PŘEHLED METOD PURIFIKACE LIHU VYUŽÍVANÝCH V NÁPOJOVÉM PRŮMYSLU

OVERWIEW OF ALCOHOL PURIFICATION METHODS USED IN BEVERAGE INDUSTRY

LUCIE SIŘÍŠŤOVÁ, KAREL MELZOCH, Ústav kvasné chemie a bioinženýrství, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6-Dejvice / *Department of Fermentation Chemistry and Bioengineering, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, CZ-166 28 Prague*

Siřišťová, L. – **Melzoch, K.: Přehled metod purifikace lihu využívaných v nápojovém průmyslu.** Kvasny Prum. **55**, 2009, č. 1, s. 16–20.

Článek předkládá rozdílné přístupy výrobců lihu a alkoholických nápojů k zajištění požadované kvality lihu a jeho případnému zušlechťování. To se týká zejména odstraňování vedlejších kvasných produktů a doprovodných látek z lihu, které jsou nežádoucí především ze senzorického hlediska. Kromě opakované rektifikace a rafinace lze vlastnosti lihu zlepšit pomocí adsorpčních technik. Z nich je nejčastěji využívána adsorpce látek na aktivní uhlí. Existuje řada variant a možností zvýšení účinnosti tohoto procesu. Mimo to lze pro zušlechtění lihu použít i jiných filtračně-adsorpčních materiálů, techniky založené na kontaktu lihu s plynem, přídavky různých činidel nebo iontovýměnných procesů. Tyto způsoby úpravy a zušlechťování lihu nacházejí uplatnění zejména při výrobě vysoce jakostních vodek.

Siřišťová, L. – Melzoch, K.: Overview of alcohol purification methods used in beverage industry. Kvasny Prum. **55**, 2009, No. 1, p. 16–20.

The article gives overview of various methods of alcohol and alcoholic beverage producers to ensure the required quality of alcohol and its possible refinement. This applies especially for the removal of fermentation by-products and accompanying substances from alcohol, which are undesirable mainly from the sensorial point of view. In addition to repeated rectification and purification, the properties of alcohol can be improved by means of adsorption methods from which the adsorption of substances on activated carbon is the most frequently used one. There exists a number of alternatives and possibilities how to increase this process. For alcohol purification, some other filtration and adsorption materials can also be used, such as techniques based on the contact of alcohol with gas, additions of various agents or ion-exchange methods. These ways of treatment and purification of alcohol can be applied especially for the production of high-quality vodka brands.

Siřišťová, L. – Melzoch, K.: Übersicht der in der Getränkeindustrie angewandten Spirituspurifikationsmethoden. Kvasny Prum. **55**, 2009, Nr. 1, S. 16–20.

Die verschiedene angewandte Methoden zur Spirituspurifikation oder Veredelung von verschieden Herstellern werden in diesem Artikel angeführt. Es handelt sich insbesondere über die Nebenprodukte der Fermentation und weitere Stoffe vom Spiritus, die aus dem sensorischen Punkt unerwünscht sind. Diese sensorische Eigenschaften des Spiritus können durch eine wiederholte Rektifikation und Raffination oder durch die Absorptiontechnik verbessert werden. Am meisten angewandte Technik ist die Aktivkohlenadsorption, es existieren jedoch weitere verschiedene Varianten und die Möglichkeiten zur Erhöhung der Prozesseffektivität. Zur Spiritusveredelung ist es auch möglich, eine andere Filtrations-adsorptionsstoffe, Technik des Kontakts Spiritus – Gas, eine Zugabe von verschiedenen Komponenten, Anwendung einer Iontaustauschanlage anzuwenden. Die beigeführte Veredelungsmethoden werden am meisten zur Wodkabehandlung angewandt.

Сиржиштьова, Л. – Мелзох, К.: Перечень методов пурификации спирта использованных в промышленности напитков. Kvasny Prum. **55**, 2009, Но. 1, стр. 16–20.

Статья предлагает различные подходы производителей спирта и спиртных напитков к обеспечению требуемого качества спирта и его возможному улучшении. Это касается особенно устранения побочных продуктов брожения и сопровождающих вешеств из спирта, нежелательных прежде всего из сенсорической точки зрения. Помимо повторной ректификации и рафинирования можно свойства спирта улучшить с помощью адсорбционных техник. Из них чаще всего используется адсорбция веществ на активный уголь. Существует ряд вариантов и возможностей повышения эффективности этого процесса. Кроме того можно для улучшения спирта применить и другие фильтрационно-адсорбционные вещества, техники основанные на контакте спирта с газом, добавки различных реактивов или ионосменные процессы. Эти методы обработки и улучшения спирта находят применение особенно в производстве высококачественных водок.

Klíčová slova: *líh, ethanol, purifikace, adsorpce, aktivní uhlí, iontoměniče*

ÚVOD

Čistý kvasný líh se získává z prokvašené zápary postupným koncentrováním na vyšší procento a čištěním pomocí řady procesů. Prvním z těchto procesů je destilace, která oddělí líh od prokvašené zápary. Jednoduchá destilace, tj. destilace bez účinku deflegmace a rektifikace, umožní ve vhodně konstruovaném destilačním aparátu získat 45–50% líh, který obsahuje určité množství nečistot, především těkavých organických kyselin, aldehydů, esterů a vyšších alkoholů (*tab. 1*). Zakoncentrování lihu na vyšší procento ethanolu se provádí rektifikací, tj. opakovanou destilací. Zároveň s rektifikací (zvyšováním procenta ethanolu) probíhá i rafinace lihu (čištění) [1]. Líh opouštějící rafinační přístroj obsahuje kolem 96 % obj. ethanolu a malé množství vedlejších kvasných produktů, které rektifikací nelze zcela odstranit. Důvodem je, že většina těchto látek má velmi podobné body varu vzhledem k ethanolu a vytváří tak s ethanolem složité azeotropické soustavy.

I takto nepatrná množství vedlejších kvasných produktů nepříznivě ovlivňují chuť a aroma rafinovaného lihu, a posléze i alkoholických nápojů [2]. Navíc kromě negativního dopadu na chuť produktu vyrobeného z kvasného lihu jsou některé z těchto látek vysoce toxické (především se jedná o vyšší alkoholy, methanol a acetaldehyd). Požívání alkoholických nápojů obsahujících uvedené látky může způsobit nebo podpořit různé zdravotní problémy. Též bylo prokázáno, že tyto látky spolu s úbytkem minerálů v tělních tekutinách způsobují následující den po požití většího množství alkoholických nápojů špatný psychický stav [3, 4]. Všechny tyto důvody poukazují na to, že zařazení účinného purifikačního kroku do výroby alkoholických nápojů je více než žádoucí. Následující text nabízí přehled rozšířených i méně obvyklých metod purifikace lihu, které lze s úspěchem aplikovat právě u rafinovaného lihu.

ADSORPCE NA AKTIVNÍ UHLÍ

Značně rozšířeným postupem purifikace lihu je jeho kontakt s aktivním uhlím. Aktivním uhlím se nazývá speciálně zpracované uhlí s dobrou schopností adsorbovat celou řadu látek.

Obyčejné dřevěné uhlí získané zuhelnatěním dřeva bez přístupu vzduchu je sice značně pórovité, jeho pohlcovací schopnost je však malá. Důvodem jsou pryskyřice, uhlovodíky a jiné produkty obsažené v uhlí, které zaplňují póry, adsorbují se, a tím zabírají aktivní povrch uhlí. Zvýšení adsorpční schopnosti uhlí se dosahuje jeho aktivací.

Používají se dva způsoby aktivace. První způsob spočívá ve vypalování uhlí (kalcinaci) v proudu oxidačních plynů nebo par, např. oxidu uhelnatého, vzduchu či vodních par při

teplotách okolo 800 °C. Vlivem tak vysokých teplot shoří během zpracování 20–40 % uhlí. Kromě teploty je důležitým faktorem rovněž kyslík, který je obsažený v plynech používaných při aktivaci. Látky doprovázející uhlík se tak oxidují, zplyňují a odcházejí.

Druhým způsobem aktivace je zpracování suroviny v roztoku chemických látek rozpouštějících buničinu a bránících tvorbě grafitu, který má mnohem hutnější stavbu, a proto nemá téměř žádné adsorpční schopnosti. K takovým látkám patří $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KOH, NaOH a jiné. Aktivace za přítomnosti zmíněných látek probíhá za podstatně nižší teploty.

Uhlí se aktivací zbaví cizích látek, získá porézní strukturu a výrazně se zvětší jeho povrch (povrch 1 kg obyčejného uhlí je asi 5 m^2, povrch 1 kg aktivního uhlí dosahuje 200–500 m^2). Objem pórů pak tvoří až 80 % objemu aktivního uhlí, u některých druhů dokonce více než 95 %. Účinná plocha vnitřního povrchu částic aktivního uhlí se obvykle pohybuje v rozmezí 30 000–50 000 cm^2/g a plocha vnějšího povrchu 10–20 cm^2/g. To znamená, že plocha vnitřního povrchu je přibližně 10^4–10^5 násobkem plochy vnějšího povrchu. Dále typická vyhovující velikost pórů částic aktivního uhlí je okolo 0,5–1,5 nm, protože velikost molekul látek znečišťujících líh bývá okolo 0,3–1,0 nm. Molekuly nežádoucích látek proto mohou do pórů aktivního uhlí proniknout a adsorbovat se na jeho povrch. Schopnost sorbovat látky na povrch se nazývá povrchová aktivita. Povrchová aktivita je funkcí plochy a závisí na její velikosti, na objemu kapilár obsažených v hmotnostní jednotce uhlí, na příčném průřezu kapilár a na fyzikálněchemických vlastnostech povrchu. Vliv má též teplota a množství basických oxidů přítomných v pórech aktivního uhlí [5, 6].

Povrchovou aktivitu neboli adsorpční schopnost lze určit množstvím pohlceného plynného chlóru nebo jódu rozpuštěného v kapalině. Nicméně tyto metody nepodávají výrobcům alkoholických nápojů dostatečnou informaci, a proto se pro jejich účely sorpční kapacita uhlí určuje pomocí testu s manganistanem draselným, jehož hodnota lépe vystihuje schopnost adsorbovat nečistoty obsažené právě v lihových roztocích.

Na trhu lze nalézt řadu druhů aktivního uhlí. Pro výrobu lihovin se však nejčastěji používá březové aktivní uhlí nebo granulované uhlí získané z kamenouhelného polokoksu [1]. Čistota takového aktivního uhlí se musí pečlivě sledovat. Kvalitní uhlí pro nápojový průmysl má mít nulový výluh, to znamená, že v žádném případě nesmí dodávat roztoku zbarvení, cizí chutě a vůně. Dále by mělo mít odpovídající mechanické vlastnosti, např. má být odolné na obrus a nesmí se snadno rozpadávat v prach.

Chemickou podstatou aktivního uhlí je 86–92 % uhlíku, max. 8 % příměsí popela a malá množství vodíku, kyslíku a dusíku (max. 9 %). Kromě fyzikálních procesů dochází na povrchu aktivního uhlí rovněž k řadě chemických reakcí. Např. složky lihového roztoku jsou adsorbovány selektivně, což je dáno chemickými vlastnostmi sorbovaných látek a aktivního uhlí. Dalším příkladem může být velmi účinná oxidace ethanolu na acetaldehyd, která probíhá v pórech aktivního uhlí vlivem přítomnosti kyslíku a ethanolu. Vytvořený acetaldehyd je do určité mezní koncentrace uhlím pevně zadržován, avšak pokud dojde k překročení mezní koncentrace, pak acetaldehyd přechází do roztoku.

Tab. 1 Vedlejší kvasné produkty nejčastěji obsažené v lihu

Karbonylové sloučeniny	Alkoholy	Estery
acetaldehyd propanal butanal 2-propanal 3-methyl-2-butanal 3-methyl-1-butanal	methanol 2-propanol 2-propen-1-ol 1-propanol butanol 3-methyl-1-butanol heptanol 2-furanmethanol	methyl acetát ethyl acetát methyl propionát ethyl propionát propyl acetát 2-methylpropyl acetát 2-methylpropyl propionát 3-methylbutyl acetát butyl propionát methyl heptanoát ethyl hexadekanoát fenyl acetát

Nutno ještě poznamenat, že aktivní uhlí se během provozu opotřebovává, tzn. že se částice postupně rozpadají a zároveň se snižuje jeho adsorpční schopnost. Při jejím významném snížení je nutné aktivní uhlí regenerovat. Regeneraci lze snadno provést zvýšením teploty, protože adsorpce je vratný proces, při kterém se uvolňuje teplo a sorbované látky jsou z větší části velmi těkavé. Potíže představují pouze minerální látky navázané v pórech. Z tohoto důvodu se k regeneraci někdy používá kyselina chlorovodíková. Adsorbované látky se tak převedou na chloridy, které jsou dobře rozpustné ve vodě, a lze je tedy z uhlí snadno vymýt. Regenerací aktivního uhlí pomocí páry a vzduchu se z větší části adsorbované kontaminanty odstraní, avšak adsorpční účinnost regenerovaného aktivního uhlí je značně nižší, než byla u původního uhlí. S každým opakováním regeneračního cyklu se adsorpční účinnost dále snižuje, a proto je nutné používané aktivní uhlí v určitých intervalech nahrazovat uhlím novým [7].

Původní uspořádání procesu, ve kterém se využívalo adsorpce látek na aktivní uhlí, bylo velmi jednoduché, avšak málo účinné. Aktivní uhlí se rozmíchalo v lihovém roztoku (obvykle 10 kg aktivního uhlí na 1000 l alkoholu) a za stálého míchání se po určitou dobu (asi 8 hodin) nechalo působit. Proces byl ukončen odfiltrováním pevných částic.

Tento postup prošel od svého vzniku vývojem a modernizací a dnes jej lze nalézt např. v patentu autorů Il'inich a Il'inich [8]. Autoři proces navrhují ve vertikálních neustále promíchávaných cylindrických nádobách naplněných práškovým aktivním uhlím (OU-A) v množství 1 kg/10 000 l. Doba působení aktivního uhlí se v tomto případě snižuje na pouhých 40–60 min. Kontinuální míchání zajišťují ozónem nebo vzduchem přiváděným skrz provzdušňovací otvory ve dně.

Jiným uspořádáním, které lze nalézt ve starších i současných publikacích, je tzv. filtrace přes velké množství aktivního uhlí. Uhlí je v tomto uspořádání umístěno v kontaktní koloně nebo v několika kolonách napojených za sebou, tzv. baterii, skrze které líh protéká rychlostí zabezpečující delší styk obou fází, tj. pevné a kapalné.

Toto průtočné uspořádání adsorpčního procesu vždy bývalo více rozšířené oproti předchozímu stacionárnímu uspořádání. Dnes je u řady výrob zařazeno jako základní purifikační krok ve své původní podobě, nebo je kombinováno či doplňováno dalšími procesy, avšak byly též publikovány různé modifikované varianty, jejichž cílem je zvýšit účinnost původního procesu [9, 10, 11, 12, 13].

Bylo zjištěno, že líh upravený filtrací přes aktivní uhlí má oproti původnímu lihu o 25–40 % nižší obsah přiboudliny, zato obsah aldehydů je zvýšený až na 150 % původního obsahu [1].

Jako konkrétní příklad provozu lze uvést zařízení používané pro výrobu Moskevské speciální vodky a Stoličné vodky: zařízení se skládá ze dvou paralelně zapojených předfiltrů (pískových nebo keramických), ze dvou uhelných kolon zapojených za sebou a ze dvou filtrů pro následnou filtraci, zapojených podobně jako předfiltry. Lihový roztok protéká po předfiltraci postupně oběma kolonami (výška každé z nich je 4 m) objemovou rychlostí 300 l/h pro výrobu Moskevské speciální vodky a 100 l/h pro výrobu Stoličné vodky. V některých zemích se při výrobě vodky používá kolon s aktivním uhlím až o 6 členech napojených za sebou v baterii.

Jak již bylo zmíněno, filtrace přes aktivní uhlí je od svého zavedení v průmyslu rozvíjena, upravována a modifikována. Byly navrhovány různé typy a konstrukce kolon, a také se experimentovalo s různými fyzikálními podmínkami. Důvodem je řada negativ doprovázejících klasickou filtraci přes aktivní uhlí.

Hrozí například možnost vymytí organické či anorganické látky z povrchu aktivního uhlí, která může být v alkoholickém nápoji nežádoucí. Nezřídka je v literatuře popisován problém lahvované vodky, u které se objevuje zákal nebo sedlina ulpívající na skle lahve. Zákaly a sedliny se sice neprojevují negativně v chuti, avšak zhoršují vzhled vodky. Za zdroj zákalu je považována surovina, ze které se vyrábí aktivní uhlí. Původní surovina obsahuje různá množství iontů (např. Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+), které v průběhu procesu přecházejí do lihového roztoku [2, 5, 14, 15]. Tvorbu zákalu rovněž ovlivňují celková doba kontaktu sorbentu s roztokem, teplota a pH.

Dalšími nepříznivými skutečnostmi filtrace přes aktivní uhlí jsou požadavek velmi nízkých průtoků lihu (tzn. prodloužená doba purifikace) a omezená regenerovatelnost aktivního uhlí. Dunnet [2] ve své práci upozorňuje na skutečnost, že aktivní uhlí je potřeba v koloně obměňovat, čímž se určité množství aktivního uhlí stává odpadem (cca 0,7 kg aktivního uhlí na 100 l lihu). Tento odpad však neznamená jen ztrátu sorpčního materiálu, ale též ztrátu jistého množství alkoholu, který se nachází v pórech aktivního uhlí.

Zmíněné nedostatky se odborníci snažili a dodnes snaží odstranit. Již v roce 1970 byl publikován pokus o vylepšení vlastností aktivního uhlí. Principem bylo vysrážení stříbra na povrchu aktivního uhlí z koloidního vod-

Tab. 2 Podmínky procesů patentovaných Fillipovou v letech 1994 a 1997 [5, 6]

Parametr	Jednotky	Metoda r. 1994	Metoda r. 1997 – 1.krok	Metoda r. 1997 – 2.krok
nízká aktivita	ekv-mg/l	0,6–0,8	2–3	1,2–1,8
střední aktivita	ekv-mg/l	0,8–1,0	3–4	1,8–2,2
vysoká aktivita	ekv-mg/l	1,0–1,4	4,0–4,5	2,2–2,6
celkový objem pórů	cm^3/g	1,4–1,6	0,9–1,5	0,5–0,7
distrib. objem mikropórů	cm^3/g	0,2–0,3	0,2–0,3	0,10–0,15
distrib. objem mezopórů	cm^3/g	0,3–0,6	0,2–0,4	0,1–0,2
distrib. objem makropórů	cm^3/g	0,5–1,0	0,4–0,9	0,2–0,3
teplota	°C	+5 až +20	-45 až -22	-22 až +5
doba kontaktu	min	2–15	0,5–5	1–10
(optimální)	(min)	(10–15)	(1–2)	(1–3)

ného nebo lihového roztoku. Koloidní roztok byl získán elektrolytickou disperzí stříbra ve vodě nebo lihovém roztoku [16].

Používání modifikovaného aktivního uhlí v průmyslu pro filtraci vodky a lihovin je dnes obvyklé. Aktivní uhlí se například může před použitím upravit činidlem, které redukuje oxidy a peroxidy. Mezi vhodná činidla patří vicinální dithioglykoly, askorbát, sukcinát, železnaté soli, amoniak, aminy, merkaptany, sulfan, oxalát nebo fumarát [17].

Vlastnostmi aktivního uhlí se zabývaly i patenty autorek Fillipova [5] a Fillipova a Fillipova [6] s cílem co nejlépe využít v té době známé poznatky v purifikačním procesu. Navrženy byly dvě metody. Metoda z roku 1994 spočívala v protékání lihového roztoku postupně několika vrstvami aktivního uhlí při teplotě 5–20 °C [5]. A v roce 1997 bylo patentováno zdokonalení původní metody, jehož principem bylo využití technologie podchlazení [6]. V tomto patentu se uvádí, že povrchová aktivita aktivního uhlí se 2,5–5,5krát zvyšuje se snižující se teplotou, přičemž tvrzení je doloženo experimentálními daty, která se shodují s výpočty podle Arrheniovy rovnice. Nízká teplota tedy zajistí významný nárůst účinnosti celého purifikačního procesu, a navíc omezí tvorbu chuťově nepříjemných látek, jako jsou acetaly a hemiacetaly.

Oba patenty zmiňují konkrétní vlastnosti používaného aktivního uhlí pro jednotlivé procesy (*tab. 2*). Je zde zmíněno, že tři po sobě jdoucí vrstvy aktivního uhlí s nízkou, střední a vysokou povrchovou aktivitou fungují nejlépe [5, 6]. Vrstvy v citovaném experimentu byly uspořádány ve směru zdola nahoru od vrstvy s nejnižší aktivitou po vrstvu s aktivitou nejvyšší. Lihový roztok vstupoval do systému zdola, tzn. nejprve protékal vrstvou s nejnižší aktivitou. V obou pokusech byly přesně charakterizovány jednotlivé vrstvy a též distribuční objem pórů (*tab. 2*), které byly definovány následujícím způsobem: mikropóry < 2 nm, mezopóry 2–50 nm a makropóry > 50 nm.

Na správném průběhu procesu se významně podílela doba kontaktu roztoku se sorbentem. Časové intervaly, které zajistí dostatečnou dobu kontaktu, jsou uvedeny v *tab. 2*, v závorce jsou pak doplněny o hodnoty optimální. Pokud by doba kontaktu byla kratší než minimální doba kontaktu, adsorpce nežádoucích látek by pro získání vysoce kvalitního produktu byla nedostačující. Naopak pokud by doba kontaktu byla delší než maximální doba kontaktu, nastaly by katalytické procesy vedoucí k tvorbě aldehydů, ketonů a dalších nežádoucích látek, které by opět zhoršovaly kvalitu produktu.

Z *tab. 2* je zřejmé, že metody uvedené v patentech z let 1994 a 1997 se liší vlastnostmi a množstvím aktivního uhlí, dobou kontaktu a teplotou, při které proces probíhá [5, 6]. Navíc metoda z roku 1997 je dvoustupňová, filtrace roztoku přes tři vrstvy aktivního uhlí probíhá dvakrát, avšak pokaždé za jiných podmínek (*tab. 2*) [6].

Regenerace aktivního uhlí byla prováděna suchým ohřátým vzduchem (100–400 °C), proudícím skrz jednotlivé vrstvy aktivního uhlí ve směru odshora dolů.

Také Shefler [18] využívá ve svém patentu vliv nízké teploty během purifikace lihového roztoku. Avšak zatímco autorky Fillipova a Fillipova [6] se zaměřily na zvýšení povrchové aktivity aktivního uhlí, Shefler [18] využívá hlubokého zchlazení lihového roztoku na teplotu -10 až –15 °C z důvodu zvýšení hustoty roztoku. Vlivem toho se na stěnách nádoby vytvoří jemný krystalický film, který je směsí aldehydů, vyšších alkoholů a methanolu. Ten je bez narušení lihového systému odfiltrován.

Celý postup podle Sheflera [18] probíhá následovně: lihový roztok je nejprve přečištěn pomocí aktivního uhlí, přičemž filtrační rychlost je 4–5 l/h. Následně je ochlazen na –10 až –15 °C, při této teplotě je ponechán 4 až 8 hodin. Po uplynutí stanovené doby je roztok zfiltrován přes tzv. z-carbon filtr a postupně adaptován na pokojovou teplotu, tj. 18 až 25 °C přečerpáním do zásobního tanku bez tepelné izolace. Vodka připravená popsaným způsobem obsahuje méně než: 3 mg/l a.a. acetaldehydu, 6 mg/l a.a. vyšších alkoholů, 5 mg/l a.a. esterů a 0,2 ml/l a.a. methanolu; alkalita produktu je nižší než 3 mEq/l a.a.

Zajímavou modifikaci klasické filtrace přes aktivní uhlí publikovali Kovalev et al. [13]. V jejich patentu je navržena několikacestná kolona s celkovou výškou 20 m, kterou tekutina proudila průměrnou rychlostí 0,005–0,01 m/s. Kolona byla vybavená termostatem a proces tak mohl probíhat při teplotě 10–15 °C. Hlavní novinkou tohoto vynálezu bylo působení mechanické oscilace na tělo kolony o frekvenci 1,5–3,5 kHz tak, aby se amplituda měnila ve směru kolmém na osu toku kolonou. Podle vynálezu se takto upravený koncentrovaný líh zchladil na teplotu 8–1 °C a smíchal se se změkčenou purifikovanou vodou. Smícháním se získal lihový roztok o teplotě 14–16 °C. Autoři uvádějí, že tento postup zajišťuje zlepšení chemických a analytických ukazatelů vodky a snižuje spotřebu energie technologických procesů vedoucích k finálnímu výrobku.

VYUŽITÍ JINÝCH FILTRAČNÍCH MATERIÁLŮ

Aby výrobci alkoholických nápojů, zejména vodek, zajistili co nejvyšší kvalitu lihu, bývá filtrace přes aktivní uhlí doplňována nebo nahrazena filtrací přes jiné materiály.

Rozšířené jsou pískové filtry. Jejich úlohou je odstranit mechanické příměsi obsažené v lihu. Speciálním případem je však patent autorů Zhabkina et al. [19], ve kterém je popsáno dávkování lihového roztoku do pískového filtru naplněného modifikovaným křemenným pískem. Modifikace křemenného písku byla provedena tak, že do filtru byl přidán černý koloidní roztok s nanočásticemi stříbra. Modifikace křemenného písku trvala 96–144 hodin v rozsahu teplot 15–25 °C. Během modifikace byla měřena optická denzita roztoku a při dosažení její konstantní hodnoty byl proces modifikace ukončen. Poté byl roztok od písku oddělen, tím byl filtr připraven k použití.

Jako filtračně-adsorpční materiál byly testovány také různé polymerní látky. Lutskaya et al. [20] navrhli purifikaci N-vinyl laktamy, což jsou kopolymery N-vinylpyrrolidonu nebo N-vinylkaprolaktamu s trietylen glykol dimetakrylátem nebo divinylbenzenem. Při experimentu smísili lihovinu s 0,25–1,0 mg sorbentu/l. Směs byla míchána pomocí magnetického míchadla po dobu 15–45 min, po té byla ponechána 1 h stát a nakonec byla zfiltrována. Aldehydy, methanol a vyšší alkoholy se adsorbovaly na vinyl-laktamy, jejich koncentrace se tak ve filtrátu výrazně snížila.

Danilko [21] zvolil postup vysrážení nežádoucích látek a následnou filtraci. Lihový roztok byl obohacen o soli NaCl a $NaHCO_3$ a v průběhu filtrace byla přidávána ještě další sůl, a to $Ca(HCO_3)_2$. Filtrace probíhala na koloně naplněné kousky křídy nebo mramoru, během tohoto procesu vyšší alifatické kyseliny a jejich soli byly převedeny na příslušné nerozpustné soli. Množství $Ca(HCO_3)_2$ bylo regulováno změnami filtrační rychlosti.

KONTAKT S PLYNEM

Metoda spočívá v prohánění plynu (např. dusíku nebo směsi dusíku s kyslíkem) skrz lihový roztok při teplotě okolí. Nejúčinnější uspořádání je protiproudý tok plynu a kapaliny kolonou, která může být s kloboučkovými probublávacími patry, se sítovými patry, ventilovými patry, náplňová kolona nebo jiné podobné konstrukce.

Plyn se postupně v koloně nasycuje parami ethanolu a těkavých nečistot, postupuje kolonou, kde vhodný sorbent (zpravidla aktivní uhlí) částečně zachycuje nečistoty. Plyn je po výstupu z kolony vracen na vstup. Tato recirkulace zajistí, aby nedocházelo ke ztrátám ethanolu odparem [23].

Těkavé nečistoty, které se neochotně adsorbují na sorbent, mají tendenci akumulovat se v recirkulujícím plynu. Proto je vhodné v některých případech odvést malé množství plynné směsi. Odvádění plynu může být provedeno kontinuálním způsobem a odvedený plyn může být nahrazen čistým plynem.

Látky, které lze úplně nebo částečně prouděním plynu odstranit z lihového roztoku, jsou následující: acetaldehyd (b.v. 21 °C), ethyleter (b.v. 56,5 °C), akrolein (b.v. 52,5 °C), aceton (b.v. 56,5 °C), methanol (b.v. 64,7 °C), ethylacetát (b.v. 77,15 °C), 2-propanol (b.v. 82,3 °C), 2-methyl-2-propanol (b.v. 82,8 °C), 1-propanol (b.v. 97,19 °C), 2-butanol (b.v. 99,5 °C), 2-methyl-2-butanol (b.v. 101,8 °C), 2-butenal (b.v. 104 °C), 2-methyl-1-propanol (b.v. 108,39 °C), 3-methyl-2-butanol (b.v. 114 °C), pyridin (b.v. 115 °C), 1-butanol (b.v. 117,71 °C), kyselina octová (b.v. 118,1 °C), 2-methyl-1-butanol (b.v. 128 °C), 3-methyl-1-butanol (b.v. 131,5 °C), 1-pentanol (b.v. 138 °C), furfural (b.v. 162 °C).

Výhodou popsaného procesu je vyšší ad-

sorpční rychlost uvedených těkavých nečistot z plynu na běžný sorbent oproti rychlostem adsorpce z kapalné fáze, tj. z lihového roztoku. Další výhodou je skutečnost, že sorbent není v přímém kontaktu s kapalinou, a tudíž ji nemůže kontaminovat [23].

Dunnet [2], který se zabýval produkcí lihu na výrobu vodky, viděl v této metodě popsané Hendelem [23] nedostatky v nepostačující stabilizaci vodky, která se projevila během skladování ve skleněných lahvích. Skladování mělo nepříznivý vliv na vůni vodky a v chuti byla rozpoznána mýdlová příchuť. Dunnet [2] proto navrhl vylepšení procesu, které nejen z velké části odstranilo nečistoty z lihu, ale zároveň také zajistilo stabilizaci produktu. Jeho návrh byl založen na tom, že protékající plyn obsahoval oxid uhličitý. Plyn obsahující oxid uhličitý vstupoval do kontaktní kolony protiproudně vzhledem ke kapalině. Důležitým parametrem byly vhodné průtoky kapaliny a plynu, proto byl výstup z kontaktní kolony vybaven přístrojem na měření a regulaci pH, a ten byl dále propojen s regulátorem průtoku kapaliny vstupující do kolony. Dosáhnout vhodných průtoků obou tekutin je též možné změnami tlaku plynu v systému nebo změnami kontaktního času regulací rychlosti plynu.

Plyn s oxidem uhličitým, který byl nasycen parami alkoholu, vody a všech těkavých nečistot, byl přiváděn na adsorbent, kde byl regenerován a poté vrácen zpět do kolony. I v Dunnetově [2] vynálezu se počítalo s kontinuálním nebo periodickým vypouštěním malého množství plynu do atmosféry z důvodu zabránění hromadění nežádoucích látek v plynu, které se velmi neochotně adsorbují na sorbent.

Výsledkem Dunnetova experimentu byla kapalina odcházející z kolony, která byla zbavena významného podílu nečistot, a její pH se pohybovalo v rozmezí 4,0–5,5.

PŘÍDAVEK ČINIDLA

Hlavním důvodem, proč se v průběhu purifikace přidávají do lihového roztoku různá činidla, je usnadnit či zefektivnit odstraňování nežádoucích látek z produktu. V následujícím přehledu jsou popsána činidla různého původu, která ke shodnému cíli přispívají odlišným mechanismem.

Patent autorů Khatchatrian a Khatchatrian [3] poukazuje především na toxický účinek nežádoucích složek přítomných ve vyrobeném ethanolu. Již bylo zmíněno, že tyto látky (zejména methanol, acetaldehyd a vyšší alkoholy) vedou ke gastrointestinálním disfunkcím a jiným zdravotním potížím. Z tohoto důvodu Khatchatrian a Khatchatrian [3] navrhli přídavek takových látek, které by rušily účinky toxických složek, které se i přes purifikační kroky objevují ve výsledném nápoji. Principem jejich patentu bylo zbavit líh vyšších alkoholů a aldehydů přírodními proteiny a včelím voskem, a lihový roztok připravit mísením upraveného lihu s aktivovaným solným roztokem o koncentraci solí, které odpovídají koncentracím solí v krevní plasmě. Tento způsob výroby alkoholických nápojů podporuje fyziologickou hodnotu alkoholických nápojů a rovněž zlepšuje organoleptické vlastnosti. Postup popsaný v patentu je následující: do surového lihu byla přidávána sušená syrovátka nebo sušené sojové mléko v množství 0,5–5,0 kg na 1000 litrů lihu. Roztok byl promíchán a ponechán alespoň 3 hodiny, poté následovala filtrace. Do surového lihu byl dále přidán včelí vosk, který na sebe velmi účinně váže acetaldehyd a vyšší alkoholy, a tak mohou být tyto látky z produktu lehce odstraněny filtrací. Surový líh bylo nutné zahřát na teplotu 60–70 °C, a poté následoval přídavek roztaveného včelího vosku. Směs byla míchána alespoň 30 minut a poté zchlazena na pokojovou teplotu. Roztavený vosk opět ztuhl, byl sebrán z hladiny roztoku, který byl veden k finální filtraci.

Také Gorbatenko et al. [24] se zabývali úpravou vodky solnými roztoky, aby snížili riziko zdravotních problémů spojených s úbytkem minerálů v lidském organismu po požití tohoto alkoholického nápoje. Solné roztoky byly připraveny v demineralizované vodě, konkrétně se jednalo o roztoky KCl, $MgSO_4$, Na_2SO_4, NaCl, a $CaCl_2$ (v hmotnostním poměru 10:36:8:12:55). K odstranění organolepticky nežádoucích složek bylo použito práškové sušené odtučněné mléko, které se v podobě sraženiny odstranilo z finálního produktu filtrací.

Krivosheev et al. [12] navrhli k odstranění nežádoucích složek z lihového roztoku přídavek oleje a ke zlepšení senzorických vlastností finálního produktu využívali řadu potravinářských aditiv. Postup podle Krivosheeva et al. [12] spočíval v přídavku minerálního nebo rostlinného oleje do 40% lihového roztoku v množství 3 ml/l. Emulze byla důkladně promíchána, poté ponechána v klidu, aby se vytvořily dvě fáze. Olej v roztoku působil jako extrakční činidlo, tím se dosáhlo snížení obsahu aldehydů, přiboudliny, esterů a methanolu v lihové fázi. Ta byla odseparována dekantací a dále purifikována filtrací přes adsorbent. Jako adsorbenty jsou doporučeny aktivní dřevěné uhlí, modifikovaný škrob, nebo směs obou materiálů.

Ke zlepšení senzorických vlastností finálního produktu, tj. vodky, byla v patentu použita zahušťovací činidla, která vodce dodala viditelnou viskozitu. K zahuštění lze použít různá potravinářská zahušťovadla (např. E-415, E-466, methylcelulosa, E-411 oat gum (80 % beta-glukanu, zahušťovadlo), arabská guma, E-418 gellan gum (polysacharidy, želírující látka, ethylcelulosa). Krivosheev et al. [12] popisují finální produkt jako vysoce kvalitní vodku, s jemnou chutí, čistým aroma vodky, ve vůni s lehkými odstíny specificky přidaných komponent a sirupovitou konzistencí. Fyzikálně chemické parametry byly: 40 % ethanolu, titrační alkalita 0,82 ml 0,1 M HCl, obsah acetaldehydu 2,0 mg/l, estery nebyly detekovány, methanol 0,004 obj. %.

Zvláštní typ sorpčního materiálu popisují ve svém patentu Sorokin et al. [25]. Speciálně připravený lihový roztok se upravuje vaječným práškem a odtučněným kyselým sraženým tvarohem. Postup je následující: Vaječný prášek byl rozmíchán ve změkčené vodě teplé 40–45 °C a nechal se 2–3 h bobtnat. Poté byla připravená suspenze smíchána s lihovým roztokem a odtučněným kyselým sraženým tvarohem. Po přídavku sorbentů byl roztok důkladně promíchán a sorbenty se nechaly 12–18 h usazovat. Roztok s usazenými sorbenty byl filtrován na tlakovém filtru. Sorokin et al. [25] tvrdí, že jejich výrobní metoda zvyšuje stabilitu vodky během skladování, snižuje výrobní cenu a ztráty alkoholu a zlepšuje organoleptické vlastnosti produktu.

Kromě řady organických materiálů jsou k purifikaci využívána činidla anorganická. Již byl popsán patent podle Danilka [28], kde byly nežádoucí vyšší alifatické kyseliny a jejich soli vysráženy anorganickými solemi, konkrétně NaCl, $NaHCO_3$ a $Ca(HCO_3)_2$. Také Maiboroda [26] se zabýval odstraňováním organických kyselin z rafinovaného lihu, a to přidáním suspenze alkalických kovů, kovů alkalických zemin nebo hydroxidů (např. CaO či $Ca(OH)_2$). Lihový roztok byl po přídavku těchto látek intenzivně míchán, zchlazen a za nízké teploty filtrován. Filtrace probíhala na filtrech s aktivním uhlím, které bylo předem upraveno manganistanem draselným.

IONTOMĚNIČE

Pro odstraňování nežádoucích látek z lihových roztoků našly uplatnění také iontovýměnné procesy. Již v roce 1975 si nechala společnost Heublein, Inc., patentovat odstraňování iontů z lihového roztoku určeného pro výrobu vodky silně kyselým katexem v sodném nebo draselném cyklu [14]. Stabilizace vodky pomocí ionexů navíc reguluje pH lihu tak, aby spadalo do požadovaného rozmezí, tj. 7,2–9,0 (optimálně 8,0–8,4).

Jak již bylo zmíněno, při výrobě vodky je lihový roztok obvykle přečištěn aktivním uhlím, ze kterého se do roztoku dostávají polyvalentní ionty, které mohou způsobit zákal nebo jiné vady snižující kvalitu produktu. Také hodnota pH nápoje přispívá k tvorbě znehodnocujících vad. Použití silně kyselého katexu v sodném nebo draselném cyklu (např. Duolite ES-26) odstraňuje obě příčiny vzniku vad ve výsledném produktu, tzn. že produkt obsahuje značně nižší množství nežádoucích iontů a jeho pH je upraveno na hodnotu spadající do požadovaného rozmezí. V patentu společnosti Heublein, Inc. [14], se uvádí, že množství iontů bylo v lihovém roztoku sníženo až na hladinu meze detekce tehdy běžných analytických metod a že vodka upravená tímto způsobem byla stabilizovaná natolik, že se žádné zákaly ani sraženiny netvořily dokonce ani během skladování při teplotách do 50 °C. Vodka produkovaná tímto způsobem byla kontrolována porotou degustátorů, kteří nenalezli žádnou negativní příchuť.

Také patent českých autorů Vaculik et al. [27] se zabývá čištěním alkoholů pomocí katexů v H-cyklu nebo anexů v OH-cyklu. Patent se sice soustřeďuje na alkoholy získané jako odpadní materiál z technologických procesů, které používají alkohol k izolaci a čištění biologicky účinných látek z živočišných orgánů, tělních tekutin nebo rostlinného materiálu, avšak nároky na čistotu těchto látek jsou velmi vysoké, proto je vhodné zmínit se o metodách, kterými se tak vysoce čisté látky získávají. Patent [27] tedy zavádí způsob čištění alkoholu, jehož princip spočívá v kontaktu alkoholu s katexem v H-cyklu nebo anexem v OH-cyklu v objemovém poměru 1:1 až 1:1000, při teplotě -15 až +50 °C, optimálně při 10 až 25 °C. V patentu je také detailně popsána regenerace zmíněných ionexů a vlastnosti iontoměničů. Autoři experimentálně prokázali, že stálost a ostatní funkčně důležité vlastnosti iontoměničů nejsou nepříznivě ovlivňovány v prostředí alkoholu o koncentraci nad 90 % obj. a dokonce i v prostředí bezvodého alkoholu a zůstávají rovnocenné vlastnostem, které vykazují ve vodném prostředí.

Nedávno byly iontoměniče testovány k odstranění jiných látek z lihového roztoku než jsou polyvalentní ionty, konkrétně Bukhovets et al. [28] je využívali k odstranění aldehydů z vodky. Předběžně lihový roztok upravili filtrací přes písek a uhlí, filtrační rychlost byla 1,5

m/h. Po té byl lihový roztok veden na slabě zásadité anion výměnné ionexy v OH cyklu, které obsahovaly jako funkční skupiny sekundární a/nebo primární aminy.

ZÁVĚR

Výrobci alkoholických nápojů, kteří se snaží neustále vylepšovat své výrobky, vědí, že kvalita finálního produktu závisí na kvalitě všech používaných surovin. Zásadní surovinou je v tomto odvětví nápojového průmyslu kvasný ethanol. Ten je možné během jeho výroby destilačními a rektifikačními procesy zakoncentrovat do vysokého stupně, a také částečně přečistit. Nicméně nároky na čistotu ethanolu pro použití v potravinářském průmyslu vyžadují více. Kvasný ethanol obsahuje látky těkavé, které jednak tvoří ionty, ale také složité azeotropické soustavy během destilace, a proto takové látky zůstávají v ethanolu i po opakované destilaci [28].

Tento text předkládá přehled metod, které by měly vést k vyššímu stupni čistoty, tzn. jejich cílem je odstranění nežádoucích látek z lihového roztoku. Popsány jsou jednak metody testované v minulosti, které více či méně našly své uplatnění v praxi, ale také nejnovější publikované postupy. Právě tyto nejnovější patenty jsou dokladem toho, že otázka purifikace ethanolu je stále aktuální.

Vývoj nových metod je motivován obrovskou konkurencí mezi výrobci alkoholických nápojů, kteří mohou využívat moderní lékařské výzkumy, které objasňují následný zdravotní a psychický stav lidského organismu po požití alkoholických nápojů.

Poděkování

Tato práce je součástí řešení projektu MPO ČR TRVALÁ PROSPERITA ev. č. 2A-2TP1/124 „Výzkum a vývoj nových metod pro zlepšení kvalitativních parametrů lihu, použitelných při výrobě lihovin“.

Lektoroval Ing. Josef Diviš
Do redakce došlo 14. 5. 2008

Literatura

1. Uher, J., Grégr, V.: Průmyslová výroba lihovin**,** SNTL, Praha, 1964.
2. Dunnet, W.: Vodka**.** Patent US 3930042, 1975, 7 str.
3. Khatchatrian, R. G., Khatchatrian, T.: Method of obtaining ethyl alcohol or aqueous-alcoholic solution for preparation of vodka. Patent US 2004013768, 2004, 6 str.
4. Wheatley, H.: Process for producing vodka. Patent US 2005058746, 2005.
5. Fillipova, I. V.: Production of vodka. US 5370891, 1994, 4 str.
6. Fillipova, I. V., Fillipova, N.,L.: Production of vodka by supercooling technology. US 5618573, 1997, 6 str.
7. Fertman, G. I., Bodrov, I. M., Butyrin, G. M., Slavutskaya, N. I.: Porosimetry of activated carbon used in the liqueur-vodka industry. Fermentnaya i Spirtovaya Promyshlennost. **8**, 1981, 6–8.
8. Il'inich, V. V., Il'inich, A. V.: Method for producing vodka. RU 2276186, 2006, 8 str.
9. Epifantsev, V. A., Ermilova, L. A., Limonov, N. V., Olontsev, V. F., Glushankov, S. L., Solntsev, V. V.: Process for purifying aqueous alcoholic solutions for preparing high-grade vodka varieties. RU 2126821, 1999.
10. Dudetskij, I. A., Khomutov, V. K., Popova, Z. N., Guz, A. P.: Method of purifying aqueous alcoholic solutions. RU 2173705, 2001.
11. Eliseev, V. V., Glukhova, L. N., Vavilov, V. V., Bernikova, N. P.: Method for producing vodka. RU 2272830, 2006, 5 str.
12. Krivosheev, S. N., Mekhuzla, N. A., Tochilina, R. P.: Method for producing vodka. RU 2272831, 2006, 5 str.
13. Kovalev, N. I., Chagai, G. G.: Method for producing vodka. RU 2297448, 2007, 12 str.
14. Heublein, Inc., USA: Stabilization of Vodka. GB 1382031, 1975, 4 str.
15. Servadio, G. J., Perreault, A. W., Jones, J. C.: Stabilization of vodka. US 3914442, 1975, 5 str.
16. Egorov, A. S., Savchenko, N. Ya., Sulimov, V. S., Zin'kevich, O. I.: Metallized activated carbon for purification of vodka. SU 277696, 1970.
17. Zenovich, S. M., Strelets, B. Kh., Polyakov, V. A., Burachevskii, I. I.: Reducing agents applied to activated carbon filters used in the purification of water-alcohol beverage mixtures. RU 2243996, 2005.
18. Shefler, Y.: Vodka and a process for the production of vodka. WO 2004031341, 2004, 16 str.
19. Zhabkina, T. N., Revina, A. A., Krechetnikova, A. N.: Vodka purification by using sand filters containing silver nanoparticles. RU 2243258, 2004.
20. Lutskaya, B. P., Chernyaga, B. S., Avakyants, S. P.: Sorptional purification of water-alcohol solutions. Pishchevaya Promyshlennost, Seriya 12: Spirtovaya i Likero-Vodochnaya Promyshlennost (Nauchno-Tekhnicheskii Referativnyi Sbornik). **4**, 1981, 26–28.
21. Danilko, G. V., Danilyak, N. I., Egorov, A. S., Kaminskii, R. S., Nizkova, N. K., Tomashevich, G. S., Shaldenko, D. K., Lavrishcheva, T. N., Savchenko, N. Ya.: Vodka production. SU 342894, 1972.
22. Seflers, J.: Method for production of vodka. LV 12830, 2002, 7 str.
23. Hendel, F. J.: Purification of aqueous ethyl alcohol for use in beverages. US 2879165, 1959.
24. Gorbatenkov, V. B., Kakhniadze, A. S., Kupriyanov, S. V., Grebennik, G. N., Sergeeva, I. D.: Vodka production by purification with skim milk powder. RU 2183668, 2002.
25. Sorokin, N. B., Siluyanov, A. V., Pozdeeva, G. V., Brezhneva, N. I.: Method for vodka manufacture. RU 2185433, 2002.
26. Maiboroda, Z. M.: Method for producing vodka by removal of organic acids from ethanol. RU 2275421, 2006, 7 str.
27. Vaculik, P., Cervenka, J., Valasek, J., Dvorak, J.: Alcohol refining. CS 199154, 1982, 6 str.
28. Bukhovets, E. G., Bezrukov, N. E., Kaznacheev, A. V., Selemenev, V. F., Eliseeva, T. V., Nabokin, A. V., Polyakov, V. A., Ikhsanov, R. A., Yurkevich, E. M.: Method for treatment of aqueous- alcoholic solution from aldehydes. RU 2238313, 2004.
29. Nekrylova, O. A., Uchaeva, L. A., Shcherbakova, Z. M., Zheglov, A. I., Lar'kina, G. A., Vavilov, V. V., Bernikova, N. P., Chernov, P. V., Polyakov, V. A., Burachevskii, I. I., Listova, Z. A., Vorob'eva, E. V., Shkrigunov, V. P.: Method for producing vodka. RU 2273660, 2006.
30. Yashin, Ya. I., Slavutskaya, N. I., Sal'nikova, G. M., Chernov, L. M., Bachurin, P. Ya., Tyurev, M. A.: Determining the activity of activated carbon used for the purification of water-alcohol mixtures during the production of liqueur and vodka. SU 386007, 1973.
31. Arbuzov, V. N., Savchuk, S. A.: Identification of Vodkas by Ion Chromatography and Gas Chromatography. J. Anal. Chem. **57**, 2002, 428–433.

František Šámal zvolen novým předsedou Českého svazu pivovarů a sladoven

Na Valné hromadě Českého svazu pivovarů a sladoven, která se konala 11. prosince 2008, byl do jeho čela zvolen Ing. František Šámal (* 1956). Ve funkci nahradil Ing. Františka Krakeše, který bude nadále působit v předsednictvu svazu. Profesní kariéra Františka Šámala je spojena především s Pivovary Staropramen, a. s., kam (tehdy do Pražských pivovarů) nastoupil po několikaletém působení v Západočeských pivovarech. Je absolventem oboru kvasná chemie na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze, kde také absolvoval postgraduální kurz ekonomiky a řízení potravinářské výroby. František Šámal zastával funkce podnikového technologa, dále byl postupně mj. výrobním ředitelem, ředitelem pro logistiku a techniku a výrobně-technickým ředitelem. V současnosti je místopředsedou představenstva Pivovarů Staropramen, a. s.