

3. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. Barrier effect during the electro dialysis of ampholytes // J. Membrane Sci. 1999. V. 161. P. 223.

4. Шапошник В.А. Кастючик А.С., Козадерова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора при электродиализе // Электрoхимия. 2008. Т. 44. № 9. С. 1155.

Фам Тхи Ле На – аспирант Воронежского государственного университета, Воронеж

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Елисева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцента кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Макарова Маргарита Александровна – студентка Воронежского государственного университета, Воронеж

Phan Tkhi Le Na – post graduate of Voronezh State University, Voronezh

Shaposhnik Vladimir A. – Dr. Sci, professor of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: sh@sh.vrn.ru

Eliseeva Tatiana V. – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Makarova Margarita A. – student of Voronezh State University, Voronezh

УДК 544.725:544.725:54.058

Применение ионообменных смол в сорбционной очистке этанола от микропримесей

Никитина С.Ю.

ООО «Научно-технический центр «Этанол», Воронеж

Кудухова И.Г., Рудаков О.Б.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 10.06.2010 г.

Аннотация

Изучена эффективность сорбционной очистки этанола от микропримесей с помощью некоторых ионообменных смол. Методом капиллярной газовой хроматографии получены качественные показатели очищенных образцов спирта.

Ключевые слова: адсорбция, ионообменные смолы, очистка этанола, микропримеси, капиллярная газовая хроматография

Efficiency of adsorptive purification of ethanol of microimpurities by application of some ion-exchange resins is studied. Quality indicators of the cleared samples of spirit is received by the chromatographic method.

Keywords: adsorption, ion-exchange resins, purification of ethanol, microimpurity, capillary gas chromatography

Введение

В настоящее время к качеству этилового спирта, используемого в пищевой промышленности и медицине, предъявляются всё более возрастающие требования, что вызывает необходимость дальнейшего совершенствования процессов очистки,

позволяющих осуществлять практически полное выделение примесей, отрицательно влияющих как на здоровье человека, так и на качественные показатели продукции.

В России пищевой этанол получают перегонкой и ректификацией сброженного крахмал- и сахарсодержащего сырья (рожь, пшеница, кукуруза, меласса и пр.). Примеси, сопутствующие этиловому спирту, отличаются большим разнообразием (по данным [1, 2] идентифицировано более 300 компонентов), их состав и концентрация в продуктах и полупродуктах спиртового производства определяются многими факторами: видом и качеством исходного сырья, работы варочного, бродильного, отделений, применяемой схемы брагоректификации и т.д., поэтому очистка этанола ректификационными методами представляет собой архисложную задачу. Между тем, многие доступные физико-химические способы выделения примесей из растворов (мембранная сепарация, адсорбция, ионный обмен и т.д.) до сих пор остаются невостребованными спиртовой промышленностью, хотя часть из них находят широкое применение в других отраслях. Задача настоящего исследования – оценка эффективности применения ионообменных смол для сорбционной очистки этилового спирта. Сущность ионного обмена заключается в обратимом процессе эквивалентного (стехиометрического) обмена молекулами между раствором и ионообменником.

Таблица 1. Марка и тип сорбентов.

1	Tulsion A-2 XMP	слабоосновный анионит
2	Tulsion A-8 XMP	слабоосновный анионит
3	Tulsion A-10 XMP	слабоосновный анионит
4	Tulsion A-20 Cl ⁻	слабоосновный анионит
5	Tulsion A-23 Cl ⁻	сильноосновный анионит
6	Tulsion A-23 P	сильноосновный анионит
7	Tulsion A-26 Gel	сильноосновный анионит
8	Tulsion CXO-12	слабокислотный катионит
9	Tulsion T-42 MP	сильнокислотный катионит
10	Tulsion T-42 Na ⁺	сильнокислотный катионит
11	Tulsion T-46 H	сильнокислотный катионит
12	Tulsion T-52 H	сильнокислотный катионит
13	Tulsion T-57	сильнокислотный катионит
14	Ky-2	сильнокислотный катионит
15	Сорбент из фильтра «Аквафор»	нет данных

В ходе эксперимента проводили очистку пищевого этанола, смешанного с концентратом головных и промежуточных примесей (КГПП) в соотношении 250:3. Для очистки 25 мл смеси использовали навеску того или иного сорбента массой 2 г. Время обработки составляло 20 минут. Исследования проводили с применением 15 различных марок сорбентов (табл.1). Результаты очистки оценивали с помощью газохроматографической методики [5].

В табл. 2 приведены данные для исходного искусственно загрязненного спирта и данные для спирта, очищенного сорбентами №№1-7, а в табл. 3 представлены результаты сорбционной очистки сорбентами №8-15. Сопоставляя данные табл. 2 и 3, можно сделать вывод, что наилучшими качественными показателями обладает образец, очищенный катионитом КУ-2, который достаточно давно и успешно применяется для сорбционной очистки водно-спиртовых растворов в ликероводочной промышленности [3]. Хороший результат по снижению суммы альдегидов наблюдается также для сорбентов нового поколения – катионитов Tulsion T-43 H, Tulsion CXO-12, анионитов Tulsion A 23- Cl⁻, Tulsion A-8 XMP и Tulsion A-20 Cl⁻ (концентрация снижается более

чем в 5 раз). Однако в образцах, подвергнутых очистке катионитами Tulsion обнаружена примесь бензальдегида, который по требованиям ГОСТ Р 51652 –2000 должен отсутствовать в спирте [4]. После очистки сорбентом Tulsion T-57 в спирте обнаружен диэтилфталат, так же недопустимый по нормативной документации.

Таблица 2. Содержание микропримесей (мг/дм³) в искусственно загрязненном этаноле после сорбционной очистки сорбентами №№1-7

Компоненты, мг/дм ³	Исходный образец	Образец после очистки сорбентом № (номер см. в табл.1)						
		1	2	3	4	5	6	7
ацетальдегид	447,6	75,39	71,36	81,96	72,69	70,21	75,09	67,29
ацетон	8,44	5,96	5,74	5,68	4,40	3,42	2,20	2,10
метилацетат	0	0	0	0	0	0	5,91	7,35
этилацетат	2305,4	921	880	878	928	945	1062	1012
2- бутанон	3,0	0,55	0,54	0,49	0,50	0,52	0,46	0,45
2- пропанол	3,20	0,88	0,50	1,00	0,40	0,96	1,13	1,21
2- бутанол	н/д*	0	0	0	0	0	0	2,31
1- пропанол	3,05	0,50	0,53	0,70	0,61	0,64	0,66	0,45
этилбутират	2,21	1,18	1,18	1,32	1,29	1,43	1,32	1,17
кротональдегид	н/д	2,05	1,97	2,03	2,00	1,86	2,06	2,21
изобутанол	5,32	1,23	1,08	1,35	1,12	1,18	1,19	1,20
1- бутанол	0	0,34	0,35	0,34	0	0,28	0	0
изоамилол	13,6	3,31	3,20	3,38	3,35	3,20	2,30	2,78
1- пентанол	н/д	1,56	0,70	1,36	1,16	1,21	0	0
бензальдегид	0	0	0	0	0	0	6,07	7,00
фенилэтанол	0	0	0	0	0	0	0	0
диэтилфталат	0	0	0	0	0	0	0	0
метанол (x10 ⁻³ об.%)	5,4	2,5	2,4	2,5	2,5	2,5	2,7	2,4

Таблица 3. Содержание микропримесей (мг/дм³) в искусственно загрязненном этаноле после сорбционной очистки сорбентами №№6-15

Компоненты, мг/дм ³	Образец после очистки сорбентом (номер см. в табл.1)							
	8	9	10	11	12	13	14	15
ацетальдегид	60,69	80,39	72,97	59,17	72,18	74,23	31,91	72,35
ацетон	4,87	3,53	2,39	3,62	2,71	3,05	5,33	5,03
метилацетат	0	0	4,61	0	6,10	6,02	0	0
этилацетат	1059	930	1045	1065	1052	1319	938	923
2- бутанон	0,46	0,56	0,67	0,48	0,52	0,69	0,52	0,51
2- пропанол	1,14	0,28	1,26	0,30	1,03	2,96	0,87	0,53
2- бутанол	2,79	1,84	1,67	1,38	2,03	2,95	0	0
1- пропанол	0,52	0,77	0,49	0,42	0,70	0,66	0,69	0,73
этилбутират	1,27	1,58	1,38	1,42	1,34	1,43	1,33	1,52
кротональдегид	1,66	1,63	1,84	2,01	1,87	2,84	1,95	1,95
изобутанол	1,11	1,39	1,25	1,27	1,22	1,62	1,22	1,12
1- бутанол	0,27	0,15	0,42	0	0	0,34	0	0,39
изоамилол	2,78	2,85	3,06	2,86	2,98	3,36	3,37	3,35
1- пентанол	0	0	0	0	0	0	0	0,99
бензальдегид	8,89	6,54	6,94	6,38	8,94	6,60	0	0
фенилэтанол	0	0	0	0	0	0	0	0,93
диэтилфталат	0	0	0	0	0	15,07	0	0
метанол (x10 ⁻³ об.%)	2,5	2,7	2,7	2,4	2,7	2,6	2,6	2,5

Хорошую эффективность очистки от эфиров показали слабоосновные аниониты Tulsion A-2 XMP, Tulsion A-8 XMP, Tulsion A-10 XMP, Tulsion A-20 Cl⁻, а также сорбент из фильтра «Аквофор» (снижение концентрации примерно в 3 раза). К сожалению, информация о сорбентах, применяемых в этих фильтрах для очистки воды, является «ноу-хау» фирмы-производителя. Снижение концентрации в 1.5-2 раза такого важного экотоксиканта как метанол наблюдали после сорбционной очистки для всех испытанных образцов сорбентов.

Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего совершенствования методов очистки спирта (и полупродуктов спиртового производства), включающего в себя разработку новых сорбентов, конструкций фильтров, реакторов и технологических приемов.

Список литературы

- 1.Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта. - М.: Пищевая промышленность, 1969. 456 с.
- 2.Цыганков П.С. Ректификационные установки в спиртовой промышленности. - М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. 336 с.
- 3.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 вып.3, с. 389-400.
- 4.ГОСТ Р 51652 – 2000. Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. М. 2001. 12 с.
- 5.ГОСТ Р 51698-2000.Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. М. 2001. 12 с.

Рудаков Олег Борисович - д.х.н., профессор, зав.кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 717617

Никитина Светлана Юрьевна – к.т.н., директор ООО «НТЦ «Этанол», Воронеж

Кудухова Инга Гайзовна – аспирант кафедры химии, Воронежский архитектурно-строительный университет, Воронеж

Rudakov Oleg B. - Professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, rudakov@vgasu.vrn.ru

Nikitina Svetlana Ju. – PhD, director of LLC "Scientific and technological center "Ethanol", Voronezh

Kudukhova Inga G. – graduate student, Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh