



УДК 543.544.3: 544.723.21

Применение ионообменных смол для очистки пищевого этанола от органических кислот

Никитина С.Ю.¹, Рудакова Л.В.², Карпов С.И.³, Рудаков О.Б.¹

¹ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный

архитектурно-строительный университет», Воронеж

²ГБОУ ВПО «Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко», Воронеж

³ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.06.2014 г.

Аннотация

Проведена оценка применимости ионообменных смол марки Purolite для очистки этанола от примесных органических соединений. Разработан способ идентификации и количественного определения примесей органических кислот в этаноле методом газовой хроматографии.

Ключевые слова: газовая хроматография, ионообменные смолы, органические кислоты, этанол.

The efficiency of ion-exchange sorbents is evaluated for the purification of ethanol from the impurity of organic compounds which can not be completely removed by distillation. The method of identification and quantification of organic acid impurities in ethanol by gas chromatography is developed.

Keywords: gas chromatography, ion exchange resins, organic acids, ethanol

Введение

Этиловый спирт, используемый в пищевой промышленности и медицине, содержит ряд примесных органических соединений, отрицательно влияющих на качество ликёроводочных изделий и вредных для здоровья человека. К числу таких примесей относятся летучие кислоты (уксусная, масляная, изомасляная, пропионовая, валериановая и др.), являющиеся продуктами жизнедеятельности дрожжей и инфицирующих бражку микроорганизмов. Даже незначительное количество этих веществ в готовом продукте резко снижает его органолептические качества, придают этанолу горечь, жгучесть, неприятный запах, длительное «послевкусие» [1-3].

Все органические кислоты имеют «хвостовой» характер и большинство из них выводится при ректификации из выварных и кубовых частей колонн с бардой, лютерной водой и сивушным маслом. Однако при увеличении производительности установки либо нарушениях на стадиях разваривания, дрожжегенерации и брожения полностью удалить эти примеси методом ректификации не возможно. Данная задача может быть решена посредством адсорбционной и ионитной обработки этанола и комбинирования ректификационных и сорбционных методов очистки [1-13].

Адсорбционные способы очистки традиционно применяются для улучшения дегустационных показателей водки. Для извлечения примесных веществ обычно

используют активные угли, обладающие широким спектром адсорбционной активности (хорошо адсорбируются молекулы с длинной углеродной цепью, ароматические соединения, замещенные углеводороды) [5-10]. Отрицательным свойством активного угля является его каталитическое воздействие, особенно на реакцию окисления этанола и некоторых его примесей [10].

Весьма перспективен способ выделения этилового спирта из его смеси с органическими веществами путем пропускания раствора через молекулярные сита [11]. По окончании процесса фильтрации, этиловый спирт извлекается из молекулярного сита путем вытеснения его паров инертным газом при нагревании. В настоящее время молекулярные сита активно применяются в установках для удаления воды при получении топливного этанола, однако их промышленное использование для очистки пищевого спирта ограничивается высокой стоимостью данной технологии, к тому же в результате каталитических превращений химических соединений при высокой температуре могут образовываться новые токсичные примеси.

В последнее время интерес к применению ионитов в качестве сорбентов в спиртовой и ликероводочной промышленности существенно возрос. Традиционно ионообменные полимерные материалы используются для выделения из растворов минеральных ионов или органических электролитов. Иониты имеют сравнительно невысокую стоимость, отличаются высокой химической и термической устойчивостью. Для эффективного разделения смеси органических соединений может быть использована даже небольшая разница в степени сорбции близких по химической природе веществ. Выделение карбонильных органических соединений из этанола и водно-этанольных растворов не может происходить за счет ионного обмена, однако ионообменники проявляют способность извлекать неионизированные компоненты посредством их поглощения по механизмам физической адсорбции и хемосорбции за счёт взаимодействия полярных групп примесей этанола с функциональными группами ионообменных смол [12, 13]. В работах [12, 13] исследованы особенности поглощения альдегидов из водных и водноэтанольных растворов на анионообменниках D 309 (ионогенная группа первичный амин) и PA 511 (функциональные группы полиамины).

Цель настоящей работы - оценить применимость ионообменных методов для очистки пищевого этанола от органических кислот.

Эксперимент

В ходе эксперимента проводилась очистка пищевого этанола, смешанного с концентратом головных и промежуточных примесей (КГПП) в соотношении 1000:1. Для очистки использовали ионообменные смолы марки Purolite (табл. 1).

Процесс поглощения кислот ионитом изучался в динамических условиях. Экспериментальная установка представляла собой вертикально закреплённую стеклянную колонку диаметром 7 мм, на дно укладывался опорный слой из химически нейтрального стекловолокна, на который помещался предварительно взвешенный, подготовленный и отмытый в этиловом спирте ионит (массой 1.5-5.0 г). Модельная смесь пропусклась через колонку сверху вниз с постоянной скоростью (0.5-1.0 мл/мин). Через определённый промежуток времени отбиралась фракция объёмом 1.00 см³. Пропускание растворов через слой ионообменной смолы завершалось при равенстве концентраций в исходном растворе и фильтрате. Эксперимент проводился при постоянной температуре 20±2 °С.

Таблица 1. Марка и основные физико-химические характеристики используемых анионообменников

Наименование	Тип	Матрица	Функциональная группа	Структура	Ионообменная форма	Полная статическая обменная ёмкость, ммоль/л, не менее
Purolite A 500 P	Высокоосновный анионит	Сополимер полистирола	Четвертичная аммониевая группа	Макропористая	Cl	0.80
Purolite A 500 Plus						1.15
Purolite A 860		Сополимер полиакрила				0.80

Анализ проб осуществлялся на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 2000 М» с универсальным пламенно-ионизационным детектором (ПИД), использовалась хроматографическая капиллярная колонка ZB5 (сорбент 5%-фенил-95%-диметилсилоксан, толщина слоя 0.5 мкм) длиной 30.0 м, диаметром 0.32 мм.

Оптимальные условия хроматографирования были установлены опытным путем: температура колонки 80.0°C; температура испарителя 100.0°C; температура детектора 250.0°C; давление газа-1 (азот), кПа: 30.0; расход газа-2 (азот), мл/мин: 30.0; расход газа-3 (водород), мл/мин: 35.0; расход газа-4 (воздух), мл/мин: 350.0.

Применение данных условий хроматографирования для определения примесей в этиловом спирте допускается ГОСТ Р 51698-2000 [14].

Идентификация компонентов анализируемых растворов проводилась по времени их удерживания в хроматографической колонке. Количественное определение кислот проводилось методом абсолютной градуировки, для чего готовились рабочие растворы примесей этанола в диапазоне концентраций 0.01 %-1 % (мас.) и получались их хроматограммы. По полученным данным строились градуировочные графики в координатах площадь хроматографического пика – концентрация вещества, снималась хроматограмма каждой фракции раствора, по полученным значениям площадей пиков определялась концентрация токсичных примесей в пробе фильтрата.

По экспериментальным данным строились выходные кривые сорбции веществ в координатах $C/C_0 - V/V_0$ (рис. 1-3), где C_0 – концентрация исходного раствора, моль/дм³; C – концентрация раствора на выходе из колонки, моль/дм³; V – объем аликвоты, дм³; V_0 – объем ионита в колонке, дм³.

Количество сорбированного вещества $Q_{сорб}$ (моль/г) рассчитывалось по формуле [15]:

$$Q_{сорб} = \sum (c_0 - c) \cdot V / m, \quad (1)$$

где m – масса сорбента, г.

Обсуждение результатов

При высоте слоя сорбента, недостаточной для формирования фронта сорбции сорбтива, органические вещества выходят из колонки практически на первых минутах процесса пропускания анализируемого раствора через ионит. Для эффективной очистки этанола необходимо использование колонок с оптимизированными параметрами:

скорости пропускания раствора, высоты слоя ионообменника, с учетом равновесных и кинетических параметров, позволяющих сформировать фронт сорбции веществ. При увеличении массы сорбента до 5 г удалось очистить этанол от примесных компонентов: наблюдалось селективное удерживание кислот, сорбционный фронт каждого токсичного вещества представлял собой традиционную динамическую выходную кривую, с размыванием на выходе кривой на плато, указывающее на насыщение сорбента веществом (рис. 1-3).

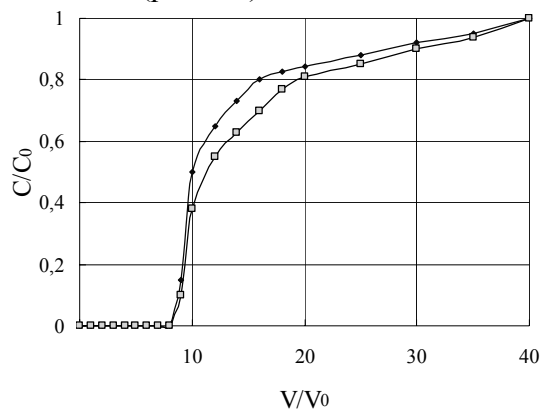


Рис. 1. Кривая сорбции масляной и пропионовой кислот на ионообменнике Purolite A 500 P

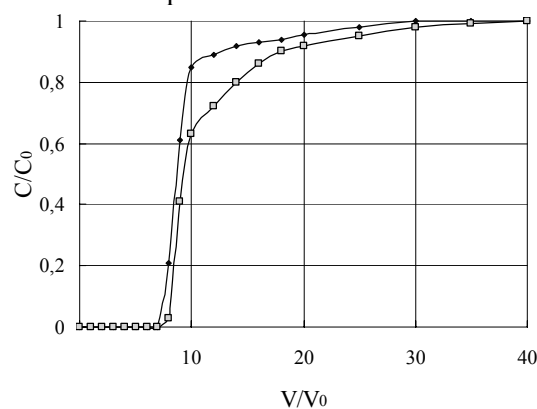


Рис. 2. Кривая сорбции масляной и пропионовой кислот на ионообменнике Purolite A 500 Plus

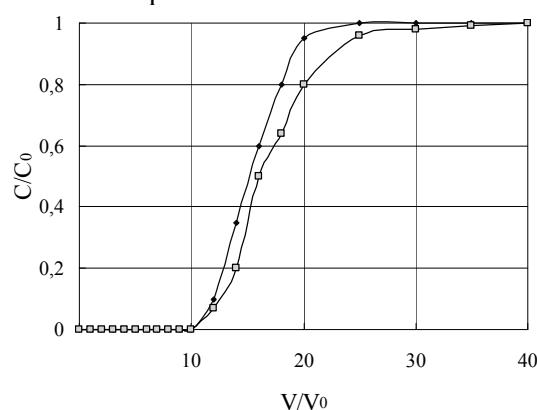


Рис. 3. Кривая сорбции масляной и пропионовой кислот на ионообменнике Purolite A 860

При изучении сорбции в динамических условиях замечено, что наряду с органическими кислотами рассматриваемые макропористые высокоосновные анионообменники удерживают алифатические спирты с относительно высокой молекулярной массой и продукты их окисления – кетоны и альдегиды, однако последние сорбируются хуже, что обусловлено их меньшим сродством к основным функциональным аминогруппам ионообменника.

Ёмкость ионообменных смол по масляной и пропионовой кислотам приведена в табл. 2.

Таблица 2. Сорбционная емкость ионообменников по отношению к токсичным примесям этанола

Вещество	Анионит	Сорбционная емкость	мг/г	ммоль/г
Пропионовая кислота	Purolite A 500 P	Полная	1.61	0.023
		До проскока	1.05	0.014
	Purolite A 500 Plus	Полная	2.41	0.032
		До проскока	1.96	0.031
	Purolite A 860	Полная	2.28	0.031
		До проскока	1.78	0.024
Масляная кислота	Purolite A 500 P	Полная	1.52	0.021
		До проскока	1.06	0.013
	Purolite A 500 Plus	Полная	2.06	0.024
		До проскока	1.72	0.024
	Purolite A 860	Полная	2.03	0.022
		До проскока	1.81	0.021

Из полученных данных видно, что ионообменная смола Purolite A 500 Plus является более подходящей для очистки этилового спирта от токсичных примесей, так как имеет самые высокие показатели сорбционной емкости (0.024-0.032 ммоль/г). Однако в ряде случаев очистку спирта от органических кислот эффективнее проводить с помощью анионита Purolite A 860, так как именно для данной смолы наблюдается более поздний проскок изученных кислот на выходных кривых. Результаты проведённых исследований могут найти практическое применение, поскольку суммарное содержание масляной и пропионовой кислот в ректифицированном спирте из пищевого сырья относительно невысокое (концентрация масляной кислоты 0.8 – 1.4 мг/дм³, пропионовой кислоты 0.1 – 0.6 мг/дм³).

Заключение

В настоящей работе предложен способ идентификации и количественного определения примесей в этаноле методом газовой хроматографии. Проведена оценка применимости ионообменных смол для очистки этанола от характерных примесей. Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего совершенствования методов очистки спирта, методов сорбционного концентрирования микропримесей.

Список литературы

1. Никитина С.Ю. Схемотехника и методики расчёта брагоректификационных установок. Воронеж: Воронежский ГАСУ. 2013. 208 с.
2. Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Кудухова И.Г. Сорбционные и ионообменные методы очистки пищевого этилового спирта и полупродуктов брагоректификации от микропримесей (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы, 2010. Т. 10. Вып. 3. С. 389-400.
3. Никитина С.Ю., Кудухова И.Г., Рудаков О.Б. Применение ионообменных смол в сорбционной очистке этанола от микропримесей // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 5. С.786-789.

4. Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Ионообменный реактор для очистки пищевого этанола от микропримесей // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 1018-1024.
5. Pat. 2946687 A United States of America, IPC A23L2/80. Method of making vodka / Frederick L. Jacobs; Wethersfield, Conn., assignor to Heublein, Inc., Hartford, Conn., a corporation of Connecticut No Drawing. – № 705,500; application date 27.12.1957; publication date 26.07. 1960.
6. Пат. 2046787 Российская Федерация, МПК C07C31/08, C07C29/88. Способ очистки этилового спирта / Д.Х. Сафин, А.И. Чебарова, В.А. Шепелин; Нижнекамское производственное объединение "Нижнекамскнефтехим". № 93028170/04; заявл. 21.05.1993; опубл. 27.10.1995.
7. Пат. 2107679 Российская Федерация, МПК C07C31/00, C07C29/00. Способ обработки смеси этилового спирта и воды / И.В. Филиппова, Н.В. Филиппова; РТД Корпорейшн (US); заявл. 20.11.1996; опубл. 27.03.1998.
8. Pat. 5370891 United States of America, IPC C12H1/044. Production of vodka / I.V. Filippova; Rtd Corporation/ - № 08/083,979; application date 28.06.93; publication date 06.12.94.
9. Бурачевский И.И., Шубина Н.А., Макеева А.Н. Отечественные угли в производстве водок // Пр-во спирта и ликероводоч. изделий. 2007. №5. С.10-14.
10. Сизов А.И., Кручина-Богданов И.В. Образование уксусного альдегида при обработке водноспиртовых растворов активным углем // Ликероводоч. пр-во и виноделие. 2009. № 3. С. 11-13.
11. Pat. 2127011 GB, IPC C07C 29/76 C07C 31/08, C07C 29/00 . Treatment of mixtures of inorganic liquids containing ethanol / Mccaffrey David John Alexander; Coal. № 2127011 (A); application date 20.08.82; publication date 4.04.84.
12. Воронюк И.В. Хемосорбция метаноля и этаноля из водных растворов низкоосновными анионообменниками: дис. канд. техн. наук. Воронеж. 2011. 178 с.
13. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Пешкова Е.А., Селеменев В.Ф. Динамика сорбции и десорбции этаноля анионитом PA511 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 4. С.654-657.
14. ГОСТ Р 51698-2000 «Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей». М.: Изд-во стандартов, 2000. 10 с.
15. Селеменев В.Ф., Карпов С.И., Елисеева Т.В., Беланова и др. Сорбционно-хроматографические методы разделения, выделения и определения физиологически активных веществ. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та. 2013. 72 с.

Никитина Светлана Юрьевна – к.т.н., докторант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж.

Рудакова Людмила Васильевна – д.х.н., заведующий кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии Воронежской государственной медицинской академии, Воронеж.

Карпов Сергей Иванович – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., заведующий кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж.

Nikitina Svetlana Yu. – Ph. D., department of chemistry, Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh

Rudakova Lyudmila V. – Doctor of chemistry, head of the chair of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology of Voronezh state medical academy, Voronezh

Karpov Sergey I. – Ph. D., associate professor, department of analytical chemistry, Voronezh state university, Voronezh.

Rudakov Oleg B. – Doctor of chemistry, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru