

Výroba kyseliny octovej a octu

Predmet: biotechnológia

E. Kulichová

Ocot a kyselina octová

Kyselina octová (etánová) je nízkomolekulová kvapalná organická látka. Je bezfarebná, vyznačuje sa intenzívnym ostrým zápachom.

Vzorec: **CH₃COOH**

Kyselina octová má teplotu varu vyššiu ako voda (105 °C).

Patrí medzi slabé organické kyseliny, je však silnejšia než slabé anorganické kyseliny (napr. kyselina uhličitá) v koncentrovanej forme má silne žieravé účinky na pokožku, jej pary sú dráždivé.

Koncentrovaná kyselina octová sa vyrába petrochemickým postupom.

Pod pojmom ocot (tiež kuchynský ocot) sa rozumie 6 až 10 %-ný roztok kyseliny octovej, ktorý sa získava výlučne biotechnologickým postupom.

Okrem kyseliny octovej a vody obsahuje roztok aj prímеси iných organických látok, napr. iné etanol, iné organické kyseliny, sacharidy, farbivá, vonné látky a pod.

Farba octu závisí od suroviny použitej na výrobu, od spôsobu zrenia, od zámerne pridávaných prímесí a pod.



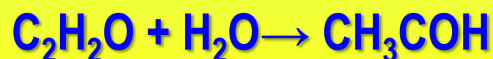
Možnosti výroby kyseliny octovej

Chemické procesy

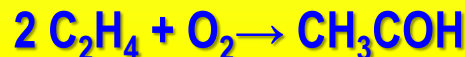
Chemický proces môže na prípravu kyseliny octovej využívať viaceré suroviny:

Priemyselné procesy firmy Wacker môžu vychádzať z etínu, eténu alebo etanolu.

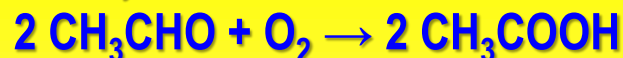
- Etín (acetylén) sa hydratuje na acetaldehyd v prostredí 20 %-nej kyseliny sírovej a za katalytického pôsobenia síranu ortuťnatého:



- Acetaldehyd sa dá pripraviť aj oxidáciou eténu:



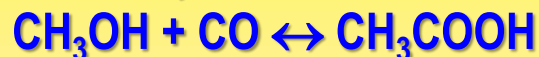
Nasleduje oxidácia acetaldehydu na kyselinu octovú



- Wacker technológie môžu vychádzať aj z etanolu.



- Proces vychádzajúci z metanolu (Monsanto technológia) je založený na karbonylácii metanolu v prítomnosti ródiového alebo irídiového katalyzátora:



-

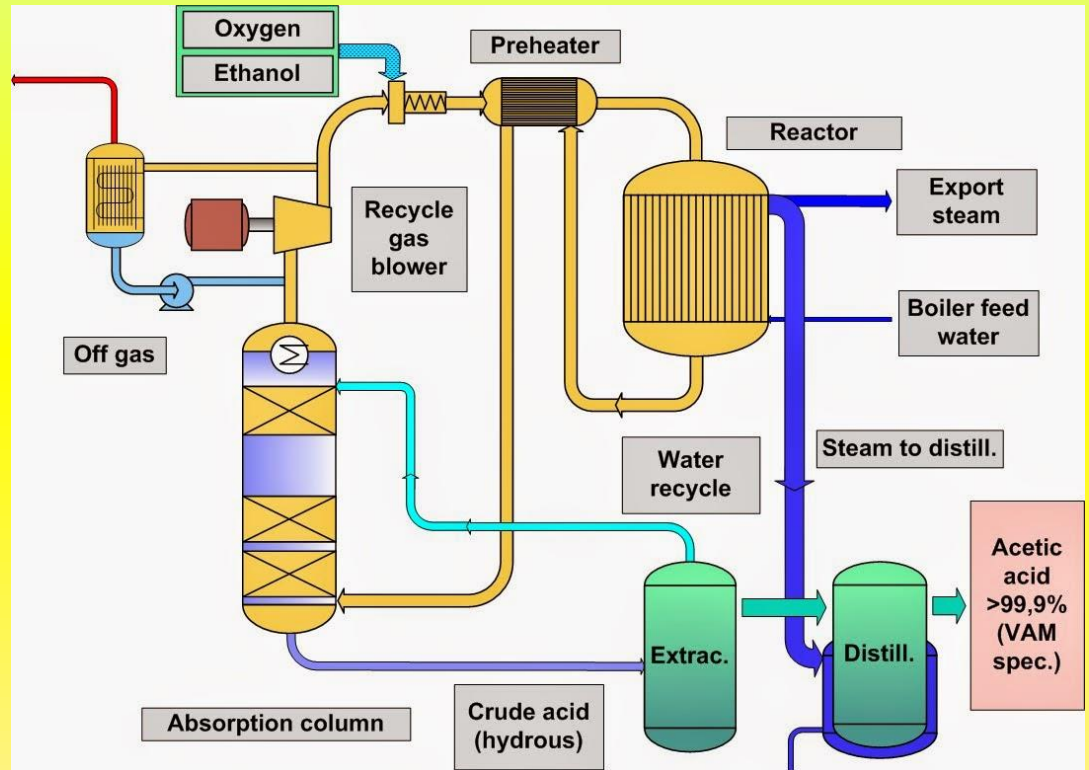
Možnosti výroby kyseliny octovej

Chemický proces

Pri procesoch vychádzajúcich z etanolu je surovinou etanol, ktorý sa spolu s vypočítaným množstvom kyslíka predhrieva (preheater) a následne sa vedie do reaktora.

Aby sa dosiahla potrebná miera premeny, reaktor tvorí „slučku“ s ohrievačom vstupnej suroviny (využitie reakčného tepla) a absorpčnou kolónou (Absorption column - vracia nezreagovaný etanol späť do procesu).

Kvapalná fáza zladená nezreagovaných podielov sa cez extraktor (Extrac.) vedie do destilačnej kolóny (Distill.), z ktorej vystupuje koncentrovaná kyselina octová.



Využitie koncentrovanej kyseliny octovej

Kyselina octová je dôležitou surovinou v organickej syntéze. Možno z nej vyrobiť:

- **Soli** – octany, ktoré sa využívajú vo farmácii (octan hlinitý)
- **Estery** – vonné látky a náhrady prírodných aróm (izoamylacetát – banánová aróma)
- **Estery** schopné polymerizácie – polyvinylacetát (výroba tmelov, disperzných lepidiel, náterov a syntetického škrobu).
- **Acetylované zlúčeniny** – kyselina acetylsalicylová - ASPIRIN®
- **Acetylované polyméry** – acetylovaná celulóza – výroba filmov a priehľadných materiálov



Možnosti výroby kuchynského octu

Biochemický proces

Biochemický proces výroby octu je omnoho starší, než chemická výroba.

Spočiatku bol ocot nevítanou splodinou, ktorej vznik zo zle uzavretého alebo uskladneného vína opísali už Sumeri. Neskôr sa pre ocot našlo množstvo uplatnení: okrem dochucovania a konzervovania potravín sa používal aj v mnohých remeselných výrobách: pri farbení textílií, spracovaní koží i pri výrobe liečiv.

Podstatou výroby kyseliny octovej je v prípade biotechnologického procesu najčastejšie oxidácia etanolu.



Vzhľadom na cenu konzumného etanolu sa ako surovina často používa zriedený etanol získaný alkoholovým kvasením vhodnej cukrovej suroviny.

Jednotlivé procesy sa líšia typom a konštrukciou reaktora a tiež typom produkčných mikroorganizmov.

Suroviny na výrobu octu

Podľa druhu suroviny použitej na výrobu rozoznávame rôzne typy octu, ktoré sa líšia kvalitou i cenou:

- **Liehový ocot** je bežne dostupný v maloobchodnej sieti. Vyrába sa dvojstupňovou fermentáciou:
 - v prvom stupni sa alkoholovým cukrových surovín získa vodný roztok etanolu
 - v druhom stupni sa roztok etanolu podrobí octovej fermentácii
- **Vínny ocot** sa vyrába fermentáciou hroznového vína.
- **Jablkový ocot** sa vyrába fermentáciou jablkového vína.
- **Ryžový ocot** sa vyrába fermentáciou ryžového vína.



Produkčné organizmy pre výrobu octu

Tradične sa na výrobu kyseliny octovej používajú baktérie *Acetobacter aceti*.

Sú to aeróbne Gram-negatívne baktérie, ktorých účinok na oxidáciu vína dokázal už v 19. storočí Louis Pasteur. Bežne sa nachádzajú vo vode, takmer vo všetkých potravinách obsahujúcich cukry i v pôde.

Optimálne sa množia pri teplotách 25 – 30 °C a pri pH od 5,4 do 6,3.

V súčasnosti sa na produkciu octu používa niekoľko typov baktérii. Okrem už spomínanej baktérie *Acetobacter aceti* sú to napríklad: *Acetobacter cerevisiae*, *Acetobacter malorum*, *Acetobacter oeni*, *Acetobacter pomorum* a ďalšie. Spolu je to okolo 10 kmeňov druhu *Acetobacteraceae*. Okrem nich sa výrobe octu podieľajú tiež kmene druhu *Gluconobacter*. Tieto baktérie sa podieľajú na štiepení glukózy nachádzajúcej sa v surovine na etanol.



Reaktory - octovnice

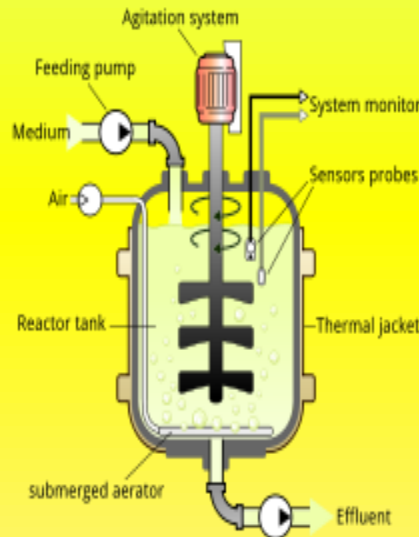
Octové kvasenie je aeróbnny proces, prebieha vo vhodne konštruovanom reaktore.

Reaktor má byť vybavený:

- dávkovacím zariadením (feeding pump)
- vhodným miešaním suroviny (agitation system),
- prívodom filtrovaného vzduchu (air),
- systémom na odvádzanie reakčného tepla (thermal jacket),
- systémom na odvádzanie produktu (effluent)

Pri oxidácii sa často využíva upútanie

—
imobilizácia baktérií na vhodnom podklade (napr. bukové hobliny)



Technické riešenie reaktora –
TYPY BIOREKTOROV

- miešané vsádzkové bioreaktory,
- pneumaticky miešané bioreaktory (napríklad prebublávacie kolóny, slučkové reaktory)
- reaktory s imobilizovanými mikroorganizmami
- membránové reaktory
- fotobioreaktory

Opis procesu - fermentácia

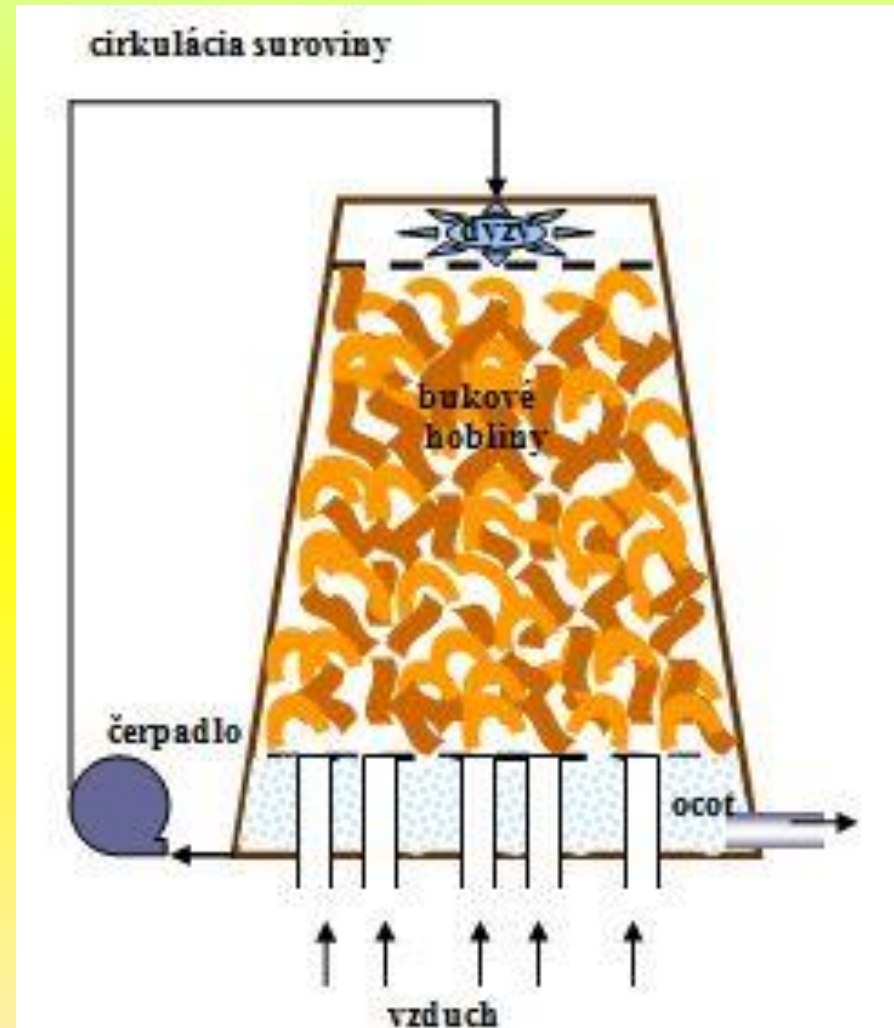
Starší diskontinuálny proces sa realizuje v drevených octovníciach – acetátoroch:

Strednú časť octovnice vypĺňajú bukové hobliny, na ktorých sú usadené baktérie rodu *acetobacter aceti*. takže do vrstvy sa dostáva vzduch. Surovina, teda alkohol, sa na hobliny rozprašuje pomocou dýz alebo Segnerovho kolesa. Počas stekania suroviny smerom dolu prebieha biochemická premena etanolu na kyselinu octovú. Táto premena je neúplná, preto sa reakčná zmes z dna reaktora čerpá znova do dýzy a celý proces sa opakuje počas 5 až 7 dní.

Pretože biochemická premena je exotermická, reaktor sa chladí na teplotu 30 až 32 °C. Po uplynutí reakčného času sa ocot zhromaždený na dne odčerpá a celý cyklus sa opakuje.

Octovnice sú lacné zariadenia, ktoré sa využívajú najmä na tradičnú výrobu špeciálnych octov.

Umožňujú napríklad striedať surovinu a vyrábať tak širší sortiment octov.



Opis procesu - fermentácia

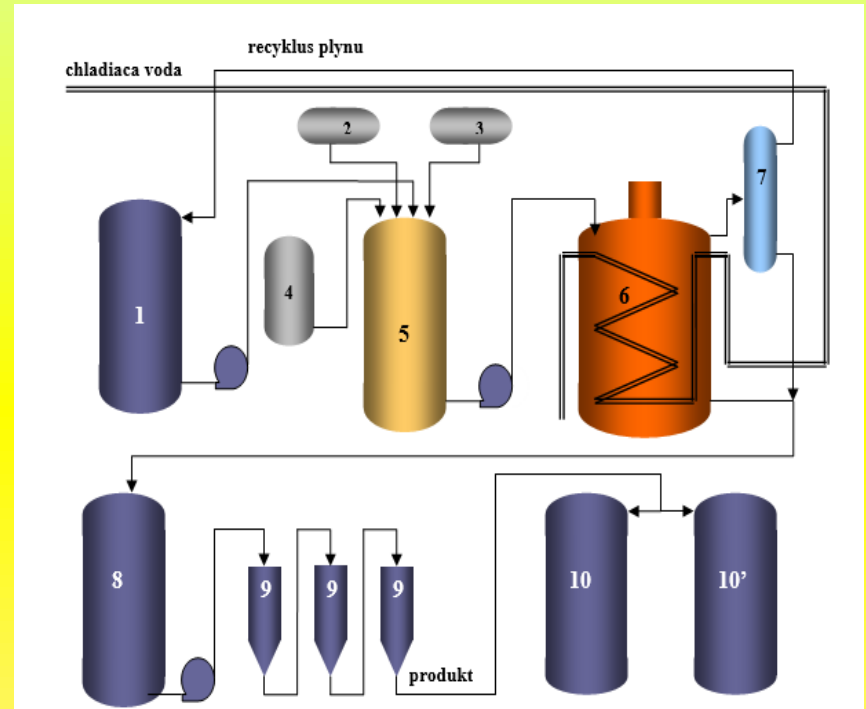
Submerzná oxidácia etanolu prebieha v celom objeme suroviny. Umožňuje to konštrukcia acetátorov – v ktorých sa baktérie udržujú v suspendovanom stave účinkom prúdu filtrovaného vzduchu. Vzduch zároveň zabezpečuje prívod kyslíka, potrebného na priebeh reakcie. Čas fermentácie v submerznom procese sa skrúti na 24 až 36 hodín.

Do reaktora 6, ktorý je jadrom procesu, sa dávkuje zmes, ktorá sa pripraví v zmiešavacom stupni 5. Suroviny sa do stupňa 5 dávajú zo zásobníkov kvasného alkoholu 1, vody 4 a živných solí 2 a 3.

Zápara sa v priebehu fermentácie mení na kyselinu octovú. Obsah alkoholu v nej postupne klesá z hodnoty okolo 15 % na koncentráciu pod 1 %. Ak vzniká pena, rozrušuje sa mechanicky. Teplota v acetátore sa udržiava v potrebnom intervale pomocou chladiaceho hada. Plyny vznikajúce počas fermentácie sa kondenzujú v pomocnej kolóne 7. Plynný podiel obsahujúci alkohol sa vracia do prúdu suroviny, kvapalný podiel, bohatý na kyselinu octovú, sa pripája k produktu.

Keď obsah zvyškového alkoholu v acetátore klesne pod 0,1%, približne polovica obsahu acetátora sa vypustí do zásobníka 8. Nasleduje viacstupňová filtrácia v kontinuálne pracujúcich filtroch 9, ktorou sa oddelia zvyšky bakteriálnej kultúry a ocot sa stabilizuje.

Napokon nasleduje dozrievanie octu v zásobníkoch 10 a 10'. Dosiahne sa tým jeho charakteristická chuť.



Opis procesu - odležanie

Odležanie octu (podobne ako dozrievanie vína) sa realizuje špeciálnym režimom uskladnenia octu v dubových alebo bukových sudoch. Ocot dostáva charakteristické sfarbenie, chuť. Je typické najmä pre malovýrobu špeciálnych octov.



Porovnanie procesov

Povrchová technológia

- nie je náročná na zariadenie ani na spotrebu energií,
- miera biochemickej premeny je dobrá, na kyselinu octovú sa premení až 94 % prítomného etanolu,
- premenou vzniká pomerne koncentrovaný, až 15 %-ný roztok octu vo vode.
- výhodná pre produkciu širšieho sortimentu octov



Submerzná technológia

- skrátenie času fermentácie,
- zvýšenie koncentrácie získanej kyseliny (až nad 15 %)
- zvýšenie výťažnosti alkoholovej suroviny až na 98 %
- výhodná pre veľkokapacitnú výrobu octu

Malospotrebiteľské využitie

Medzi najvýznamnejšie možnosti využitia octu v domácnosti patrí využitie v kuchyni:

- Dochucovanie pokrmov,
- Konzervovanie zeleniny, húb, rýb

Ocot sa využíva aj na domáce odstraňovanie vodného kameňa, škvŕn a na dezinfekciu.



Využitie octu

Veľkospotrebiteľské využitie

Najvýznamnejším odvetvím, ktoré priemyselne využíva kyselinu octovú, patria konzervárne, pričom ide najmä o nakladanie:

- zeleniny,
- šalátov,
- rýb

Ocot sa využíva ako prísada pri výrobe omáčok, dresingov, majonézových výrobkov a pod.

Úlohy na opakovanie:



- ❖ Vysvetlite, ako možno zabrániť octovému kvaseniu vína.
- ❖ Vysvetlite, prečo sú destiláty odolnejšie voči octovému kvaseniu než víno.
- ❖ Zapište rovnicu chemickej reakcie, ktorá je podstatou odstraňovania vodného kameňa.
- ❖ Pokúste sa vysvetliť dezinfekčný účinok kyseliny octovej pri jej použití na čistenie povrchov v domácnosti.
- ❖ Octy sa často kombinujú s liečivými alebo aromatickými bylinkami. Uveďte názvy bylín, ktoré sa používajú na výrobu ochutených octov.
- ❖ Na prípravu 3 litrov nálevu na nakladanie uhoriek alebo zeleniny sa použilo 0,5 litra 8 %-ného octu. Vypočítajte koncentráciu octu v náleve. Pre zjednodušenie predpokladajte, že hustota nálevu aj hustota octu ($w=0,08$) je rovná hustote vody.
- ❖ Vysvetlite, prečo víno po prevarení ťažšie podlieha octovému kvaseniu.