

Conclusions. Preparative of method of synthesis of ethyl(3-chloro-1,4-dioxo-1,4-dihydronaphthalene-2-yl)(cyano)acetate (**3**) was developed. The influence of various factors on the reaction was investigated.

Also, was suggested a convenient method for the synthesis of new heterocyclic system of ethyl 2-amino-4,9-dioxo-4,9-dihydronaphtho[2,3-b]thiophene-3-carboxylate (**4**). Probable mechanism of the reaction was proposed.

A hydrolysis of ethyl-2-amino-4,9-dioxo-4,9-dihydronaphtho[2,3-b]thiophene-3-carboxylate (**4**) and 2-amino-4,9-dioxonaphtho[2,3-b]thiophene-3-carboxylic acid was carried out.

1. Raykhardt K. *Rastvorytely y éffekty sredy v orhanycheskoy khymyy.* – M.: Myr, 1991 – S. 582–627. 2. Liebermann C. *Ueber die Reactionen der malonoestergruppe gegen halogenirte Chinone und Indone // Ber.* – 1899. – Bd. 32. – S. 916. 3. Liebermann C. *Ueber die Reactionen der malonoestergruppe gegen halogenirte Chinone und Indone // Ber.* – 1899. – Bd. 32. – S. 260. 4. *Orhanycheskye reaktsyy Sbornyk 10 (pod. red. Lutsenko Y.F.)* – M.: YL, 1963. – S. 181–553. 5. March Dzh. *Orhanycheskaya khymyya. Reaktsyy, mekhanyzmy y struktura. V 4-kh t. T.Z.* – M.: Myr 1987. – S. 199–200. 6. Byuler K., Pyrson D. *Orhanycheskye syntezy. V 2-kh chastyakh. CH.2.* – M.: Myr, 1973. – S. 223–224.

УДК 663.551

С.Р. Мельник, Ю.Р. Мельник

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ОБРОБКИ СИВУШНОЇ ОЛІЇ

© Мельник С.Р., Мельник Ю.Р., 2013

Наведені результати експериментальних досліджень різних способів обробки сивушної олії з метою концентрування вищих спиртів. Встановлено, що найкращі результати надає обробка хлоридом натрію стандартизованої сивушної олії з високим вмістом ізоамілового спирту та низьким вмістом н-пропанолу та етанолу. Процес висолювання води з сивушної олії необхідно здійснювати після її промивання водою і екстрагування з неї нижчих спиртів. Вивчено вплив хлориду натрію, температури і тривалості процесу висолювання води з сивушної олії на фазоутворення та склад органічної та водної фаз.

Ключові слова: сивушна олія, висолювання, спирти.

This article is devoted to the experimental results of the different methods of processing of fusel oil to the concentration of higher alcohols. It is found that the best results are obtained by processing with sodium chloride of standardized fusel oil with a high content of isoamyl alcohol and low content n-propanol and ethanol. The process of salting out of water from fusel oil should be implemented after flushing with water and extracting from it the lower alcohols. The influence of sodium chloride, temperature and duration of the salting out of water from fusel oil by phase formation and composition of the organic and aqueous phases has been studied.

Key words: fusel oil, salting, alcohols.

Постановка проблеми. Сивушну олію (СО) спиртового виробництва можна використувати як сировину для одержання індивідуальних вищих спиртів (ізоамілового (іАС), ізобутилового (іБС) і н-пропілового (ПС)), які застосовують в органічному синтезі, під час виготовлення медичних препаратів і пахучих речовин, розчинників у лакофарбовій

промисловості, поверхнево-активних речовин, як екстрагенти, флотореагенти [1]. Методами стандартизації СО є її промивання водою і обробка кухонною сіллю. Склад продуктів промивання СО водою характеризують трикомпонентною діаграмою вода-етанол-сивушна олія. При цьому не враховують, що компоненти СО – н-пропіловий, ізобутиловий та ізоаміловий спирти частково розчинні у воді та суміші води і етилового спирту (ЕС) і можуть бути втрачені з водним шаром екстрагування СО. Відповідно даних про розподіл індивідуальних спиртів у водному та органічному шарах немає. Наявність такої інформації дасть змогу оптимізувати процес промивання сивушною олією водою і встановити втрати вищих спиртів з водним шаром. Інтерес становить одержання аналогічних результатів дослідження висолування води з сивушною олією хлоридом натрію [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сивушна олія – цінний технічний продукт, тому раціональна організація її подальшої переробки має велике значення. Склад СО залежить від сировини спиртового виробництва, природи і фізіологічного стану дріжджів. На більшості спиртових заводів обробка СО полягає в її додатковому промиванні лютерною водою або водою, підкисленою хлоридною (сульфатною) кислотою. Промивання СО водою дає змогу вилучити з неї водорозчинні спирти, зокрема етанол і н-пропанол. При пропусканні СО через шар (до 1 м) крупної кухонної солі фазова рівновага зсувається в бік зменшення води в олії, що сприяє покращенню її якісних показників (межі перегонки, густина). Процес виділення СО екстракцією на практиці організують періодично або безперервно; одноразовим або багаторазовим змішуванням з водою; створенням прямотечійного чи протитечійного руху води і сивушною олією. Найпоширенішим способом у практиці брагоректифікації є багаторазове промивання СО водою [3].

Метою досліджень було вдосконалення процесу обробки СО спиртового виробництва шляхом водної промивки і обробки кухонною сіллю з визначенням компонентного складу продуктів до і після обробки.

Експериментальна частина. Промивання СО дистильованою водою здійснювали у ділильній лійці, змішуванням певних об'ємів СО і води та їх інтенсивним струшуванням. Одержану емульсію залишали у спокої для розшарування, а надалі декантували водний шар від органічного. У кожному із шарів хроматографічно визначали вміст компонентів.

Висолування води з СО за допомогою хлориду натрію здійснювали додаванням відповідної кількості солі до певної кількості СО у колбі, перемішуванням середовищ та відділенням утвореного водного шару від органічного за допомогою ділильної лійки.

Склад СО, органічного і водного шарів після їх розділення визначали за допомогою хроматографа "Цвет-100" за умов: сталева колонка довжиною 2 м і діаметром 3 мм, заповнена нерухомою фазою Полісорб-1; витрата газу-носія (гелію) – 25 см³/хв.; температура випарника і детектора з теплопровідності – 180°C, колонок – 170°C; сила струму на детекторі – 115 мА; об'єм аналізованої проби – 2 мкл. Вміст води і спиртів визначали методом абсолютного калібрування.

Склад сивушною олією до і після її промивання водою досліджено для різних об'ємних співвідношень вода : СО – 1:1, 5:1, 2,5:1, 5:3. Як видно з табл. 1, оптимальним співвідношенням є 1:1, що дає змогу одержати СО з мінімально можливим вмістом етанолу і н-пропанолу, та максимальним вмістом ізо-амілового спирту. Збільшення надлишку води на промивання веде до збільшення залишкового вмісту етанолу, а вміст іАС у промитій СО збільшується лише на 4 мас. % (табл. 1). Отже, збільшення надлишку води на промивання СО понад 100 об. % від кількості сивушною олією погіршує ефективність обробки.

Таблиця 1

Вплив об'ємного співвідношення вода : СО на склад продуктів

| Речовина | Вихідна СО | Об'ємне співвідношення | | | | Об'ємне співвідношення | | | |
|----------|------------|-------------------------------------|-------|------|------|------------------------|-------|------|------|
| | | 5:1 | 2,5:1 | 5:3 | 1:1 | 5:1 | 2,5:1 | 5:3 | 1:1 |
| | | Органічний шар (стандартизована СО) | | | | Водний шар | | | |
| іАС | 43,0 | 47,0 | 49,3 | 50,2 | 55,0 | 3,4 | 3,5 | 3 | 3,7 |
| іБС | 19,6 | 20,5 | 21,0 | 21,2 | 15,7 | 3,1 | 3,1 | 3,2 | 2,3 |
| ПС | 3,9 | 3,9 | 3,8 | 3,6 | 2,3 | 1,6 | 1,3 | 1,6 | 0,8 |
| ЕС | 15,5 | 8,6 | 7,2 | 6,3 | 6,2 | 23,1 | 17,9 | 15 | 8,7 |
| вода | 18,0 | 20,0 | 18,7 | 18,7 | 20,8 | 68,9 | 74,3 | 77,3 | 83,5 |

Обробка СО дещо іншого складу за оптимального співвідношення СО : вода дала аналогічні результати (табл. 2). Також слід відзначити, що густина одержаної стандартизованої олії (0,842 г/см³) лише на 0,005 г/см³ перевищувала її значення згідно з ГОСТ 17071-91 [4].

Таблиця 2

Склад продуктів під час промивання СО водою. Об'ємне співвідношення вода : СО – 1 : 1

| Компоненти СО | Склад, мас. % | | |
|----------------------------|---------------|------------|----------------|
| | Вихідна СО | Водний шар | Органічний шар |
| іАС | 49,6 | 3,7 | 54,5 |
| іБС | 14,9 | 2,3 | 15,7 |
| ПС | 2,9 | 0,8 | 2,3 |
| ЕС | 18,6 | 8,7 | 6,7 |
| вода | 14,0 | 83,5 | 20,8 |
| Об'єм, см ³ | | | |
| до обробки | | 50 | 50 |
| після обробки | | 64 | 36 |
| Густина, г/см ³ | 0,828 | 0,959 | 0,842 |

Як видно з рис. 1 обробка СО хлоридом натрію в кількості 10 мас. % при кімнатній температурі дає змогу вилучити з неї приблизно половину наявної води. Підвищення температури висолювання води до 60 °С дає кращі результати, зокрема, вміст води зменшується з 21,6 до 8,5 % (порівняно з 14,6 % при 20 °С), а вміст ізоамілового спирту збільшується з 27,8 до 35,6 % (порівняно з 32,6 %). Меншою мірою збільшується вміст етилового спирту, а ще менше – н-пропілового спирту (рис. 1).

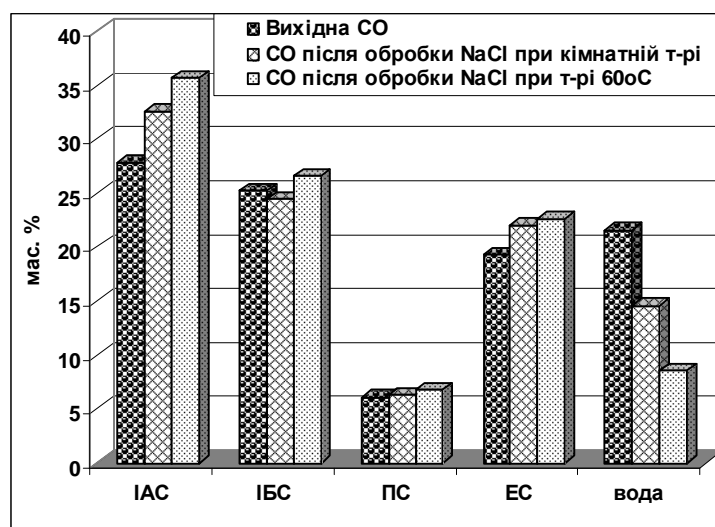


Рис. 1. Вплив температури на склад СО до і після її обробки хлоридом натрію

Збільшення тривалості обробки СО хлоридом натрію до однієї доби також позитивно впливає на ефективність вилучення з неї води (табл. 3, зразок 1). Вміст води при цьому зменшується у два рази, вміст іАС зростає в 1,5 разу, а вміст ПС та іБС в обробленій СО залишається практично незмінним, водночас, вміст етанолу зменшується з 19,1 до 14,3 %. Очевидно при високому вмісті у СО води відбувається практично повне розчинення хлориду натрію та рівноважної кількості етанолу у відшарованій водній фазі.

Також встановлено, що при вищому вмісті у СО ізоамілового спирту (табл. 3, зразок 2) та меншому вмісті нижчих спиртів вилучення з СО води відбувається меншою мірою – її вміст зменшується з 21,0 до 11,9 %, а вміст іАС збільшується лише на 6,6%. Водночас меншими є втрати етилового спирту з водною фазою обробки (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив тривалості висолювання води хлоридом натрію на склад СО

| Речовина | Вихідна СО, % мас. | СО після змішування з NaCl, мас. % | СО після витримання з NaCl протягом 24 год, мас. % |
|-----------------|--------------------|------------------------------------|--|
| Зразок 1 | | | |
| ІАС | 29,2 | 29,9 | 44,6 |
| ІБС | 24,4 | 23,5 | 24,6 |
| ПС | 5,8 | 6,4 | 6,2 |
| ЕС | 19,1 | 20,0 | 14,3 |
| вода | 21,5 | 20,1 | 10,2 |
| Зразок 2 | | | |
| ІАС | 40,0 | 43,3 | 46,6 |
| ІБС | 19,6 | 19,6 | 20,2 |
| ПС | 3,9 | 4,0 | 4,3 |
| ЕС | 15,5 | 16,1 | 16,9 |
| вода | 21,0 | 17,0 | 11,9 |

На рис. 2 зображено вплив складу СО на висолювання з неї води хлоридом натрію. Очевидно, що високий вміст етилового спирту у СО істотно погіршує відділення з неї води під час обробки. Цей вплив можна пояснити тим, що хлорид натрію незначно розчинний в етанолі та краще розчинний у водно-спиртовому розчині.

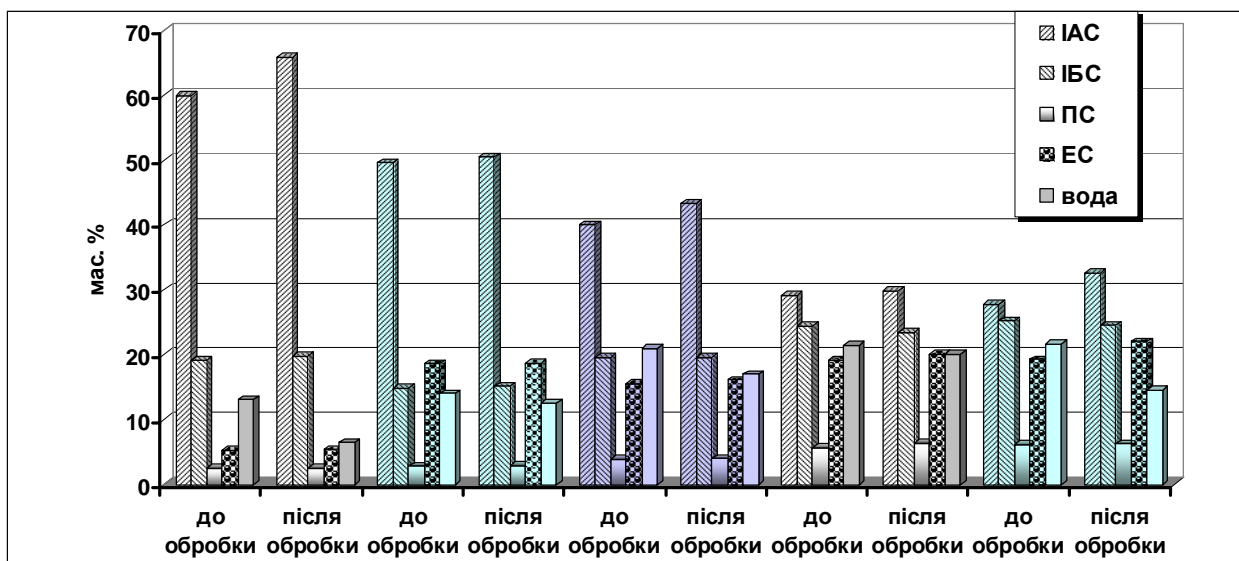


Рис. 2. Вплив складу вихідної СО на висолювання води хлоридом натрію

Найкращі результати були досягнуті під час обробки стандартизованої СО з високим вмістом іАС та низьким вмістом ПС і ЕС. Отже, процес висолювання води з СО хлоридом натрію доцільно здійснювати після її промивання водою і вилучення з неї нижчих спиртів.

Враховуючи отримані результати, можна пропонувати таку схему обробки СО: промивання СО водою протитечійному режимі з метою вилучення значної кількості етилового спирту, а після цього безперервна обробка промитої СО кухонною сіллю в кількості 10 % від витрати СО при 60 °С.

Висновки. Проведені дослідження вказують, що за умови оптимального об'ємного співвідношення вода : СО – 1:1 з сивушною олії максимально вилучається етиловий спирт при незначному переході у водний шар вищих спиртів. Збільшення надлишку води веде до зменшення ефективності вилучення етилового спирту та збільшує втрати вищих спиртів. Також встановлено, що для ефективного вилучення води з СО найкращі результати дає обробка хлоридом натрію стандартизованої сивушною олії з високим вмістом ізоамілового спирту та низьким вмістом н-пропанолу та етанолу, тому процес висолювання води з сивушною олії доцільно здійснювати після її промивання водою і вилучення з неї нижчих спиртів.

1. *Технологии переработки отходов промышленных производств / Мельников В.Н. // Современные ресурсо- и энергосберегающие технологии в спиртовой и ликероводочной промышленности. Тез. докл. науч.-практич. конф. Казань. 6–7 июня. 2000. – С. 74–75.* 2. *Технологія спирту. В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян, В.М. Швець, П.С. Циганков, І.Д. Жолднер / Під ред. проф. В.О. Маринченка. – Вінниця: Поділля-2000, 2003. – 496 с.* 3. *Справочник по производству спирта. Сырье, технология и теххимконтроль / В.Л. Яровенко, Б.А. Устинников, Ю.П. Богданов, С.И. Громов. – М.: Пищевая промышленность, 1981. – 336 с.* 4. *ГОСТ 17071-91. Масло сивушное. Технические условия.*

УДК 663.12/14

Л.Я. Паляниця, Н.І. Березовська, Р.Б. Косів, О.В. Шваб'юк, Н.О. Паньків
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ГІДРОФЕРМЕНТАТИВНЕ ОБРОБЛЕННЯ СПЕЛЬТИ

© Паляниця Л.Я., Березовська Н.І., Косів Р.Б., Шваб'юк О.В., Паньків Н.О., 2013

Вивчено вплив гідромодуля замісів і композицій ферментних препаратів на перебіг процесів гідроферментативного оброблення спельти та зброджування сусла. Результати показали, що оптимальним значенням гідромодуля замісу є 1:2,5 при використанні препаратів Амілекс 4Т і Діазим ССФ.

Ключові слова: спельта, ферментні препарати, сусло, бражка.

This article studies the influence of the ratio of water to milling and compositions of enzymes on the hydrofermentative processing and fermentation of wort. The results show that the optimal ratio of water to milling when using enzymes Amylex 4T and Diazyme SSF is 1:2.5.

Key words: spelta, enzymes, wort, brew.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Пошук нових і найбільш повне використання наявних видів сировини є важливим завданням перспективних технологій спирту з крохмалевмісної сировини. Використання спельти (*Triticum spelta*) для одержання спирту може вирішити проблему альтернативних джерел зернової сировини. Адже вона