chemických látek první frakce destilace, které znečišťují lihovou surovinu. Zevrubná analýza průběhu teplot při periodických destilacích a oddělování velmi úzkých frakcí, které se potom chromatografovaly, aby neunikly různým reakcím mezi kondenzovanými složkami, ukázaly, že oddělení většiny složek první frakce při destilaci vlastního lihu souvisí s azeotropní destilací. Rozhodně je však správné, že ani při nejpřesnějším destilačním procesu nelze oddělovat čisté azeotropní látky. U ostatních, mimo úzké frakce, budou znečišťujícími složkami složky destilující zeotropně a azeotropně ve smyslu sousedních frakcí, takže v izolovaných frakcích mohou se nacházet azeotropní látky příbuzné nebo téměř příbuzné. V tabulce 3 jsou uvedeny dodatečně azeotropní látky tvořené složkami první frakce při destilaci s metanolem, etanolem, etylacetátem a vodou.

Budeme-li analyzovat výsledky periodických destilací prvních frakcí při destilaci lihu vyrobeného z melasy a srovnávat je s údaji uvedenými v tabulce 3, objeví se náznak, že v rektifikačním procesu lihu vyrobeného z melasy mají velký význam dva azeotropní činitele. Jde o metanol a etylacetát, které se tvoří se znečišťujícími

látkami lihu, vykazujícího často vyšší teplotu varu než etanol nebo vznikající v hraničním případě při 109,5 °C dodatečně azeotropní látky vroucí níže než látky tvořící se při znečištění s etanolem, kde tyto vlastnosti umožňují odstraňování znečišťujících látek ze suroviny.

K objasnění a identifikaci složek prvních frakcí při destilaci lihu vyrobeného z melasy, přítomných především v surovinách lihu vyrobených z melasy, které je možné oddestilovat ze surového lihu, byla vypracována společně s pracovníky Laboratoře hmotové spektrometrie UG* kontinuální laboratorní metoda separace a identifikace složek první frakce při destilaci v lihových surovinách různého původu. Zevrubný popis těchto studií bude uveden v naší příští publikaci. Při použití této metody lze oddělit ze surového lihu vyrobeného z melasy a identifikovat tyto sloučeniny: acetaldehyd, aceton, metanol, acetaldimetylacetaldehyd, etylacetát, benzen, acetalmetylylacetalddehyd, diacetyl, acetal, jakož i dimetyldisulfid. Na obr. 1 je chromatogram složek první frakce separovaných při destilaci ze surového lihu vyrobeného z melasy. Dále bylo třeba objasnit, zda skutečně metanol a etylacetát mají vlastnosti azeotropických činitelů v procesu rektifikace při odstraňování identifikovaných chemických látek z lihu, které mají vyšší bod varu než etanol. K tomu sloužily molekulární a kontinuální destilace používající jako surovinu etanol chemicky čistý 96% pro spektroskopii z výroby Lodžských závodů lihovarského průmyslu „Polmos“, do kterých se přidávaly v několika sériích tyto látky: etylacetát, benzen, diacetyl, metanol, krotonaldehyd, acetal a dimetyldisulfid. Obrázek 2 znázorňuje chromatogram průběhu destilace. Vzhledem k tomu, že se při práci zjistilo také, že stopová množství acetalu, krotonaldehydu a dimetyldisulfidu značně znečišťují nepasterovanou melasu, přistoupilo se také k molekulárnímu výzkumu luxusních lihu obsahujících různé koncentrace těchto chemických složek. Zjistilo se, že tato znečištění ve stopových množstvích způsobují vady organoleptické povahy u rektifikovaných látek, narušují dobu zbarvení testu podle Langa a postihují především jakost přiboudliny stanovované kolorimetricky.

Většina chemických sloučenin identifikovaných v prvních frakcích při destilaci a v surovém melasovém lihu se nalézala v lihovarských surovinách, whisky a v pivu, naproti tomu se nedostávaly pravděpodobně analytické metody umožňující stanovit všechny tyto složky v prvních frakcích při destilaci a v surovém melasovém lihu.

*J Výzkum struktury a analýzu molekul složek provedl dr. J. Szafraň z Laboratoře hmotové spektrometrie gdaňské univerzity.

Tabulka 2. Vlastnosti složek první frakce při destilaci lihu vyrobeného z melasy

Název	Vzorec	Molekul. hmotnost	Teplota varu °C	d_{4}^{20}	n_D^{20}	Rozpustnost ve vodě teplé 20 °C
Acetaldehyd	C_2H_4O	44,05	20,2	0,783	1,3316	snadno rozpustný
Akrolein	C_3H_4O	56,06	52,1	0,8390	1,4717	20%
Aceton	C_3H_6O	58,08	56,3	0,791	1,3591	snadno rozpustný
Metanol	CH_4O	32,04	64,6	0,7915	1,3306	snadno rozpustný
Acetaldimetylacetaldehyd	$CH_4H_{10}O_2$	90,00	65,1	0,8590	1,3665	32 %
Etylacetát	$C_4H_8O_2$	88,11	77,1	0,9021	1,3719	6,3 %
Metyletylketon	$C_5H_{10}O$	72,10	79,6	0,810	1,3789	29,2 %
Benzen	C_6H_6	78,11	80,1	0,8790	1,5011	0,01%
Metyletylacetone	$C_5H_{12}O_2$	104,10	87,0	—	—	—
Diacetyl	$C_4H_6O_3$	86,09	88,0	0,990	1,3933	20 %
Krotonaldehyd	C_4H_6O	70,09	102,0	0,8477	1,4362	7,2 %
Acetaldietylacetaldehyd	$C_6H_{14}O_2$	118,18	103,6	0,8254	1,3819	5 %
Dimetyldisulfid	$(CH_3)_2S_2$	94,19	109,5	1,0647	1,5260	0,1 %

Tabulka 3. Azeotropní údaje složek první frakce destilace lihu spojené s metanolem, etanolem, etylacetátem a vodou [16, 19, 20]

	Teplota Teplota varu °C	Teplota varu azeotropu s metanolem °C	Teplota varu azeotropu s etanolem °C	Teplota varu azeotropu s etanolem a etylacetátem °C	Teplota varu azeotropu s etanolem, etylacetátem a vodou °C	Teplota varu azeotropu s etanolem a vodou °C
Acetaldehyd	20,2		netvoří azeotropy			
Akrolein	52,1		netvoří azeotropy			
Aceton	56,3	55,5	netvoří azeotropy			
Metanol	64,6	—	netvoří azeotropy			
Dimethylacetal	65,2	57,5	61,8	—	—	—
Etylacetát	77,1	62,3	71,8	—	—	70,2
Metyletylketon	79,6	63,5	74,6	—	—	73,2
Benzen	80,1	57,5	68,5	—	—	64,9
Metyletylacetát	87,0	63,2	74,2	—	—	73,2
Diacetyl	88,0	62,0	73,9	—	—	—
Krotonaldehyd	102,0	netvoří azeotropy	—	—	70,0	78,0
Acetaldimethylacetaldehyd	103,6	netvoří azeotropy	78,2	75,1	—	77,8
Dimetyldisulfid	109,5	63,9	76,1	—	—	74,9

Obr. 1. Chromatogram chemických složek první frakce při destilaci surového lihu vyrobeného z melasy S₁₆. Sloupec č. 84. Velikost vzorku 2,0.

1 — acetaldehyd; 2 — akrolein; 3 — metanol; 4 — etanol; 5 — dimethylacetal; 6 — etylacetát; 7 — diacetyl; 8 — acetaldimethylacetaldehyd; 9 — benzen; 10 — acetyldimethylacetaldehyd

Z četných analytických prací uskutečněných autorem vyplývá, že uplatňované destilační metody analytické mají význam nejen badatelský, ale i technologický. Uvedené výsledky výzkumů mají objasnit také rektifikační část lihu, která se opírá o odstranění chemických látek ze suroviny, které mají bod varu často vyšší než etanol, které destilují v první frakci při destilaci jenom díky tomu, že vytvoří dodatečně azeotropní směsi vroucí nižší než azeotrop etanol—voda. Je třeba předpokládat, že další výzkumné práce uskutečněné s různými lihovar-

Obr. 2. Chromatogram destilované sloučeniny W4. Sloupec č. 84. Velikost vzorku 0,6.

1 — metanol; 2 — etanol; 3 — etylacetát; 4 — benzen; 5 — acetaldimethylacetaldehyd; 6 — dimetyldisulfid

skými surovinami, spojené hlavně s destilační metodou a chromatografickou analýzou na kapilárních kolonách a s identifikací složek hmotovým spektrometrem mohou rozšířit kvalitu identifikace chemických látek v lihu a umožní zjistit případné změny jak v technologii lihu, tak v jeho rektifikaci. Náležitě by bylo, aby se těmito pracemi zabývaly soubory pracovníků složených z biochemiků, analytiků, technologů a fyzikálních chemiků.

Závěr

1. Byla vypracována kvalitativní analytická metoda umožňující po destilačním zkondenzování složek první frakce destilace jejich prakticky přesnou identifikaci. Při použití této metody ve výzkumech se zjistilo, že složkami první frakce při destilaci lihu vyrobeného z melasy jsou acetaldehyd, akrolein, aceton, dimethylacetal, metanol, etylacetát, metyletylketon, benzen, acetaldimethylacetaldehyd, diacetyl, krotonaldehyd, acetaldimethyl-

acetaldehyd, jakož i dimetyldisulfid. Teplota varu těchto látek se pohybuje v rozmezí 20,2 až 109,5 °C.

2. Zjistilo se, že oddělení během rektifikace identifikovaných složek z první frakce při destilaci je možné jen tehdy, když první část těchto složek destiluje zeotropně při teplotách nižších než teplota varu etanolu; druhá část těchto složek obsahuje často složky vroucí při vyšší teplotě než etanol a tvoří dodatečné dvojsložkové, trojsložkové a čtyřsložkové azeotropní směsi vroucí též při nižší teplotě, než je teplota varu azeotropu etanol—voda.

3. Během rektifikace lze nejobtížněji odstranit z lihu vyrobeného z melasy acetaldietylacetaldehyd, krotionaldehyd nebo dimetyldisulfid. Ve špatných rektifikátech krotionaldehyd prodlužuje dobu odbarvení zkoušky podle Langa, přičemž stopová přítomnost všech tří organolepticky porušuje rektifikáty z melasy.

4. Během rektifikace lihu vyrobeného z brambor a melasy je třeba počítat s tím, že určitá část rektifikátů může zkracovat dobu odbarvení zkoušky podle Langa nebo vyvolat organoleptické poruchy, při tom i zvláštní vady vůně způsobené stopovými množstvími krotionaldehydu a dimetyldisulfidu.

Přeložil Ing. František Werfel

Literatura

- [1] AUGUSTYNOWICZ, I.: Analiza chromatograficzna frakcji przedgonowej otrzymanej z rektyfikowanych spirytusów melasowych. Chromatografický rozbor první frakce při destilaci získané po rektifikaci lihu vyrobeného z melasy. 1978, nepublikováno
- [2] JAROSZ, K., DERECKI, K.: Rektifikacja spirytusu okresowa i ciągła. Warszawa, PWT 1953
- [3] KRETSCHMAR, L.: Hefe und Alkohol. Berlin 1958
- [4] STABNIKOW, W. N.: Etylowyj spirt. Moskva 1978
- [5] Handbuch der Lebensmittelchemie. Alkoholische Genussmittel. Berlin 1968
- [6] GRIAZNOW, W. E.: Gazochromatograficeskije metody analiza i sostav primisiej v pieszczewom etilowom spirte. Moskva 1968
- [7] GRIAZNOW, W. E.: Fermentnaja i Spirtovaja Promyšlennost, 1972, č. 7, s. 13—15
- [8] JEGOROV, A. S. et al.: Prace Ukrajinského Institutu Przemyslu Spiritusowego. 1962, svazek VII.
- [9] SKIBNIEWSKI, Cz., BEER, J., KUMIDER, J.: Charakterystyka spirytusów o różnym stopniu oczyszczania pod względem ubocznych produktów fermentacji. Dokumentacja IPF, Warszawa 1971
- [10] WALÓW, M.: Badania nad składem i pochodzeniem zanieczyszczeń spirytusów surowych w różnych frekwencjach aparatu Barbeta. Poznań 1973 (doktorská práce)
- [11] DREWS, B. et al.: Branntweinwirtschaft 1965, č. 5, s. 77—80, s. 118—122
- [12] AUGUSTYNOWICZ, I.: Węglowodory i acetale w przedgonach spirytusów melasowych. 1975, nepublikováno
- [13] KAHN, J. W. et al.: J. Food Science, 1968, č. 33, s. 395—400
- [14] ADAM, R., MISSELHORN, K.: Branntweinwirtschaft, 1973, č. 24, s. 610—619
- [15] ZIOŁKOWSKI, Z.: Destylacja i rektyfikacja w przemyśle chemicznym. WNT, Varšava 1966
- [16] MALESINSKI, W.: Azeotropy. Varšava 1965
- [17] SCHUBERTH, H.: Thermodynamische Grundlagen der Destillation und Extraktion. Berlin 1972
- [18] BILLET, B.: Industrielle Destillation. Verlag Chemie 1973
- [19] HORSLEY, J. W., TEMPLIN, W. S.: Azeotropic Data. New York 1963
- [20] Azeotropic Data. Washington DC 1962 a 1973
- [21] Merck Index. Darmstadt 1975

Augustynowicz, I.: Azeotropní uvolňování lihových složek první frakce destilace během rektifikace. Chromatografický rozbor první frakce destilace lihu vyrobeného z melasy. Kvas. prům. 26, 1980, č. 1, s. 5—10.

Autor identifikoval vlastní kvalitativní analytickou metodou v první frakci při destilaci lihu z melasy celkem 13 složek, jejichž body varu kolísají v mezích 20,2 až 109,5 °C.

Oddělení těchto látek při rektifikaci je možné pouze,

když první část destiluje zeotropně při teplotách pod bodem varu etanolu a druhá část obsahuje složky vroucí při vyšší teplotě a tvoří dvousložkové až čtyřsložkové azeotropní směsi, vroucí při nižší teplotě, než je teplota varu azeotropu etanol—voda.

Při rektifikaci lihu z melasy se nejobtížněji odstraňuje acetaldietylacetaldehyd, krotionaldehyd nebo dimetylsulfid. Při rektifikaci lihu z brambor a melasy může určitá část rektifikátu prodlužovat dobu odbarvení zkoušky podle Langa nebo vyvolat organoleptické změny, včetně vad způsobených stopami krotionaldehydu a dimetylsulfidu.

Аугустынович, И.: Азеотропическое выделение спиртовых составляющих первой фракции дистилляции в ходе ректификации. Хроматографический анализ первых фракций дистилляции спирта, получаемого из мелассы. Квас. прум. 26, 1980, № 1, стр. 5—10.

Применяя свой собственный, оригинальный аналитический количественный метод, автор при дистилляции спирта, получаемого из мелассы, идентифицировал в первой фракции 13 составляющих с разными точками кипения в пределах от 20,2 до 109,5 °C. Отделение этих составляющих в ходе ректификации возможно лишь в том случае, если дистилляция первой части проходит азеотропически при температурах, находящихся ниже точки кипения этилового спирта, а вторая часть содержит составляющие, кипящие при более высокой температуре и образующие двух — трех- и четырехкомпонентные азеотропические смеси, кипящие при температуре ниже точки кипения азеотропической смеси этанол + вода.

При ректификации спирта, получаемого из мелассы трудно отделяются ацетальдиэтилацетальдегид, кротоновый альдегид и диметилсульфид. В ходе ректификации спирта, получаемого из мелассы или картофеля может часть продуктов ректификации увеличить длительность обесцвечивания пробы при применении метода Ланга, а также вызвать органолептические изменения, связанные с присутствием малых остатков кротонного альдегида и диметилсульфида.

Augustynowicz, I.: Azeotropic Liberation of Spirit Components of the First Distillation Fraction in the Rectification Process. Chromatographic Analysis of the First Distillation Fractions of Spirit Made of Molasses. Kvas. prům. 26, 1980, No. 1, pp. 5—10.

By applying his own analytic method the author has identified in the first fraction of distillation process of molasses spirit 13 components with different boiling points ranging from 20,2 to 109,5 °C. Separation of these components in the rectification process is possible only under specific conditions, i. e. if the distillation of the first part is azeotropic and takes place at temperatures below the boiling point of ethanol and if the second part contains components boiling at higher temperatures and forming two- three- and four-component azeotropic mixtures boiling at temperature lower than that of the ethanol + water azeotrope.

In the course of molasses spirit rectification it is extremely difficult to eliminate acetaldiethylacetaldehyde, crotonaldehyde and dimethyl sulphide. In molasses or potato spirit rectification certain components of rectification products may prolong time required for the Lang discolourization test or to cause organoleptic changes which sometimes are due to the presence of traces of crotonaldehyde and dimethyl sulphide.

Augustynowicz, I.: Die azeotropische Freisetzung der alkoholischen Bestandteile der ersten Destillationsfraktion während der Rektifikation. Chromatographische

Analyse der ersten Fraktionen des aus Melasse erzeugten Spiritus. Kvas. prům. 26, 1980, No. 1, S. 5—10.

Der Autor identifizierte mittels einer eigenen qualitativen analytischen Methode in der ersten Fraktion bei der Destillation des Spiritus aus Melasse insgesamt 13 Bestandteile, deren Siedepunkte zwischen 20,2 und 109,5 °C liegen. Die Abtrennung dieser Substanzen bei der Rektifikation ist nur dann möglich, wenn der erste Teil azeotropisch bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des Äthanol destilliert und der zweite Teil Bestandteile enthält, die den Siedepunkt bei höheren Tem-

peraturen haben und azeotropische Mischungen mit zwei bis vier Bestandteilen bilden, die bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des Azeotrops Äthanol-Wasser kochen. Bei der Rektifikation des Melassespirituss bereitet die größten Schwierigkeiten die Beseitigung von Acetaldehyd, Krotonaldehyd oder Dimethylsulfid. Bei der Rektifikation des Alkohols aus Kartoffeln und Melasse kann ein bestimmter Teil des Rektifikats die Zeit der Entfärbungsprobe nach Lang verlängern oder organoleptische Änderungen verursachen, einschliesslich der durch Krotonaldehyd- und Dimethylsulfidspuren verursachten Mängel.