

# 食用酒精蒸馏技术

吴佩琮

(发酵工程系)

**摘要** 本文从液体发酵法生产酒精所产生的有害物质以及这些有害物质对人体的危害出发,对本院研究成功的“两塔三段式食用酒精蒸馏技术”的特点和工艺流程进行了介绍,并从理论上进行了分析。

**主题词** 食用酒精;蒸馏技术;两塔三段式;强制回流

## 0 前言

在全国年产约500万吨白酒中,液体发酵生产的白酒占了绝大部分(包括采用各种勾兑、调香或串香法生产的白酒在内)。根据目前消费水平,液体发酵的普通白酒仍是销量最大的。液体发酵法与固体发酵法相比较,具有生产周期短、出酒率高,便于实现机械化自动化和文明生产等优点。但按照常规方法液体发酵生产的白酒的质量和口感均较差,如何提高液体发酵法生产白酒的质量,尤其是使其中有害物质降低到允许的程度,这是关系到保障人民健康的大事。由于长期以来对这个问题没有提到应有的高度,曾发生了一系列的“毒酒”事故。1987年3月18日国家标准局(现已改名为技术监督局)以国标发[1987]151号文发布。自1987年5月1日起实施,食用酒精必须符合GB394—81中规定的二级酒精以上的标准。1989年又颁布了新的食用酒精标准。对许多酒精厂(酒厂)而言,要全面执行,无论在技术和设备上都存在许多困难。因此,研究符合国情,尽可能利用原有设备、厂房条件,做到技术改造费用少、见效快、能耗少以及生产合格的比例高的食用酒精技术已是当务之急。

## 1 酒精中有害物质的由来

酒精中的有害物质是在包括蒸煮、糖化、发酵以及蒸馏一系列生产过程中产生的。如果在发酵醪蒸馏获得酒精的同时没有仔细地采取有效措施除去有害杂质,这类物质必然会大量地带到成品酒精中去。同样,当生产过程中产生的有害物质愈多,成品酒精中数量亦会相应增加。所以了解生产过程中有害物质形成的原因,并能抑制其产生或随着产生及时予以排除也能有效地提高成品酒精的质量。此外,有害物质的产生和多少与原料的种类、加工方法、发酵条件(如发酵温度)、有否污染杂菌以及所用的酵母菌种和糖化剂的种类有关。由于所用原

料成分复杂,酵母生命活动的代谢途径不同,糖化剂中夹带有除糖化酶以外的其它酶的作用,再加蒸煮和蒸馏过程中物质的一系列变化,所产生杂质的种类是数不胜数的,其中有不少是有害物质。杂质的大多数可以分属四大类:

醇类: 甲醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、异戊二醇以及L-戊醇等。

醛类: 乙醛、丙醛、丙烯醛、异丁醛、异戊醛以及糠醛等。

酸类: 甲酸、乙酸、丁酸以及己酸等。

酯类: 甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、异丁酸乙酯、丁酸乙酯和异戊酸乙酯等等。

除上述四大类外还有其它杂质,例如烯帖等。

众所周知,发酵醪中的杂质按蒸馏过程与酒精分离情况出发又可分为:头级杂质(如低分子的醛酯馏分);尾级杂质(主要是一些高碳醇又称为杂醇油);中级杂质(如异丁酸乙酯和异戊酸乙酯等)。而甲醇是乙醇的同系物,在酒精浓度较低时,由于水分子氢键的作用很难将它们分开,只有在酒精浓度高时,甲醇挥发度较酒精挥发度略大一些,才能将它们分离,故把甲醇称为端级杂质。而酒精质量指标主要包括醛含量、酸含量、酯含量、杂醇油含量、甲醇含量和氧化试验等。氧化时间与醛含量有一定关系,因为醛的存在往往是影响氧化时间长短最灵敏的物质,但醛类存在的多少又不是氧化时间长短唯一的原因,在实践中往往碰到醛含量极少,但氧化时间却并不合格的情况。所以氧化时间是反映酒精中易氧化物质存在的一个综合指标,且只能反映这类物质的存在,不能反映是那些具体物质。

食用酒精的有害物质主要是甲醇、醛类和杂醇油类。首先是甲醇,它来源主要有两个方面,一是原料中果胶物质在蒸煮过程中受热分解所产生的,二是由于糖化酶(尤其是目前工厂中大量使用的黑曲糖化酶)夹带的果胶酶作用下将果胶分解产生甲氧基转化而成的。我国绝大多数酒精厂(酒厂)都是以地瓜干为原料,地瓜干中含有较多的果胶物质,在加压蒸煮时果胶物质分解产生甲醇,所以加压蒸煮所产生的二次蒸汽排放能带走部分甲醇,故间歇蒸煮应及时排乏汽,连续蒸煮在降压时释放的二次蒸汽不要重新用于予煮。近年来不少酒精生产厂采用低温蒸煮,这对节能无疑是大有益处的。但是原料中的果胶物质在蒸煮时被保存下来,在糖化和发酵时受到糖化剂所夹带的果胶酶作用下分解产生了甲醇,导致发酵液中甲醇含量有所增加,未分解的果胶在蒸馏时受高温和有机酸的共同作用而继续分解,所以在这时蒸馏过程尤其要注意对甲醇的排除。

其次是醛类,醛类中主要是乙醛,乙醛是酒精发酵的中间产物,而发酵时氧的存在和发酵温度偏高将会导致醇被氧化而变为醛。例如,利用废糖蜜生产酒精时往往需向连续发酵系统的酵母繁殖槽通入一定量的空气,使发酵醪中有一定的溶解氧,这就是为什么糖蜜发酵醪中含有较多醛的原因。糠醛则是由于醪液受热时原料中聚戊糖发生分解转化而来的。此外发酵液在发酵过程中受到杂菌污染时也会产生醛类物质。例如,在酵母生命活动中会积累少量甘油,有杂菌存在就有可能使甘油脱水产生丙烯醇,继续脱水就产生了能使人刺鼻流泪的丙烯醛。

最后是杂醇油。原料中的蛋白质在拌料锅中经长时间的受热,又在蒸煮过程中经受高温高压促使蛋白质分解成氨基酸。在发酵时,氨基酸被酵母进一步利用、分解产生了不同分子量的高级醇,杂醇油是对这类高级醇的总称。发酵温度偏高,酵母繁殖旺盛,杂菌污染等诸原因都会用利于杂醇油的积累。显然,使用含蛋白质高的原料如玉米,在发酵过程中产生的杂醇油也要多一些。

## 2 有害物质对人体的影响

近年来国内外时有饮用不合格酒精所兑制的饮料酒而造成急性中毒甚至死亡的报道。实际上用一般淀粉质原料或糖蜜原料液体发酵法生产的酒精兑制的饮料酒,其中不管是何种有害物的含量,还不致于造成急性中毒事故。发生急性中毒事故一般都有特殊的原因。这不是说发酵法生产的酒精没有提高纯度的必要,相反很迫切。因为目前所生产的普通白酒含有相当多的有害杂质,使长期饮用者发生慢性中毒。视力下降,人身颤抖这都是表现。为了对人民身体健康负责,必须重视有害物质对人体的影响。

### 2.1 甲醇

虽然甲醇的毒性没有甲酸和甲醛大,但甲醇是乙醇的同系物,分离困难。在蒸馏时若不采取特殊措施,由于其含量高而所造成的危害是最大的。例如在GB394—81的标准中,二级酒精要求乙醛计的含醛量不大于30ppm,以乙酸计的含酸量不大于20ppm,以异丁醇、异戊醇计的醇油含量不大于100ppm,而甲醇允许达1600ppm,甲醇含量为前者的数十倍到近百倍。新版的食用酒精标准为600ppm,这是个要求较高的标准,但仍比其它杂质含量要高得多。甲醇是一种对人体危害极为严重的物质,食用4—10ml即可引起急性中毒,严重的会导致死亡。由于甲醇在人体内消化速度极其缓慢,它易于被消化系统、呼吸道和粘膜吸收而渗入人体而不易排出体外,因而在体内有积累作用。更何況它的代谢中间产物毒性更大,甲酸毒性为甲醇的6倍,甲醛毒性比甲醇大30倍。一般甲醇所引起的慢性中毒表现为粘膜的刺激症状;眩晕、昏睡、头痛、胃痛、视力模糊,接着发生呼吸困难,中枢神经麻痹、昏迷直至死亡。

### 2.2 醛类

醛类中甲醛毒性最大,但存在于酒精中的主要是乙醛,由于醛类沸点低,挥发度大,在蒸馏时比较容易除去,所以在淀粉质原料所生产的酒精中醛含量要大大低于甲醇,而糖蜜原料生产的酒精尤其要注意含醛量这个指标。甲醛能使蛋白质凝固,毒害细胞的原生质,致死量是10ml。当中毒时出现咳嗽、呕吐、头晕、胸痛逐步丧失意识。乙醛对粘膜有刺激,具有麻醉作用。乙醛气体会损害血管的生理机能。乙醛的聚合物 $(CH_3CH)_3$ 具有催眠性,过量会使人失去知觉造成致死性麻醉。这种物质对人的血管、胃、肾和心脏均有损害。

### 2.3 杂醇油

杂醇油是饮料酒的芳香成分之一,在国内外所有料饮酒中均含有少量杂醇油。过量的杂醇油对人体也会造成损害,其麻醉作用比酒精强,能使神经系统充血,导致头痛。杂醇油毒性随其分子量的增加而增加,由于杂醇油在人体内代谢速度较慢,对经常饮酒者而言也有积累性中毒的可能。有一些长期饮酒者到老年后发生颤抖,据说是杂醇油长期刺激的结果。杂醇油蒸汽的毒性尤为大,丁醇蒸汽可刺激眼睛和呼吸道;丁醇蒸汽可引起咳嗽以及头部充血、消化障碍、眩晕、头痛、昏迷、胡言乱语直至死亡。

## 3 本技术研究的目标和主要技术措施

生产符合食用标准的酒精,对技术力量强,各种条件比较优越的大厂是不成问题的。但是,对于许多中小酒精厂(酒厂)来说无论在技术和设备条件上都存在很大困难。这些厂中有相当数量是70年代由固体法生产的小酒厂发展起来的。面广量大几乎遍布全国每一个县。本

技术研究的目标就是符合国情,使上述工厂做到尽可能利用原有的厂房、设备,花较少的技术改造费用就能生产出食用酒精。

酒精标准有12项,作为食用酒精采用液体发酵法生产,有的项目如酸、酯与传统名白酒相比一般含量偏低,也容易达到。其它如外观、色度、酒度、硫酸试验和不挥发物一般只要设计正确、操作合理也能符合要求。在研究时着重对含醛量和氧化时间、杂醇油和甲醇含量等作了充分考虑,同时还考虑了如何去除原料带入或生产过程产生的邪杂味使口感得到改善以及如何排除原料带入的各种杂物,以防对醪塔发生堵塔和避免塔板磨损的问题。

关于甲醇,近年来国内外“毒酒事件”发生大多数是其含量太高所造成的。正如前述,甲醇是端级杂质,只有在酒度高时才能将它与酒精分开,所以一般采用设后馏段或后馏塔来降低甲醇含量。这样就需有较高的塔房或较大的塔房面积,这在有些工厂会遇到一定困难。于是我们决定采用精馏塔只设精馏段,提馏段与醪塔合并,利用一中间回流液贮罐和泵实现回流液的强制回流,这样既不要增加厂房面积,又大大降低了精馏塔的高度,以便在精馏塔顶采取各种措施来降低成品中甲醇含量。其次在方案中精馏塔最后一个冷凝器取出一部分次等酒精进入醪塔除杂段,并控制醪塔除杂段的回流比,使醪塔除杂段充分发挥作用,让醪塔除杂段冷凝器取出的工业酒精将甲醇带出,以保证成品酒精中甲醇含量控制在允许范围以内。经实践证明,这个措施是有效的,一般情况下成品酒精中甲醇含量能符合食用酒精的要求,有时能达到400ppm左右,低于GB394—81中规定的优级标准。

关于氧化时间和醛含量,两者有一定关系,由于醛的挥发系数在酒度低时较大,故在本技术中设有醪塔除杂段,发酵醪由醪塔除杂段下部引入,这时酒度较低,以醛所代表的头级杂质因挥发系数大而被汽化,在逐板上升时被浓缩,最终通过分凝器、冷凝器最后由工业酒精夹带除去。事实证明,用这种方法排醛要比常用的半直接式三塔流程排醛还要有效些。正如前述,本技术的加料方法与传统流程有所不同,成熟发酵醪是由除杂段下部引入,同时醪塔除杂段与提酒段分设在同一水平面上,它们之间亦是依靠前面提到的中间贮罐和泵实现强制回流。在醪塔除杂段的下方设泥沙沉积段并开有掏沙孔,以便及时排除原料夹带的各种杂物,对防止醪塔的堵塞同时对减轻醪塔提酒段的塔板磨损极为有效。此外,氧化时间这个指标除了控制含醛量以外,还应与前道工序相配合,必要时采取一些特殊措施,以保证达到食用酒精的标准。

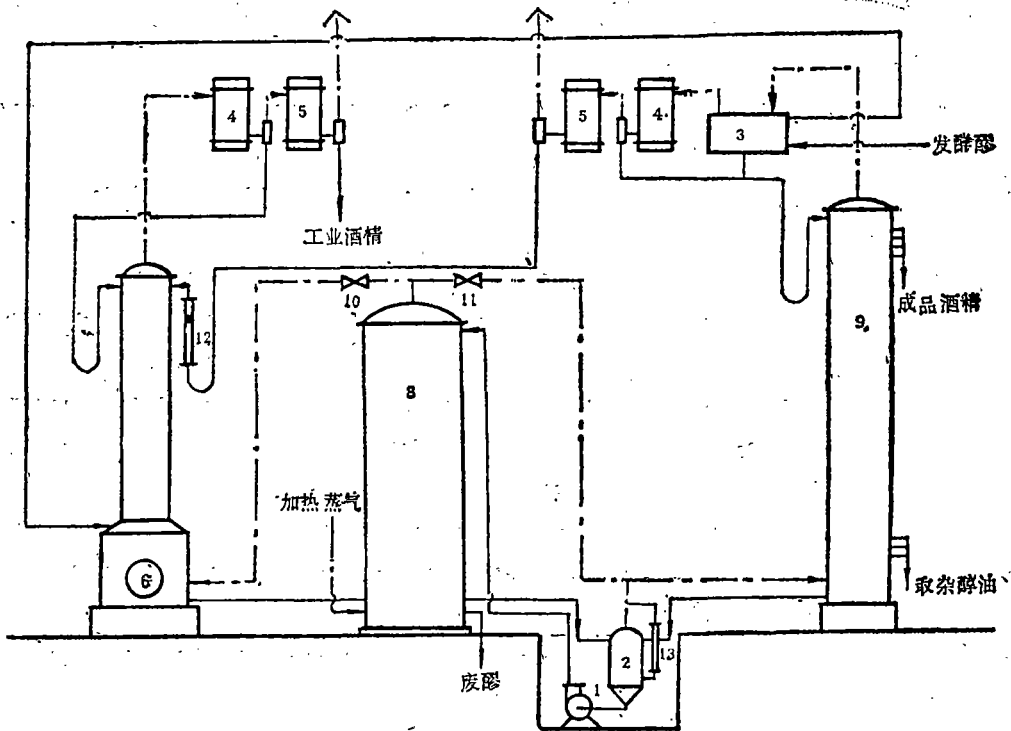
杂醇油主要依靠系统操作稳定,严格控制取油段温度,本技术为上述要求创造了条件。且在除杂段相当于杂醇油聚集处也设有抽油口,必要时可取出一部分杂醇油,以减轻精馏塔的负荷。

由于将精馏塔提馏段与醪塔提酒段合并,这样系统只设一处进汽和排醪,不但节省了蒸馏厂房面积,提高蒸馏效率,而且便于操作控制,避免各塔之间的干扰,还有利于废热的集中回收。

#### 4 食用酒精蒸馏技术的特点与流程介绍

发酵醪由精馏塔9的上升蒸汽在预热器3内被预热,升温后的发酵醪进入醪塔除杂段7下部在其中与自下而上的蒸汽接触被加热部分汽化。这时发酵醪中大部分不凝气体(主要是发酵过程产生的二氧化碳)、不良杂味(主要是原料带入的)以及各种低沸点杂质(如醛、酯、挥发酸

等)首先汽化,并在逐板上升过程中浓缩,直到塔顶的分凝器4,冷凝器5内进一步增浓,最后分别由工业酒精和排气口排出系统。发酵醪则逐板下降,由于除杂段7底部设泥沙沉积段与掏沙孔6,若发酵醪由于原料带入有泥沙杂物则可在该处聚集,以便及时排除,以免醪塔提酒段塔板造成磨损、堵塞。除杂段底部发酵醪借助于液位差自动流入中间贮罐2,精馏塔只设精馏段9,其回流液也借助于液位差流入中间贮罐2。从除杂段流入的发酵液、精馏段流入的回流液由强制回流泵1打到醪塔提酒段8顶部(醪塔提酒段兼作精馏塔提馏段)这样实现塔内回流液的强制回流。回流液进入醪塔提酒段后,在其中逐板下降,酒精被蒸出,最后在塔底排出几乎不含酒精(在万分之一以下)的废醪,其中所含的热量可用热交换器或蒸汽引射泵进行回收利用。



由于进入醪塔提酒段8的回流液已经在除杂段排除了大部分不凝气体、原料带入的不良杂味以及各种低沸点杂质。自醪塔提酒段进入精馏塔9的蒸汽内所含杂质已经大大减少,这就能保证精馏塔取成品处上升蒸汽的纯度提高,最终使成品酒精中低沸点物质含量、不良气味大为减少,相应指标和口感大为改善。

为了减少杂醇油在酒精中的含量,该流程在设计时选用恰当回流比。此外,由于醪塔提酒段塔板数比传统的精馏塔提馏段多得多,运行时可以在较大范围内调整,使杂醇油集中在取油区而不必担心在塔底“逃酒”。

。由于整个系统采用了塔内强制回流方式,精馏塔只设精馏段,故整个装置高度大大低于传统的两塔或多塔流程,这就为精馏段增加塔板(即增加后馏段塔板数)或采取其它更有效的措施(主要看原塔房高度的许可)来为降低成品酒精中的甲醇含量创造条件。此外,控制精馏塔最后一个冷凝器取出一部分次等酒的数量(这部分酒精引入醪塔除杂段顶部),不但能保证成品酒精的质量,而且还可以以此来控制醪塔除杂段内酒精的浓度分布,以保证醪塔除杂段7的除杂效果。因此运行时可以根据对酒精质量的需要来调整操作,以保证成品酒精的质量。

在该项技术中,醪塔除杂段和精馏段的上升蒸汽均来自醪塔提酒段,由阀门10和11进行调节蒸汽的分配,故整个流程仅在醪塔塔底引入加热蒸汽和放出废醪,对整个系统操作和控制十分有利。

研究成功的食用酒精蒸馏技术有如下特点:

(1) 改变了传统的醪塔—精塔;醪塔—醛塔—精塔;醪塔—精塔—后馏塔等典型流程而只设醪塔(分除杂段与提酒段)和精馏塔(只设精馏段),称两塔三段式。

(2) 整个流程只有在醪塔提酒段加热和排醪,便于热能的回收和控制逃酒。由于中间罐采用塔内强制回流,所以在停塔、开塔或蒸汽不稳时也不致出现传统流程发生的大量逃酒,同时还有利于节能和提高蒸馏效率。

(3) 系统的塔内回流液采用回流液强制回流的方式,不但可大大降低塔的高度,以便使用老厂房,而且比一般塔顶回流液强制回流安全,对泵没有特殊要求。

(4) 本技术能获得很高的成品酒精比例,质次的工业酒一般只占1—2%左右。

(5) 醪塔除杂段与提酒段分开安装,除杂段底部设泥沙沉积段和掏沙孔,即使使用含杂质较多的原料也能保证顺利操作不堵塔,而且可以使醪塔提酒段塔板减少磨损。

(6) 发酵醪在醪塔除杂段下部进醪,使醪内不凝气体、不良气味以及低沸点杂质首先予以排除,不致进入精馏塔,使精馏塔所取成品质量、口感和气味大大得到提高和改善。

(7) 由于排废醪、加热只有一处,控制点少,不会出现传统多塔流程中各塔相互干扰的情况,操作方便、运行稳定。并可据对产品要求调整操作。所以杂醇油、醛、甲醇以及氧化时间等主要指标均有很大的回旋余地。

(8) 流程中采用精馏塔最终冷凝器取出次等酒进入醪塔除杂段顶部的数量以及除杂段本身回流比的调整,使醪塔除杂段内酒精浓度分布有利于各种杂质的排除,所以整个系统具有综合除杂的效果,这是生产食用酒精的保证。

(9) 整个系统的设计和安排可以根据工厂原有设备和厂房等条件进行调整,使技术改造费用降低到最低。

## 5 本技术在工厂实施的效果

本技术首先在安徽省广德酒厂得到实施,该厂是年产1500吨酒精的小厂,技改前由于各方面条件较差,所生产的酒精大多还达不到GB394—81的三级酒精标准,自从1987年有关部门规定要生产二级酒精作用食用酒精以来,该厂的酒精由于不符合食用标准,被防疫部门封存或要求退货。由于该厂拟采用本技术,根据具体条件,我们迅速制定了技改方案。花了20万元左右更换了原来结构不合理,并已腐蚀的醪塔、醪液预热器等设备,建立了条件比较完善的化验室。据1989年1—6月与1988年同期相比,由于技术水平提高和质量上档次,产值和产量各

上升9.4%，销售收入上升78.4%，税金上升99.4%，利润由亏12.5万余元到盈19万余元。流动资金周转由187天加快到64天，获得了极好的社会效益和经济效益，受到了当地政府的嘉奖。

本技术在1989年5月召开的省级鉴定会上，受到与会专家的一致好评。经院、市、省和国家发明协会的推荐、遴选和审定，参加了1989年11月在成都召开的“第四届全国发明展览会”，并获铜牌奖。该技术已申请发明专利，申请专利号为89103353。

### 致 谢

参加本课题研究的还有毛忠贵老师。并得到安徽省广德县酒厂领导、技术人员和广大工人同志的支持、配合。

### 参 考 文 献

- 1 Д.Н.Климовский, В.Н.Стабников, Технология спирта, Москва, 1960
- 2 В.И.Попов и ДР, Технологическое оборудование предприятий броидильной промышленности, Москва, 1961
- 3 Paul B B et al. Ethyl production technique. New york, 1964
- 4 藤卷正生等.香料の事典.东京.1982
- 5 无锡轻工业学院等.发酵工程与设备.轻工业出版社.1981
- 6 无锡轻工业学院等.酒精与白酒工艺学.轻工业出版社.1980
- 7 胡永松.王忠彦.微生物与浓香型大曲酒生产技术.四川省科委.1986
- 8 食用酒精新技术鉴定证书.安徽省轻工业厅.1989
- 9 章克昌.吴佩琮.酒精手册.轻工业出版社.1989

## Distillation Technology of the Edible Alcohol

Wu Peizong

(Dept. of Fermentation Eng.)

**Abstract** This paper introduces the distinguishing feature and technological process of the invention called "Distillation Technology of the Edible Alcohol" which can get rid of the toxin harmful to people's health, produced by the method of liquid fermenting to produce alcohol. The paper also analyses the process theoretically.

**Subject words** edible alcohol, distillation technology, three sections-two towers type, forcing reflux