

УДК 663.551

**М. А. Зильберглейт, М. О. Шевчук, Е. П. Шишаков, С. И. Шпак, В. С. Безбородов**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА СПИРТА-СЫРЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАГРАММ СОСТАВ – СВОЙСТВА**

Получение спирта-сырца на брагоперегонной колонне является периодическим процессом, сопровождающимся захлебыванием колонны, изменением флегмового числа, изменением скорости отбора, неожиданными скачками температуры и т. д. В результате при формальном соответствии температуры отбора основного продукта он загрязнен сивушными маслами. Продукт загрязнен выше требований для его дальнейшей переработки, что в свою очередь требует дополнительной ректификации. Поэтому процесс периодической ректификации, сопровождающийся непрерывным изменением параметров состояния, требует непрерывного экспресс-контроля.

Разработан экспресс-метод определения состава спирта-сырца с использованием диаграмм состав – свойства. В качестве физических свойств, характеризующих смесь, были выбраны показатель преломления, плотность и поверхностное натяжение. Показатель преломления измерялся на цифровом портативном рефрактометре PAL-RI фирмы ATAGO (Япония), плотность при помощи пикнометра, поверхностное натяжение на сталлагометре методом падающей капли. План эксперимента был реализован на симплекс решетке. В качестве модели использовался полином третьей степени. Все расчеты в работе выполнены в программе «Симплекс». Получены адекватные математические модели (диаграммы), позволяющие определить состав спирта-сырца измерив всего три физические константы: плотность, показатель преломления, поверхностное натяжение. Проверка адекватности модели показала, что погрешность результатов не превышает 3% отн. для концентрации этанола и 7% отн. для концентрации сивушного масла.

**Ключевые слова:** этиловый спирт, спирт-сырец, сивушное масло, показатель преломления, плотность, поверхностное натяжение.

**M. A. Zilbergleit, M. A. Shauchuk, E. P. Shishakov, S. I. Shpak, V. S. Bezborodov**  
Belarusian State Technological University

### **RAPID METHOD FOR DETERMINING THE COMPOSITION OF CRUDE ALCOHOL USING DIAGRAMS COMPOSITION-PROPERTY**

The preparation of a raw alcohol in a beer still is a periodic process which is accompanied by a flood, the reflux-to-product ratio and speed of sampling changes, unexpected temperature jumps etc. As the result, at formal conformity with the sampling temperature, the main product is polluted by fusel oils. The degree of pollution by fusel oils is above the requirements needed for further treatment which in turn requires an additional rectification. For this reason the process of periodic rectification needs continuous express control.

The rapid method of the determination of the composition of crude alcohol using diagrams composition-properties was developed. The refractive index, the density and surface tension were chosen as the physical properties characterizing the mixture. The refractive index was measured on a digital portable refractometer PAL-RI made by the company ATAGO (Japan), the density was measured using a pycnometer, the surface tension was measured at stallagometer with a falling drop method. Experimental plan was realized on a simplex lattice. The third-degree polynomial was used as a model. All calculations were made using the "Simplex" program. The adequate mathematical models (diagrams) were made which allowed us to determine the composition of crude alcohol using only three physical constants: density, refractive index, surface tension. Validity check of the model has shown that the error of the results does not exceed 3% rel. (ethanol concentration) and 7% rel. (fusel oil concentration).

**Key words:** ethyl alcohol, the crude alcohol, fusel oil, refractive index, density, surface tension.

**Введение.** В настоящее время существует два основных способа получения этанола – микробиологический (спиртовое брожение под действием ферментов дрожжей и бактерий) и синтетический (гидратация этилена). Не исключено, что в ближайшем будущем этанол в промыш-

ленных масштабах будут производить на свету из CO<sub>2</sub> с помощью цианобактерий (биотопливо 4-го поколения) [1].

Из сырья, содержащего целлюлозу (древесина, отходы сельского хозяйства), которую предварительно гидролизуют до глюкозы, микро-

биологическим путем получают гидролизный этиловый спирт. Из крахмалсодержащего сырья (зерна, картофеля), подвергнутого ферментативному расщеплению до сбраживаемых сахаров, также микробиологическим путем получают пищевой этиловый спирт.

Пищевой спирт используется для получения спиртных напитков, настоек и экстрактов лечебных трав [2].

В настоящий момент небольшие спиртовые заводы Союзного государства, производящие спирт из сахаро- и крахмалсодержащего сырья, не имеют хроматографического оборудования. При периодической перегонке контроль качества продукции (спирта-сырца) ведется по температурам начала и конца кипения фракции [3–5]. Практика получения спирта-сырца сопровождается захлебыванием колонны, изменением флегмового числа, изменением скорости отбора, неожиданными скачками температуры и т. д. В результате при формальном соответствии температуры отбора основного продукта он загрязнен сивушными маслами (смесью одноатомных насыщенных спиртов  $C_3$ – $C_9$ : *изоамилового*, *изобутилового*, *амилового* и других спиртов). Насыщенные спирты  $C_3$ – $C_9$  являются продуктами разложения  $\alpha$ -аминокислот, которые подвергаются окислительному дезаминированию с образованием  $\alpha$ -кетокислот, которые далее декарбоксилируются до альдегидов, которые, в свою очередь, восстанавливаются до спиртов:



Таким образом, из лейцина и изолейцина образуются изомерные амиловые спирты, а из валина – *изобутиловый спирт* [4, 5].

Спирт, загрязненный сивушными маслами, требует дополнительной ректификации, что вызывает рост издержек производства и увеличение себестоимости продукции.

Сложность определения состава смесей растет с увеличением числа компонентов. Для оперативного контроля количественного состава трехкомпонентных смесей необходимо измерить два или более свойств смеси. Из возможных вариантов выбираются самые простые, экспрессные и дешевые. На измерении указанных свойств для смесей известного состава строятся соответствующие изолинии на диаграмме состав – свойство. Состав смесей на такой диаграмме определяется в точке пересечения соответствующих изолиний.

Цель работы – разработка экспресс-метода определения состава спирта-сырца.

Задачи исследования:

1) построить симплекс-решетчатый план для исходных компонентов;

2) изучить зависимость изменения плотности, показателя преломления, поверхностного натяжения спирта-сырца от его состава;

3) рассчитать изолинии постоянных значений плотности, показателя преломления, поверхностного натяжения, построить соответствующие диаграммы состав-свойства.

**Основная часть.** В эксперименте исследовали свойство 3-компонентной системы, состоящей из этанола, воды и модели сивушного масла, представленной смесью (50% *изоамилового*, 25% *изобутилового* и 25% *амилового спиртов*) [3–5]. Исходные компоненты подвергались стандартной химической очистке и соответствовали стандартам, предъявляемым к хмуреактивам [6]. Показатели преломления ( $n_D^{20}$ ) воды, этанола, *изоамилового*, *изобутилового*, *амилового спиртов* равнялись 1,3330; 1,3609; 1,4016; 1,3971; 1,4078 соответственно, что не превышало отклонение от справочных данных на 0,001. Температуры кипения этанола, *изоамилового*, *изобутилового*, *амилового спиртов* равнялись 78; 132; 108; 130°C соответственно, что не превышало отклонение от справочных данных на 1–2°C.

В качестве физических свойств, характеризующих смесь, были выбраны показатель преломления, плотность и поверхностное натяжение.

Показатель преломления измерен на цифровом портативном рефрактометре PAL-RI фирмы ATAGO (Япония). Измерение выполнены в соответствии с инструкцией к используемому прибору. Абсолютное значение показателя преломления считывалось с точностью 0,0001 и записывалась температура призмы прибора.

Поверхностное натяжение измерено по методике падающей капли на сталагмометре [7].

Определение поверхностного натяжения этим методом заключается в сравнении количества капель при истечении из сталагмометра исследуемой жидкости ( $n_x$ ) и жидкости ( $n_0$ ) с известным поверхностным натяжением ( $\sigma$ ). Значение поверхностного натяжения исследуемой жидкости рассчитывают по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho_x n_0}{\rho_0 n_x}, \quad (1)$$

где  $\rho_x$  и  $\rho_0$  – плотности исследуемой и стандартной жидкости;  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение стандартной жидкости.

**Методика определения плотности.** Пикнометр взвешивают с погрешностью не более 0,0005 г, если вместимость пикнометра более 25 см<sup>3</sup>, и с погрешностью не более 0,0002, если вместимость пикнометра менее 25 см<sup>3</sup>.

Пикнометр с установленным «водным числом» заполняют испытуемым продуктом с помощью пипетки при температуре 18–20°C, стараясь не задеть стенки пикнометра, не допуская

возникновения пузырьков. Пикнометр закрывают пробкой, погружают до горловины в термостат или баню с температурой 20°C и выдерживают до тех пор, пока уровень испытуемого продукта не перестанет изменяться (как правило, не менее 30 мин). Избыток продукта отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой. Уровень продукта в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска. В пикнометре с капилляром в пробке продукт выступает из капилляра и избыток его снимают фильтровальной бумагой.

Пикнометр с испытуемым продуктом вынимают из бани, охлаждают при температуре, которая немного ниже заданной температуры, тщательно вытирают снаружи, удаляют статическое электричество и взвешивают с указанной выше погрешностью.

Если температура определения одинакова с температурой определения водного числа ( $t_i = t_c$ ), плотность вычисляют по формуле (2), если температура определения отличается от температуры определения водного числа ( $t_i \neq t_c$ ), плотность вычисляют по формуле (3):

$$\rho_i = \frac{(m_i - m_0)\rho_c}{(m_c - m_0)} + C; \quad (2)$$

$$\rho_i = \left[ \frac{(m_i - m_0)\rho_c}{(m_c - m_0)} + C \right] \left[ \frac{1}{1 - \alpha(t_c - t_i)} \right], \quad (3)$$

где  $\rho_i$  – плотность образца при температуре определения, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_c$  – плотность воды при температуре определения водного числа, кг/м<sup>3</sup>;  $t_c$  – температура, при которой определяется водное число, °C;  $t_i$  – температура, при которой проводится испытание, °C;  $m_0$  – масса пустого пикнометра на воздухе, г;  $m_c$  – масса пикнометра с водой на воздухе при температуре определения водного числа, г;  $m_i$  – масса пикнометра с образцом на воздухе при температуре испытания, г;  $C$  – поправка на давление воздуха, кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha$  – коэффициент объемного расширения стекла, из которого изготовлен пикнометр.

Для увеличения экспрессности метода было проведено исследование по определению плотности спирта-сырца и воды с использованием мерной колбы на 25 см<sup>3</sup>. Для этого мерную колбу заполняли исследуемой жидкостью с температурой 20°C. Колба взвешивалась на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Измеренные значения плотности отличались от результатов, полученных с помощью пикнометра, не более чем на 0,1%.

Концентрационные пределы смеси выбирались нами как можно ближе к свойствам спирта-сырца [3, 4, 5].

В качестве модели применялся полином третьей степени. Была использована диаграмма состав – свойство, на которую были нанесены соответствующие  $\{g, n\}$  решетки [8]. Такие симплекс-решетчатые планы явились основой планирования настоящего эксперимента.

Симплексом называется выпуклая фигура в многомерном пространстве, количество вершин которой превышает размерность этого пространства на единицу [9, 10].

Например, в одномерном пространстве это отрезок прямой, в двумерном – треугольник, в трехмерном – тетраэдр и т. д.

Если все вершины симплекса равно удалены от центра, симплекс называется правильным (регулярным). Любые  $(k + 1)$  вершин  $K$ -мерного симплекса лежат в одной гиперплоскости. Часть этой гиперплоскости, ограниченная ребрами, является гранью симплекса. При планировании эксперимента обычно используют правильные симплексы.

В таблице представлен план эксперимента и результат его реализации. Содержание сивушной составляющей находилось в интервале 0,5–20,0%; этанола – 70,0–89,5%; воды – 10,0–23,0%.

Все расчеты в работе выполнены в программе «Симплекс». Программа написана на языке программирования Delphi. В диалоговом режиме она позволяет:

План эксперимента и результат его реализации

Номер образца	Сивушная фракция	Этанол	Вода	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Показатель преломления	Поверхностное натяжение, мН/м
1	20,0	70,0	10,0	857,2	1,3721	23,4
2	0,5	83,0	16,5	858,7	1,3659	24,3
3	0,5	70,0	29,5	893,9	1,3646	25,3
4	13,5	76,5	10,0	861,9	1,3704	24,1
5	7,0	70,0	23,0	842,6	1,3675	23,5
6	0,5	76,5	23,0	912,0	1,3626	26,2
7	0,5	89,5	10,0	861,3	1,3678	23,8
8	13,5	70,0	16,5	855,4	1,3700	23,6
9	7,0	83,0	10,0	842,0	1,3679	23,3
10	7,0	76,5	16,5	858,4	1,3673	24,1





**Заключение.** На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработана методика экспресс-анализа определения состава спирта-сырца с использованием диаграмм состав – свойства.

2. Получены адекватные математические модели (диаграммы), позволяющие определить состав спирта-сырца измерив всего три физические константы: плотность, показатель преломления, поверхностное натяжение.

3. Проверка одной из точек плана показала, что погрешность результатов с составом исходной смеси не превышает 3% отн. для этанола, а также 7% отн. для сивушного масла.

4. Для повышения точности анализа следует измерить показатель преломления при различных длинах волн, что согласно литературным данным позволит повысить точность определения концентрации сивушного масла.

### Литература

1. Algenol. Cleaner-Greener-Cheaper [Электронный ресурс] // Algenol LLC: сайт. 2011. URL: Algenol.com (дата обращения 18.02.2015).
2. Флюрик Е. А., Клинецвич В. Н. Получение биологически активных веществ из гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum* Mill.) // Белорусско-Литовская биржа деловых контактов «Тенденции интеграции образования, науки и бизнеса»: материалы, Минск, 27–28 нояб. 2014 г. / Белор. нац. техн. ун-т. Минск, 2014. С. 21–22.
3. Технология спирта / В. Л. Яровенко [и др.]. М.: Колос, Колос-пресс, 2002. 465 с.
4. Кухаренко А. А., Винаров А. Ю. Безотходная биотехнология этилового спирта. М.: Энергоатомиздат, 2001. 272 с.
5. Цыганков П. С. Брагоректификационные установки. М.: Пищевая пром-сть, 1970. 352 с.
6. Органическая химия. Лабораторный практикум по органическому синтезу / А. Э. Щербина [и др.]. Минск: БГТУ, 2006. 416 с.
7. Крисько Л. Я., Эмелло Г. Г. Поверхностные явления и дисперсные системы: программа, методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения. Минск: БГТУ, 2010. 44 с.
8. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем М.: Наука, 1976. 390 с.
9. Красовский Г. И., Филаретов Г. Ф. Планирование эксперимента. Минск: БГУ, 1982. 302 с.
10. Бондарь А. Г., Статюха Г. А., Потяженко И. А. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии. (Алгоритмы и примеры). Киев: Вища школа, 1980. 264 с.

### References

1. Algenol. Cleaner-Greener-Cheaper. Available at: Algenol.com (accessed 18.02.2015).
2. Flyurik E. A., Klintsevich V.N. [Preparation of biologically active substances from buckwheat crop-term (*Fagopyrum esculentum* Mill.)]. *Materialy (Belorussko-litovskoy birzhy delovyykh kontaktov "Tendentsii integratsii obrazovaniya, nauki i biznesa")* [Materials (Belarusian-Lithuanian business contact exchange "Trends in the integration of education, science and business"). Minsk, 2014, pp. 21–22 (in Russian).
3. Yarovenko V. L., Marinchenko V. A., Smirnov V. A., Ustinnikov B. A., Tsygankov P. S., Shvets V. N., Belov N. I. *Tekhnologiya spirta* [Technology alcohol]. Moscow, Kolos, Kolos-press Publ., 2002. 465 p.
4. Kukharenko A. A., Vinarov A. Yu. *Bezotkhodnaya biotekhnologiya etilovogo spirta* [Wasteless biotechnology ethanol]. M.: Energo-atomizdat Publ., 2001. 272 p.
5. Tsygankov P. S. *Bragorektifikatsionnyye ustanovki* [Bragorektifikatsionnyye installation]. Moscow, Pishchevaya promyshlennost' Publ., 1970. 352 p.
6. Shcherbina A. E., Matusevich L. G., Sen'ko V. I., Mikhalenok S. G. *Organicheskaya khimiya. Laboratornyy praktikum po organicheskomu sintezu* [Organic chemistry: laboratory workshop on organic synthesis]. Minsk, BGTU Publ., 2006. 416 p.
7. Kris'ko L. Ya., Emello G. G. *Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy. Programma, metodicheskiye ukazaniya k vypolneniyu laboratornykh rabot dlya studentov khimiko-tekhnologicheskikh spetsial'nostey zaочноy formy obucheniya* [Surface phenomena and disperse systems: the program, guidelines for laboratory works for students of chemical and technological specialties correspondence courses]. Minsk, BGTU Publ., 2010. 44 p.
8. Zedginidze I. G. *Planirovaniye eksperimenta dlya issledovaniya mnogokomponentnykh sistem* [Design for the study of multicomponent systems]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 390 p.
9. Krasovskiy G. I., Filaretov G. F. *Planirovaniye eksperimenta* [Experimental design]. Minsk, BGU Publ., 1982. 302 p.

10. Bondar' A. G., Statyukha G. A., Potyazhenko I. A. *Planirovaniye eksperimenta pri optimizatsii protsessov khimicheskoy tekhnologii (Algoritmy i primery)* [Experimental design in optimization of chemical engineering processes (Algorithms and examples)]. Kiev, Vishcha shkola Publ., 1980. 264 p.

#### Информация об авторах

**Марк Аронович Зильберглейт** – доктор химических наук, профессор кафедры редакционно-издательских технологий. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: mazi@list.ru

**Михаил Олегович Шевчук** – кандидат технических наук, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ddtpisticid@mail.ru

**Евгений Павлович Шишак** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: eshichakov@mail.ru

**Сергей Иванович Шпак** – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: spak\_s@belstu.by

**Владимир Степанович Безбородов** – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v\_bezborodov@belstu.by

#### Information about the authors

**Mark Aronovich Zilbergleit** – D. Sc. Chemistry, professor, Department of Editing and Publishing Technologies. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mazi@list.ru

**Mikhail Alegavich Shauchuk** – Ph. D. Engineering, associate professor, Department of Organic chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ddtpisticid@mail.ru

**Evgeniy Pavlovich Shishakov** – Ph. D. Engineering, senior researcher, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: eshichakov@mail.ru

**Siarhei Ivanavich Shpak** – Ph. D. Engineering, associate professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spak\_s@belstu.by

**Vladimir Stepanovich Bezborodov** – D. Sc. Chemistry, professor, Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v\_bezborodov@belstu.by

Поступила 19.02.2015