単式蒸留機によるエタノール水溶液の蒸留における 香味成分の挙動[†]

碓 醇*・幡手泰雄・西野 剛**

鹿児島大学工学部 化学工学科^{††}

浜崎幸男***

鹿児島県工業試験場^{†††}

蒸留酒製造用の単式蒸留機の性能を調べるために、エタノールおよび微量香味成分の蒸留曲線を測定した。まず試験研究用単式蒸留機にもろみを仕込み蒸留実験を行い、ついでもろみと同じ濃度のエタノール水溶液に10種の微量成分を加えた調製液について、同じ蒸留機で実験を行った。留出液は分割採取し、分析を行って蒸留曲線を作成した。

単式蒸留機のモデルを作り、エタノールおよび5種の微量成分の蒸留曲線を計算によって求めた。計算値を実験値と比較して考察を加えた。

エタノールの蒸留曲線は両者がよく合っていて、パラメーターを適当に選べば実測値をシミュレートできる。比較的少量に存在する微量成分の蒸留曲線は、蒸留中期までは実測値は計算値と同じ傾向を示している。その他の微量成分の蒸留曲線はそれぞれ特有な形をしており、その挙動は複雑である。

緒 言

蒸留酒の多くは単式蒸留機で製造されている。単式蒸留機による蒸留実験は数多くなされているが、その大部分は留出液の全部を一つのタンクに集め、この製品について化学分析あるいは官能試験を行い、蒸留操作との関連を調べたものである。このような実験は、実用的なよりよい操作条件を探索するためにはよいとしても、単式蒸留機の性能を化学工学的に解明するためには、もう一步踏込んで各成分の蒸留曲線を求める必要がある。

本研究では、試験研究用の単式蒸留機にもろみを仕込み、通常行われている標準的な方法で蒸留実験を行った。つぎにこのもろみと同じエタノール濃度のエタノール水溶液を作り、これに10種の微量成分を加えた液（以下調製液という）について、同じ単式蒸留機で蒸留実験を行った。これは、もろみという複雑な固液混合物に起因するものと切り離して、化学工学的観点から単式蒸留機の

性能をみるために行ったものである。

各実験では留出液を分割採取し、分析を行って、各成分の蒸留曲線を求めた。そして調製液の蒸留曲線をもろみの蒸留曲線と比較して検討した。

さらに、単式蒸留機のモデル化を考え、蒸留曲線を算出する式を誘導し、計算機によるシミュレーションを行った。計算結果を実験値と比較して考察を加えた。

1. 実 験

1.1 実験方法

もろみは、鹿児島県工業試験場において作成した、甘藷焼酎用のもろみである。10種の香味成分を加えて作った3種類の調製液の組成をTable 1に示す。調製液の微量成分の濃度は、分析の精度を考慮してもろみより多くしたが、多過ぎると留出液が白濁する。調製液の実験結果は、仕込液濃度に対する留出液濃度の比で表わされるので、微量の範囲であれば仕込液濃度の値の大小は蒸留曲線の形状には殆ど影響を及ぼさない。

使用した実験装置は、菅原式単式蒸留機（もろみ仕込量60l）で、その概略をFig. 1に示した。スチルは、水蒸気の吹き込みによる直接加熱およびスチル内に設置された管内を通る間接加熱によって加熱されるようになっている。発生した蒸気は、コンデンサーを通り冷却凝縮

† 1989年6月26日受理；日韓合同分離技術シンポジウム（韓国・慶州，1987年10月）にて発表

†† 〒890 鹿児島市郡元1-21-40

††† 〒890 鹿児島市武1-7-10

* 鹿児島工業高等専門学校

** 富士写真フィルム(株)

*** 鹿児島県工業技術センター

Table 1 Concentration of prepared solutions

Run No.	2	3	4
Component	Concentration (mol %)		
Water	95.97	96.00	95.95
Ethanol	3.894	3.886	3.900
<i>n</i> -Propyl alcohol	0.03299	0.03163	0.03088
Isobutyl alcohol	0.02533	0.02486	0.02462
Isoamyl alcohol	0.02102	0.02115	0.02130
β -Phenethyl alcohol	0.01341	0.007657	0.01473
Furfural	0.009593	0.009735	0.02028
β -Phenethyl acetate	0.004764	0.002094	0.004753
Ethyl caproate	0.01302	0.006681	0.01304
Ethyl caprylate	0.004882	0.002715	0.004927
Ethyl caprate	0.009264	0.004515	0.009403
Ethyl laurate	0.008060	0.004055	0.008073

され、酒精計と呼ばれる浮き秤が設置されているメートルボックスを通して、タンクに溜る。

なお本研究では間接加熱は使用せず、全て直接加熱を用いた。また本装置は缶からサンプルを取り出すようには作られていないので、蒸留中の缶液の濃度は測定していない。

スチルにもろみまたは調製液を仕込み、水蒸気を吹き込むことにより加熱した。缶から蒸気が発生するまでは水蒸気流量を大きくし、蒸気発生開始後、適当な速度で留出するように水蒸気流量を調節した。

装置内を洗浄した際に使用した水がメートルボックスなどに残留しているので、メートルボックスの量程度の液を捨てた後、留出液を一定時間毎にサンプリングして、その重量を求め、分析した。サンプリングした時刻も記録した。

蒸留終了後、蒸留残渣を排出し、その重量を測定した。

1.2 分析

25℃における密度を測定し、あらかじめ作成した検量線によりエタノールの濃度を決定した。密度の測定には、デジタル密度計 (Anton Paar 製, DMA40 型) を用いた。

微量成分の分析には、ガスクロマトグラフ (島津製, GC-8A 型および GC-9A 型) を使用し, Masuda らの研究報告⁴⁾を参考にした。イソアミルアルコールおよび調製液の蒸留実験における *n*-プロピルアルコール、イソブチルアルコールの分析には *n*-アミルアルコールを、酸の分析にはウンデシル酸を、その他の微量成分には *n*-カプリン酸メチルを、それぞれ内部標準物質として選び、微量成分とそれぞれの内部標準物質とのピーク面積比を求め、あらかじめ作成した検量線により微量成分の定量を行った。

Fig. 1 Schematic diagram of a pot-still

2. 実験結果

2.1 蒸留速度

もろみについては1回 (Run No. 1), 調製液については3回の実験 (Run No. 2, 3, 4) の実験を行った。各実験の全物質収支を Table 2 に示した。分割採取した留出液量の総計と蒸留残渣量の合計から仕込み量を差し引き、吹き込んだ水蒸気の量を求めた。

分割採取した各留分の濃度と重量から得られた各留分の量 [mol] を加算していき、累積留出量を求めた。これを採取時間に対してプロットしたのが Fig. 2 である。この線の傾きが蒸留速度にあたる。水-エタノール系では、モル蒸発熱が濃度に拘らずほぼ一定であり、この傾きはまた加熱速度と考えてよい。

2.2 エタノールの蒸留曲線

分割採取した各留分の濃度を、累積留出量または時間に対してプロットすると、蒸留曲線が得られる。本報では後述の計算値との比較のために、横軸にはモル基準留出率 (留出量 / 仕込量) をとった。モル基準留出率を求めるには、仕込液の全モル量が必要である。もろみの場合は、全留出液中のエタノールの重量を求め、0.97 (Run No. 4 で求めたエタノールの回収率) で割って仕込液中のエタノールの重量とし、仕込液重量からこれを差し引いた残りは全て水とみなして、もろみの全モル量を求めた。

もろみの蒸留におけるエタノールの蒸留曲線を Fig. 3 に示した。留出液のエタノール濃度は比較的ゆるやかに上昇し、ピークを越してなだらかに低下している。調製液の代表として、Run No. 3 の場合を Fig. 4 に示した。蒸留初期にゆっくり加熱しているので、初め常温にある缶の上部で冷却されて分縮がおこり、エタノール濃度は高くなる。加熱速度が増すと急速に低下しているが、蒸留曲線は途中で乱れたり段ができたりしている。Fig. 2 から分かるように蒸留中に加熱速度が変動していること

Table 2 Total material balances

Run No.		Distillation time [h]	Charge [kg]	Total of distillate [kg]	Residue [kg]	Steam blown into still [kg]
1	mash	2.43	62.0	20.13	81.2	39.3
2	Prepared solution	1.80	62.0	18.89	73.90	30.8
3	Prepared solution	3.58	62.0	19.66	77.80	35.5
4	Prepared solution	1.82	61.9	20.94	73.48	32.5

Fig. 2 Cumulated quantity of distillate

Fig. 3 Distillation curve of ethanol in distillation of mash (Run No.1)

が、この乱れの最も大きい原因であると思われる。

2.3 微量成分の蒸留曲線（もろみの場合）

もろみの蒸留で得られた微量成分の蒸留曲線を、Fig. 5(a)~(c)に示した。この3つの図は、モル分率を表わす縦軸の目盛りが10倍ずつ異なっている。

(c)は油性成分の曲線を描いたものである。これらの成分は、濃度が著しく小さいために分析の誤差が大きく

Fig. 4 Distillation curve of ethanol in distillation of the prepared solution (Run No.3)

なることと、水分の多い留分では白濁して油滴が生ずるために、データがばらついているものと思われる。

2.4 微量成分の蒸留曲線（調製液の場合）

調製液の場合はもろみと異なって、仕込み液の各成分の濃度が判っている。それで図の縦軸には、各微量成分のモル分率を仕込液中のモル分率で割った値をとった。縦軸は対数目盛にとっているから、もろみの実験結果と比較する時は、縦軸をずらしてやればよい。

ここでも調製液の代表として、Run No.3の場合をFig.6(a),(b)に示した。

(a)には、*n*-プロピルアルコール、イソブチルアルコールおよびイソアミルアルコールの蒸留曲線が示されている。これらを、Fig.5(a)の中のそれと比較すると、蒸留のごく初期を除けば曲線の傾きはおおむね合っていて、スチルに仕込まれたもろみの中のこれら高級アルコールが留出してくるものと思われる。蒸留末期になると、もろみの場合は傾きがゆるやかになって、調製液のそれと合わなくなる。この図の中の β -フェネチルアルコー

Fig. 5 Distillation curves of flavor components in distillation of mash (Run No.1)

Fig. 6 Distillation curves of the trace components in distillation of the prepared solution (Run No.3)

ルの曲線は、Fig.5(b)中のもろみの場合のそれとはほぼ同じ傾向を示している。酢酸 β -フェネチルについて比較すると、もろみの場合の曲線は調製液の場合のそれよりもずっとゆるやかな傾きで右下がりになっている。このことから、もろみ中に含まれる酢酸 β -フェネチルだけが留出するだけでなく、 10^{-5} モル分率のオーダーでもろみの中に含まれている酢酸と β -フェネチルアルコールから、化学反応で生成されながら留出くものと推定される。

(b)には、フルフラールの蒸留曲線が描かれている。蒸留酒中のフルフラールは、もろみの中のペントースから化学反応により生成されるものと推定され^{2,3)}蒸留末期にしか現われないので、Fig.5には出ていない。カプロン酸エチル、カプリル酸エチル、カプリン酸エチルおよびラウリン酸エチルの蒸留曲線は、いずれも急な勾配で

下がっている。これをもろみの場合のそれと比較すると、もろみの場合は蒸留初期でも急激には下らない。したがってこの場合も、蒸留中に化学反応により生成されながら、あるいはもろみの固形分の中から溶出されながら留出してくることが推察される。

微量成分の蒸留曲線もFig.2に示された外乱すなわち加熱速度の変動などにより著しく影響され、急激な上昇や下降をしたり段を作ったりしている。また蒸留後半には留出液が白濁したり液滴ができていたりしたことも、データのばらついた原因の一つであると思われる。

なお、Fig.7および8は、Run Nos.1と3における微量成分の濃度とエタノール濃度との比を、代表的な3つの微量成分について示したものである。この両図を比較すると、イソアミルアルコールでは曲線の傾きがほぼ同じであるが、 n -プロピルアルコールとイソブチルアル

Fig. 7 Concentration ratio of the three flavor components to ethanol in distillation of mash (Run No.1)

コールではもろみの方がゆるやかになっている。とくにイソブチルアルコールでは蒸留末期に顕著な違いが見られる。もろみの中で加水分解やエステル交換反応が起こり、これらのアルコールが生成され留出してくることが推察される。

3. 理論的解析

3.1 モデルと仮定

単式蒸留機のモデルを Fig. 9 に示した。このモデルは既報¹⁾のものにメートルボックスを付けた形をしているので、本報ではこの部分についてのみ詳述する。追加した仮定は次の3つである。

- 1) 成分間に化学反応は起こらないものとする。
- 2) メートルボックスは完全混合槽とし、滞留液の物質質量 (L') は一定とする。
- 3) 蒸留の開始時には、メートルボックスが水で満たされているものとする。

3.2 計算式

メートルボックス部における i 成分の物質収支より、次式が求められる。

$$\frac{dx_i'}{dz} = \frac{1}{(L'/L_0)} \{y_i'' - x_i'\} \quad (1)$$

ここで、

$$r = L'/L_0 \quad (2)$$

とおく。 r は、メートルボックスの影響を表わすパラメータである。

また、微量成分については既報¹⁾と同様に、 (x_m'/x_{m0}) を計算する。

既報¹⁾で誘導された式にEq.(1)を加えて整理すると、計算に使用する式は次のようになる。

Fig. 8 Concentration ratio of the three trace components to ethanol in distillation of the prepared solution (Run No.3)

Fig. 9 Model of the pot still

$$\frac{dx_2}{dz} = \frac{Cx_2 + y_2''(1-\beta)(1-\delta + \alpha\delta)}{CZ + (1-\beta)(1-\delta + \alpha\delta)} \quad (3)$$

$$\frac{dx_2'}{dz} = (y_2'' - x_2')/r \quad (4)$$

$$\frac{d(x_m/x_{m0})}{dz} = \frac{-[C\{\beta + K_m''(1-\beta)\} + K_m K_m''(1-\beta)(1-\delta)](x_m/x_{m0})}{\{\beta + K_m''(1-\beta)\}\{CZ + (1-\beta)(1-\delta + \alpha\delta)\}} \quad (5)$$

$$\frac{d(x_m'/x_{m0})}{dz} = \{(y_m''/x_{m0}) - (x_m'/x_{m0})\}/r \quad (6)$$

($m = 3, 4, \dots, M+2$)

ここで、

$$C = \beta(1-\delta + \alpha\delta) + (\alpha-1)(1-\delta) \quad (7)$$

$$Z = V''/L_0 \quad (8)$$

r 以外のパラメータの定義は、次のようになっている。

$$\alpha = \frac{dW'}{dV}, \quad \beta = \frac{dL''}{dV'}, \quad \delta = \frac{dS}{dW} \quad (9)$$

Fig.10 Calculated distillation curves of ethanol and comparison with the observed values in distillation of mash (Run No.1)

ここで α は加熱状況を表わし、間接加熱では $\alpha=0$ 、沸点にある水蒸気吹き込みでは $\alpha=1$ 、過熱水蒸気では $\alpha > 1$ になる。 β は缶上部における分縮率。 r は缶に吹き込まれた水蒸気の内凝縮せず吹き抜けたものの割合である。

計算を行うには、各成分の平衡関係が必要である。本研究では、既報¹⁾に記載されたエタノールの x - y 関係および各微量成分の平衡比曲線の式を使用した。

3.3 計算結果および考察

上記の $2(M+1)$ 個の連立微分方程式をルンゲークッタギル法で解いた。使用した計算機は、NEC PC-9801 VM2である。

代表的な計算例をあげて考察を加える。**Fig. 10**は、エタノールの蒸留曲線の計算値で、仕込液のエタノール濃度はRun No.1と同じく0.039とし、 α と δ に適当な値を入れ、 β と r を変化させている。図中で $r=0$ とあるのはメートルボックスがない場合で、既報¹⁾のプログラムで計算した。この場合は、曲線のピークが出ないことが示されている。Fig. 3の実測値(Fig. 10の中の丸印)と比較してみると、 $\beta=0.07$ とおいたのでは蒸留後期は合うが初期のピーク高さが合わない。これを合わせるためには、 $\beta=0.2$ としなければならない。蒸留初期には缶上部の分縮部の温度が低く、分縮率 β が大きいためと思われる。

蒸留初期のピークの高さは、初期の蒸留速度に大きく影響される。Fig. 4に示したRun No.3では、初期の蒸留速度が著しく小さく、ピークの高さは0.34と高くなっているが、 β を0.4と大きくしないとこのような高さは

Fig.11 Calculated distillation curves of the trace components

計算できない。

Fig. 11は、Fig. 10の実線と同様なパラメータによる微量成分の蒸留曲線の計算値である。Fig. 5(a)やFig. 6(a)の実測値の傾向をよく表わしている。

なお、以上の計算ではいずれも各パラメータは蒸留中一定としており、加熱速度の変化や化学反応は考慮していない。

結 言

もろみおよびもろみと同じ濃度のエタノール水溶液に10種の微量成分を加えた調製液について、同じ単式蒸留機で蒸留試験を行った。さらに、この単式蒸留機の数式モデルを作成し、4つのパラメータに適当な値を入れて計算を行った。この三者から得られたエタノールおよび微量成分の蒸留曲線を比較しながら考察を加えた。その結果は以下のようにまとめられる。

1) 蒸留曲線は蒸留速度によって著しく影響を受け、缶の加熱速度が変動すると蒸留曲線が乱れることが示された。

2) エタノールの蒸留曲線は、もろみの場合も調製液の場合も、実験値は計算値とよく一致していて、蒸留速度に応じてパラメータを適当に選べば、実測値をシミュ

レートできる。

3) 微量成分のうち、比較的多量に存在する n -プロピルアルコール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールの場合は、蒸留の中期までは、もろみ、調製液とも実測値は計算値と同じ傾向を示している。蒸留末期になると、異なった形で減少している。

4) その他の微量成分の蒸留曲線はそれぞれ特有の形をしており、複雑である。その原因としては、もろみの加熱中に化学反応により生成したり、もろみ中の固形分から溶出して留出してくることが考えられる。また蒸留末期に留出液が白濁して液滴ができることも、蒸留曲線を複雑にしばらつきの多いものにする原因の一つである。

[謝 辞] 本研究は、文部省科学研究費一般研究C(60550671)の補助を受けて行った。また飯山慎哉君の協力を得た。記して謝意を表します。

Nomenclature

C	= defined by Eq.(7)	[-]
K	= equilibrium ratio at still	[-]
K''	= equilibrium ratio at partial condensation section	[-]
L	= quantity of liquid in still	[mole]
L'	= quantity of liquid in meter box	[mole]
L''	= quantity of liquid in partial condensation section	[mole]
M	= number of trace components	[-]
S	= quantity of steam passed through the liquid in still	[mole]
V	= quantity of vapor issuing from the liquid in still	[mole]
V'	= quantity of vapor in still	[mole]

V''	= quantity of vapor in partial condensation section	[mole]
W	= quantity of steam blown into still	[mole]
W'	= quantity of steam condensed at still	[mole]
x	= mole fraction in liquid in still	[-]
x'	= mole fraction in liquid in meter box	[-]
x''	= mole fraction in liquid in partial condensation section	[-]
y	= mole fraction in vapor issuing from the liquid in still	[-]
y'	= mole fraction in vapor in still	[-]
y''	= mole fraction in vapor in partial condensation section	[-]
Z	= defined by Eq.(8)	[-]
α	= parameter defined by Eq.(9)	[-]
β	= parameter defined by Eq.(9)	[-]
r	= parameter defined by Eq.(2)	[-]
δ	= parameter defined by Eq.(9)	[-]
<Subscripts>		
0	= initial	
2	= ethanol	
i	= ethanol or trace component	
m	= trace component	

Literature cited

- 1) Ikari, A. and R. Kubo: *J. Chem. Eng. Japan*, 8, 294 (1975)
- 2) Ikari, A. and K. Murata: *Kagaku Kogaku*, 38, 579 (1974)
- 3) idem: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 1, 252 (1975)
- 4) Masuda, M., M. Yamamoto and Y. Asakura: *J. Food Sci.*, 50, 264 (1985)

Behavior of Flavor Components in Aqueous Ethanol Distillation by a Pot Still

Atsushi Ikari^{*}, Yasuo Hatate and Goh Nishino^{**}

Department of Chemical Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890

Yukio Hamasaki^{***}

Technical Research Laboratory of Kagoshima Prefecture, Kagoshima 890

Key Words : Distillation, Flavor Component, Pot Still, Aqueous Ethanol, Spirituous Liquor

To clarify the performance of a pot still for producing spirituous liquor by batch distillation, the distillation curves of ethanol and minor flavor components have been obtained and analysed.

Mash was charged in a pot still and distilled using the conventional procedure. Synthetic aqueous ethanol solutions were then prepared, in which the concentration of ethanol was the same as that in the mash and slight amounts of ten flavor components were added. The prepared solutions were distilled in the same pot still used to distill the mash. In the distillation experiments, the concentrations of the fractionated distillate were determined.

Equations for calculating the distillation curves were derived from a model of the pot still, using some appropriate assumptions. The calculated distillation curves of ethanol and some trace components are compared with the measured ones.

The observed distillation curve of ethanol is in fair agreement with the calculated one. Those of the trace components, which exist in relatively large quantities, tend to show a similar shape to that of the calculated ones until the middle period of distillation. The behavior of the other trace components is complicated.

* Kagoshima National College of Technology

** Fuji Photo Film Co., Ltd.

*** Kagoshima Prefectural Institute of Industrial Technology