

УДК 663.551.6.
ББК 36.87:

ОПЫТ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭФИРОАЛЬДЕГИДНОЙ ФРАКЦИИ – ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Колесов С.В., Резяпов Р.Н., Куколев Б.Л., Гриненко В.А.*

Экспериментально исследована возможность химической переработки в технически приемлемые продукты одного из отходов производства пищевого этилового спирта – эфиральдегидной фракции. Предложен процесс иницированного термоокисления фракции кислородом воздуха в присутствии инициатора – концентрированной перекиси водорода.

На спиртовых заводах, перерабатывающих пищевое сырье, перегонке подвергаются бражки, из которых получается спирт-сырец. Спирт-сырец содержит в качестве примесей около семидесяти различных веществ – спиртов, альдегидов, сложных эфиров, органических кислот и др. Распределение примесей в спиртосодержащих продуктах на различных стадиях ректификационного процесса различно. При производстве ректифицированного этилового спирта по обычно используемой трехколонной технологической схеме [1] в качестве дистиллятного продукта второй (эпюрационной) колонны получается головная эфиральдегидная фракция (ЭАФ). Фракция содержит в своем составе этиловый спирт (не ниже 92 % об.), а также целый ряд летучих компонентов, придающих ей характерный запах и цвет. Основную долю примесей составляют альдегиды, в т.ч. непредельные, метанол, сложные эфиры низших спиртов и карбоновых кислот. Существуют варианты технологических схем, согласно которым ЭАФ подвергается дополнительной ректификации с целью максимального извлечения из нее этилового спирта. Тогда эфиральдегидная фракция получается в максимально концентрированном виде. Но в настоящее время такой концентрированный продукт не находит рационального применения и в основном сжигается, что с экологической точки зрения является не лучшим вариантом. Обычный вариант – возврат ЭАФ, как спиртосодержащего продукта, в бродильное производство на смешение с бражкой. Это ведет к увеличению содержания примесей в бражке и, в конечном счете, к увеличению их содержания в пищевом этиловом спирте. Поэтому несомненно актуальна, экологически и экономически обоснована задача разработки процессов переработки ЭАФ в самостоятельную товарную продукцию технического назначения. В качестве такой продукции в первую очередь привлекают внимание денатурированные спиртовые жидкости, которые могли бы заменить пищевой спирт во многих областях применения: в ветеринарии, технике и др.

Наиболее значимыми примесными компонентами в составе ЭАФ являются метанол, альдегиды, сложные эфиры. Из предельных аль-

дегидов доминирует уксусный альдегид. Кроме него в ЭАФ содержатся непредельные альдегиды – акролеин, кротоновый альдегид, а также возможно содержание фурфурола [2].

В процессе сбраживания мелассы постоянными видами микроорганизмов в бражке образуются в том или ином количестве карбоновые кислоты – уксусная, пропионовая и др. Из бражки они отгоняются вместе со спиртом. Наличие свободных карбоновых кислот в спиртовой среде приводит в конечном итоге к образованию сложных эфиров, в основном – метилацетата, метилпропионата, этилформиата, этилацетата, этилпропионата.

Содержание примесей сравнительно невелико, однако именно они определяют органолептические показатели ЭАФ. Даже при использовании продукта в технических целях присутствие ряда указанных примесей является крайне нежелательным. Это касается главным образом альдегидов. Во-первых, альдегиды, особенно непредельные, являются продуктами химически нестойкими: при хранении и применении будут неизбежно подвергаться спонтанному окислению молекулярным кислородом, а непредельные, кроме того – процессам димеризации и полимеризации с образованием смол. Последствием данных процессов будет нестабильность качества спиртосодержащей жидкости во времени, что недопустимо для товарного продукта. Во-вторых, ацетальдегид, и непредельные альдегиды оказывают сильное раздражающее воздействие на слизистые оболочки, вызывая слезотечение.

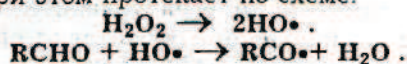
Один из возможных вариантов переработки ЭАФ в стабильный технический продукт – конверсия альдегидов в устойчивые компоненты, присутствие которых в спиртосодержащей жидкости является приемлемым с точки зрения ее дальнейшего применения. Здесь интересны процессы контролируемого окисления альдегидов. Конечными продуктами окисления альдегидов являются карбоновые кислоты, которые в спиртовой среде превратятся в сложные эфиры. Присутствие сложных эфиров в спиртосодержащих жидкостях более приемлемо, чем присутствие альдегидов. Эфиры не обладая столь сильным раздражающим действием на слизи-

* Колесов Сергей Викторович – д.х.н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений БашГУ.
Резяпов Радж Нуруллович – директор научно-производственного предприятия «ПРОФИТ».
Куколев Борис Леонидович – генеральный директор ГУП «Башспирт».
Гриненко Валентина Александровна – ведущий технолог спиртового производства ГУП «Башспирт».

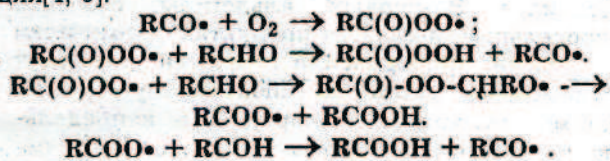
стые оболочки, являются физиологически более безопасными соединениями и по этой причине не ухудшат общих токсикологических показателей продукции. Некоторые сложные эфиры, например этилацетат и диэтилфталат, внесены в список разрешенных к применению денатурирующих добавок для этилового спирта [3]. Сложные эфиры низших карбоновых кислот дают с этиловым спиртом азеотропные смеси, что делает невозможным их разделение простой разгонкой и надежно препятствует использованию химически переработанной ЭАФ для получения пищевых продуктов.

Для удаления альдегидов технологически привлекательными представляются способы их инициированного гомолитического жидкофазного окисления молекулярным кислородом в жидкой фазе.

В настоящем исследовании рассмотрено использование в качестве инициатора процесса концентрированной перекиси водорода. Перекись водорода — нетоксичный продукт, который применяется в медицине, сельском хозяйстве, пищевой промышленности и т.д. Пероксид водорода можно использовать для термической генерации гидроксильных радикалов с интервалом температур в 50 - 115°C. Процесс инициирования при этом протекает по схеме:

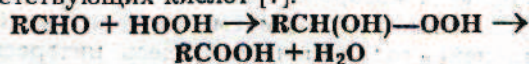


Дальнейшую схему процессов можно представить следующей последовательностью реакций [4, 5]:



Реакция взаимодействия ацильного радикала с кислородом экзотермична (≈ 84 кДж/моль) и протекает практически без энергии активации [6].

При отсутствии молекулярного кислорода альдегиды окисляются пероксидом водорода через присоединение H_2O_2 к карбонильной группе с образованием неустойчивых α -оксипероксидов с последующим их быстрым и селективным термическим разложением до соответствующих кислот [7]:



Хроматографический анализ показывает наличие в исследованных образцах ЭАФ, кроме этанола еще четыре хорошо различимых компонента, содержание которых находится в пределах 0,012—0,508%, в том числе метанола — 0,147%. Наибольшая доля в примесях приходится на альдегиды — 0,508%. В пересчете на аце-

тальдегид их концентрация в ЭАФ составляет $9,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

За 3 часа окисления ЭАФ током воздуха в барботажном режиме при $50 \pm 1^\circ\text{C}$ в присутствии 0,5—1,0% мас. пероксида водорода содержание альдегидов, судя по площади соответствующего хроматографического пика, уменьшается до 0,386%. При этом окисленный продукт приобретает характерный «сложноэфирный» запах и становится практически бесцветным. Последнее свидетельствует о конверсии ненасыщенных альдегидов, содержащих хромофорные группировки $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$. За это же время, в присутствии 1,0% мас. пероксида водорода, содержание альдегидов уменьшается до 0,02%. Нового пика, соответствующего образующимся сложным эфирам, не наблюдается, т.к. в данном режиме хроматографии они не разделяются с этанолом.

Полученный в результате химической обработки продукт может иметь как самостоятельное применение, так и служить в качестве исходной основы для получения новых препаратов технического назначения. Процесс является экологически безопасным, т.к. не сопровождается образованием каких-либо отходов производства (жидких, газообразных или твердых). Продукт не требует дополнительных операций выделения, очистки и может быть непосредственно использован как товарный продукт стабильного качества.

Таким образом, получение товарного продукта технического назначения на основе отхода производства пищевого спирта — эфиральдегидной фракции, технически и экономически целесообразно проводить путем окисления содержащихся в ней альдегидов до карбоновых кислот с их последующим автопревращением в денатурирующие добавки — сложные эфиры в едином технологическом процессе.

Экспериментальные исследования выполнены научными сотрудниками Научно-производственного предприятия «ПРОФИТ» на образцах ЭАФ Карламанского спиртозавода, входящего в Уфимский спирто-водочный комбинат «Золотой век» ГУП «Баншпирт». Содержание этилового спирта в ней составляло 92,2% об. По внешнему виду — это легкоподвижная, слегка окрашенная в желтоватый цвет жидкость со специфическим запахом.

В качестве реагента использовали перекись водорода по ГОСТ 10929-76 с содержанием основного вещества 30%. Продукт реакции никакой дополнительной обработке не подвергали и анализировали хроматографически на приборе Shimadzu с капиллярной колонкой длиной 25м, с пламенно-ионизационным детектором, в режиме программированного подъема температуры в интервале 50 - 260°C.

Литература

1. Фертман Г.И., Шойхет М.И. Технология спиртового и ликеро-водочного производства. М.: Пищевая промышленность. 1973, 280с.
2. Яровенко В.Л., Устинникова Б.А. и др. Технология спирта. М.: Пищевая промышленность. 1996. - 516с.
3. Постановление правительства Российской Федерации от 16.03.99г. "О внесении дополнений в перечень денатурирующих добавок (ингредиентов) для этилового спирта и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья, предусмотренный постановлением Правительства Российской Федерации от 9 июля 1998 г. №732". М.
4. Мокрый Е.Н. Интенсификация процессов окисления альдегидов в жидкой фазе. Львов: «Вища школа». 1984. -155с.
5. Маслов С.А., Блюмберг Э.А. Жидкофазное окисление альдегидов // Успехи химии. 1976. Т.45. №2. С.303-328.
6. Ключиковский А.И., Ятчишин И.И., Будзан Б.И. и др. Автоокисление низших ненасыщенных альдегидов.—В кн.: Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука. 1974. С.57-60.
7. Пих З., Денис Г.А., Ятчишин И.И. Окисление α -алкилакролеинов до соответствующих кислот перекисью водорода // Ж. орг. Химии, 1979. № 9, с.1831-1833.

Поступила в редакцию 14. 11. 01г.