

ИЗДАНИЕ РЕДАКЦИИ БЧ АРЕНДА ПОЛУЗАЧЬ ДИРВЪГ
ВОПРОСЫ ВИНОГРАДАРСТВА И ВИНОДЕЛИЯ

Издательство БЧБ

III, 1957

Труды

Е. Л. МНДЖОЯН

О ПРОТЕКАЮЩИХ ПРОЦЕССАХ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ В
КОНЬЯЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Среди большого ассортимента продуктов винодельческой промышленности коньяк занимает особо выдающееся место. Разрешение коренных вопросов производства коньяков тесно связано с созданием научных основ этой отрасли промышленности.

Процесс перегонки играет очень большую, можно сказать решающую, роль для получения высококачественного коньяка. Многое сделали русские ученые для разъяснения процессов, происходящих при перегонке. Работами Д. И. Менделеева, (1834), Д. Д. Коновалова (1887), М. С. Вревского (1910), А. В. Раковского, А. Г. Дорошевского (1911) и др. разработаны современные физико-химические основы перегонки.

Процессы перегонки в коньячном производстве обладают специфическими особенностями, предопределяемыми составом и свойствами получаемого продукта — коньячного спирта, поэтому изучение химических и физико-химических процессов, имеющих место при получении коньячного спирта, представляет определенный интерес.

Задачей проведенного исследования было изучение процессов новообразования летучих примесей при перегонке и установление факторов, влияющих на эти процессы (состав вина, материал перегонного куба, система перегонных аппаратов, длительность перегонки), а также изучение коэффициентов перегонки и установление кривых дистилляций летучих примесей.

Экспериментальная работа проводилась в лаборатории коньяка Института виноделия и виноградарства, а также на Ереванском и Артшатском коньячных заводах треста «Арарат». Работа проводилась под руководством проф. Г. Г. Агабалянца, которому приношу глубокую благодарность.



Качество коньяка зависит от состава молодого коньячного спирта и условий его выдержки. В свою очередь состав молодого коньячного спирта находится в зависимости от природы перегоняемого вина и технологии его перегонки. Состав и качество вина определяются целым рядом факторов: природными условиями произрастания винограда, сортом, агротехническими приемами ведения культуры винограда, технологией переработки и т. д., поэтому и качество молодых коньячных спиртов подвержено резким колебаниям. Вследствие этого спирты, закладываемые на выдержку, характеризуются большой пестротой состава.

Несмотря на это, коньячные спирты обычно содержат целый ряд соединений, который в той или иной комбинации постоянно сопутствует этиловому спирту. По данным отдельных авторов (Агабальянц, 1951; Андреев, 1893; Валюжинич, Вартанов, 1891; Джаншоладян и Петросян, 1950; Простосердов, 1947; Простосердов и Попов, 1940; Сисакян и Егоров, 1951; они же, 1953; Юкин 1931) такие соединения относятся к однососновным, двухосновным органическим кислотам, альдегидам, ацеталиям, эфирам, высшим спиртам и др.

Формирование коньяка зависит от качественного и количественного состава летучих примесей, переходящих в дистиллят в процессе получения коньячного спирта.

Молодой коньячный спирт по своему составу резко отличается от обычного ректифицированного этилового спирта.

Чистый (без примесей) этиловый спирт получают путем ректификации спирта-сырца в специальных аппаратах, в которых спирт по возможности освобождают от летучих примесей.

Коньячный же спирт, кроме этилового спирта (который является основным компонентом), содержит в том или ином количестве летучие примеси, придающие ему характерные свойства. Роль этих летучих компонентов при формировании коньяка очень велика.

Присутствие в коньячном спирте в определенных количествах примесей («неалкоголя») является обязательным для формирования необходимого букета, аромата и вкуса коньяка.

Цельнер (Zellner, 1927), сравнивая коньячные спирты, по

лученные в результате дистилляции различных вин, нашел определенную связь между качеством их и содержанием «неалкоголя».

Однако до сих пор не установлено, какие примеси и в каких количествах необходимы для получения качественных коньяков. Между тем количество летучих примесей и их состав, в получаемых при перегонке коньячных спиртах, в значительной мере может регулироваться типом перегонного аппарата и режимом перегонки.

Для дистилляции вина, с целью получения коньячного спирта, применяются аппараты периодического и непрерывного действия. Аппараты периодического действия, независимо от способа подогрева (парового или огневого), разделяются на простые перегонные и аппараты с дефлегмационными приспособлениями.

Установлено, что дефлегмационные тарелки уменьшают ароматичность и бархатистость коньяка. Это уменьшение тем значительнее, чем больше тарелок.

В процессе перегонки вина в дистиллят переходят летучие компоненты, не только содержащиеся в вине, но и те, которые новообразуются в процессе перегонки. Этот вопрос почти не изучен, между тем он имеет большое значение при получении коньячного спирта.

Процесс перегонки жидкких смесей основан на том, что различные жидкости обладают различной упругостью паров. Поскольку растворитель и растворенное вещество обладают различной летучестью, то в пар переходит одновременно как растворитель, так и растворенные вещества в количествах, соответствующих их летучести. Благодаря разности упругостей паров жидкости, находящихся в смеси, состав пара, а стало быть и состав дистиллята, получающегося в процессе перегонки, будут характеризоваться более высоким содержанием легколетучих компонентов, чем перегоняемая жидкость. С помощью простой перегонки можно получить только частичное разделение смеси на составляющие ее компоненты, полного же разделения можно достигнуть только многократной фракционной перегонкой.

В процессе перегонки спирт испаряется легче, чем вода, следовательно, полученный из этой жидкости погон содержит больше спирта, чем перегоняемая жидкость. Поэтому из вина, при получении коньячного спирта, можно практически выделить спирт раньше, чем испарится вода.

Для укрепления полученного погона можно проводить повторную перегонку. Однако при достижении определенного максимума дальнейшее повышение крепости путем перегонки не представляется возможным, т. к. смесь из 95.57% (весовых) спирта и 4.43% (весовых) воды обладает постоянной температурой кипения, равной 78.11°, и выделившиеся пары имеют такой же состав, как и жидкость, из которой они образуются. В данном случае смесь ведет себя как однородная жидкость. Подобным свойством обладают и другие жидкие смеси, объединенные под названием «азеотропные смеси».

Исследований по перегонке в коньячном производстве очень мало. Первой, по существу, работой в этой области является работа Фалькович Ю. Е. (1949). Ею вычислены коэффициенты перегонки и кривые дистилляции высших спиртов, альдегидов и эфиров на основании теоретических подсчетов и своих опытных данных.

Кройтер (1950), изучая динамику перегонки коньячных спиртов, подтвердил сделанные нами (Мндоян, 1950) выводы о том, что альдегиды, высшие спирты и эфиры в процессе фракционной перегонки накапливаются в головных погонах. Однако в работе Кройтера, как это указывают Фертман Г. И. (1951) и Фалькович Ю. Е. (1951), имеются некоторые неправильные положения.

Кройтер, на основании своих исследований, делает вывод, что порядок перехода летучих примесей в отгон зависит лишь от их температуры кипения.

Между тем процесс очистки этилового спирта от примесей обусловливается также степенью растворения этих примесей в водно-спиртовых растворах.

Еще многие вопросы теории перегонки коньячных спиртов не выяснены, несмотря на их большое практическое значение. Для того, чтобы коньячному производству дать научно обоснованную технологию, необходимо не только выяснить ка-

ков должен быть состав молодого коньячного спирта (в каких пределах должно колебаться в нем содержание тех или других летучих примесей), но также установить влияние различных факторов на новообразование некоторых летучих примесей (альдегидов, ацеталей, эфиров, фурфурола, высших спиртов и др.) в процессе перегонки вина и спирта-сырца.

Кроме того, необходимо расширить представления о коэффициентах перегонки некоторых летучих компонентов вина в условиях коньячного производства.

В связи со сказанным, в настоящей работе мы выдвинули для разрешения следующие вопросы.

1. Изучение процесса новообразования некоторых летучих примесей при перегонке в динамике, а также факторов, влияющих на эти процессы.

2. Изучение кривых перегонки и коэффициентов дистилляции некоторых летучих компонентов вина.

Методика исследований

Изучение процессов, проходящих в кубе при перегонке в коньячном производстве, проводилось впервые нами и поэтому при осуществлении настоящего исследования явилось необходимым разработать специальную методику постановки опытов.

Некоторые вопросы изучались только в лабораторных условиях, другие переносились и в производственную обстановку. В лабораторных условиях подвергалось изучению влияние на новообразование летучих соединений в процессе перегонки: а) состава вина, б) длительности перегонки, в) материала перегонной колбы.

В производственных условиях при выяснении этого же вопроса устанавливалось влияние типа перегонного аппарата, причем эти опыты ставились также с винами различного происхождения.

Кроме того, в производственных условиях изучался процесс новообразования летучих соединений в динамике, устанавливались коэффициенты перегонки и кривые дистилляции некоторых, из числа изучаемых нами, летучих примесей коньячного спирта.

Изучение вопроса влияния состава вина, длительности перегонки и материала перегонного куба на новообразование летучих компонентов в процессе перегонки, проводимое нами в лабораторных условиях, осуществлялось в специально собранной установке, состоящей из сосудов емкостью по 0,5 л. из стекла, меди, железа и металлических сосудов, покрытых оловом и серебром, изготовленных подобно шарантскому кубу и снабженных длинными обратными холодильниками.

Такая система обратно поставленных холодильников гарантировала от потери спирта и других летучих соединений при длительном кипячении (вина, спирта-сырца) в колбе. Изучению подвергались виноматериалы из различных сортов винограда и резко отличающиеся друг от друга по своему химическому составу.

Производственные опыты проводились на Ереванском и Арташатском коньячных заводах треста «Аракат».

Наблюдения велись над огневыми аппаратами шарантского типа двойной сгонки, паровым аппаратом двойной сгонки системы Петрова и над шаровым аппаратом прямой сгонки с дефлекционными тарелками.

Все эти аппараты отличаются друг от друга своими конструкциями, схематично приведенными на рис. 1, 2 и 3.

Перегонка на всех аппаратах велась по принятой на заводе производственной схеме.

В процессе проведения наблюдений брались средние пробы каждого погона (фракции), а также остатки в кубе и подвергались исследованиям.

Кроме того, для подведения количественного баланса летучих компонентов проводилось измерение об'емов, получаемых при перегонке отгонов и остатков в кубе.

Для изучения динамики новообразования летучих примесей, а также коэффициентов перегонки и кривых дистилляции на огневых аппаратах, брались пробы как вина (из куба), так и спирта-сырца (из фонаря) через каждый час на всем протяжении перегонки.

При каждом взятии пробы измерялось количество дистиллята, а количество жидкости в кубе устанавливалось по различии.

ОГНЕВОЙ АППАРАТ

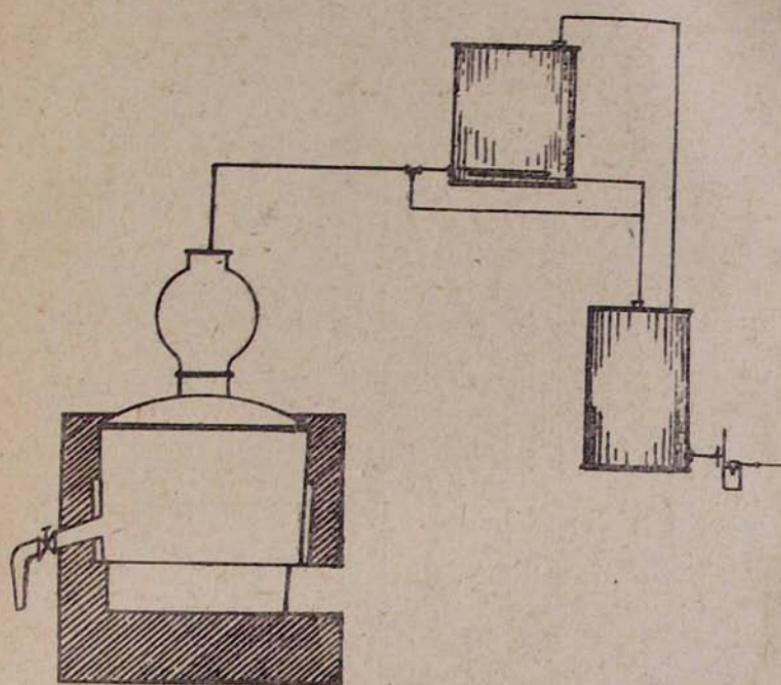


Рис. 1.

При проведении лабораторных и производственных опытов производилось определение следующих соединений: этилового спирта, летучей кислоты, титруемой кислотности, альдегидов, ацеталей, эфиров (общих, средних и кислых), фурфуrolа, пентозы (в вине и остатках), метилового спирта и высших спиртов.

Влияние состава вина на новообразование летучих компонентов

С целью выяснения влияния состава вина на новообразование летучих компонентов для лабораторных исследований были взяты следующие сухие вина: высококислотные, мало-спиртуозные вина из сорта Лалвари (спирт 9,4 об.%, титруемая

**ПАРОВЫЙ АППАРАТ СИСТЕМЫ
ПЕТРОВА**

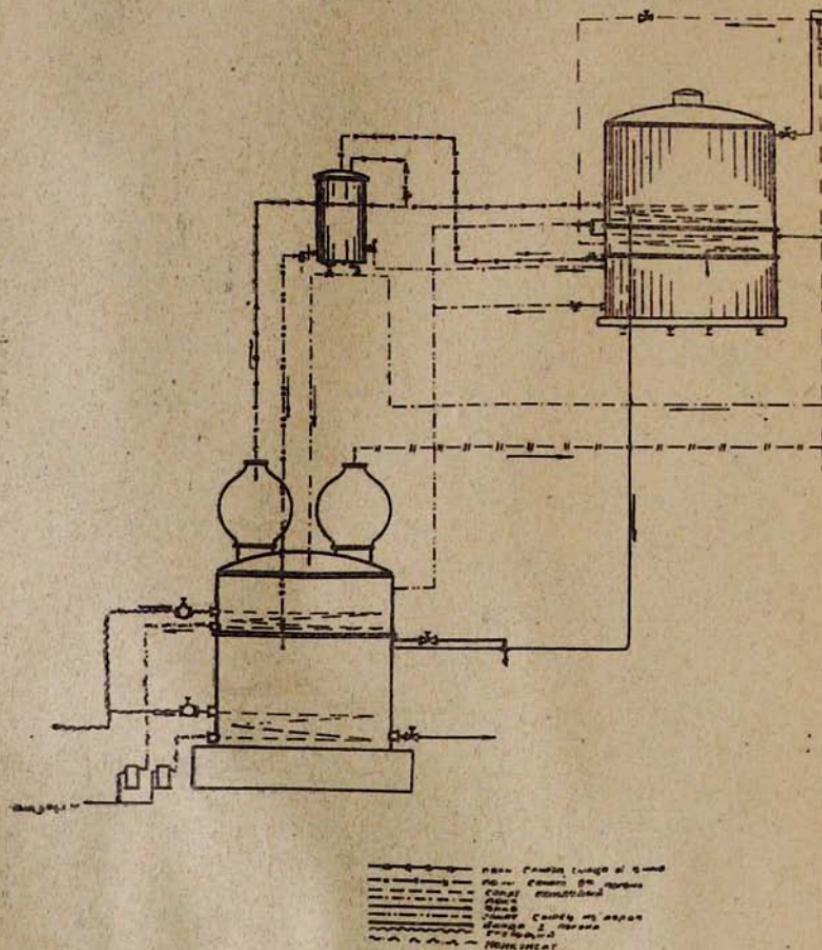


Рис. 2.

кислотность 8,7 г/л), низкокислотные и высокоэтильные вина из сорта Ркацители (спирт 13,5 об.%, титруемая кислотность 4,7 г./л), красное столовое вино Арени (спирт 12,6 об.%, титруемая кислотность 4,4 г/л).

ПАРОВОЙ АППАРАТ С ДЕФЛЕГМАЦИОННЫМИ ТАРЕЛКАМИ

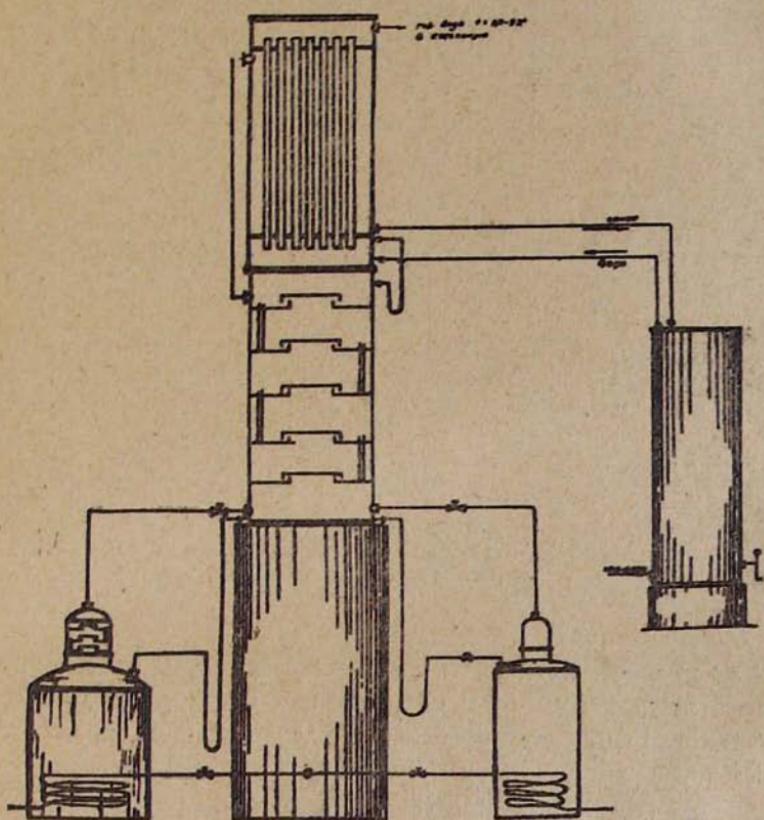


Рис. 3.

Более подробные данные о составе этих вин приведены в табл. 1.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что высокая кислотность вина приводит к накоплению эфиров. При кипячении вина Лалвари накапливается несколько раз больше эфиров, чем при кипячении вина Риацители и Арени. Альдегидообразование более интенсивное протекает в высокоспиртуозных винах.

Таблица 1

Влияние состава вина на новообразование летучих примесей коньячного спирта

	Сорта	Спирт (об. %)	Титруемая кислотность (г/л)		Летучая кислотность (г/л)		Эфиры (мэкв/л)			Фурфурол (мг/л)	Пентозы (мг/л)	Метиловый спирт (г/л)
			Альдегиды (мг/л)	Ацетали (мг/л)	общие	средние	кислые					
Состав исходного вина	Лалвари	9,4	8,7	1,8	48,6	30,5	4,1	1,6	2,5	0,0	16,0	0,09
	Ркацители	13,5	4,7	2,05	35,2	27,1	5,3	2,7	2,6	0,0	11,7	0,07
	Арени	12,6	4,4	1,5	9,3	6,8	5,3	2,8	2,5	0,0	17,0	0,08
Кипячение с обратным холодильником 9 ч.	Лалвари	8,8	8,6	1,4	57,5	30,2	8,4	3,7	4,7	8,0	0,0	0,10
	Ркацители	13,3	4,70	1,86	40,9	27,1	5,6	2,7	2,9	6,0	0,0	0,08
	Арени	12,1	4,4	1,3	23,7	21,2	5,6	2,8	3,8	7,5	0,0	0,08
Кипячение с обратным холодильником 9 ч. после нейтрализации	Лалвари	8,7	0,73	1,04	48,4	32,8	4,6	2,0	2,6	следы	15,9	0,10
	Ркацители	13,3	0,52	0,75	42,2	15,0	4,8	2,5	2,3	0,0	11,5	0,08
	Арени	12,2	0,36	0,65	12,4	6,2	4,4	2,0	2,4	следы	16,7	0,10

В процессе кипячения содержащиеся в вине пентозы подвергаются дегидратации с образованием фурфурола. Для проекции этого процесса необходима кислая реакция, поэтому в нейтрализованном вине накопление фурфурола незначительно.

Еще более явственно установлено влияние кислотности среды на новообразование альдегидов, ацеталей и эфиров при кипячении в опытах с нейтрализованными винами. В этом случае накопление альдегидов незначительно, но заметно увеличивается содержание ацеталей, чего не наблюдается в винах, не подвергавшихся нейтрализации.

При кипячении нейтрализованного вина содержание эфиров не увеличивается, а, наоборот, уменьшается, вероятно, вследствие частичного эмульсии последних.

Из изложенного вытекает, что новообразование летучих компонентов при кипячении тесно связано с составом выкурочного виноматериала.

Влияние материала перегонной колбы

Материал перегонного куба влияет на процесс новообразования некоторых летучих примесей коньячного спирта, поскольку, как известно, ионы многих металлов являются катализаторами ряда химических реакций, в том числе окислительных.

О влиянии металла на процесс перегонки сообщалось нами ранее (Миджоан Е. Л., 1953), где приводились данные для одного виноматериала. Однако опыты были поставлены с винами из сортов винограда (Лалвари, Ркацители и Арени) и, таким образом, получены результаты по изучению действия различных материалов на вина неодинакового состава.

Опытные вина подвергались девятичасовому кипянию в сосудах из различных материалов с обратным холодильником (из стекла, меди, железа и с покрытием оловом и серебром).

Полученные данные в отношении изменения летучих примесей, приведенные в табл. 2, наглядно показывают, что в разных сосудах процесс новообразования протекает совершенно по разному. В сосуде из стекла новообразование летучих примесей проходит наиболее слабо. Так, количество альдегидов возрасло за время кипячения вина Лалвари на 7,9 мг/л, Ркацители на 12,9 мг/л и Арени на 3,9 мг/л, в то же время в сосуде из железа образовались альдегиды для вина Лалвари 47,0 мг/л, Ркацители 33,5 мг/л, Арени 13,8 мг/л; такой прирост дали также сосуды из меди и покрытые оловом и серебром.

Состав материала перегонного куба сильно сказывается на процесс этерификации. При кипячении в стеклянном сосуде вино Лалвари дало прирост эфиров 1,3 мэкв/л, Ркацители 0,3 и Арени 0,5 мэкв/л, а при кипячении в железном сосуде прирост составил для Лалвари 6,5 мэкв/л, Ркацители 2,9 мэкв/л и Арени 2,2 мэкв/л.

Материал перегонной колбы оказал влияние и на процесс дегидратации лентоз, а именно: в стеклянном сосуде процесс дегидратации прошел на 50%, тогда как в сосудах из меди и железа этот процесс прошел почти на 100%.

Новообразование летучих компонентов

Компоненты	Состав исходного вина			Из стекла		
	Лалвари	Ркацители	Арени	Лалвари	Ркацители	Арени
Крепость (об. %)	9,4	13,5	12,6	9,0	13,3	12,4
Титруемая кислотность (г/л) .	8,7	4,7	4,4	8,6	4,7	4,3
Летучие кислоты (г/л)	1,8	2,05	1,50	1,6	1,8	1,4
Альдегиды (мг/л)	48,6	35,2	9,3	56,3	48,1	13,2
Ацетали (мг/л)	30,5	27,1	6,8	28,3	27,1	7,1
Эфиры (мэкв/л)	общие .	4,0	5,3	5,3	5,4	5,6
	средние .	1,6	2,7	2,8	2,5	2,7
	кислые .	2,5	2,6	2,5	2,9	3,0
Фурфурол (мг/л)	0,0	0,0	следы	4,0	5,0	4,5
Пентозы (мг/л)	16,0	11,7	17,0	7,8	3,9	8,0
Метанол (г/л)	0,09	0,07	0,08	0,10	0,08	0,07

Что касается метилового спирта, ацеталей и летучих кислот, то действие материала сосуда на их прирост не сказывалось, поскольку новообразование их при кипячении вина почти не наблюдалось.

Кроме вышеуказанных опытов была проведена еще другая серия опытов на тех же виноматериалах и в тех же сосудах. В этих опытах была проведена перегонка как вина, так и спирта-сырца.

Результаты изучения влияния материала перегонного сосуда на новообразование летучих компонентов приводятся ниже.

Как видно из табл. 3, при перегонке вина накопление альдегидов в стеклянном сосуде составляет для вина Лалвари 4,0 мг/л, для Арени 1,1 мг/л, в сосуде, покрытом оловом, для Лалвари 0,2 мг/л, для Арени 1,3 мг/л, в сосуде, покрытом

Таблица 2

после кипячения вина в сосудах

Покрытое оловом			Покрыт. серебром			Из меди			Из железа		
Лалвари	Ракаштели	Арени	Лалвари	Ракаштели	Арени	Лалвари	Ракаштели	Арени	Лалвари	Ракаштели	Арени
8,8	13,3	12,2	8,9	13,3	12,3	8,8	13,2	12,1	8,7	13,3	12,1
8,6	4,7	4,1	8,7	4,7	4,2	8,6	4,3	4,1	8,4	4,35	4,1
1,5	1,8	1,3	1,5	1,8	1,4	1,4	1,8	1,3	1,09	1,51	1,3
71,4	44,8	15,6	79,4	44,7	16,7	87,5	46,6	23,7	95,6	50,1	21,1
32,5	23,6	11,8	31,8	24,1	15,3	30,2	25,8	21,2	31,8	25,4	23,6
7,0	6,5	6,8	7,2	6,5	6,8	8,4	6,7	7,2	7,2	8,2	7,5
3,0	3,3	3,0	3,3	3,1	3,2	3,7	3,5	3,4	3,3	3,8	3,5
4,0	3,2	3,8	3,9	3,4	3,6	4,7	3,2	3,8	3,9	4,4	4,0
7,5	5,5	8,0	5,0	5,5	6,0	8,0	6,0	7,5	7,5	5,0	6,5
0,0	0,0	0,0	5,8	0,0	4,8	0,0	0,0	0,0	след.	8,9	4,5
0,09	0,08	0,08	0,10	0,07	0,08	0,11	0,07	0,09	0,10	0,08	0,09

серебром, для Лалвари 15,2 мг/л, для Арени 1,3 мг/л. Альдегиды больше всего накапливаются в медном сосуде (для вина Лалвари 24,7 мг/л, для вина Арени 3,1 мг/л) и железном со- суде, где накопление составляет для вина Лалвари 20,9 мг/л и для Арени 6,4 мг/л.

Образование альдегидов связано с окислительными про-цессами, и так как различные металлы с неодинаковой интен-сивностью проявляют свои каталитические способности активи-зировать растворенный в среде кислород, то становится понят-ным влияние материала перегонного сосуда на прирост альде-гидов при перегонке.

При перегонке спирта-сырца накопление альдегидов про-исходит в сравнительно небольших количествах, это наглядно видно из приведенных в табл. 3 данных.

Таблица 3

Влияние материала перегонной колбы на новообразование альдегидов в процессе перегонки

		Компоненты		Стекло		Покрытие оловом		Покрытие серебром		Медь		Железо	
		Лалвари	Арени	Лалвари	Арени	Лалвари	Арени	Лалвари	Арени	Лалвари	Арени	Лалвари	Арени
Перегонка вины	Первоначальное содержание альдегидов в перегоняемой жидкости (мг/л)	48,6	9,3	48,6	9,3	48,6	9,3	48,6	9,3	48,6	9,3	48,6	9,3
	Суммарное количество альдегидов во всех продуктах перегонки (мг/л)	52,6	10,4	57,8	10,6	63,8	10·6	73,3	12,4	69,5	15,7		
	Новообразование альдегидов в процессе перегонки (мг/л) . . .	+4,0	+1,1	+9,2	1,3	+15,2	1,3	+24,7	+3,1	+20,9	+6,4		
Перегонка погона	Первоначальное содержание альдегидов в перегоняемой жидкости (мг/л)	49,3	6,6	55,6	7,6	60,5	8,4	62,4	9,8	65,2	13,1		
	Суммарное количество альдегидов во всех продуктах перегонки (мг/л)	49,5	7,7	61,6	9,7	62,5	9,1	70,2	19,5	69,5	16,8		
	Новообразование альдегидов в процессе перегонки (мг/л) . . .	+0,2	1,1	+6,0	+2,1	+2,0	0,7	+7,8	1,7	+4,3	3,7		

Данные, приведенные в табл. 4, показывают, что как кипчение, так и перегонка вина не приводят к увеличению содержания ацеталей. Наоборот, можно отметить некоторое их уменьшение в связи с разложением ацеталей под действием кислой среды и высокой температуры.

При перегонке спирта-сырца наблюдается прирост ацеталей в разных количествах, в зависимости от материала перегонного сосуда.

В процессе перегонки как вина, так и спирта-сырца происходит эфирообразование. Как видно из данных, приведенных в табл. 5, содержание эфиров заметно увеличивается, главным образом, за счет средних и, частично, кислых эфиров. Причем этерификация более интенсивно проходит при перегонке вина, чем при перегонке спирта-сырца.

На интенсивность образования эфиров существенное влияние оказывает металл, из которого изготовлена перегонная колба, а именно, при перегонке вина в стеклянной посуде прирост общих эфиров составляет для вина Лалвари 1,2, для Арени 0,4 мэкв/л; в сосуде, покрытом оловом, для вина Лалвари 2,5, для Арени 2,9 мэкв/л; в сосуде, покрытом серебром, для Лалвари 3,8, для Арени 3,1 мэкв/л, такая же картина наблюдается для железного сосуда.

В литературе и в практике коньячного производства до сих пор принято положение, что в процессе перегонки в дистиллят переходят только средние, так называемые летучие, эфиры, как содержащиеся в вине, так и вновь образующиеся. Как показывают наши исследования, при перегонке вина со средними эфирами в дистиллят переходят и кислые эфиры, но, по сравнению со средними эфирами, в меньших количествах. Таким образом, деление эфиров коньячного спирта на летучие и нелетучие неправильно.

Существенное влияние оказывает материал перегонной колбы на дегидратацию пентоз. В стеклянном сосуде дегидрация происходит менее интенсивно и часть пентоз остается в кубовом остатке. В железном сосуде и в сосуде, покрытом серебром, также частично остаются пентозы. В медном сосуде и в сосуде, покрытом оловом пентозы полностью дегидратируются.

Таблица 4

Влияние материала перегонной колбы на новообразование ацеталей в процессе перегонки.

Компоненты		Стекло		Покрытие оловом		Покрытие серебром		Медь		Железо	
		Лалвари	Арени	Лалвари	Арени	Лалвари	Арени	Лалвари	Арени	Лалвари	Арени
Перегонка вина	Первоначальное содержание ацеталей в перегоняемой жидкости (мг/л)	30,5	6,8	30,5	6,8	30,5	6,8	30,5	6,8	30,5	6,8
	Суммарное количество ацеталей во всех продуктах перегонки (мг/л)	30,2	6,6	32,1	7,1	30,2	6,8	30,4	6,3	29,0	6,3
	Новообразование ацеталей в процессе перегонки (мг/л)	-0,3	-0,2	+1,6	+0,3	-0,3	0,0	-0,1	-0,5	-1,5	-0,5
Перегонка погона	Первоначальное содержание ацеталей в перегоняемой жидкости (мг/л)	28,3	5,7	31,1	6,0	29,2	5,9	29,4	5,4	28,0	5,3
	Суммарное количество ацеталей во всех продуктах перегонки (мг/л)	30,0	6,05	36,2	7,8	34,1	7,0	40,0	8,4	35,4	7,0
	Новообразование ацеталей в процессе перегонки (мг/л)	+1,7	+0,35	+5,1	+1,8	+4,9	+1,1	+10,6	+3,0	+7,4	+1,7

Таблица 5

Влияние материала перегонной колбы на новообразование общих эфиров в процессе перегонки

Компоненты		Стекло		Покрытие оловом		Покрытие серебром		Медь		Железо	
		Лалвари	Арени	Лалвари	Арени	Лалвари	Арени	Лалвари	Арени	Лалвари	Арени
Перегонка вина	Первоначальное содержание общих эфиров в перегоняемой жидкости (мЭКВ/л)	4,1	5,3	4,1	5,3	4·1	5,3	4·1	5,3	4·1	5,3
	Суммарное количество общих эфиров во всех продуктах перегонки (мЭКВ/л)	5,3	5,7	6,6	8,2	6,8	7,8	7,9	8,4	7,9	8,4
	Новообразование общих эфиров в проц. перег. (мЭКВ/л)	+1,2	+0,4	+2,5	+2,9	+2,7	+2,5	+3,8	+3,1	+3,8	+3,1
Перегонка погона	Первоначальное содержание общих эфиров в перегоняемой жидкости (мЭКВ/л)	3,3	3,4	4,2	5,6	4,3	5,4	5,1	5,4	4,9	5,7
	Суммарное количество общих эфиров во всех продуктах перегонки (мЭКВ/л)	4,1	4,11	6,2	8,8	6,8	5,4	8,1	7,5	7,1	7,8
	Новообразование общих эфиров в процессе перегонки (мЭКВ/л) . .	+0,8	+0,71	+2,0	+3,2	+2,5	0,5	+3,0	+2,1	+3,0	+2,1

Изучалось также влияние материала перегонного сосуда на новообразование метилового спирта и летучих кислот. Как показали проведенные опыты, в процессе перегонки вина и спирта-сырца новообразование этих компонентов не происходит. Около 20% от общего количества метилового спирта остается в кубовом остатке, остальная масса переходит в погон. Основная масса летучих кислот, почти 90%, остается в кубовом остатке.

Влияние длительности кипячения

Длительность кипячения вина при перегонке является одним из основных факторов в процессе новообразования летучих компонентов.

С увеличением времени нагревания вина увеличивается количество веществ, образующихся в кубе.

Проводилось изучение влияния длительности кипячения в лабораторных условиях в сосудах из различных материалов. Сосуды, снабженные обратным холодильником, наполнялись вином и нагревались в течение одного, трех и девяти часов.

Результаты исследований, приведенные в табл. 6, показывают, что образование летучих компонентов прямо пропорционально длительности кипячения вина. Образование общих эфиров по мере нагревания возрастает, однако скорость реакций во всех случаях постепенно замедляется.

Так, например, в стеклянном сосуде образование за первый час составляет 0,4 мэкв, а в течение последних 6 часов — 0,11 мэкв за каждый час. Снижение скорости эфирообразования несколько меньше в железном и медном сосудах.

Скорость образования средних эфиров не меняется как в первые часы нагрева, так и в последние.

Образование средних эфиров происходит сравнительно равномерно. Совершенно иная картина наблюдается при образовании кислых эфиров. Скорость образования кислых эфиров в первые часы нагрева в 2—4 раза выше скорости образования за последние часы.

В стеклянном сосуде за первый час кипячения образовалось кислых эфиров 0,3 мэкв, а за последние часы 0,05 мэкв. В медном сосуде соответственно 0,8 и 0,18 мэкв, в железном сосуде 0,9 и 0,23 мэкв.

Таблица 6

Влияние длительности кипячения вина на новообразование летучих компонентов

Компоненты	Состав исходного вина	В сосудах									
		из стекла			из меди			из железа			
		1	3	9	1	3	9	1	3	9	
Спирт (об. %)	9,4	9,3	9,2	9,1	9,2	9,1	8,8	9,1	9,1	8,7	
Летучие кислоты (г/л)	1,8	1,7	1,7	1,6	1,7	1,6	1,5	1,7	1,5	1,2	
Альдегиды (мг/л)	48,6	54,5	57,6	56,3	76,5	82,4	87,5	78,8	88,6	95,6	
Ацетали (мг/л)	30,5	28,3	29,5	28,3	30,7	30,6	30,2	28,6	26,2	25,9	
Эфиры (мэкв/л)	{ общие	4,1	4,5	4,7	5,4	5,2	5,8	8,4	5,4	6,8	10,6
		1,6	1,7	1,9	2,9	1,9	2,2	3,7	2,0	3,8	5,4
		2,5	2,8	2,9	3,2	3,3	3,6	4,7	3,4	3,8	5,2
Фурфурол (мг/л)	0,0	0,0	следы	4,0	3,0	4,0	8,0	следы	2,5	7,5	
Пентозы (мг/л)	16,0	15,5	15,0	7,8	9,7	7,8	0,0	15,8	9,8	следы	
Метиловый спирт (г/л)	0,09	0,10	0,11	0,10	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	

Объяснение этого явления можно искать в том, что образование эфиров, уксусной кислоты и его гомологов идет легче, чем эфироц двухосновных кислот.

Летучие кислоты при кипячении уменьшаются, очевидно часть кислот расходуется на образование эфиров.

Уксусный альдегид образуется в первый час кипячения, в дальнейшем образование его почти не происходит, вследствие того, что из среды удаляется кислород и, таким образом, исключается возможность дальнейшего окисления спирта.

Образование и накопление фурфурола повышается по мере кипячения вина. Количество пентоз соответственно уменьшается, причем в медном и покрытом оловом сосудах при девятичасовом кипячении пентозы полностью подвергаются дегидратации с образованием фурфурола. Таким образом, установлена полная зависимость количества образующихся летучих компонентов от длительности кипячения вина.

Влияние типа перегонного аппарата

Для изучения процесса новообразования летучих примесей коньячного спирта при перегонке вина в производственных аппаратах различных типов, характеризующихся различным режимом перегонки, нами были проведены исследования в производственных условиях.

Процесс новообразования летучих примесей изучался при перегонке вина и при перегонке спирта-сырца 1 сорта (в огневом аппарате и в аппарате системы Петрова), а также при перегонке спирта-сырца 2 сорта (в огневом аппарате).

Процесс новообразования летучих примесей коньячного спирта подвергался более детальному изучению для огневых аппаратов двойной сгонки (шарантских кубов).

Была поставлена задача — проследить за динамикой новообразования этих компонентов, для чего при перегонке периодически (через промежуток времени в один час) отбирались пробы логона и перегоняемой жидкости перегонного аппарата.

Полученные данные позволили не только установить баланс летучих компонентов для процесса перегонки в целом (т. е. новообразование этих компонентов за весь период перегонки), но и проследить за динамикой новообразования их, т. к. представлялось возможным дать картину баланса для каждого момента отбора пробы.

Альдегиды и ацетали

Во всех аппаратах при перегонке вина происходит образование альдегидов, но в разных количествах (см. табл. 7). Наибольший прирост уксусного альдегида наблюдается при перегонке вина в аппаратах системы Петрова, затем в огневых аппаратах и менее всего в аппаратах с дефлегмационными тарелками.

При фракционировании спирта-сырца альдегиды в основном накапливаются в головных погонах.

Альдегидособразование проходит, главным образом, в первый момент перегонки, затем оно резко ослабляется, хотя и протекает до конца перегонки (даже в кубовых остатках содержится альдегид в небольшом количестве; см. рис. 4).

При перегонке вина в аппаратах системы Петрова количество ацеталей возрастает. В остальных же новообразования ацеталей не наблюдается.

При перегонке спирта-сырца как на огневых аппаратах, так и в аппарате системы Петрова, образование ацеталей происходит в значительной степени, благодаря благоприятным условиям среды.

При фракционировании спирта-сырца основная масса ацеталей накапливается в головных погонах, а наименьшее количество в хвостовых. Данные по динамике образования ацеталей показывают, что образование ацеталей в начале перегонки спирта-сырца протекает интенсивно. Только тогда, когда отгоняется половина жидкости, ацеталообразование ослабляется. В жидкой фазе количество ацеталей первоначально резко уменьшается, затем идет по плавной кривой (см. рис. 5).

Таблица 7

Прирост альдегидов и ацеталей при перегонке в аппаратах различных систем

Тип аппарата	Компоненты	Альдегиды			Ацетали		
		перегонка			вина	1-го погон.	2-го погон.
		вина	1-го погон.	2-го погон.			
Огневой аппарат емкостью 2-х кубов 1602 л.	Количество летучего компонента во всем об'еме перегоняемой жидкости (г) . . .	47,0	158,4	167,5	39,5	109,4	30,2
	Суммарное количество летучего компонента во всех продуктах перегонки (г) . . .	70,5	168,7	171,1	38,5	134,4	53,1
	Новообразование летучего компонента в процессе перегонки (в проц. первоначальн. колич.)	50,0	6,5	2,1	2,5	22,6	76,6
Паровой аппарат Петрова, емкость 300 л.	Количество летучего компонента во всем об'еме перегоняемой жидкости (г) . . .	88,2	153,3	—	73,1	105,8	—
	Суммарное количество летучего компонента во всех продуктах перегонки (г) . . .	137,8	184,9	—	114,5	170,9	—
	Новообразование летучего компонента в процессе перегонки (в проц. первоначальн. колич.)	56,2	36,6	—	36,2	61,6	—
Паровой аппарат с дефлегмационными тарелками, емкость 3000 л.	Количество летучего компонента во всем об'еме перегоняемой жидкости (г) . . .	56,7	—	—	42,3	—	—
	Суммарное количество летучего компонента во всех продуктах перегонки (г) . . .	86,0	—	—	45,6	—	—
	Новообразование летучего компонента в процессе перегонки (в проц. первоначальн. колич.)	51,6	—	—	7,7	—	—

ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ АЛЬДЕГИДОВ

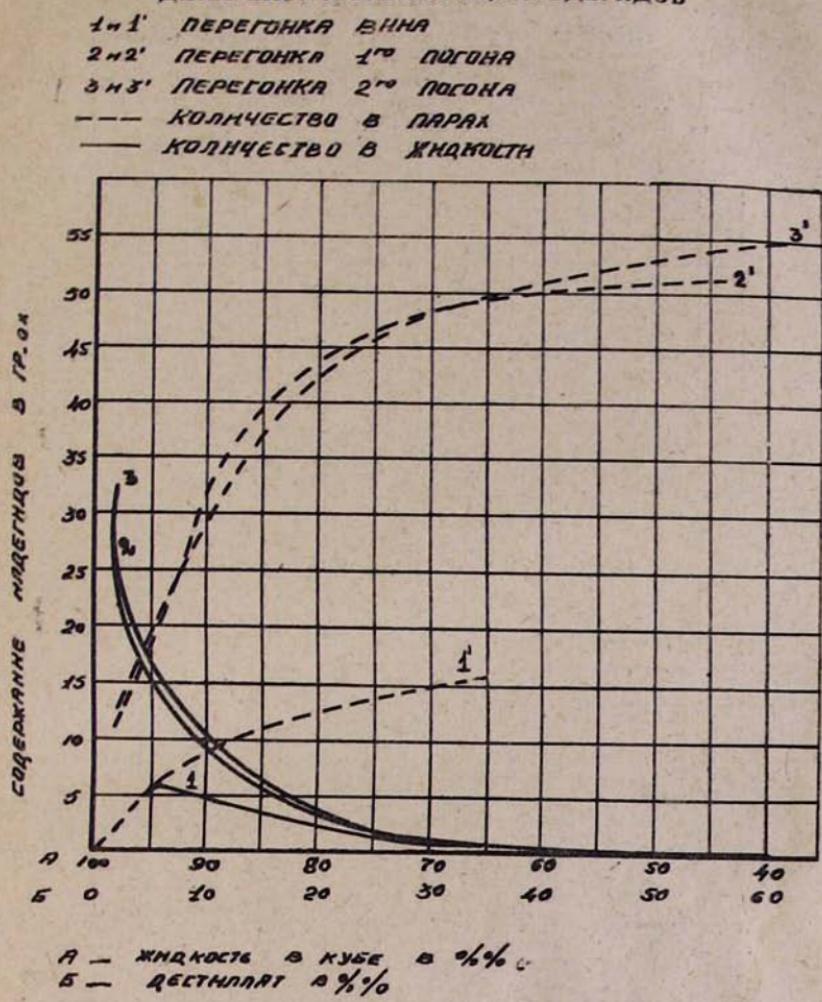


Рис. 4

Эфиры

При перегонке вина и спирта-сырца 1-го и 2-го сортов наблюдается увеличение (см. табл. 8) общего содержания эфиров (главным образом за счет средних и частично кислых эфиров).

Этерификация сравнительно интенсивней проходит в паровом аппарате системы Петрова и слабее — в огневом ашарате

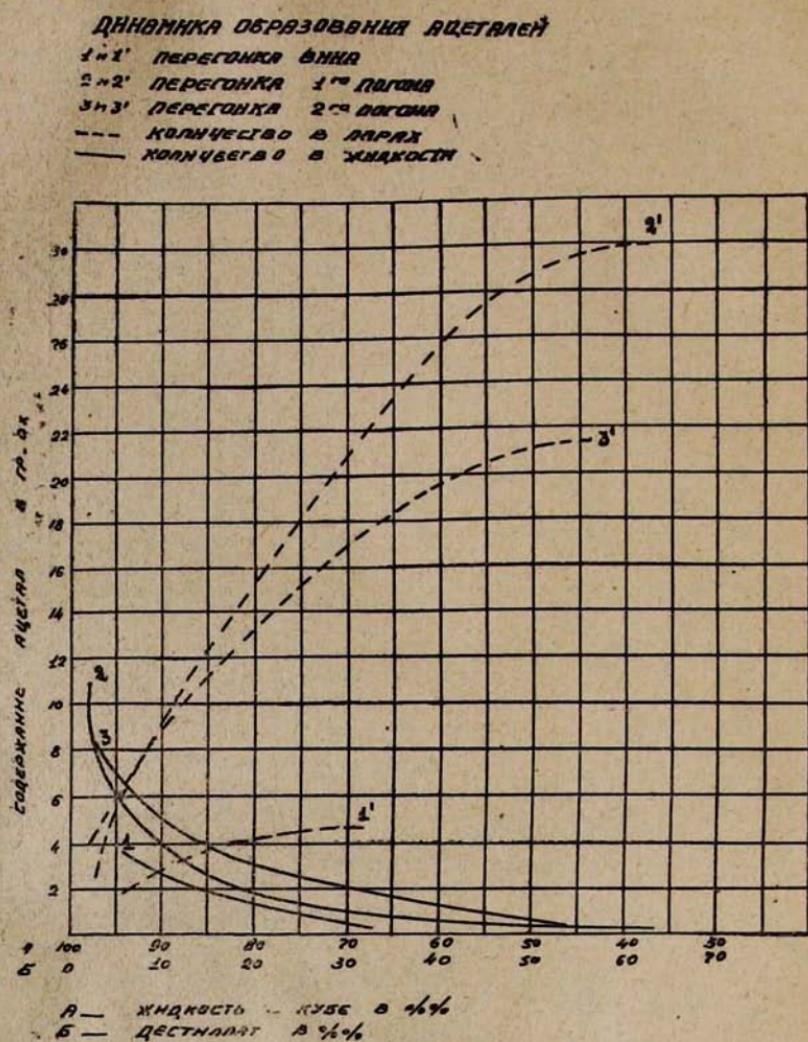


Рис. 5

и в аппарате с дефлегмационными тарелками. Это можно объяснить различной длительностью перегонки в аппаратах.

Полученные данные по динамике образования общих, средних и кислых эфиров показывают, что эфирообразование происходит равномерно во времени. Эфирообразование интенсивно происходит при перегонке вина и менее интенсивно при перегонке спирта-сырца.

Таблица 8

Прирост общих и средних эфиров при перегонке в аппаратах различных систем

Тип аппарата и емкость	Компоненты	Общие эфиры		Средние эфиры	
		перегонка		вина	1-го погона
		вина	1-го погона		
Огневой аппарат, емкость 2-х кубс в 1600 л.	Количество летучего компонента во всем об'еме перегоняемой жидкости (г)	2,1	10,8	15,0	3,6
	Суммарное количество летучего компонента во всех продуктах перегонки (г)	11,4	12,8	15,7	4,7
	Новообразование летучего компонента в процессе перегонки (в проц. к первоначальному количеству) . . .	40,7	26,0	4,6	35,5
Паровой аппарат системы Петрова, емкость 3000 л	Количество летучего компонента во всем об'еме перегоняемой жидкости (г)	15,3	11,3	—	6,9
	Суммарное количество летучего компонента во всех продуктах перегонки (г)	22,1	13,6	—	9,34
	Новообразование летучего компонента в процессе перегонки (в проц. к первоначальному количеству) . . .	44,4	20,3	—	24,3
Паровой аппарат с дефлекционн. тарелками, емкость 3000 л	Количество летучего компонента во всем об'еме перегоняемой жидкости (г)	12,9	—	—	5,40
	Суммарное количество летучего компонента во всех продуктах перегонки (г)	16,8	—	—	7,25
	Новообразование летучего компонента в процессе перегонки (в проц. к первоначальному количеству) . . .	31,2	—	—	33,3

В первый момент перегонки содержание общих эфиров в дистилляте выше, чем в перегоняемой жидкости, затем количество их в дистилляте уменьшается, а в кубе остается почти без изменения.

Коэффициенты перегонки общих и средних эфиров выше единицы, но с уменьшением содержания этилового спирта в кубовой жидкости коэффициент перегонки не увеличивается, а, наоборот, уменьшается (см. рис. 6 и 7).

ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОБЩИХ ЭФИРОВ

1 и 1' ПЕРЕГОНКА ВИНА
 2 и 2' ПЕРЕГОНКА 1^{го} ПОГОНА
 3 и 3' ПЕРЕГОНКА 2^{го} ПОГОНА
 - - - КОЛИЧЕСТВО В ПАРЯХ
 — КОЛИЧЕСТВО В ЖИДКОСТИ

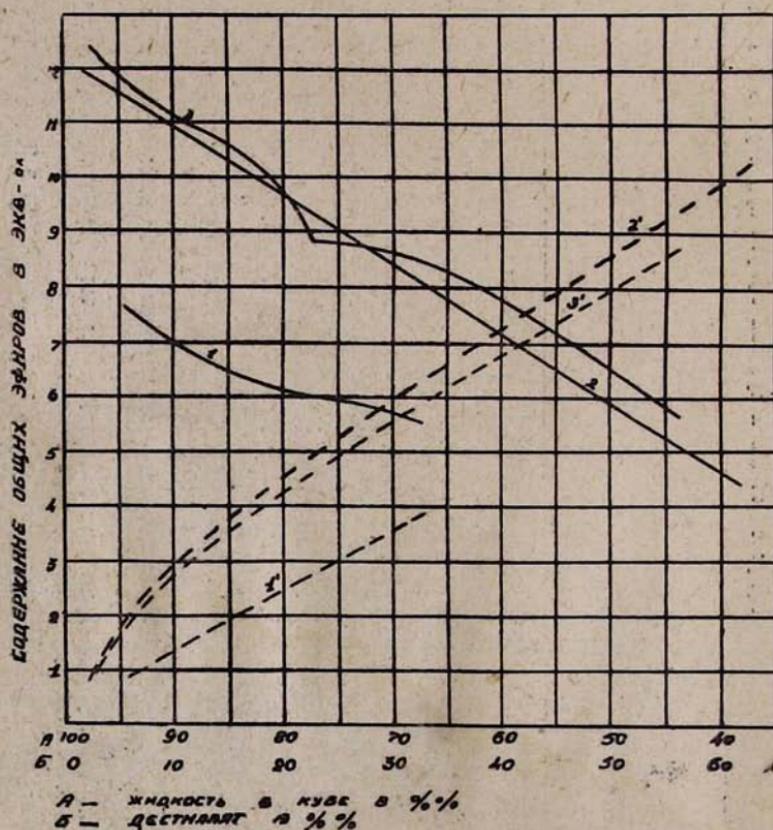


Рис. 6

ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ СРЕДНИХ ЭФИРОВ

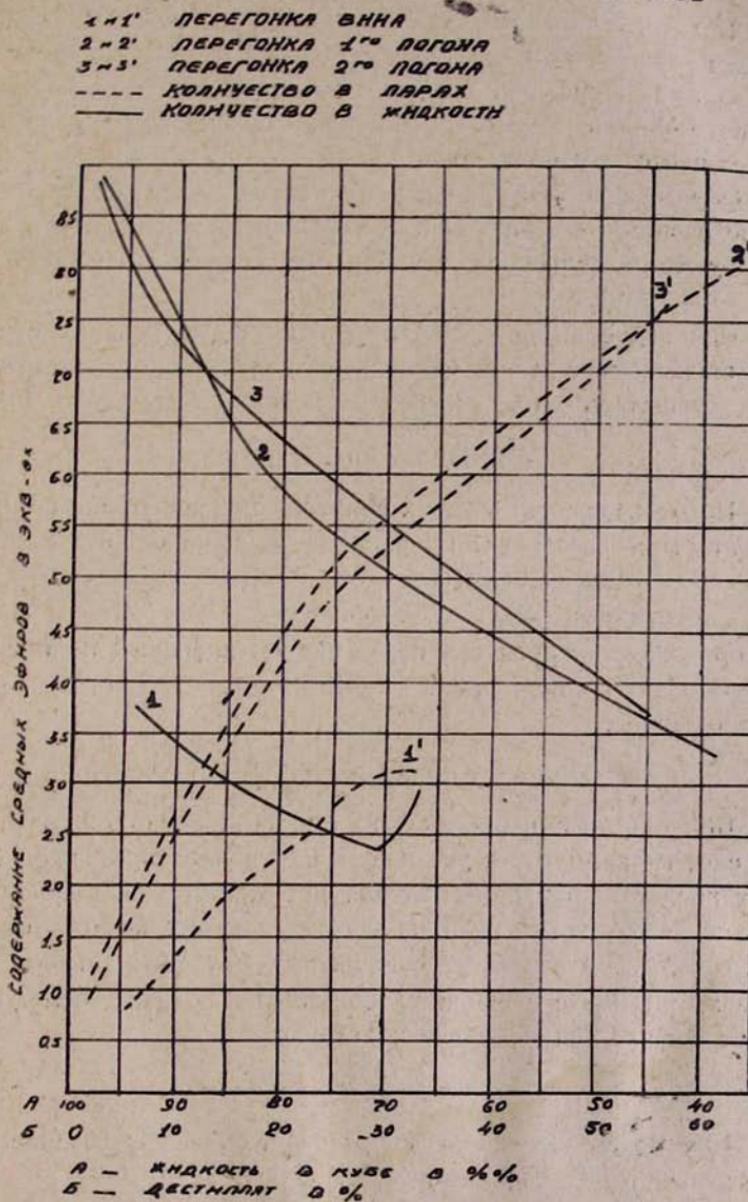


Рис. 7

Фурфурол

Так как в молодых сухих винах фурфурол или не содержится или содержится в незначительном количестве, то следует считать фурфурол соединением, образующимся целиком при перегонке вина. Источником образования фурфурола являются пентозы и пентозаны.

Образование фурфурола в изучаемых аппаратах происходит по разному: в огневых аппаратах пентозы полностью дегидратируются в фурфурол, в аппаратах, имеющих паровой обогрев — на 80%.

При изучении динамики перегонки фурфурола по фракциям было замечено, что наибольшее содержание его отвечает среднему погону, а наименьшее — хвостовому (см. рис. 8).

Высшие спирты

Новообразования высших спиртов при перегонке не происходит. При разгонке по фракциям высшие спирты независимо от типа перегонного аппарата собираются, преимущественно, в головных погонах. Это объясняется тем, что в коньячном производстве крепость перегоняемой жидкости не превышает 35—40°, а коэффициент перегонки при этой крепости не выше единицы.

Летучие кислоты

При опытных перегонках на всех 3-х аппаратах различных систем нами было установлено, что новообразование летучих кислот по фракциям отгона происходит равномерно. Во всех случаях наибольшее количество летучих кислот содержится в кубовом остатке. Ниже их содержание в хвостовых погонах, еще ниже в средних, наименьшее количество летучих кислот содержится в головных погонах.

Метиловый спирт

При перегонке вина и спирта-сырца новообразование метилового спирта не происходит.

Приблизительно 20% метилового спирта при перегонке вина остается в барде. При перегонке же спирта-сырца содержание метилового спирта в кубовом остатке незначительно.

ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ФУРФУРДИА

1 и 1' ПЕРЕГОНКА ВИНА
 2 и 2' ПЕРЕГОНКА 1^{го} ПОГОНА
 3 и 3' ПЕРЕГОНКА 2^{го} ПОГОНА
 - - - КОЛИЧЕСТВО В ПАРАХ
 — КОЛИЧЕСТВО В ЖИДКОСТИ

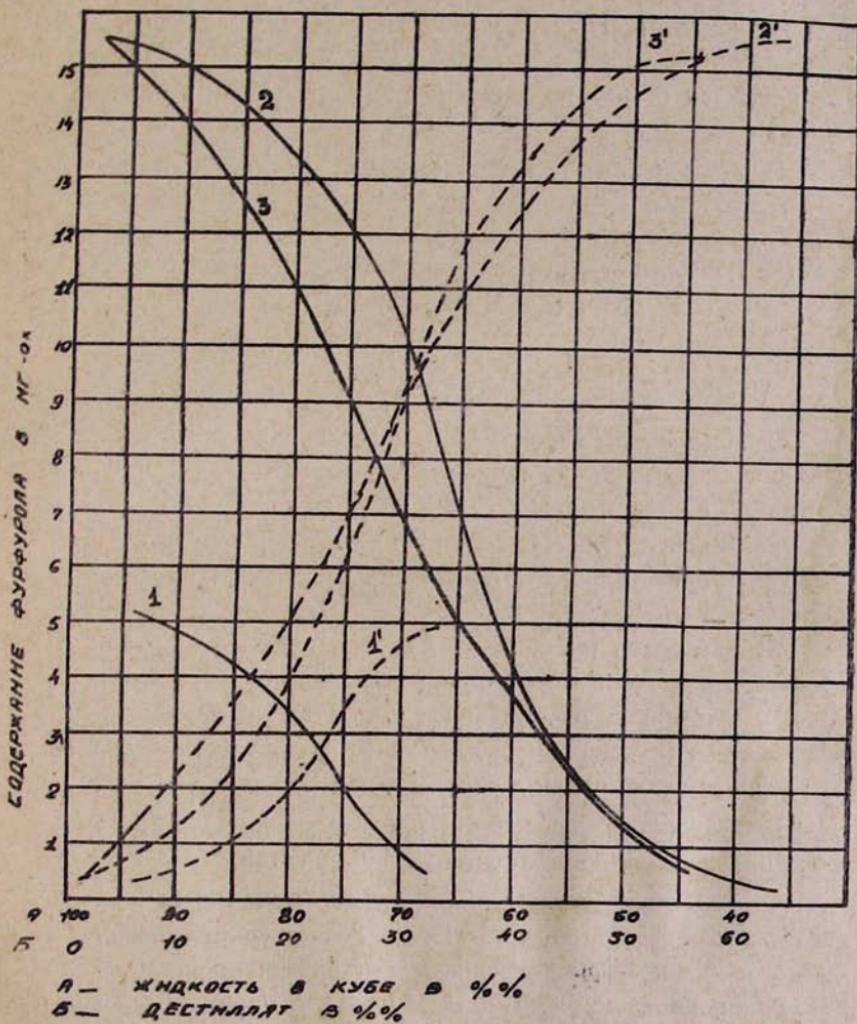


Рис. 8

Коэффициенты перегонки и кривые дистилляции

Для выяснения физико-химической сущности процесса перегонки при получении коньячного спирта необходимо изучить коэффициенты перегонки и кривые дистилляции отдельных компонентов, сопутствующих коньячному спирту (альдегиды, ацетали, фурфурол, эфиры, высшие спирты) и только в этом случае станет возможным регулировать процесс перегонки.

Процесс очистки спирта-сырца от примесей можно наглядно себе представить при помощи коэффициентов испарения и рактификации. Коэффициент испарения этилового спирта (K) показывает отношение между содержанием спирта в выделяющихся парах (Y_a) и содержанием спирта в перегоняемой жидкости (X_a)

$$K = \frac{Y_a}{X_a}.$$

С повышением содержания спирта в кипящей жидкости коэффициент испарения непрерывно уменьшается, и при концентрации спирта в жидкости 95,57% он становится равным единице. Значит, в обычных условиях (за исключением азеоропных смесей) коэффициент испарения для спирта выше единицы, для воды ниже единицы.

Если в смеси присутствуют другие примеси кроме спирта и воды, то, в зависимости от концентрации спирта, а, следовательно, и температуры, они могут иметь тот или иной коэффициент испарения, т. е. могут переходить в дистиллят в большем или меньшем количестве или же концентрироваться в кубе.

Коэффициенты испарения отдельных компонентов значительно отличаются друг от друга и изменяются.

С изменением содержания спирта в подвергающейся перегонке жидкости, при содержании этилового спирта в жидкости свыше 55%, коэффициент испарения амилового спирта становится меньше единицы. Таким образом, в парах будет содержаться меньше амилового спирта, чем в подвергаемой кипению смеси. При содержании этилового спирта в кипящей жидкости

свыше 65 об. %, коэффициент испарения для изовалериано-изомицтового эфира меньше единицы и т. д.

С целью выяснения вопроса, насколько представляется возможным очистить этиловый спирт от его примесей путем перегонки, необходимо сравнить коэффициенты испарения примесей с коэффициентом испарения этилового спирта.

Отношение коэффициента испарения какой-нибудь примеси, содержащейся в сырце, к коэффициенту испарения этилового спирта называется коэффициентом ректификации. Если коэффициент ректификации какой-либо примеси равен единице, то это значит, что перегонка не сопровождается ни очисткой спирта от этой примеси, ни накоплением последней.

Если же коэффициент ректификации выше единицы, дистиллят будет содержать больше примеси, чем перегоняемая смесь, так как примесь в этом случае испаряется быстрее по сравнению с этиловым спиртом.

Примеси, для которых коэффициент ректификации выше единицы, относятся к головным примесям. Если коэффициент ректификации примеси ниже единицы, это значит, что дистиллят будет содержать ее меньше, чем перегоняемая смесь, так как в этом случае примесь испаряется медленнее, чем этиловый спирт. Такие примеси относятся к хвостовым примесям. Они будут или оставаться в кубе, или перегоняться в конце.

Надо также учесть, что на практике вино или спиртовая жидкость содержит не одну какую-нибудь примесь, а несколько примесей, принадлежащих к различным химическим группам (кислоты, альдегиды, спирты, эфиры и др.), которые влияют одна на другую и могут в некоторой степени изменять коэффициент ректификации.

Решительно должно быть отвергнуто предположение, что порядок перехода летучих примесей в отгон зависит лишь от их температуры кипения.

Процесс очистки этилового спирта от примесей обусловливается степенью растворения этих примесей в водно-спиртовых растворах.

Это объясняется тем, что рассматриваемые вещества хорошо растворимы в спирте и плохо, или почти не растворимы, в воде.

Все эти вещества имеют молекулярный вес больше молекулярного веса воды и в чистой воде они образуют смесь двух несмешивающихся жидкостей, что приводит к очень быстрому увлечению их паром.

В силу этого, при перегонке жидкостей малым содержанием спирта коэффициент ректификации примеси является очень большой величиной.

С увеличением крепости увеличивается растворимость примесей, уменьшается давление в силу понижения температуры, и примесь становится все менее и менее летучей.

Коэффициент перегонки и кривые дистилляции фурфурола

В литературе вообще нет данных о кривых дистилляции и коэффициентах перегонки фурфурола, являющегося важным компонентом коньячного спирта.

По законам перегонки несмешивающихся жидкостей, температура кипения смеси всегда ниже температуры кипения чистых компонентов. Этим и объясняется то явление, что несмотря на то, что фурфурол имеет более высокую температуру кипения, чем вода и спирт, он перегоняется со спиртом, так как плохо растворим в воде и хорошо — в спирте.

Так как количество фурфурола незначительно по сравнению с этиловым спиртом и водой, то при небольшой дефлегмации, имеющей место в условиях коньячного производства, фурфурол не возвращается в куб, а увлекается парами этилового спирта в дистиллят.

Для определения в производственных условиях содержания фурфурола в парах и жидкости, мы проводили одновременный отбор проб из аппарата через краник виномерного стекла и из пробного фонаря через каждый час на всем протяжении перегонки.

На основании средних значений коэффициентов перегонки фурфурола, вычисленных по полученным данным и сведенных в табл. 9., построена кривая, выражющая зависимость между коэффициентом перегонки фурфурола и содержанием этилового спирта в исходной жидкости.

Полученные данные показывают, что имеется взаимосвязь между концентрацией спирта в жидкости и коэффициентом перегонки фурфурола (K) — чем выше концентрация спирта, тем ниже K .

Таблица 9

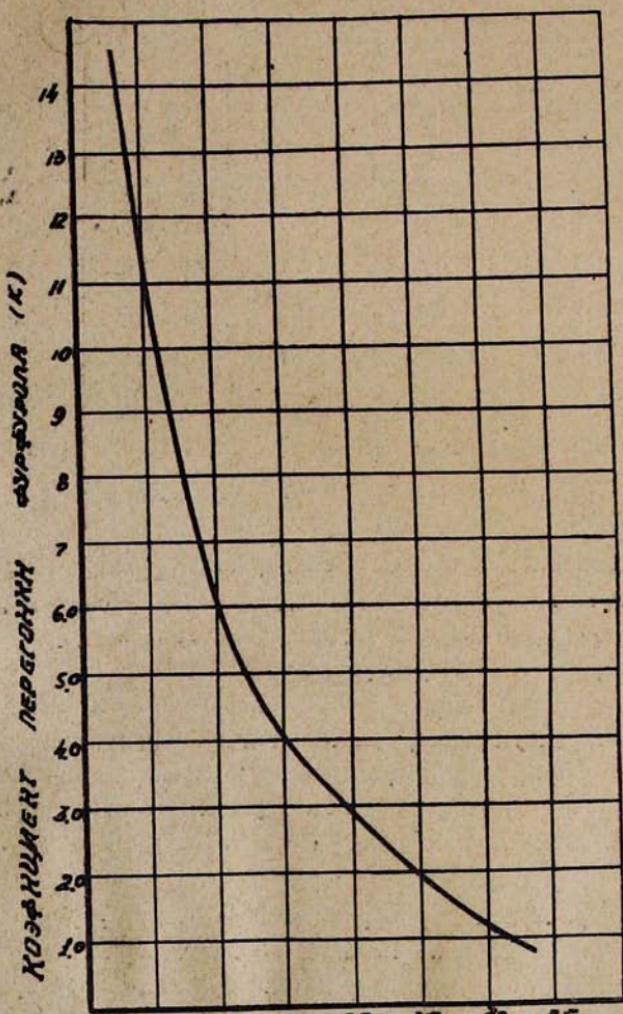
Содержание спирта в кубе (Х)	K , полученный экспериментально	$\lg K$	$(K - C)$	$\lg (K - C)$	K , вычисленный по формуле
30	1,0	0,0	0,87	1,33952	1,02
25	1,7	0,23045	1,57	0,19590	1,61
20	2,5	0,39794	2,37	0,37475	2,57
15	4,0	0,60206	3,87	0,58771	4,16
10	6,4	0,80618	6,27	0,79727	6,80
5	12,0	1,07918	11,87	1,07445	11,15
3	14,0	1,14613	13,87	1,14208	13,6

На основании полученных экспериментальных данных строим кривую: на оси абсцисс откладываем значение содержания этилового спирта, на оси ординат — значение коэффициента перегонки фурфурола — K (см. рис. 9).

При установлении функциональной зависимости между K и X , соответствующей экспериментальной кривой, мы пользовались методом спрямления. Проведенные математические исследования показывают, что данная экспериментальная кривая хорошо приближается к показательной функции вида $K = a e^{bx} + c \dots \dots (1)$.

Для графической проверки соответствия формулы (1) экспериментальной кривой необходимо найти постоянное значение коэффициента C . Для этого на экспериментальной кривой выбираем какие-либо две точки А и В с координатами (X_1, K_1) и (X_2, K_2) , затем находим на кривой точку Е с абсциссой $X_3 = 1/2 (X_1 + X_2)$ и определяем по чертежу K_3 . Тогда в силу уравнения кривой должны иметь место следующие равенства:

ГРАФИК ВЫРАЖАЮЩИЙ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ
СОДЕРЖАНИЕМ ЭТИЛОВОГО СПИРТА И ЗНАЧЕНИЕМ
К ДЛЯ ФУРФУРОЛА



СОДЕРЖАНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА (x) В 06 %

Рис. 2

$$K_1 = ae^{bx_1} + C; K_2 = ae^{bx_2} + C; K_3 = ae^{bx_3} + C;$$

$$\lg \frac{K_1 - C}{a} = bMX_1; \lg \frac{K_2 - C}{a} = bMX_2; \lg \frac{K_3 - C}{a} = bMX_3$$

с другой стороны:

$$bMX_3 = \frac{1}{2}[bMX_1 + bMX_2 + bMX_3] \text{ или } \lg \frac{K_3 - C}{a} = \frac{1}{2}$$

$$\left[\lg \frac{K_1 - C}{a} + \lg \frac{K_2 - C}{a} \right] \text{ отсюда } K_3 - C = \sqrt{(K_1 - C)(K_2 - C)} \text{ или}$$

$$C = \frac{K_1 K_2 - K_3}{K_1 + K_2 - 2K_3}; \text{ подставляя цифровые данные, получим:}$$

$$X_3 = \frac{30 + 3}{2} = 16,5 \quad K_3 = 3,6 \quad \lg e = 0,4343$$

$$C = \frac{1 \times 14 - (3,6)^2}{1 + 14 - 2 \times 3,6} = \frac{1}{7,8} \quad C = 0,13$$

По произвольным точкам экспериментальной кривой и формуле (1) находим зависимость между К и Х. Результаты вычисления сведены в табл. 9.

Вычерчиваем эту зависимость в новой координационной системе. Как видно из рис. 10, точки Х, К, С хорошо располагаются на прямой линии. Следовательно, уравнение $K = ae^{bx} + C$ применимо к выражению зависимости между К и Х.

Для определения коэффициентов а и б разбиваем данные таблицы 9 на две группы по 4 и 3 пары. Складывая их, получаем два уравнения с двумя неизвестными.

$$\lg (K - C) = n \lg a + Mb = ZX$$

$$0,51017 = 3 \lg a + 75 Mb$$

$$3,60151 = 4 \lg a + 33 Mb$$

$$\underline{2,04068 = 12 \lg a + 300 Mb}$$

$$\underline{10,80453 = 12 \lg a + 99 Mb}$$

$$\underline{- 8,76385 = 201 Mb}$$

Из этих уравнений находим коэффициенты а и б для нашей кривой.

$$Mb = 0,0436 \quad b = 0,1004$$

$$3,60151 = 4 \lg a - 33 X \times 0,1004$$

$$\lg a = 1,26008 \quad a = 18,2$$

$$K = 18,2 e^{-0,1004x} + 0,13$$

Из приведенных опытов видно, что коэффициент перегонки фурфурола (K) зависит только от концентрации этилового спирта в исходной жидкости и не зависит от режима перегонки (сте-

Причина выражаяющая зависимость между $\lg x$ и $\lg K$

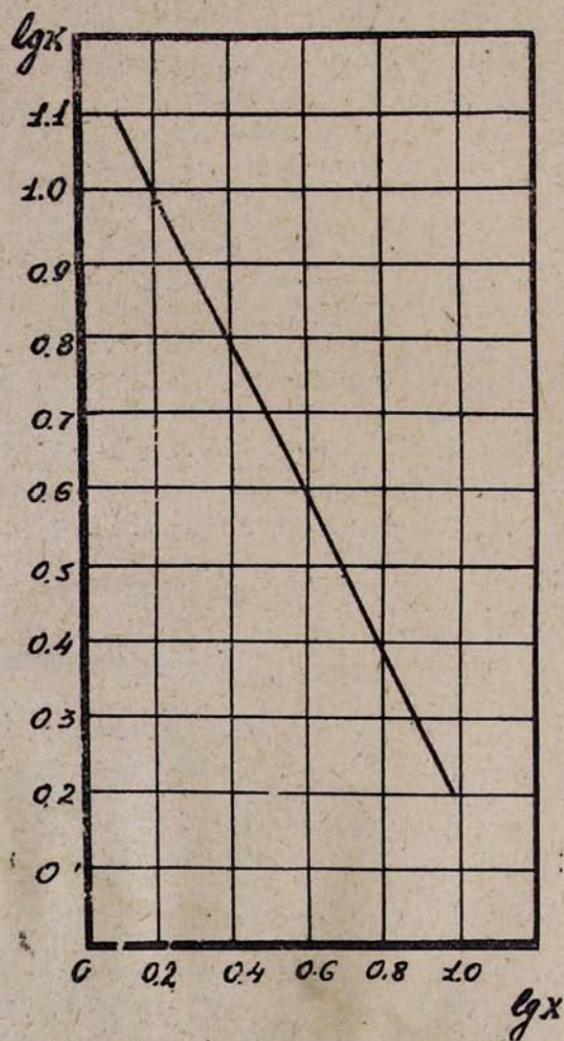


Рис. 10

пени дефлегмации) в пределах концентрации спирта, имеющих место при перегонке в коньячном производстве.

На основании опытных данных построены кривые, показывающие изменение содержания фурфурола в каждый момент перегонки, в зависимости от концентрации этилового спирта для перегонки вина и спирта-сырца первого и второго сортов (см. рис. 11, 12, 13). С помощью этих кривых и выведенной формулы можно подсчитать сколько нужно собрать того или другого погона, чтобы содержание фурфурола в нем соответствовало заданному количеству.

Коэффициенты перегонки и кривые дистилляции ацеталия

Ацетали являются характерным компонентом коньячного спирта, и с этой точки зрения выявление кривой дистилляции и коэффициентов перегонки ацеталей имеет большое практическое значение, тем более, что в литературе вообще нет этих данных.

Полученные данные показывают, что коэффициент перегонки ацеталия выше единицы и с уменьшением содержания спирта в жидкости значение коэффициента повышается.

Выявление эмпирической формулы даст возможность знать зависимость коэффициента перегонки ацеталия от содержания этилового спирта в исходной жидкости в каждый момент перегонки.

На основании экспериментальных данных построена кривая (см. рис. 14), и вычислены коэффициенты для ацеталия (см. табл. 10).

Математические расчеты показывают, что данная экспериментальная кривая хорошо приближается к показательной функции вида: $K = ae^{bx} + C$. Выравнивание кривой показательной функции достигается путем приведения уравнения к виду:

$$\lg (K - C) = \lg a + bx \lg e$$

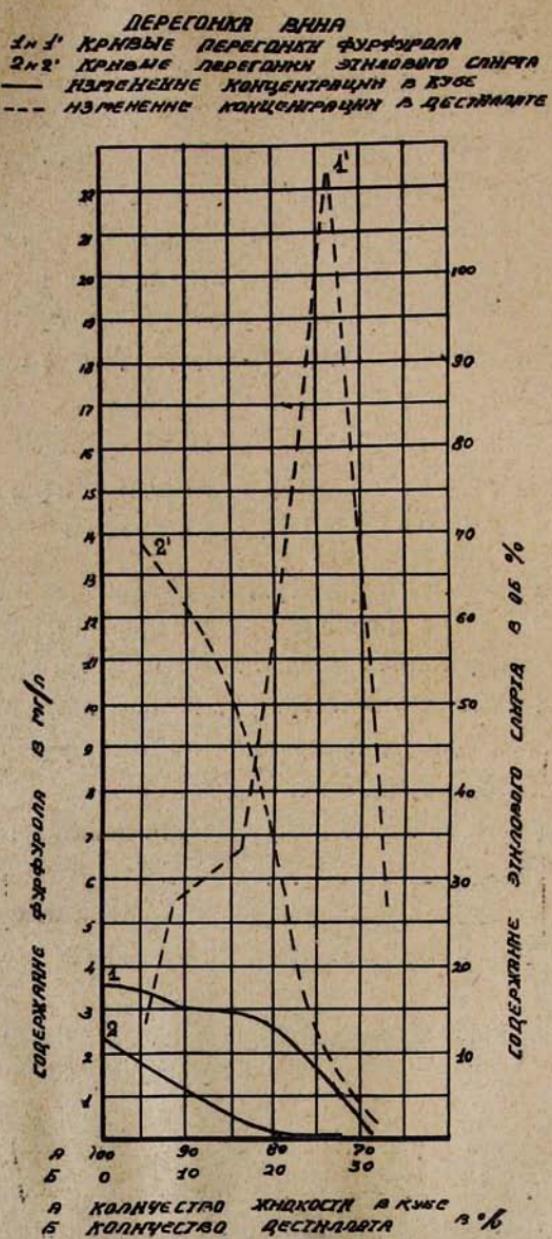


Рис. 11

ПЕРЕГОНКА 1^{го} ПОГАНА
 1 " 1 КРЫШЕС ПЕРЕГОНКИ ФУРФУРОДА
 2 " 2 КРЫШЕС ПЕРЕГОНКИ ЭЛАННОВОГО СПиртA
 - - - ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ХУБС
 - - - ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ДЕСЯТИЛАТ

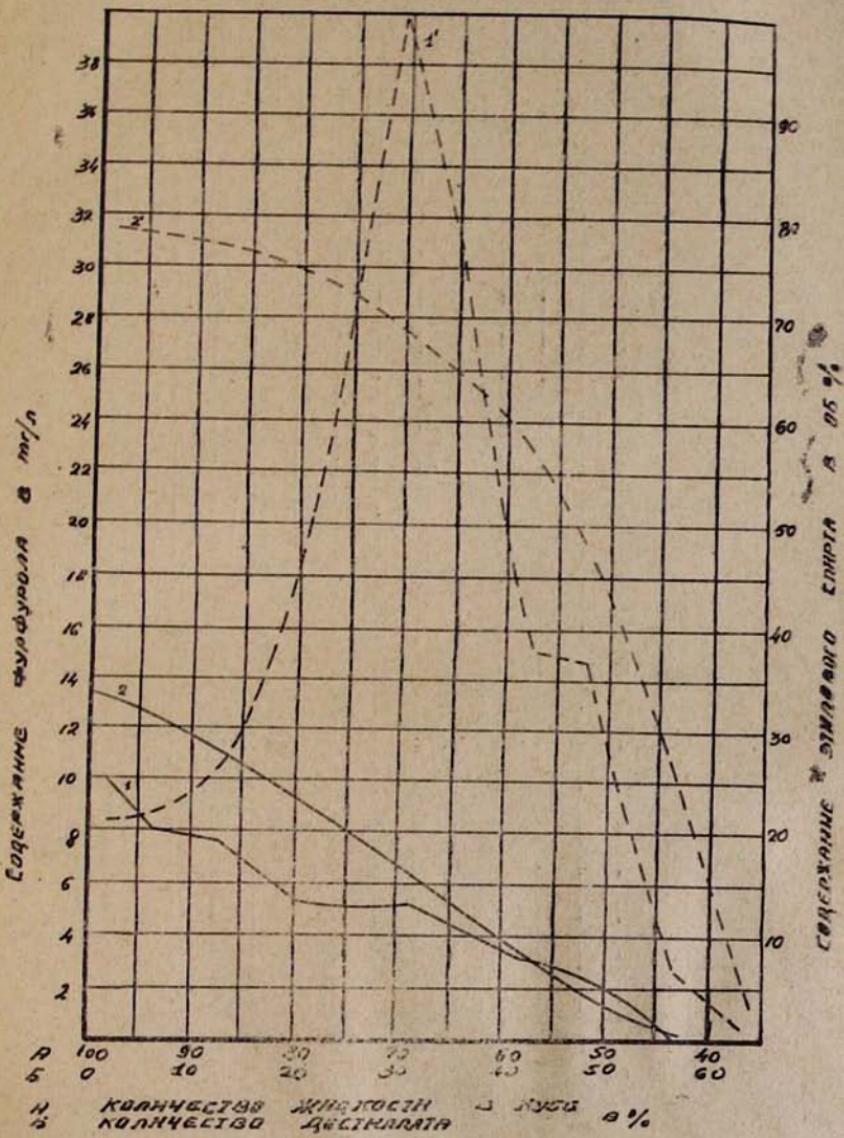


Рис. 12

ПЕРЕГОНКА 2^{го} ПОГАДА
 1+1' КРЫВЫЕ ПЕРЕГОНКИ ФУРМАНОВ
 2+2' КРЫВЫЕ ПЕРЕГОНКИ ЭТИЛОВОГО СИНТЕЗА
 — ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В КУБЕ
 - - - ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ДЕСТАЛАТО

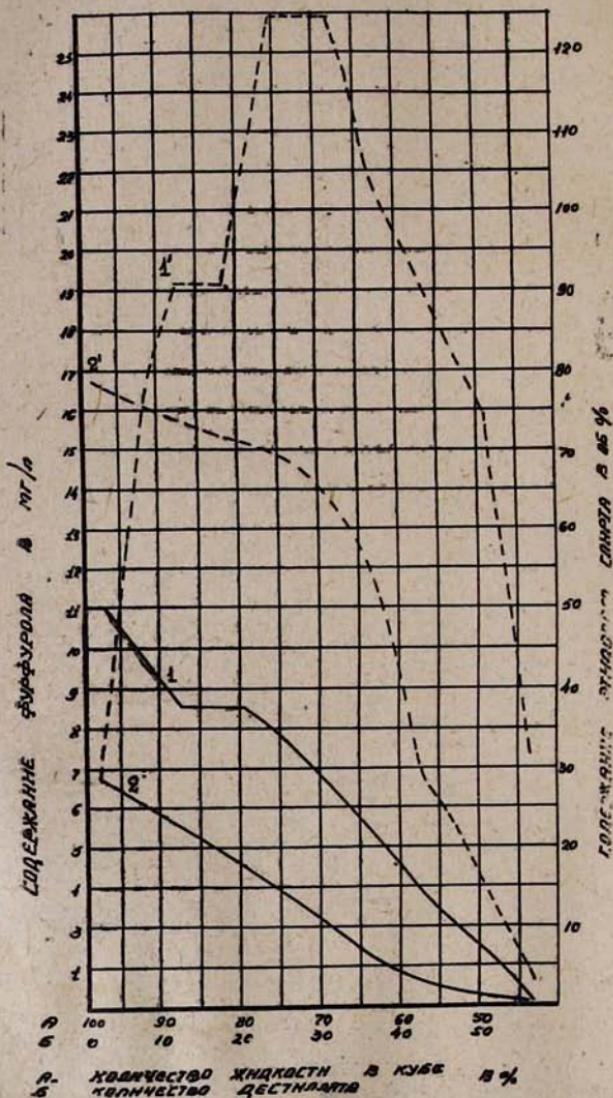
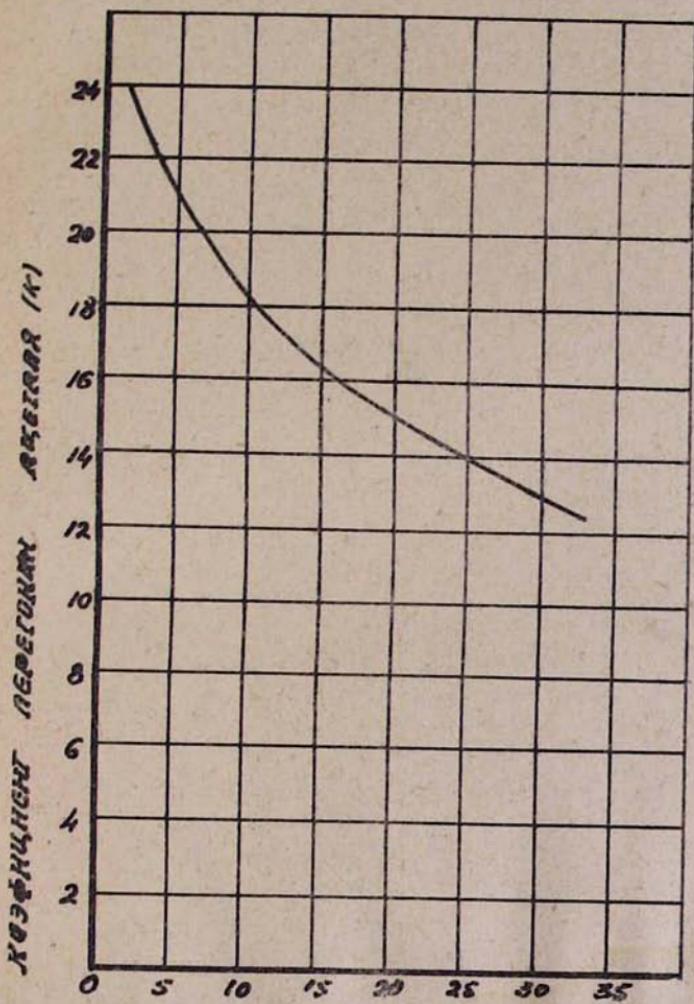


Рис. 13

ГРАФИК ВЫРАЖАЮЩИЙ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ
СОДЕРЖАНИЕМ ЭТИЛОВОГО СПирТА (%) И КОЭ-
ФФИЦИЕНТОМ ПЕРЕГОНКИ АЛКОГОЛЯ (%)



СОДЕРЖАНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА (%) В 95 %

Рис. 14

Таблица 10

X	K экспери- ментальный	(K-C)	lg (K-C)	K, вычислен. по формуле
33	12,4	2,0	0,30103	12,58
29	13,2	2,8	0,44716	13,14
25	14,0	3,6	0,55630	13,83
20	15,0	4,6	0,66276	14,95
15	16,2	5,8	0,76343	16,43
10	18,0	7,6	0,88081	18,40
5	21,0	10,6	1,02938	21,03
2	24,0	13,6	1,13354	23,0

Для этого сначала находим значение свободного члена С

$$X_3 = 1/3(33+2) = 17,5 \quad K_3 = 15,6$$

$$C = \frac{12,4 \times 24 - 15,6}{12,4 + 24 + 2 \times 15,6} = 10,4$$

$$\begin{array}{r} 1,96725 = 4 \lg a + 107 \text{ Mb} \\ 3,80716 = 4 \lg a + 32 \text{ Mb} \\ \hline -1,18991 = 75 \text{ Mb} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} Mb = 0,02453 & b = 0,0565 \\ a = 1,14803 & a = 14,06 \end{array}$$

$$K = 14,06 e^{-0,0565 x} + 10,4$$

Выведенная эмпирическая формула для определения коэффициента перегонки (К) ацеталия дает результаты, хорошо совпадающие с данными, полученными экспериментально. Как видно из рис. 15, точки $\lg K$ и $\lg X$ хорошо располагаются по прямой линии и, следовательно, уравнение $K = ae^{bx} + C$ применимо для выражения зависимости между К и Х.

ПРЯМАЯ ВЫРАЖАЮЩАЯ ЗАВИСИ.
МОСТЬ МЕЖДУ ℓ_{Dx} И ℓ_{Ck}

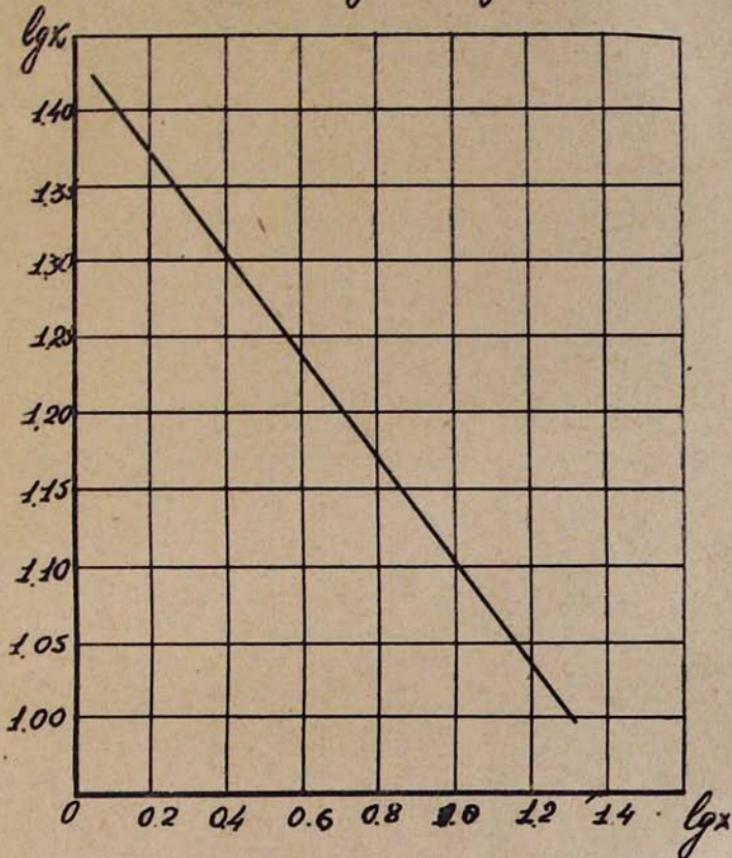


Рис. 15

Пользуясь этим уравнением, можно рассчитать количество подлежащей испарению жидкости для получения в дистилляте нужного количества ацетала.

Такие кривые для ацетала, рассчитанные на основании полученных нами данных, приведены на рис. 16, 17, 18, отражают перегонку как вина, так и спирта-сырца первого и второго сортов.

ПЕРЕГОНКА ВИНА

1 и 1' КРЫВЫЕ ПЕРЕГОНКИ АЦЕТАЛОВ
 2 и 2' КРЫВЫЕ ПЕРЕГОНКИ ЭТИЛОВОГО СИРТА
 --- ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В КУБЕ
 - - - ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ДЕСТИЛЛАТЕ

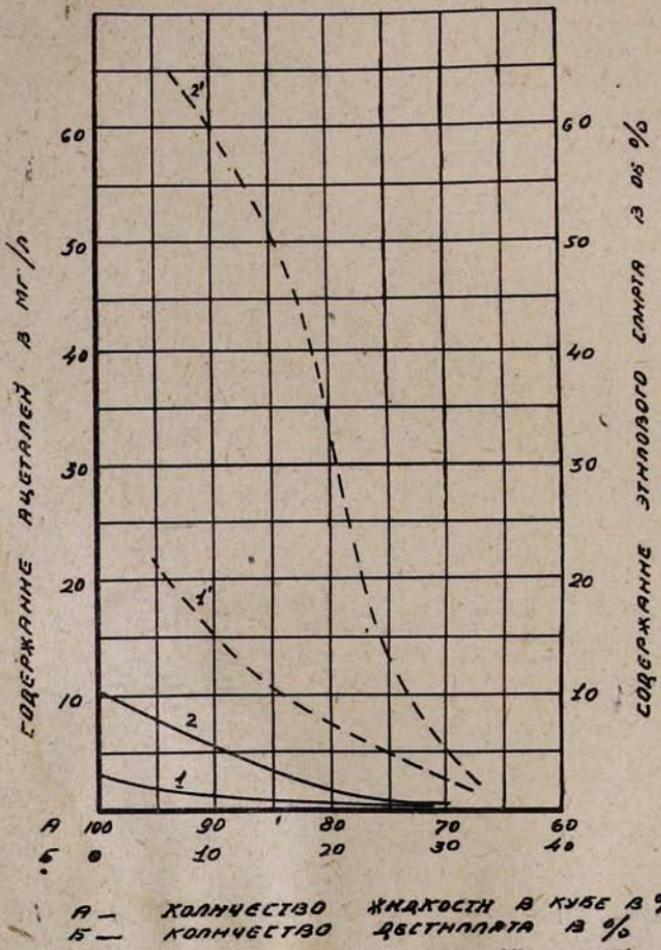


Рис. 16

ПЕРЕГОНКА 2^{го} ПОГАННИ
 1 и 1' КРИВЫЕ ПЕРЕГОНКИ АЦИТАЛА
 2 и 2' КРИВЫЕ ПЕРЕГОНКИ ЭТИЛОВОГО СПирта
 --- ИЗМЕНение КОНЦЕНТРАЦИИ В КУБС
 - - - ИЗМЕНение КОНЦЕНТРАЦИИ В ДЕСЯТЫХ

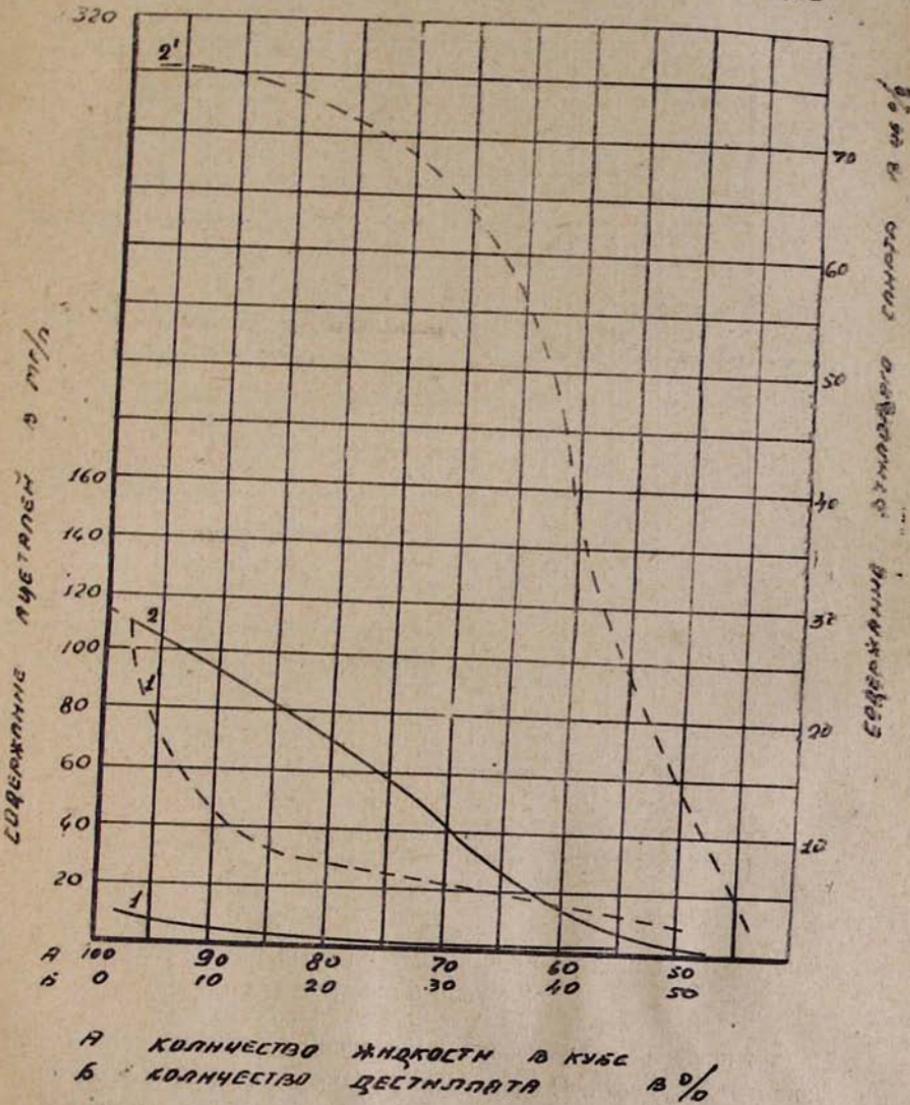


Рис. 17

ПЕРЕГОНКА 1^{го} ПОГОНА
1 и 2^е КОННЫЕ ПЕРЕГОНКИ АЧУГИЛАТ
2 и 2^е КОННЫЕ ПЕРЕГОНКИ ЭЛДЫШСКОГО САНДРА
ХОМОНОВСКИЕ КОНЦЕНТРИРОВАНЫ В КУБО
ПОМОНЕНИЕ КОНЦЕНТРИЧЕСКИХ С ДЕСТИНОВАНИЕ

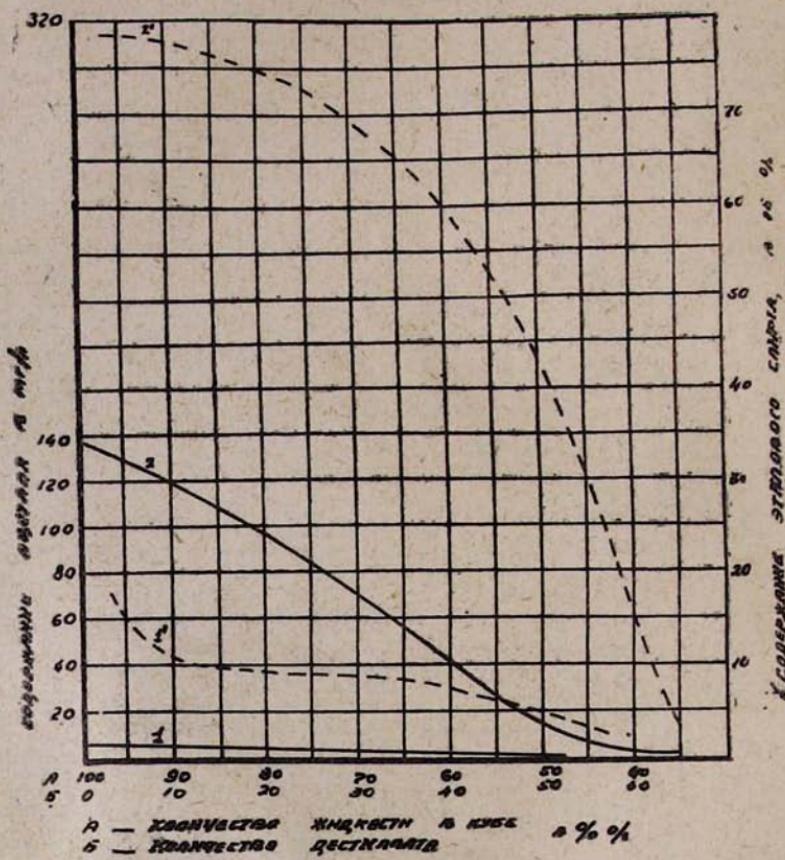


Рис. 19

Коэффициенты перегонки и кривые дистилляции уксусного альдегида

Уксусный альдегид является одной из основных примесей коньячного спирта. С этой точки зрения изучение коэффициента перегонки и кривых дистилляции уксусного альдегида представляет значительный интерес.

Этот вопрос подробно изучен Фалькович Ю. Е. (1949). Она установила, что коэффициент перегонки уксусного альдегида находится в зависимости от концентрации спирта, и что режим перегонки не влияет на изменение коэффициента перегонки. Так как температура кипения уксусного альдегида гораздо ниже (21°), чем температура кипения этилового спирта (78°) и он лучше растворим в спирте, чем в воде, потому и при перегонке уксусный альдегид является исключительно головной примесью. Результаты проведенных нами исследований по изучению кривых дистилляций и коэффициента перегонки уксусного альдегида подтверждают в основном правильность сделанных Фалькович заключений.

На основании средних данных наших опытов, сведенных в табл. 11, построен график, устанавливающий зависимость между коэффициентом перегонки уксусного альдегида и содержанием этилового спирта в исходной жидкости. На графике (рис. 19) по оси абсцисс отложены значения содержания этилового спирта в исходной жидкости (X), а по оси ординат — значения коэффициентов перегонки (K). Как данные Фалькович, так и наши данные показывают, что коэффициент перегонки (K) уксусного альдегида не изменяется и остается постоянным при различных режимах перегонки. Из приведенных данных видно, что чем меньше концентрация этилового спирта в исходной жидкости, тем больше коэффициент перегонки альдегида. Следовательно, коэффициент перегонки уксусного альдегида является функцией от концентрации спирта в исходной жидкости.

Таблица 11

Содержание спирта в кубе (X)	Коэф. перегонки альдегида (K), полученный экспериментально	$\lg K$	Коэффициент перегонки альдегида, вычисленный по формуле
33	11,8	1,072	11,36
29	12,0	1,114	13,04
25	14,4	1,160	14,36
20	16,3	1,212	16,13
15	18,4	1,265	18,14
10	20,7	1,316	20,70
5	23,0	1,362	23,17
2	24,7	1,393	24,90

ГРАФИК, ВЫРАЖАЮЩИЙ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ
СОДЕРЖАНИЕМ ЭТИЛОВОГО СПирТА (%) И КОЭФИ-
ЦИЕНТОМ ПЕРЕГАНКИ УКСУСНОГО АЛДЕГИДА (K)

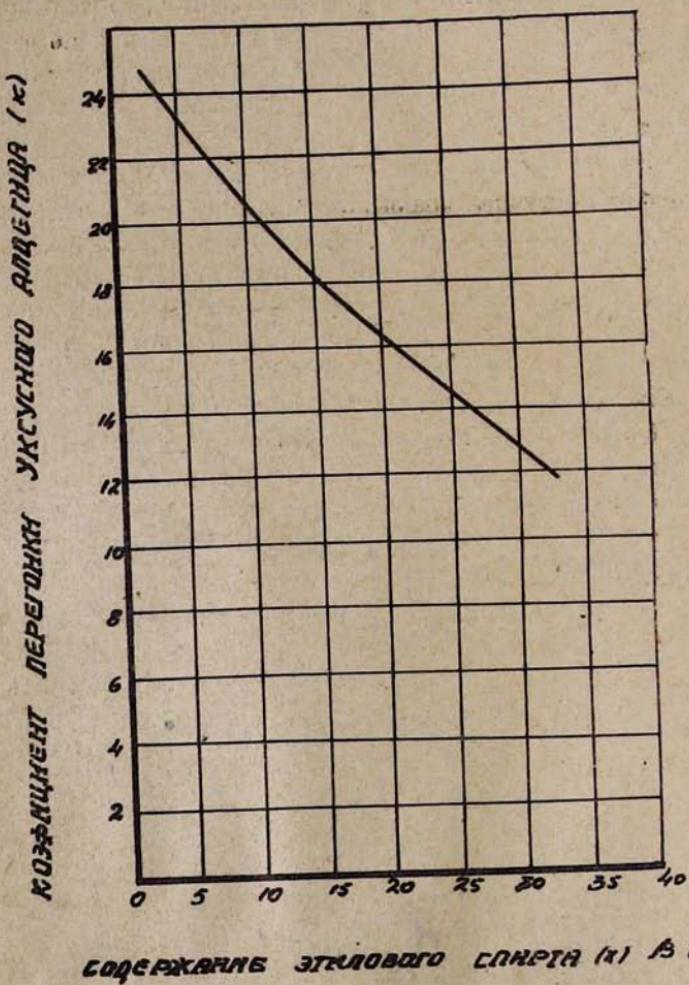


Рис. 19

Таким образом, зная концентрацию исходной жидкости спирта и содержание в ней альдегида, можно заранее рассчитать, сколько надо отобрать головной фракции, чтобы средний погон был в достаточной степени очищен от альдегидов.

Рассматривая кривую зависимости между коэффициентом перегонки уксусного альдегида (K) и содержанием этилового спирта в исходной жидкости (X), мы видим, что эта кривая имеет монотонный характер и может быть выражена аналитически.

Проведенные математические исследования и методы исправления показали, что наилучшим образом функциональная зависимость между K и X выражается логарифмической кривой, имеющей следующее уравнение: $K = ae^{bx}$; $C=O$ (где a и b — постоянные коэффициенты, C — основание натурального логарифма). $K_1 = \lg K$ $X_1 = \lg X$.

Теперь строим другой график, выражающий зависимость между K и X и вычерчиваем эту зависимость в новой координатной системе (рис. 20), для чего по оси абсцисс откладываем числовые значения логарифма концентрации спирта в исходной жидкости ($\lg X$), а по оси ординат соответствующие им значения.

Все эти точки располагаются по одной прямой, что представляет возможность остановиться на выбранном типе уравнения.

Для определения коэффициентов a и b поступаем таким же образом, как это делали при выводе кривой для фурфурола.

По методу средних, разбиваем данные табл. 11 на две равные части и, складывая, получаем соответствующие уравнения:

$$4,558 = 4 \lg a + 107 Mb$$

$$5,336 = 4 \lg a + 32 Mb$$

$$\underline{0,778 = 75 Mb} \quad b = 0,0239$$

$$K = 26,12e^{-0,0239}$$

Для проверки точности выведенного уравнения вычисляем значение К по формуле $K = ae$ и вносим их в табл. 11. Как видно из таблицы, совпадение вычисленных значений коэффициента К с экспериментальной вполне применимо.

**ПРЯМАЯ, ВЫРАЖАЮЩАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ
 $\lg X$ И $\lg K$**

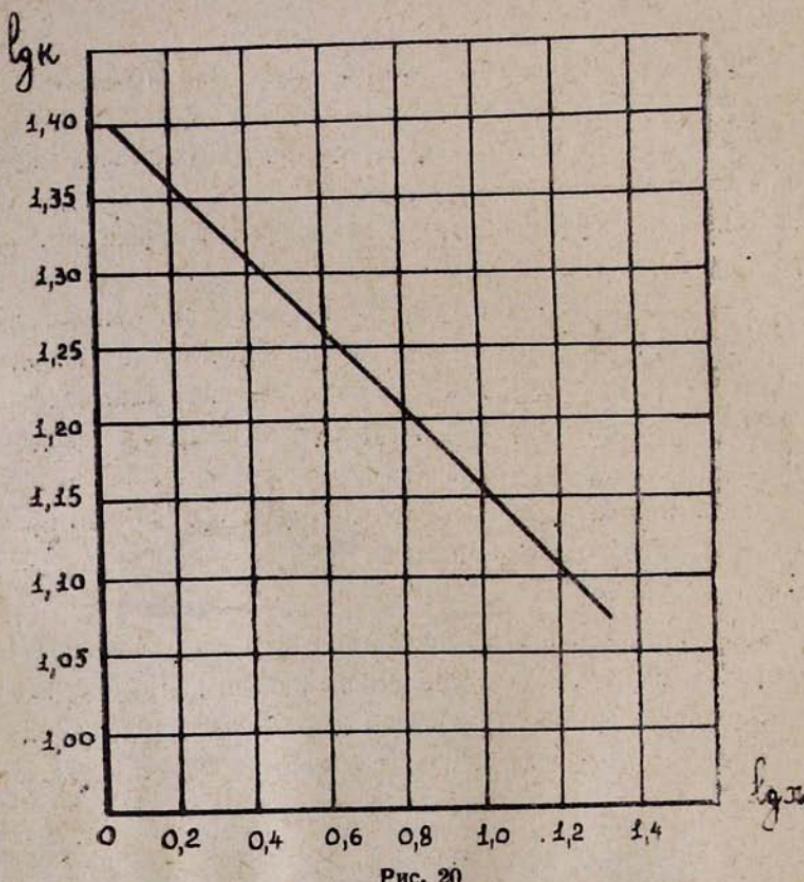


Рис. 20

Ниже приводятся кривые перегонки уксусного альдегида для вина и спирта-сырца первого и второго сортов (рис. 21, 22, 23).

ПЕРЕГОНКА ВИНИЯ

1 и 2' КРИВЫЕ ПЕРЕГОНКИ УКСУСНОГО АЛДЕИНА
 2 и 3' КРИВЫЕ ПЕРЕГОНКИ ЭТИЛОВОГО СИНАТА
 --- ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В КУБЕ
 НЕИЗМЕНЯЮЩАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ В ДЕСТИЛАТА

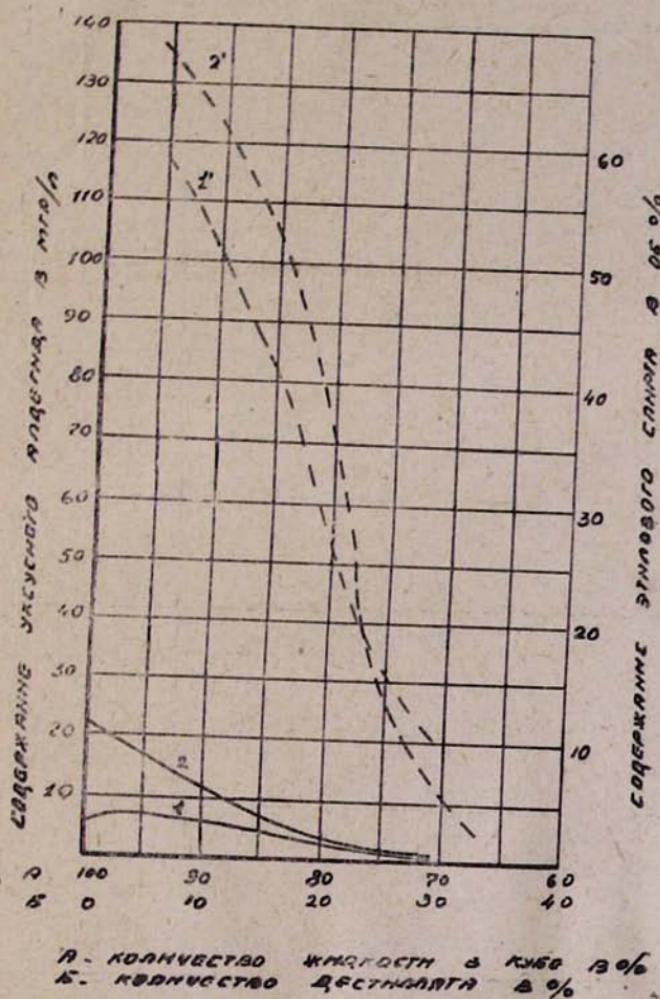


Рис. 21

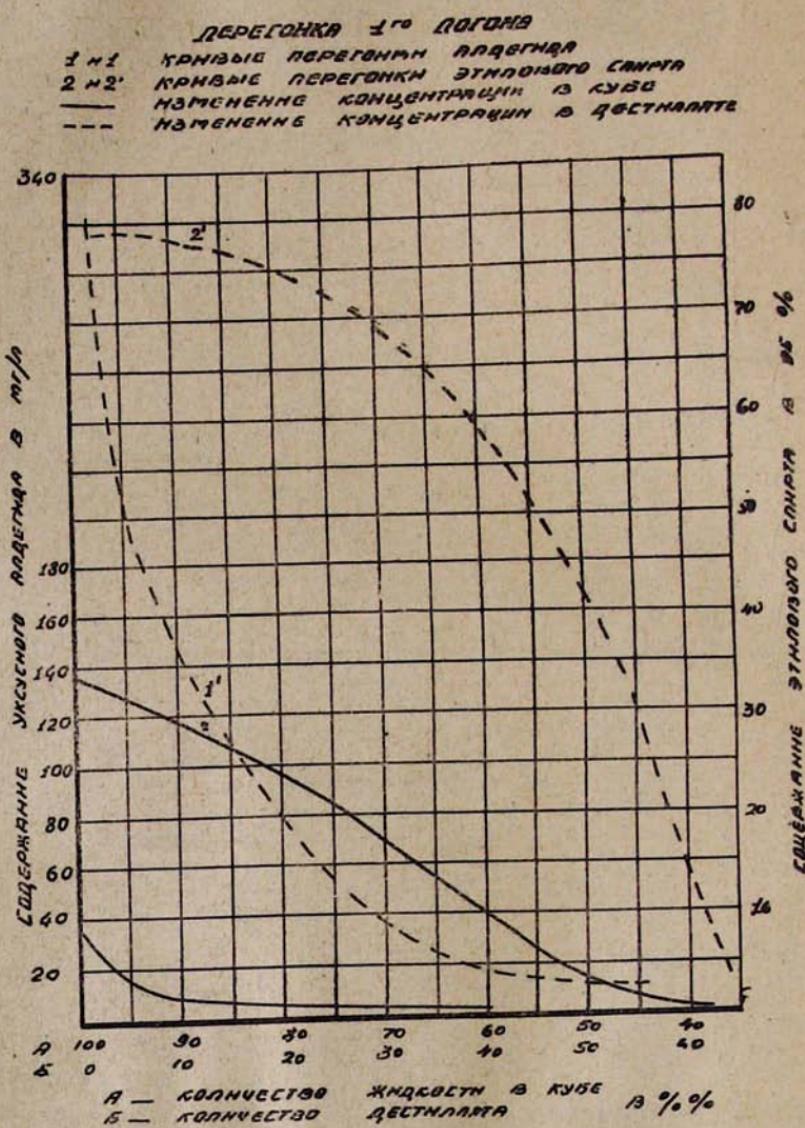


Рис. 22

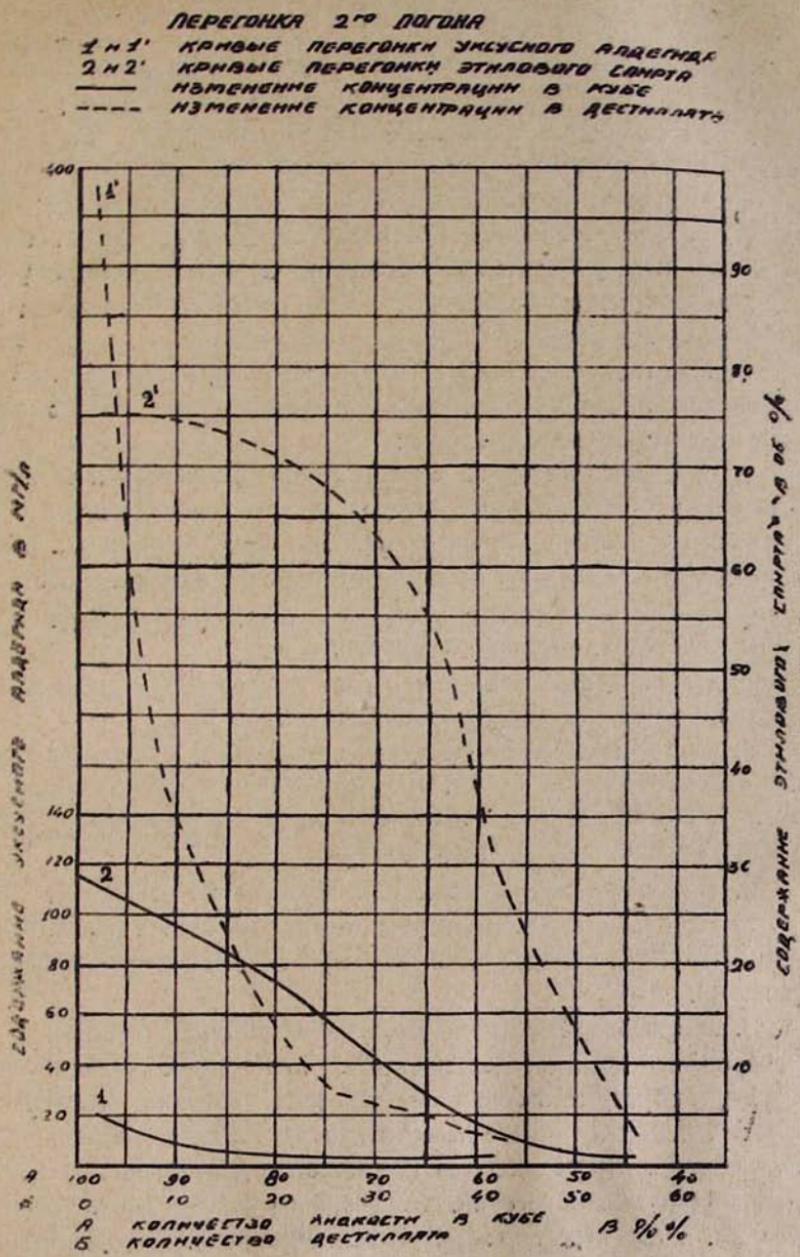


РИС. 23

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования по выяснению вопроса новообразования летучих компонентов в динамике и перегонке их по отдельным фракциям в зависимости от некоторых факторов (состава вина, системы перегонных аппаратов, режима перегонки, материала перегонного куба, длительности перегонки), а также для осуществления правильного режима перегонки, выявления коэффициентов перегонки и кривых дистилляции летучих компонентов позволили нам прийти к следующим заключениям.

1. При перегонке вина и спирта-сырца имеет место новообразование летучих компонентов, интенсивность которого зависит от определенных факторов:

а) при перегонке вина с высокой спиртуозностью и низкой кислотностью наблюдается более значительное накопление альдегидов и ацеталей. Вина с низкой спиртуозностью и высокой кислотностью дают большое накопление эфиров. Состав вина, таким образом, играет существенную роль в новообразовании альдегидов, ацеталей и эфиров;

б) длительность перегонки играет существенную роль для дегидратации пентоз и эфирообразования;

в) на новообразование летучих компонентов существенное влияние оказывает материал, из которого изготовлен перегонный куб. Металлы — медь, железо, серебро — интенсифицируют новообразование летучих компонентов.

2. В наибольшей степени новообразование проходит в паровом аппарате системы Петрова, несколько слабее в огневом и наименее интенсивно — в аппаратах с дефлегмационными тарелками.

3. В процессе перегонки вина наблюдается значительное новообразование альдегидов во всех перегонных аппаратах. Альдегиды образуются больше в аппарате системы Петрова, затем в огневом и меньше всего в аппарате с дефлегмационными тарелками, что обясняется различием в длительности проведения процесса перегонки. Образование альдегидов в процессе 2-й и 3-й перегонок весьма незначительно. При разгонке альдегидов наибольшее содержание его отвечает головным фракциям и, таким образом, регулирование содержания альде-

гидов в коньячном спирте, идущем на выдержку, может быть проведено за счет режима отбора головных фракций.

4. Новообразование ацеталей при перегонке вина небольшое, при перегонке же спирта-сырца процесс образования ацеталей усиливается. Разгонка ацеталей по фракциям проходит так же, как и разгонка альдегидов.

5. Новообразование фурфурола проходит за счет пентоз, содержащихся в вине, причем пентозы в огневом аппарате дегидратируются полностью, а в паровых аппаратах на 85%.

Весь образовавшийся фурфурол целиком переходит в средний погон дистиллята, и кубовые остатки фурфурола не содержат. Для регулирования содержания фурфурола в коньячных спиртах необходимо учитывать содержание пентоз в виноматериалах и регулировать режим отбора хвостовой фракции погона.

6. Эфирообразование в основном проходит при перегонке вина, некоторое количество эфиров образуется и при перегонке спирта-сырца I и II сортов. При перегонке как вина, так и спирта-сырца в кубе образуются средние и кислые эфиры карболовых кислот. Средние эфиры, как более летучие, в основном переходят в дистиллят, а кислые эфиры, будучи трудно перегоняемыми, в дистиллят переходят только частично. Эфирообразование находится в зависимости от различных систем перегонных аппаратов и режима перегонки. При фракционировании спирта-сырца наибольшее количество эфиров накапливается в головных и средних погонах. В кубовых остатках сохраняется значительное количество эфиров, представляющих собою в основном кислые эфиры.

7. При перегонке вина и спирта-сырца новообразование метилового спирта и высших спиртов не наблюдается. При перегонке вина во всех аппаратах почти $\frac{1}{3}$ часть высших спиртов остается в кубовых остатках.

8. Количество летучих кислот при перегонке вина и спирта-сырца во всех аппаратах не увеличивается. Основная масса летучих кислот при перегонке вина и спирта-сырца остается в кубе. При фракционированной перегонке наибольшее количество летучих кислот можно отметить в хвостовых погонах,

а наименьшее — в головных. Регулирование содержания летучих кислот в основном погоне может быть проведено за счет своевременного отбора хвостового погона.

9. Накопление некоторых летучих компонентов в коньячном спирте оказывает на последнем благоприятное действие (в смысле повышения его качества).

По нашим наблюдениям, этот процесс проходит более интенсивно в паровых аппаратах, чем огневых, поэтому можно рекомендовать в коньячном производстве применение этих аппаратов, дающих коньячный спирт желаемого качества. Паровые аппараты имеют преимущество перед огневыми и с точки зрения их эксплуатации.

10. Установлено, что коэффициент перегонки уксусного альдегида, ацеталей и фурфурола зависит только от концентрации этилового спирта в исходной жидкости и не зависит от режима перегонки в пределах концентрации спирта и типов аппарата, применяемых в коньячном производстве.

Эта зависимость выражается формулами:

$$\text{для фурфурола } K = 18,4e^{-0,1004x} + 0,13;$$

$$\text{для ацеталей } K = 14,06e^{-0,565x} + 10,4;$$

$$\text{для альдегидов } K = 26,12e^{-0,0239x}$$

Однако с изменением режима перегонки изменяется кривая падения концентрации этилового спирта в кубовой жидкости, а отсюда режим перегонки будет косвенным образом влиять на содержание фурфурола, ацеталей и альдегидов во фракциях, полученных на различного типа аппаратах. На том аппарате, где дефлегмация жидкости больше, средний погон будет менее богат примесями фурфурола, ацеталей и альдегида.

12. С помощью выведенных формул и полученных кривых можно заранее рассчитать режим накопления того или иного компонента, необходимого для получения высококачественного коньячного спирта. Это позволит также разработать об'ективные методы контроля при перегонке вина в коньячном производстве.

ЛИТЕРАТУРА

- Агабальянц Г. Г.—1951. Пути ускоренного получения качественных выдержанных коньячных спиртов без потерь от испарения. Известия АН Арм. ССР биолог. и сельхоз. науки т. IV, 4.
- Андреев В.—1893. О коньяке.
- Валюжинич Е. Н.—Инструкция по технологическому контролю коньячных спиртов и коньяков (рукопись).
- Вартанов Г. Р.—1891. Производство винного алкоголя и приготовление коньяка во Франции. Одесса.
- Вревский М.—1910. Журн. русского физико-химического общества, т. 42.
- Геллерин Н. И.—1947. Дистилляция и ректификация, М.—Л.
- Дорошевский.—1911. Журн. русского физико-химического общества, т. 43.
- Джаполадян Л. М., Петросян Ц. Л.—1950. Об изменении химического состава коньячных спиртов при выдержке. Труды Института виноделия и виноградарства АН Арм. ССР, вып. I.
- Коновалов Д. П.—1887. Журн. русского физико-химического общества, т. 19.
- Коновалов Д. П.—1924. Химическая технология. Госиздат.
- Кройтер И. Н.—1950. Динамика перегонки коньячных спиртов. Виноделие и виноградарство СССР, 11.
- Миджоян Е. Л.—1950. К вопросу новообразования некоторых соединений в процессе перегонки в коньячном производстве. Труды Института виноделия и виноградарства АН Арм. ССР, вып. I.
- Миджоян Е. Л.—1953. Об образовании летучих компонентов коньячного спирта при перегонке. Биохимия виноделия, сборник 4.
- Простосердов Н. Н.—1947. Использование опыта Шаранта в коньячном производстве. Виноделие и виноградарство СССР, № 5.
- Простосердов Н. Н., Попов Г. М.—1940. Состав и нормы коньяков. Журн. Виноделие и виноградарство СССР, № 4.
- Сисакян Н. М., Егоров И. А.—1951. О природе веществ, образующихся в процессе созревания коньячных спиртов. Доклады Академии наук СССР, т. XXIX, № 4.
- Сисакян Н. М., Егоров И. А.—1953. О химизме созревания коньячных спиртов. Биохимия виноделия, сб. 4.
- Sorel.—La distillation p. 129.
- Фалькович Ю. Е.—1951. О динамике перегонки летучих компонентов вина в коньячном производстве. Виноделие и виноградарство СССР, № 6.
- Фалькович Ю. Е.—1949. К теоретическому обоснованию процесса перегонки в коньячном производстве. Труды Краснодарского института. П. П., вып. 6.
- Фертман Г. И.—1951. К вопросу о перегонке коньячных спиртов. Виноделие и виноградарство СССР, № 6.
- Zellner.—1927. Zu Kenntnis der Weinprodukte und deren Analitik.
- Юкин Н. П.—1931. Труды Научно-исследовательского и экономического института НКЗ РСФСР, вып. 2.

Ե. Լ. Մնդյան

ԹՈՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ ԿՈՆՅԱԿԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԵջ

Կոնյակ ստանալու համար անհրաժեշտ է ունենալ կոնյակի սպիրտ, որը իր ինչպես քիմիական կազմով, այնպես էլ համովու հոտով խիստ տարբերվում է սովորական էթիլ սպիրտից, ուստի կոնյակի արտադրության հետագա ղարգացման համար հառչոր նշանակություն ունի կոնյակի սպիրտի ստացման տեխնոլոգիան և այն պրոցեսների ուսումնասիրությունը, որոնք տեղի ունեն գինու թորման ժամանակի կոնյակի սպիրտ ստանալու նպատակով։ Այս աշխատանքում մենք նպատակ ենք ունեցել ուսումնասիրել թե գինու և թորվածքի թորման պրոցեսով ինչպիսի քիմիական և ֆիզիկո-քիմիական պրոցեսներ են տեղի ունենում և այդ պրոցեսները ի՞նչ ֆակտորներից են կախված։

Ստացված տվյալները ցուց են տալիս, որ գինու թորման ժամանակ առաջանում են մի շաբթ ցնդող միացություններ (ալդեհիդներ, ացետալներ, եսթերներ, և այլն), որոնք հետագայում մեծ դեր են խաղում կոնյակի ձևավորման գործում։

Գոլորշով աշխատող ապարատները իրենց սպիրտի որակով ունշով հետ շեն մնում կրակով աշխատող ապարատների սպիրտի որակից, ուստի կրակի ապարատից կարելի է այժմ համարձակ անցնել բարձր արտադրողականություն ունեցող գոլորշով աշխատող ապարատներին։

Ստացված տվյալների հիման վրա հաշված և դուրս են բերված ֆորմուլաներ (ֆուրֆուրոլի, ացետալի և ալդեհիդի), որոնց օգնությամբ հնարավոր է գինին նախօրոք ենթարկել քիմիական անալիզի և ֆորմուլացի օգնությամբ հաշվել թե այդ գինին թորելիս որքան ալդեհիդ, ացետալ և ֆուրֆուրոլ կառաջանա և ինչ քանակներով կկուտակվեն սպիրտի այս կամ այն ֆրակցիայի մեջ։