

Možnosti zvyšování výtěžků jemného lihu a optimalizace rafinačního procesu (II.část)

683.551.2

Prof. Ing. VLADIMÍR KRUMPHANZL, DrSc., Mikrobiologický ústav ČSAV, Praha,
Ing. JOSEF ROSÁK, Chemoprojekt, Praha,
Ing. JIRÍ UHER, CSc., VŠCHT, katedra kvasné chemie a technologie, Praha,
Ing. ARNA VÁVROVÁ, Státní inspekce jakosti výrobků potravinářského průmyslu, Praha

Složení suroviny a vedlejších produktů z výroby kvasného lihu

1. ÚVOD

Při každé výrobě kvasného lihu vznikají v destilační části lihovaru vedlejší produkty nazývané úkap, dokap a přiboudlina. V těchto produktech se koncentrují nečistoty obsažené v základním výrobku destilace, tj. v surovém melasovém lihu, získaném destilací zralé zápy. Složení vedlejších produktů indikuje separační schopnost používaných destilačních zařízení a poměry, které nastávají při rafinaci.

V rámci této práce byly analyzovány plynovou chromatografií vzorky úkapů, dokapů a surového melasového lihu, získané v kampani 1975–1976 z lihovarů Kralupy a Kolín. Dosud publikované hodnoty pocházejí totiž přibližně z let 1950–1955 a z velké části již neodpovídají skutečnosti. Způsob a metody zjišťování obsahu nečistot se totiž velmi změnil zavedením nových přístrojů a metodik (např. hmotové spektrofotometrie, plynové chromatografie apod.).

2. POŽADAVKY NA KVALITU SUROVÉHO LIHU A VEDLEJŠÍCH VÝROBKŮ

Veškeré požadavky na kvalitu jednotlivých výrobků jsou zakotveny v československých státních a oborových normách: ČSN 66 0810 Surový líc (etanol), ČSN 66 0870 Přiboudlina, a ON 66 0865 Úkapy a dokapy.

2.1 Požadavky na surový melasový líc

Základním meziproduktem po destilaci zralé zápy je surový melasový líc, který musí podle ČSN 66 0810 vyhovovat těmto požadavkům:

Vzhled — čirý, bez sedliny a zákalu; přípustné jsou mechanické nečistoty, které během dvou hodin klesnou na dno nádoby.

Barva — bezbarvý až slabě nažloutlý.

Vůně a chuť — po melase.

Etanolu musí obsahovat nejméně 85 % obj., v 1000 ml alkoholu nejvýše mg: 250 kyselin (jako kyselina octová), 700 aldehydů (jako acetaldehyd), 3000 přiboudlin (jako izopentylalkohol) a furalu nejvýše 0,01 %.

2.2 Úkapy a dokapy

Podle ON 66 0865 jsou pro úkapy a dokapy (někdy též nazývané odpadový líc) předepsány technické podmínky:

Vzhled — čirá nebo mírně opalizující tekutina, bez mechanických nebo jiných cizích nečistot.

Barva — bezbarvá, popř. nažloutlá až nahnědlá nebo žlutozelená.

Pach — pronikavý, charakteristický podle suroviny.

Nejmenší přípustný obsah etanolu u úkapů 95,1 %, u dokapů 90,0 %. Obsah aldehydů, esterů, kyselin a vyšších alkoholů v těchto výrobcích silně kolísá v závislosti na složení suroviny, podmínkách destilace, typu přístroje a řízení rafinace. V literatuře proto lze najít různé průměrné hodnoty těchto veličin, stanovené za určitých podmínek. V této práci dále uvádíme v tabulce 1 a 2 skutečné hodnoty, získané rozбором odebraných vzorků metodou plynové chromatografie.

2.3 Přiboudlina

Přiboudlina se získává jako samostatná frakce při rafinaci lihu v množství 0,5 až 1,2 %. Základní analytickou hodnotou je hustota při 20/20 °C nejvýše 0,8435 a obsah vyšších alkoholů musí být nejméně 80 % obj. Další hodnoty udává ČSN 66 0870.

3. ANALYTICKÉ STANOVENÍ NEČISTOT PLYNOVOU CHROMATOGRAFIÍ

Rozbory líců a lihových tekutin plynovou chromatografií byly prováděny na plynovém chromatografu CHROM III., výrobku n.p. Laboratorní přístroje Praha. Bylo použito náplňové kolony z nerezavějící oceli délky 7,5 mm a vnitřního průměru 2 mm. Jako zakotvená fáze byl použit polyetylenglykol CAROWAX 1500 ve smáčení 10 % na pevném nosiči CHROMOSORBU WAW. Další podmínky při provádění analýzy:

nosný plyn — dusík	přetlak 0,20 MPa
	průtok 25 ml/min
vodík	průtok 35 ml/min
vzduch	průtok 220 ml/min

teplota kolony	78 °C
teplota odpařovače	140 °C
citlivost přístroje	1 : 2
dávka vzorku	0,2–1,5 µl
citlivost zapisovače	rozsah stupnice odpovídá 1 mV přes celou stupnici
posun papíru	5 mm/min

Do přístroje se dávkovalo takové množství vzorku, aby bylo přiměřené koncentracím jednotlivých nečistot a aby nepřevyšovalo maximální dávku.

Zesílení signálu v zesilovači (citlivost) se během rozboru měnila tak, aby vrcholy (maxima) vln zůstaly na chromatogramu a daly se přesně změřit. Rozbor byl ukončen za izolmylalkoholem, protože přítomnost nečistot s delším elučním časem jsme nepředpokládali.

Kvalitativní vyhodnocení chromatogramu, tj. určení jednotlivých nečistot, bylo provedeno na základě dřívějších výsledků a rozborů, které byly prováděny na tomto přístroji. Nástřikem jednotlivých látek při testování kolony byly změřeny eluční časy a porovnáním těchto časů s časy vln získaných při našich rozbozech byly určeny jednotlivé nečistoty.

Kvantitativní vyhodnocení chromatogramu bylo prováděno metodou vnitřního standardu a výpočtem plochy jednotlivých vln z jejich výšky a šířky v polovině výšky. Při výpočtu jsme pokládali za „vnitřní standard“ přímo etanol a prováděli jsme výpočet s hmotovými korekčními faktory již dříve stanovenými. Výpočet koncentrace se prováděl podle vztahu:

$$c_i = \frac{P_i A_i f_i}{P_s A_s} = \frac{P_i A_i}{P_s A_s} \cdot 1000 f_i = \frac{P_i A_i}{P_s A_s} \cdot f_E$$

Vysvětlivky symbolů:

Symbol	Název	Jednotky
c_i	koncentrace nečistoty vztažená na etanol	mg/l a
P_i	plošný obsah vlny nečistoty	mm ²
A_i	stupeň citlivosti pro vlnu nečistoty	l
P_s	plošný obsah vlny etanolu	mm ²

A_s	stupeň citlivosti pro vlnu etanolu	l
f_i	hmotový korekční faktor nečistoty (vzhledem k etanolu)	l
f_E	„alkoholický faktor nečistoty“	mg/l a
ρ	hustota etanolu při 20 °C — 789,3	kg/m ³

Závěrem nutno podotknout, že v některých případech bylo vyhodnocování chromatogramů tímto způsobem velmi obtížné. Množství některých nečistot v lihu jsou totiž velmi malá, takže plochy vzniklých vln se jen velmi těžko hodnotí jako trojúhelníky. Bylo by proto nanejvýše vhodné uvažovat v tomto případě o zavedení plynových chromatografů s počítačem, který je schopen přesně vyhodnotit všechny zaznamenané vlny. Zvláště při hodnocení jemných a velejemných lihů jsou tyto přístroje v zahraničí používány již běžně.

Tabulka 3. Složení surového lihu

Složka mg/l a	Kralupy	Kolín
acetaldehyd	200 — 800	200 — 500
aceton a metylacetát	20 — 150	150 — 300
etylacetát	300 — 1 000	400 — 1 300
metyletylketon	3 — 10	0 — 5
metanol	50 — 200	100 — 250
1-propanol	500 — 1 900	800 — 2 900
2-metyl-1-propanol	170 — 1 000	400 — 1 300
1-butanol	300 — 1 100	300 — 800
1-pentylacetát	30 — 60	nest.
2-pentanol	700 — 3 200	2 300 — 6 300
1-pentanol	1 200 — 4 000	3 700 — 7 600

Krumphanzl, V. - Rosák, J. - Uher, J. - Vávrová, A.: Možnosti zvyšování výtěžku jemného lihu a optimalizace rafinačního procesu (II. část). Kvas. prům., 28, 1980, č. 4, s. 80—82.

Tabulka 1. Složení úkapů

Složka mg/l a	Původ vzorku			
	Guillaume Kralupy	Barbet Kralupy	Škoda-Gregor Kolín	Barbet Kolín
dietyléter	0 — 10	0 — 10	—	0 — 10
dimetyléter	—	0 — 10	0 — 10	0 — 10
acetaldehyd	250 — 1 000	450 — 1 100	100 — 400	100 — 350
propionaldehyd	0 — 10	0 — 10	0 — 10	0 — 10
etylformiát	50 — 150	40 — 100	40 — 300	0 — 10
aceton + metylacetát	20 — 200	40 — 150	100 — 300	50 — 400
akrolein	0 — 10	—	0 — 10	0 — 10
etylacetát	1 400 — 3 300	3 700 — 10 000	1 200 — 6 000	1 500 — 8 900
metyletylketon	0 — 10	0 — 10	0 — 70	90 — 300
metanol	70 — 160	90 — 350	150 — 1 400	250 — 2 000
1-propanol	25 — 150	90 — 320	20 — 130	30 — 150
2-metyl-1-propanol	20 — 120	20 — 120	0 — 10	—

Tabulka 2. Složení dokapů

Složka mg/l a	Původ vzorku			
	Guillaume Kralupy	Barbet Kralupy	Škoda-Gregor Kolín	Barbet Kolín
acetaldehyd	0 — 10	10 — 60	10 — 40	10 — 40
propionaldehyd	—	—	0 — 10	—
aceton + metylacetát	—	10 — 40	—	0 — 10
etylacetát	0 — 10	10 — 50	20 — 40	10 — 40
metanol	—	—	0 — 10	—
1-propanol	490 — 1 700	960 — 2 300	1 400 — 6 000	700 — 8 900
2-metyl-1-propanol	100 — 350	80 — 300	60 — 220	90 — 200
1-butanol	430 — 1 250	400 — 1 700	2 400 — 8 000	300 — 2 900
1-pentylacetát	—	30 — 100	40 — 200	30 — 130
2-pentanol	700 — 3 200	2 000 — 3 500	1 100 — 1 460	500 — 6 500
isopentylalkohol	1 200 — 3 300	3 700 — 6 800	6 600 — 13 600	700 — 7 400

Výroba jemného a velejemného lihu ze surového je problémem především destilačním. Pro dobré porozumění procesu je nutné stanovit složení vstupních a výstupních proudů destilační části lihovaru. V této práci byly analyzovány vzorky odběrů surového lihu, úkapů a dokapů z lihovarů n. p. Středočeská Fruta Mochov, závod Kralupy a Kolín.

Analýzami odebraných vzorků surového lihu, úkapů a dokapů z jemného lihu bylo zjištěno:

— nečistoty uvedených výrobků tvoří v podstatě 11 až 15 základních nečistot,

— jejich koncentrace v odebraných vzorcích v průběhu sledovaného období silně kolísá (průměrně 2 až 5krát),

— kvalita jemného lihu (tj. množství přítomných nečistot) částečně závisí na typu rafinačního přístroje.

V následujících lihovarských kampaních této pětiletky bude sledování rafinačních procesů pokračovat v dalších lihovarech ČSR.

Крумphanzl, В. — Росак, И. — Угер, Ю. — Ваврова, А.: Пути повышения выхода высококачественного спирта и оптимизация процесса рафинирования. Вторая часть. Квас. прум. 26, 1980, № 4, стр. 80—82.

Возможность производства качественного и высококачественного спирта из сырца зависит от метода дистилляции. Для правильного понимания процессов дистилляции необходимо знать точно состав продукта, входящего в дистилляционные установки и выходящего из них. Авторы статьи анализировали образцы спирта-сырца, головных и хвостовых погон, взятых на винокурных заводах Кралупы и Колин, подчиненных национальному предприятию Стржедоческа фрута Мохов.

Из анализов проб спирта-сырца, головных погон, хвостовых погон и чистого, качественного спирта были выведены следующие заключения:

Примеси, загрязняющие перечисленные продукты, являются смесью 11—15 разных веществ.

Их концентрация в течение периода исследования значительно колебалась. Максимумы превышали минимумы от двух до пяти раз.

Качество чистого спирта, т. е. количество оставшихся в нем загрязняющих примесей, зависит до известной степени от типа рафинирующей установки.

Krumphanzl, V. - Rosák, J. - Uher, J. - Vávrová, A.: Ways to Higher Yields of Fine Spirit and Optimation of

Refining Process. Part. II. Kvas. prům., 26, 1980, No. 4, pp. 80—82.

To produce fine and superfine spirit from crude alcohol it is necessary to control all phases of distillation. To do so the composition of crude alcohol flowing into distillation plants and of products obtained from them must be well known. The authors have analyzed samples of crude alcohol, fore-run and after-run in two distilleries viz. at Kralupy and Kolín. Both belong to Středočeská Fruta Mochov N. C. Group.

Analyses covering samples of crude alcohol, fore-run, after-run and fine spirit permit to draw the following conclusions:

— Impurities consists of 11—15 different components.

— Their concentrations fluctuate very much the range being from 1:2 to 1:5.

— The quality of fine spirit, i. e. the content of impurities in it depends to a certain degree on the type of refining plant.

Krumphanzl, V. - Rosák, J. - Uher, J. - Vávrová, A.: Möglichkeiten der Steigerung der Feinspritausbau und Optimierung des Raffinationsprozesses (II. Teil). Kvas. prům., 26, 1980, No. 4, S. 80—82.

Die Erzeugung von Feinsprit und Superfeinsprit aus Rohsprit stellt vor allem ein Destillationsproblem dar. Die Vollkommene Meisterung dieses Prozesses setzt die Kenntnis der Zusammensetzung der Input und Outputflüsse der Destillationsphase der Spiritusfabrik voraus. In dieser Arbeit wurden Proben von Rohsprit, Vorlauf und Nachlauf aus den Spiritusfabriken des Nationalunternehmens Středočeská Fruta Mochov, den Betrieben Kralupy und Kolín analysiert.

Aufgrund der durchgeführten Analysen des Rohsprits, Vorlaufs, Nachlaufs und Feinsprits wurde festgestellt, daß:

— die Verunreinigungen dieser Erzeugnisse im wesentlichen 11 bis 15 Grundverunreinigungen darstellen;

— ihre Konzentration in den analysierten Proben im Laufe der verfolgten Zeit starken Schwankungen (2 bis 5mal) unterliegt;

— die Qualität des Feinsprits (d. h. die Menge der anwesenden Verunreinigungen) teilweise von dem Typ des Raffinationsapparats abhängt.