

# Lihovarství a droždářství

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

683.551.4

Ing. JOSEF ROSÁK, Chemoprojekt, Praha, Ing. ARNA VÁVROVÁ, VÚ pro balení potravin GŘ konzerváren a lihovarů Praha, Prof. Ing. VLADIMÍR KRUMPHANZL, DrSc., VŠCHT, katedra kvasné chemie a technologie, Praha

### Úvod

Kvasný líh nejvyšší kvality, tj. velejemný a jemný, patří mezi základní výrobky lihovarského průmyslu.

Technologický proces rafinace lihu není však v provozech optimalizován a rafinace se řídí semiempiricky.

V současné době se projevuje nedostatek základní suroviny pro výrobu kvasného líhu, tj. melasy, které se stále větší množství využívá v zemědělství ke krmným účelům pro zajištování živočišné výroby. Lihovarský průmysl je tedy nuten zajišťovat výrobu kvasného líhu jinak.

Jednou z možností je hledání a zkoušení nových, ne-tradičních surovin a druhou možností, kterou se bude-mo zabývat zde, je řešení problému optimalizace rafinačního procesu se snahou maximálně využívat dosavadní surovinu, tj. melasu.

Řešení úkolu spočívá nejdříve v teoretickém studiu chování nečistot ve vodných roztocích líhu a v další části v aplikaci získaných výsledků v provozním měřítku. Poznatky o chování jednotlivých nečistot kvasného líhu v průběhu destilace (se zřetelem na typ destilačního zařízení) umožní seřídit funkce jednotlivých částí destilačního a rafinačního aparátu k dosažení maximálních výtěžků jemného líhu.

### I. Chování látek ve vodných roztocích

Rozhodující vliv na výběr postupu vhodného pro odstranění nečistot z líhu a jeho ekonomického provedení má chování těchto látek ve vodných roztocích líhu. Matematický popis tohoto chování se odvozuje z experimentálního a teoretického studia rovnovážného dvoufázového vícесložkového systému kapalina — pára.

#### 1. Rovnováha kapalina — pára, základní vztahy

##### Definice rovnováhy

Podmínkou rovnováhy v ideálním dvoufázovém vícесložkovém systému kapalina — pára je rovnost fugacit libovolné složky v kapalné a parní fázi.

$$f_i' = f_i''$$

' — kapalná fáze.

'' — parní fáze,

i — libovolná složka.

V reálných systémech je nutno zavést jako pomocné funkce aktivitu a aktivitní koeficient. Tyto funkce zahrnují odchylky od ideálního chování a umožňují tak používat rovnice platné pro ideální systémy i pro systém tak silně neideální, jakým je nám uvažovaná směs etanol — voda — nečistoty.

Aktivita je definována rovnicí:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

$a_i$  — aktivita složky i,

0 — standardní stav.

Aktivita čisté složky je rovna 1

$$(a_i)_{x_i} = \frac{f_i^0}{f_i} = 1$$

x — molární zlomek složky v kapalné fázi.

V případě ideálního chování se aktivita rovná molárnímu zlomku

$$\frac{f_i}{f_i^0} = a_i^* = x_i$$

\* — ideální stav.

Aktivitní koeficient je definován rovnicí

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

$\gamma$  = aktivitní koeficient.

V ideálním roztoku je aktivitní koeficient roven 1

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{x_i}{x_i} = 1$$

V praxi se nahrazuje aktivita součinem

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

Rovnováha mezi kapalnou a plynnou fází reálných systémů je pak charakterizována vztahem

$$f_i'' = a_i (f_i^0)'' = \gamma_i \cdot x_i (f_i^0)'$$

$(f_i^0)'$  — fugacita čisté složky v kapalné fázi.

Při nízkých tlacích lze na základě Daltonova zákona nahradit fugacitu parcíálním tlakem, čímž se získá nová závislost mezi složením obou fází.

$$P_i = y_i P = \gamma_i x_i P_i^0 \quad (P \rightarrow 0)$$

$P$  je celkový tlak,

$P_i$  — parcíální tlak složky  $i$ ,

$P_i^0$  — tlak nasycené čisté složky  $i$ ,

$y_i$  — molární zlomek složky  $i$  v plynné fázi.

Vedle této formulace je rovnovážný vztah mezi složením páry a vroucí kapaliny charakterizován také rovnovážným poměrem  $k$ , který pro nízké tlaky má tvar:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^0}{P}$$

Protože dělicí schopnost destilace je založena na rozdílné těkavosti par, jsou rovnovážné poměry jednotlivých složek porovnávány s rovnovážným poměrem složky převládající. Tyto druhotné vztahy se vyjadřují jako relativní těkavosti. Relativní těkavost složky 1 vzhledem ke složce 2 je definována rovnicí

$$\alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} = \frac{\gamma_1 P_1^0}{\gamma_2 P_2^0}$$

Protože veličiny  $K$  i  $\gamma$  jsou závislé na teplotě, tlaku a především na složení systému, projevuje se závislost na složení kapalné fáze  $i$  u  $\alpha$ .

Prakticky se využívá změny aktivitních koeficientů při různých koncentracích při extraktivní destilaci. Při rafinaci lihu je extračním činidlem voda, která zvyšuje relativní těkavost dalších složek vůči etanolu. K charakterizaci rovnováhy kapalina — pára je třeba měřit tlaky nasycených par při určitých teplotách nebo body varu při určitých tlacích a naměřená data vhodně korelovat. Na základě experimentálních dat sestavili různí autoři semiempirické rovnice vyjadřující závislost tlaků nasycených par na teplotě. V této práci byla použita Antoineova rovnice

$$\log P^0 = A - \frac{B}{t + c}$$

$t$  — teplota v °C,

$A, B, C$  — konstanty charakterizující jednotlivé látky.

Tato rovnice vyjadřuje chování většiny látek v podmínkách destilace lihu dosti dobře.

## 2. Chování kyslíkatých sloučenin ve vodných roztocích lihu

O chování kyslíkatých sloučenin ve vodných roztocích lihu je v literatuře publikováno poměrně málo údajů často nepřesně definovaných.

Původní práce *Sorela* a *Barbeta* uvádějí *Dyr-Gregr* [1]. Jsou uvedeny hodnoty rafinačních koeficientů v závislosti na lihovitosti kapaliny. Dále je uvedena závislost rafinačních koeficientů podél výšky rektifikáční a lutrové kolony. Tyto koeficienty však nejsou termodynamicky přesně definovány. *Carlson, Smith a Morrel* [2] uvádějí experimentálně zjištěné údaje relativní těkavosti pro metanol, 2-propanol, 1-propanol, 2-butanol (sek.-butylalkohol), 2-metyl-1-propanol (izobutylalkohol), 1-butanol (n-butylalkohol), 1-pentanol (n-pentylalkohol), 2-pentanol (sek.-pentylalkohol), 2-metyl-2-propanol (terc. butylalkohol), aceton, metyletylketon a další. Počet naměřených dat se u jednotlivých složek liší a je většinou pro sestavení grafické závislosti nedostatečný.

Vzhledem k malému počtu dat uvedených v literatuře byly další údaje vypočítány.

Fro výpočet byl použit matematický program obsahující *Margulesovu* a *Antoineovu* rovnici. Hodnoty konstant Antoineovy rovnice publikovali *Carey J. S., Lewis W. K.* [3]. Hodnoty konstant Margulesovy rovnice byly pro náš případ ztotožněny s hodnotami aktivitních koeficientů, které byly vypočítány z Pierottiho korelačních rovnic [4].

### 2.1 Výpočet aktivitních koeficientů při nekonečném zředění

Hodnoty aktivitních koeficientů se počítají podle Pierottiho korelační rovnice [4]. Tyto rovnice se používají, pokud nejsou známa žádná data o dvousložkovém systému. Pierotti koreloval aktivitní koeficienty při nekonečném zředění tak, že uvažoval, že jsou výsledkem interakcí strukturálních skupin rozpouštědla a rozpouštěné látky.

a) Pro případ nekonečného zředění ve vodě formuloval Pierotti tuto rovnici:

$$\log \gamma^{\infty v} = A + B n + C (\mathcal{O} n)$$

$n$  — počet uhlíkových atomů rozpouštěné látky,

$A, B, C, \mathcal{O} n$  — jsou korelační konstanty pro skupiny látek se stejnou funkční skupinou. Tyto konstanty jsou závislé na teplotě.

Hodnota aktivitního koeficientu byla počítána pro bod varu vody, tj. 100 °C. Pokud pro tuto teplotu nebyly uvedeny hodnoty korelačních konstant, byla hodnota vypočtena pro nejbližší uvedenou teplotu a korigována podle stavové rovnice:

$$\gamma_{100^\circ\text{C}} = \gamma^{\infty v} \frac{273 + 100}{273 + t}$$

Vypočtené hodnoty  $\log \gamma^{\infty v}$  jsou uvedeny v tab. 1.

b) Pro případ nekonečného zředění v etanolu lze použít této Pierottiho rovnice:

$$\log \gamma^{\infty E} = A + B \frac{n_1}{n_2} + C (\mathcal{O}_c n) + D (n_1 - n_2)^2 + F (\mathcal{O}_F n)$$

$n_1$  — počet uhlíkových atomů rozpouštědla,

$n_2$  — počet uhlíkových atomů rozpouštěné látky,

$A, B, C, \mathcal{O}_c n, D, F, \mathcal{O}_F n$  — korelační konstanty.

Hodnota aktivitního koeficientu byla počítána pro bod varu etanolu, tj. 78,3 °C korekcí na tuto teplotu podle rovnice

$$\gamma_{78,3^\circ\text{C}} = \gamma^{\infty E} \frac{273 + 78,3}{273 + t}$$

Aktivitní koeficienty ostatních alkoholů jsou v eta-

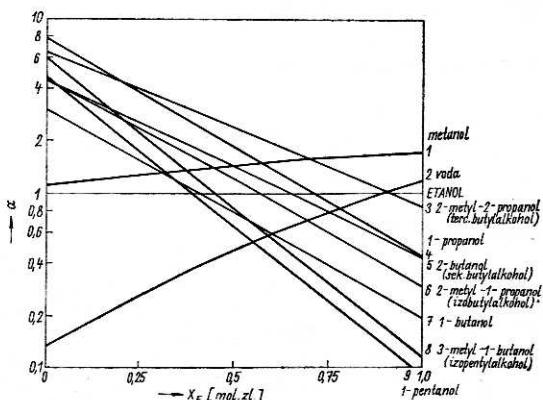
nolu rovny jedné. Vypočtené hodnoty  $\log \gamma^{\infty E}$  jsou uvedeny v tab. 1.

## 2.2 Výpočet rovnovážného poměru

Při výpočtu rovnovážného poměru se vycházelo z jeho definice

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^0}{P}$$

Počítač byly zadány hodnoty Antoineových konstant



Obr. 1. Relativní těkavost alkoholů

pro všechny uvažované složky, dále vypočítané hodnoty aktivitních koeficientů pro nekonečné zředění ve vodě a etanolu (pro etanol a vodu byly použity hodnoty publikované [3]).

Tabulka 1

| Látka                                       | $\gamma^{\infty V}$<br>log | $\gamma^{\infty V}$<br>log |
|---|----------------------------|----------------------------|
| 1. acetaldehyd                              | 1,0039                     | -0,1827                    |
| 2. metyletyketon                            | 1,6130                     | 0,1821                     |
| 3. aceton                                   | 1,1300                     | 0,2018                     |
| 4. ethylformát                              | 0,9299                     | 0,3316                     |
| 5. metylacetát                              | 1,4848                     | 0,3316                     |
| 6. ethylacetát                              | 1,4840                     | 0,2854                     |
| 7. n-amylacetát                             | 3,8358                     | 0,2287                     |
| 8. krotonaldehyd                            | 1,7701                     | -0,1121                    |
| 9. 1-propanol                               | 1,7084                     | 0                          |
| 10. 1-butanol                               | 1,6630                     | 0                          |
| 11. 2-metyl-1-propanol (izobutylalkohol)    | 1,6330                     | 0                          |
| 12. 2-butanol (sek. butylalkohol)           | 1,5214                     | 0                          |
| 13. 2-metyl-2-propanol (terc. butylalkohol) | 1,4080                     | 0                          |
| 14. 1-pentanol                              | 2,1829                     | 0                          |
| 15. 3-metyl-1-butanol (izopentylalkohol)    | 2,1829                     | 0                          |
| 16. methanol                                | 0,3870                     | 0                          |
| 17. ethanol                                 | 0,5335 <sup>a</sup>        | 0                          |
| 18. voda                                    | 0                          | 0,4325 <sup>a</sup>        |

a — literatura [3]

Vlastní výpočet obsahoval

a) Výpočet  $\gamma^{EV}$  pro zadáné koncentrace etanolu podle Margullesovy rovnice třetího řádu

| POŽADOVANÝ DRUH VÝPOČTU RES |             |                | VÝPOČET BODU VARU PŘI DANÉ TEPLOTĚ X) |                  |            |
|-----------------------------|-------------|----------------|---------------------------------------|------------------|------------|
| Teplota<br>st. C            | Tlak<br>atm | Složka         | X(I)<br>MOL. ZL.                      | Y(I)<br>MOL. ZL. | X(I)       |
| 100.000                     | 1.013       | 1 Ethanol      | 0,00000                               | 0,00000          | 7,4970E+00 |
|                             |             | 2 Voda         | 0,99960                               | 0,98648          | 9,8688E-01 |
|                             |             | 3 Terc-Butanol | 0,00010                               | 0,00474          | 4,7416E+01 |
|                             |             | 4 N-Pentanol   | 0,00010                               | 0,00349          | 3,4867E+01 |
|                             |             | 5 I-Pentanol   | 0,00010                               | 0,00445          | 4,4546E+01 |
|                             |             | 6 Methanol     | 0,00010                               | 0,00084          | 8,3594E+00 |
| 82.300                      | 1.098       | 1 Ethanol      | 0,50000                               | 0,68104          | 1,3621E+00 |
|                             |             | 2 Voda         | 0,49920                               | 0,31749          | 6,3601E-01 |
|                             |             | 3 Terc-Butanol | 0,00020                               | 0,00066          | 3,3036E+00 |
|                             |             | 4 N-Pentanol   | 0,00020                               | 0,00018          | 8,8233E-01 |
|                             |             | 5 I-Pentanol   | 0,00020                               | 0,00040          | 2,0043E+00 |
|                             |             | 6 Methanol     | 0,00020                               | 0,00040          | 2,0043E+00 |
| 79.800                      | 0.995       | 1 Ethanol      | 0,50000                               | 0,58246          | 1,3650E+00 |
|                             |             | 2 Voda         | 0,49960                               | 0,31579          | 6,3409E-01 |
|                             |             | 3 Terc-Butanol | 0,00010                               | 0,00033          | 3,3054E+00 |
|                             |             | 4 N-Pentanol   | 0,00010                               | 0,00009          | 8,6436E-01 |
|                             |             | 5 I-Pentanol   | 0,00010                               | 0,00011          | 1,1073E+00 |
|                             |             | 6 Methanol     | 0,00010                               | 0,00020          | 2,0180E+00 |
| 78.400                      | 0.999       | 1 Ethanol      | 0,75000                               | 0,79487          | 1,0598E+00 |
|                             |             | 2 Voda         | 0,24960                               | 0,20475          | 8,2031E-01 |
|                             |             | 3 Terc-Butanol | 0,00010                               | 0,00015          | 1,5267E+00 |
|                             |             | 4 N-Pentanol   | 0,00010                               | 0,00003          | 2,5532E-01 |
|                             |             | 5 I-Pentanol   | 0,00010                               | 0,00003          | 3,2712E-01 |
|                             |             | 6 Methanol     | 0,00010                               | 0,00017          | 1,7044E+00 |
| 78.300                      | 0.999       | 1 Ethanol      | 0,99960                               | 0,99973          | 1,0001E+00 |
|                             |             | 2 Voda         | 0,00000                               | 0,00000          | 1,1835E+00 |
|                             |             | 3 Terc-Butanol | 0,00010                               | 0,00008          | 8,3433E-01 |
|                             |             | 4 N-Pentanol   | 0,00010                               | 0,00001          | 9,0335E-02 |
|                             |             | 5 I-Pentanol   | 0,00010                               | 0,00001          | 1,1574E-01 |
|                             |             | 6 Methanol     | 0,00010                               | 0,00017          | 1,6948E+00 |
| Konec výpočtu               |             |                |                                       |                  |            |

$$\log \gamma_i^{EV} = X_2^2 A_{12} + X_3^2 A_{13} + \\ + X_2 \cdot X_3 [A_{21} + A_{13} - A_{32} + 2X_3 (A_{32} - A_{23})]$$

$X$  — koncentrace (mol. zlomek),

1 — nečistota,

2 — etanol,

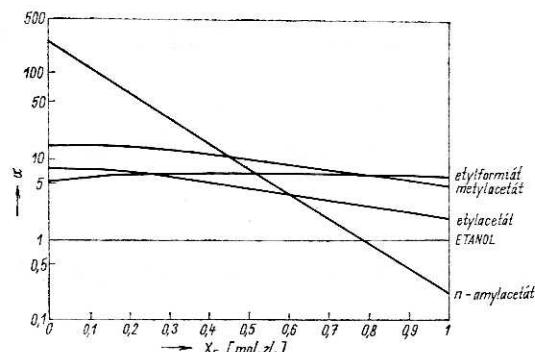
3 — voda,

$A_{12}$  — Margullesovy konstanty vyjadřující chování složky 1 při nekonečném zředění ve složce 2 (ostatní ad  $A_{12}$ ).

$$A_{12} = \log \gamma_1^{\infty E} \quad A_{21} = A_{12} \quad A_{13} = \log \gamma_1^{\infty V}$$

$$A_{32} = \log \gamma_E^{\infty V} \quad A_{23} = \log \gamma_V^{\infty E}$$

Bylo zadáno pět různých koncentrací etanolu:



Obr. 2. Relativní těkavost esterů

| VÝPOČET BODU VARU PŘI DANEJ TEPLOTĚ |             |   |               |                 |                 |            |
|-------------------------------------|-------------|---|---------------|-----------------|-----------------|------------|
| TEPLOTA<br>ST. CELS.                | TLAK<br>ATM | I | SLOZKA        | X(I)<br>MOL.ZL. | Y(I)<br>MOL.ZL. | K(I)       |
| 100,000                             | 1.218       | 1 | ETHANOL       | 0.00030         | 0.00000         | 6.2253E+00 |
|                                     |             | 2 | VODA          | 0.99940         | 0.82034         | 8.2083E-01 |
|                                     |             | 3 | N-AMYLACETAT  | 0.00010         | 0.16323         | 1.6323E+03 |
|                                     |             | 4 | KROTONALOEHYD | 0.00010         | 0.00649         | 4.4866E+01 |
|                                     |             | 5 | N-PROPANOL    | 0.00010         | 0.02455         | 4.5492E+01 |
|                                     |             | 6 | N-BUTANOL     | 0.00010         | 0.00186         | 1.8605E+01 |
|                                     |             | 7 | I-BUTANOL     | 0.00010         | 0.00277         | 2.7722E+01 |
|                                     |             | 8 | SEC-BUTANOL   | 0.00010         | 0.03276         | 2.7629E+01 |
| 82,300                              | 0,975       | 1 | ETHANOL       | 0.25000         | 0.55821         | 2.2328E+00 |
|                                     |             | 2 | VODA          | 0.74940         | 0.42889         | 5.7232E-01 |
|                                     |             | 3 | N-AMYLACETAT  | 0.00010         | 0.00991         | 9.9072E+01 |
|                                     |             | 4 | KROTONALOEHYD | 0.00010         | 0.00082         | 8.1591E+00 |
|                                     |             | 5 | N-PROPANOL    | 0.00010         | 0.00081         | 8.0597E+00 |
|                                     |             | 6 | N-BUTANOL     | 0.00010         | 0.00032         | 3.2342E+00 |
|                                     |             | 7 | I-BUTANOL     | 0.00010         | 0.00049         | 4.9430E+00 |
|                                     |             | 8 | SEC-BUTANOL   | 0.00010         | 0.00055         | 5.5453E+00 |
| 79,800                              | 0,995       | 1 | ETHANOL       | 0.50000         | 0.69138         | 1.3628E+00 |
|                                     |             | 2 | VODA          | 0.49940         | 0.31665         | 6.3406E-01 |
|                                     |             | 3 | N-AMYLACETAT  | 0.00010         | 0.00104         | 1.0369E+01 |
|                                     |             | 4 | KROTONALOEHYD | 0.00010         | 0.00023         | 2.3440E+00 |
|                                     |             | 5 | N-PROPANOL    | 0.00010         | 0.00025         | 2.5101E+00 |
|                                     |             | 6 | N-BUTANOL     | 0.00010         | 0.00010         | 1.0257E+00 |
|                                     |             | 7 | I-BUTANOL     | 0.00010         | 0.00015         | 1.5758E+00 |
|                                     |             | 8 | SEC-BUTANOL   | 0.00010         | 0.00019         | 1.9252E+00 |
| 78,400                              | 0,999       | 1 | ETHANOL       | 0.75000         | 0.79456         | 1.0595E+00 |
|                                     |             | 2 | VODA          | 0.24940         | 0.20484         | 8.2134E-01 |
|                                     |             | 3 | N-AMYLACETAT  | 0.00010         | 0.00013         | 1.3474E+00 |
|                                     |             | 4 | KROTONALOEHYD | 0.00010         | 0.00008         | 8.3029E-01 |
|                                     |             | 5 | N-PROPANOL    | 0.00010         | 0.00010         | 9.7190E-01 |
|                                     |             | 6 | N-BUTANOL     | 0.00010         | 0.00004         | 4.0575E-01 |
|                                     |             | 7 | I-BUTANOL     | 0.00010         | 0.00006         | 6.2535E-01 |
|                                     |             | 8 | SEC-BUTANOL   | 0.00010         | 0.00008         | 8.3050E-01 |
| 78,300                              | 0,999       | 1 | ETHANOL       | 0.99940         | 0.99981         | 1.0004E+00 |
|                                     |             | 2 | VODA          | 0.00030         | 0.00000         | 1.1852E+00 |
|                                     |             | 3 | N-AMYLACETAT  | 0.00010         | 0.00002         | 2.0830E-01 |
|                                     |             | 4 | KROTONALOEHYD | 0.00010         | 0.00003         | 3.4608E-01 |
|                                     |             | 5 | N-PROPANOL    | 0.00010         | 0.00004         | 4.4727E-01 |
|                                     |             | 6 | N-BUTANOL     | 0.00010         | 0.00002         | 1.9159E-01 |
|                                     |             | 7 | I-BUTANOL     | 0.00010         | 0.00003         | 2.9535E-01 |
|                                     |             | 8 | SEC-BUTANOL   | 0.00010         | 0.00004         | 4.2553E-01 |

KONEC VÝPOČTU

$$X = 0 \quad X = 0,25 \quad X = 0,5 \quad X = 0,75 \quad X = 1$$

Koncentrace nečistot byla zvolena jednotná  $X = 0,0001$ .

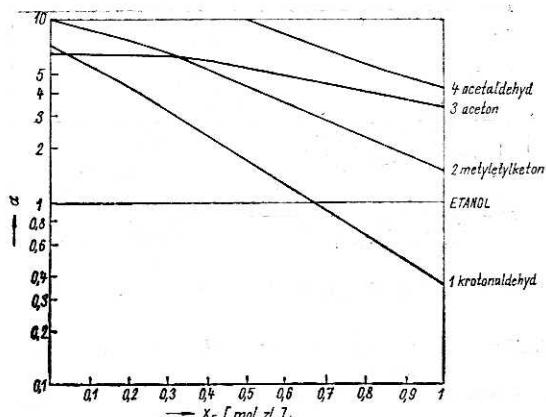
b) Parní fáze byla považována za ideální.

c) Výpočet parciálních tlaků jednotlivých složek i celkový tlak směsi byl proveden na základě Antoineovy rovnice. Její konstanty byly použity z literatury [3]. Teploty varu směsi s různou koncentrací etanolu byly použity z literatury [3].

Výsledkem výpočtu je složení parní a kapalné fáze, rozdělovací koeficienty a tlak při zvolených teplotách. Relativní těkavost vůči etanolu byla vypočtena ze vzorce:

$$\alpha_E = \frac{K_i}{K_E}$$

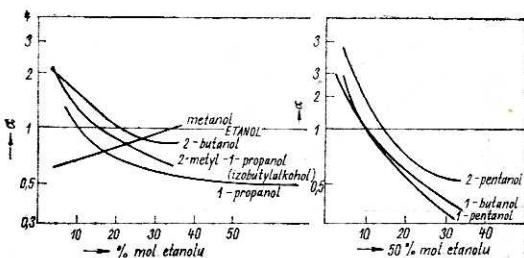
Výsledkem práce je tabulka 2 a grafy 1, 2, 3. Graf 4 byl sestrojen z experimentálních údajů podle literatury [2].



Obr. 3. Relativní těkavost aldehydů a ketonů

| VÝPOČET BOHU VAKU PŘI DANEJ TEPLOTĚ |             |                    |                 |                 |            |  |  |
|-------------------------------------|-------------|--------------------|-----------------|-----------------|------------|--|--|
| TEPLOTA<br>ST. CELS.                | TLAK<br>ATH | I. SLOZKA          | X(I)<br>MOL.ZL. | Y(I)<br>MOL.ZL. | K(I)       |  |  |
| 100,000                             | 1.044       | 1 ETHANOL          | 0.00000         | 0.00000         | 7.2748E+00 |  |  |
|                                     |             | 2 VODA             | 0.99940         | 0.95742         | 9.5800E-01 |  |  |
|                                     |             | 3 ACETALDEHYD      | 0.00010         | 0.01059         | 1.0591E+02 |  |  |
|                                     |             | 4 METHYLETHYLKETON | 0.00010         | 0.00721         | 7.2080E+01 |  |  |
|                                     |             | 5 ACETON           | 0.00312         | 0.00475         | 4.7487E+01 |  |  |
|                                     |             | 6 ETHYLFORMIAT     | 0.00010         | 0.00385         | 3.8484E+01 |  |  |
|                                     |             | 7 METHYLACETAT     | 0.00010         | 0.01067         | 1.0673E+02 |  |  |
|                                     |             | 8 ETHYLACETAT      | 0.00010         | 0.00551         | 5.5099E+01 |  |  |
| 82,300                              | 0.974       | 1 ETHANOL          | 0.25000         | 0.55935         | 2.2374E+00 |  |  |
|                                     |             | 2 VODA             | 0.74940         | 0.42922         | 5.7276E-01 |  |  |
|                                     |             | 3 ACETALDEHYD      | 0.00010         | 0.00286         | 2.8566E+01 |  |  |
|                                     |             | 4 METHYLETHYLKETON | 0.00010         | 0.00156         | 1.5594E+01 |  |  |
|                                     |             | 5 ACETON           | 0.00010         | 0.00143         | 1.4302E+01 |  |  |
|                                     |             | 6 ETHYLFORMIAT     | 0.00010         | 0.00143         | 1.4300E+01 |  |  |
|                                     |             | 7 METHYLACETAT     | 0.00010         | 0.00281         | 2.8091E+01 |  |  |
|                                     |             | 8 ETHYLACETAT      | 0.00010         | 0.00134         | 1.3419E+01 |  |  |
| 79,800                              | 0.999       | 1 ETHANOL          | 0.50000         | 0.67943         | 1.3589E+00 |  |  |
|                                     |             | 2 VODA             | 0.49940         | 0.31534         | 6.3143E-01 |  |  |
|                                     |             | 3 ACETALDEHYD      | 0.00010         | 0.00125         | 1.2466E+01 |  |  |
|                                     |             | 4 METHYLETHYLKETON | 0.00010         | 0.00058         | 5.8372E+00 |  |  |
|                                     |             | 5 ACETON           | 0.00010         | 0.00072         | 7.1967E+00 |  |  |
|                                     |             | 6 ETHYLFORMIAT     | 0.00010         | 0.00087         | 8.7253E+00 |  |  |
|                                     |             | 7 METHYLACETAT     | 0.00010         | 0.00124         | 1.2405E+01 |  |  |
|                                     |             | 8 ETHYLACETAT      | 0.00010         | 0.00057         | 5.7253E+00 |  |  |
| 78,400                              | 1.002       | 1 ETHANOL          | 0.75000         | 0.79287         | 1.0572E+00 |  |  |
|                                     |             | 2 VODA             | 0.24940         | 0.20412         | 8.1644E-01 |  |  |
|                                     |             | 3 ACETALDEHYD      | 0.00010         | 0.00067         | 6.6794E+00 |  |  |
|                                     |             | 4 METHYLETHYLKETON | 0.00010         | 0.00027         | 2.6974E+00 |  |  |
|                                     |             | 5 ACETON           | 0.00010         | 0.00045         | 4.4582E+00 |  |  |
|                                     |             | 6 ETHYLFORMIAT     | 0.00010         | 0.00065         | 6.5461E+00 |  |  |
|                                     |             | 7 METHYLACETAT     | 0.00010         | 0.00067         | 6.7465E+00 |  |  |
|                                     |             | 8 ETHYLACETAT      | 0.00010         | 0.00030         | 3.0188E+00 |  |  |
| 78,300                              | 1.000       | 1 ETHANOL          | 0.99940         | 0.99793         | 9.9853E-01 |  |  |
|                                     |             | 2 VODA             | 0.00000         | 0.00000         | 1.1814E+00 |  |  |
|                                     |             | 3 ACETALDEHYD      | 0.00010         | 0.00042         | 4.1565E+00 |  |  |
|                                     |             | 4 METHYLETHYLKETON | 0.00010         | 0.00015         | 1.4581E+00 |  |  |
|                                     |             | 5 ACETON           | 0.00010         | 0.00032         | 3.2173E+00 |  |  |
|                                     |             | 6 ETHYLFORMIAT     | 0.00010         | 0.00057         | 5.7099E+00 |  |  |
|                                     |             | 7 METHYLACETAT     | 0.00010         | 0.00043         | 4.2782E+00 |  |  |
|                                     |             | 8 ETHYLACETAT      | 0.00010         | 0.00019         | 1.8636E+00 |  |  |

KONEC VÝPOCTU



Obr. 4. Relativní těkavost alkoholů

Tabulka 2. Závislost relativní těkavosti na koncentraci etanolu

|                   | $X = \text{(mol. zlomek etanolu)}$ |            |            |            |            |
|-------------------|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
|                   | $X = 0$                            | $X = 0,25$ | $X = 0,50$ | $X = 0,75$ | $X = 1,0$  |
|                   | $V$                                | $EV$       | $EV$       | $EV$       | $E$        |
| $\alpha E$        | $\alpha E$                         | $\alpha E$ | $\alpha E$ | $\alpha E$ | $\alpha E$ |
| 1. etanol         | 1                                  | 1          | 1          | 1          | 1          |
| 2. voda           | 0,131                              | 0,256      | 0,464      | 0,774      | 1,183      |
| 3. acetyldehyd    | 14,558                             | 11,480     | 9,173      | 6,318      | 4,162      |
| 4. metyletyketon  | 9,908                              | 7,135      | 4,295      | 2,551      | 1,460      |
| 5. aceton         | 6,527                              | 6,402      | 5,296      | 4,217      | 3,222      |
| 6. ethylformiat   | 5,290                              | 6,402      | 6,420      | 6,192      | 5,718      |
| 7. methylacetát   | 14,660                             | 12,570     | 9,128      | 6,381      | 4,284      |
| 8. ethylacetát    | 7,574                              | 6,006      | 4,213      | 2,855      | 1,866      |
| 9. n-amylacetát   | 262,200                            | 44,371     | 7,759      | 1,271      | 0,208      |
| 10. krotonaldehyd | 7,200                              | 3,654      | 1,754      | 0,783      | 0,345      |
| 11. n-propanol    | 7,307                              | 3,610      | 1,878      | 0,917      | 0,447      |
| 12. n-butanol     | 2,988                              | 1,448      | 0,786      | 0,383      | 0,191      |
| 13. i-butanol     | 4,453                              | 2,221      | 1,179      | 0,587      | 0,295      |
| 14. sec. butanol  | 4,438                              | 2,484      | 1,440      | 0,783      | 0,425      |
| 15. terc. butanol | 6,324                              | —          | 2,421      | 1,440      | 0,834      |
| 16. n-pentanol    | 4,650                              | —          | 0,633      | 0,240      | 0,090      |
| 17. i-pentanol    | 5,941                              | —          | 0,811      | 0,308      | 0,115      |
| 18. metanol       | 1,115                              | —          | 1,478      | 1,608      | 1,694      |

Na straně 177 až 179 jsou pro názornost uvedeny originální výstupní dat samičinného počítače.

#### Literatura

- [1] DYR, J., GRÉGR, V.: Lihovarství II. SNTL, Praha 1963
- [2] CARLSON, C. S., SMITH, P. V., MORREL, C. S.: Ind. Chem. 24, 1932, s. 882
- [3] CAREY, C. S., LEWIS, W. K.: Ind. chem., 24, 1932, s. 882
- [4] HENGSTEBECK, R., J.: Destilace. SNTL, Praha 1966

Rosák J., Vávrová A., Krumphanzl V.: Možnosti zvyšování výtěžků jemného lihu a optimalizace rafinačního procesu. I. část. Kvas. prům. 24, 1978, č. 8, s. 175–180.

Výsledkem této práce je charakterizace základních nečistot kvasného lihu, vyjádřená závislostí relativní těkavosti jednotlivých látek na koncentraci etanolu.

Využitím výpočtu samičinného počítače bylo získáno dostatečné množství údajů pro určité skupiny látek (alkoholy, estery, aldehydy a ketony), potřebných k sestrojení grafů.

#### Mikrobiologická kontaminácia pri flášovaní vína

Pri tomnost nežiadúcich kvasiniek a baktérií vo flášom víne neprestáva byť sporadickej problémom vinárskeho priemyslu. Pôvodná úloha mikrobiologickej kontroly akosti vína, ktoré sa flášuje, je zabrániť kontaminácii predtým než by k nej došlo po náffášovaní. Autor podrobne rozvádzá podmienky, za ktorých možno predchádzať takejto kontaminácii. Spočívajú v dôkladnej všetkých aspektov sterilného flášovania, v dôslednom dozore nad sterilizačným a celým pracovným zariadením plniacej linky a v pravidelnom pre-skúmaní a kontrole sterility celej prevádzky vinárskeho závodu, v ktorej sa flášuje. Ďalšou podmienkou je rýchle určenie prípadnej kontaminácie vo víne pred

Uvedené výsledky jsou podkladem pro další práci, zaměřenou na sledování funkce a využití rafinačních přístrojů v lihovarech v ČSR.

Rosák, I. — Vávrová, A. — Krumphanzl, V.: Puti po-vyšení выхода высококачественного спирта и оптими-zации процесса рафинирования. 1-ая часть. Квас. прум. 24, 1978, № 8, стр. 175–180.

V článku je uvedena charakteristika hlavních primes, zadržujících spirity, získávaného svařováním, když je využit kritérium závislost mezi le-tuchostí těchto sloučenin a koncentrací etanolu.

Práce poskytuje možnost využít výpočetního počítače, aby se mohly shromáždit dostatečné množství dat, které jsou potřebná pro vývoj rafinačních zařízení.

Rezultaty výzkumu naznačují cesty k zlepšení výroby spiritu, které jsou používány v československých destilařských závodech.

Rosák J., Vávrová A., Krumphanzl V.: Ways to Higher Yields of High Quality Alcohol and to Optimisation of Refining Process. Part I. Kvas. prům. 24, 1978, No. 8, pp. 175–180.

The authors characterize the properties of principal impurities present in alcohol produced by fermentation, using as a criterion the relation between the volatility of individual component and ethanol concentration.

Computer-assisted calculations provided necessary data for diagrams covering several groups of chemical compounds (alcohols, esters, aldehydes and ketones).

The results of the research works will help to improve the efficiency of installations in distilleries.

Rosák J., Vávrová A., Krumphanzl V.: Möglichkeiten der Erhöhung der Feinsprit-Ausbeute und Optimierung des Raffinationsprozesses. (I. Teil). Kvas. prům. 24, 1978, No. 8, S. 175–180.

Die Forschungsarbeit der Autoren führte zur Charakterisierung der grundsätzlichen Verunreinigungen des Feinsprits, die durch die Abhängigkeit der relativen Flüchtigkeit der einzelnen Substanzen von der Konzentration des Äthans ausgedrückt wird.

Durch Computer-Berechnungen wurde für bestimmte Substanzengruppen (Alkohole, Ester, Aldehyde und Ketone) eine für die Konstruktion von Graphen benötigte Datenbasis gewonnen.

Die angeführten Ergebnisse bilden die Grundlage für weitere Arbeiten, die auf die Verfolgung der Funktion und Ausnutzung der Raffinationsanlagen in den tschechoslowakischen Spiritusfabriken orientiert sind.

plnením do fliaš. Súčasná technika nie je zatiaľ dosť citlivá pre takéto určenie. Rýchle stanovenie živých buniek kvasiniek nie je oprávnené, ak sa filtráciou majú odstrániť kvasinky. Filtrácia totiž neodstraňuje selektívne živé kvasinky. Pritomnosť živých i mŕtvych kvasiniek má byť vždy indikátorom kontaminácie.

Sekundárnu úlohu mikrobiologickej kontroly akosti vína je zadržať pred vyskladnením všetky kontaminované partie. Autori popisujú metódu membránovej filtrace prispôsobenej na kontinuálny odber vína priamo zo stáčacej linky.

HOOD, A. V., RANKINE, B. C.: Microbiological contamination in wine bottling. Grapewinner and Winemaker. Ann. Techn. Issue, April 1977, 4 s.

Minárik