

Kontinuální stanovení etanolu v zápaře při výrobě droždí

Ing. KAREL KADLEC, Doc. Ing. Dr. JIŘÍ SLÁDEČEK, CSc., Ing. STANISLAV SNOPEK, katedra automatizace VŠCHT, Praha

663.14.033 : 543.8
547.262

Do redakce došlo 6. 8. 1970

Při výrobě pekařského droždí se požaduje maximální tvorba biomasy a je proto nutno omezovat alkoholické kvašení. Alkohol vzniká na úkor růstu kvasničné hmoty, a proto u moderních způsobů výroby droždí je snahou potlačit jeho vznik na minimum a zaručit tak větší výtěžnost droždí. Menší produkce alkoholu lze dosáhnout snížením koncentrace zápaře a zvyšováním množství kyslíku [1]. Tato regulace přivodu živné látky nebo vzduchu je možná na základě údaje o koncentraci alkoholu v zápaře. Stanovení alkoholu ze vzorku zápaře není vhodné, protože tato analýza trvá dlouho a tedy znemožňuje okamžitý regulační zásah. Vhodný způsob záleží ve stanovení etanolu v odtahových plynech. Koncentrace etanolu v odtahových plynech je závislá na systému provzdušňování, na teplotě kvašení a na obsahu etanolu v zápaře. Pro dané konstrukční uspořádání kvasné kádě, jejíž teplota je udržována na konstantní hodnotě, je koncentrace etanolu v odtahu přímo závislá na obsahu etanolu v zápaře.

Současný stav přístrojové techniky

Dosud používané přístroje měří obsah etanolu v odtahu buď kolorimetricky nebo na principu tepelného zabarvení spalovací reakce. Při kolorimetrické metodě [2] se odebírá vzorek plynu z odtahu dávkovacím čerpadlem a v reakční nádobě se etanol pohlcuje v roztoku dvojchromanu draselného a

kyseliny sírové. Reakční roztok se odebírá ze zásobníku dalším dávkovacím čerpadlem, přičemž obě dávkovací čerpadla jsou vzájemně spojena. Etanol se dvojchromanem oxiduje na kyselinu octovou a změna zabarvení reakční směsi se poté měří kontinuálně pracujícím kolorimetrem.

Princip metody tepelného zabarvení spočívá v měření změny teploty při spalování určitého množství plynu, odebíraného z odtahu kvasné kádě. Vzorek plynu se dávkovacím čerpadlem vede do elektricky vyhřívané spalovací komory, jejíž teplota se udržuje na takové výši (700 °C), že při vstupu plynu, obsahujícího etanol, etanolové páry shoří. Hoření má za následek zvýšení teploty uvnitř komory a změna teploty se může měřit odporovým teploměrem nebo termočlánkem [3]. Teplota ve spalovací komoře je tedy funkcí koncentrace etanolu v zápaře.

Aby nemusela být teplota ve spalovací komoře tak vysoká, může být komora vyplněna katalyzátorem (např. Hopcalit). Spalování etanolu potom probíhá katalyticky, tj. pod zápalnou teplotou a komora se vyhřívá jen na 180 °C.

U obou uvedených typů přístrojů musí se vzorek plynu dopravovat do analyzátoru zvláštním čerpadlem a jeho množství se musí přesně odměřovat. Nevýhodou těchto přístrojů je poměrně vysoká časová konstanta a další obtíže, spojené s dopravou a dávkováním vzorku. Tyto nedostatky se podařilo odstranit analyzátozem, který byl vyvinut na základě

požadavku Spojených lhovarů, n. p., Praha na katedře automatizace VŠCHT Praha. Při konstrukci přístroje se vycházelo ze zkušeností s analyzátory typu Metrex a Metrex D, které byly na katedře vyvinuty a které vyrábí již několik let Kolínská nástrojárna v. d., provozovna Kutná Hora.

Analýzátor pracuje na principu katalytického spalování určované látky; spalování probíhá na elektricky žhaveném měrném vlákně, jehož povrch má katalytické vlastnosti. Teplem uvolněným při spalování se zvyšuje teplota vlákna a tím i jeho elektrický odpor. Měrné vlákno je zapojeno v jedné větvi Wheatstoneova můstku a zvýšení odporu se projeví výchylkou měřicího přístroje v diagonále můstku. Ve srovnání s jinými metodami, je u metody katalytického spalování výhodou značná citlivost a malé zpoždění údaje.

Komerčně vyráběné analyzátory typu Metrex jsou určeny pro stanovení koncentrace hořlavých plynů a par a používá se jich převážně jako zabezpečovacích přístrojů pro signalizaci nebezpečí výbuchu. Rozsah těchto přístrojů odpovídá obvykle koncentraci rovné spodní hranici zápalnosti (tj. u etanolu 2,6 % obj. C_2H_5OH ve vzduchu). Pro stanovení koncentrace etanolu v odtahu z kvasné kádě bylo proto nutno analyzátor uzpůsobit tak, aby vyhovoval speciálním požadavkům. Bylo nutno co nejvíce zvýšit citlivost přístroje a stanovit optimální funkční parametry analyzátoru.

Analýzovaný vzorek

Plynný vzorek odebíraný z odtahu kádě, je v podstatě vzduch nasycený vodní parou při 30 °C s obsahem etanolu odpovídajícím koncentraci etanolu v zápaře. Poněvadž zápara se vydatně provzdušňuje, ustavuje se prakticky fyzikální rovnováha mezi koncentrací etanolu v kapalně a plynné fázi. Při efektivní výrobě pekařského droždí je třeba udržovat koncentraci etanolu v zápaře na minimu, což je asi 0,2 % obj. Z praxe je známo, že při nevhodném pracovním režimu dosahuje koncentrace etanolu v zápaře někdy i hodnot okolo 1 až 2 % obj. Minimální rozsah analyzátoru byl zvolen tak, aby plná výchylka měřidla odpovídala koncentraci 0,5 % hmot. C_2H_5OH v zápaře. Předpokládáme-li tedy, že plyn odcházející z fermentace, je nasycen etanolem při dané teplotě, můžeme koncentraci etanolu v plynné fázi spočítat. Pro ideální chování obou fází by platil zákon Raoultův, pro reálnou soustavu platí vztah:

$$P_1 = y_1 \cdot P = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot P^0_1 \quad (1)$$

kde P_1 — parciální tlak etanolových par,

y_1 — molární zlomek etanolu v plynné fázi,

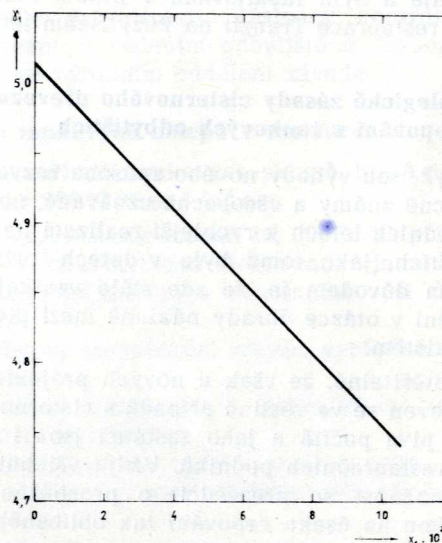
P — celkový tlak,

x_1 — molární zlomek etanolu v kapalně fázi,

P^0_1 — tlak nasycených par etanolu při dané teplotě,

γ_1 — aktivitní koeficient etanolu.

Hodnotu aktivitního koeficientu pro etanol zjistíme z grafické závislosti na obr. 1 [4].



Obr. 1. Závislost aktivitního koeficientu na složení kapalné fáze pro systém etanol—voda při 30 °C

γ_1 — aktivitní koeficient etanolu

x_1 — molární zlomek etanolu v kapalně fázi

Příklad výpočtu koncentrace etanolu v odtahu: koncentrace etanolu v kapalně fázi:

$$c_1 = 0,5 \text{ \% hmot.}$$

$$\text{počet molů etanolu: } \frac{0,5}{43,07} = 1,085 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{počet molů vody: } \frac{99,5}{18,02} = 5,522$$

$$x_1 = \frac{1,085 \cdot 10^{-2}}{5,522 + 1,085 \cdot 10^{-2}} = 1,961 \cdot 10^{-3}$$

Molární zlomek etanolu v plynné fázi vypočteme ze vztahu (1), přičemž z grafu na obr. 1 odečteme pro $x_1 = 1,961 \cdot 10^{-3}$ hodnotu $\gamma_1 = 4,965$; tenzi etanolu při teplotě 30 °C zjistíme z tabulek [5] $P^0_1 = 76$ torrů a celkový tlak v kádi uvažujeme 760 torrů.

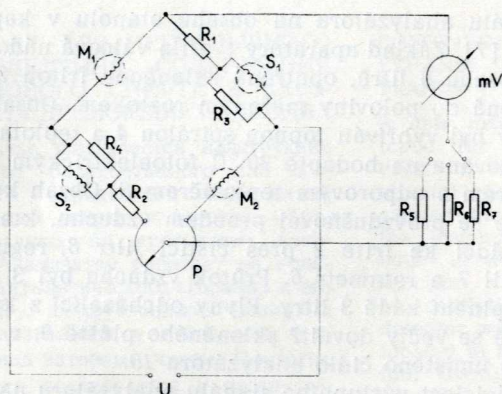
$$y_1 = \frac{\gamma_1 \cdot x_1 \cdot P^0_1}{P} = \frac{4,965 \cdot 1,961 \cdot 10^{-3} \cdot 76}{760} = 9,73 \cdot 10^{-4}$$

Při koncentraci 0,5 % hmot. C_2H_5OH v zápaře bude tedy koncentrace etanolu v odtahu 0,097 % obj.

Z výsledku je patrné, že rozsah analyzátoru je třeba zmenšit asi 25krát oproti rozsahu komerčně vyráběných přístrojů, a že je tedy zapotřebí maximálně využít všech možností pro zvýšení citlivosti přístroje.

Popis analyzátoru

Na obr. 2 je schéma měřicího můstku analyzátoru. U analyzátoru typu Metrex tvoří můstek jedno měrné a jedno srovnávací vlákno a dva pevné odpory. V našem případě bylo použito právě pro zvýšení citlivosti dvou měrných a dvou srovnávacích vláken. Měrná vlákna M_1 a M_2 jsou zhotovena z platiny drátu průměru 0,08 mm, vlnutého do šroubovice o 20 závitů (u analyzátoru Metrex má vlákno



Obr. 2. Schéma měřicího můstku

M_1, M_2 — měrná vlákna, S_1, S_2 — srovnávací vlákna, R_1, R_2, R_3, R_4 — odpory k úpravě charakteristiky vlákna, P — nulovací potenciometr, R_5, R_6, R_7 — předřadné odpory měřicího přístroje, mV — milivoltmetr, U — napájecí napětí

Elektrické hodnoty součástí:

$M_1 = 0,89 \Omega$, $M_2 = 0,88 \Omega$, $S_1 = 0,86 \Omega$, $S_2 = 0,87 \Omega$, $R_1 = 0,04 \Omega$, $R_2 = 0,04 \Omega$, $R_3 = 45 \Omega$, $R_4 = 46 \Omega$, $P = 0,28 \Omega$.

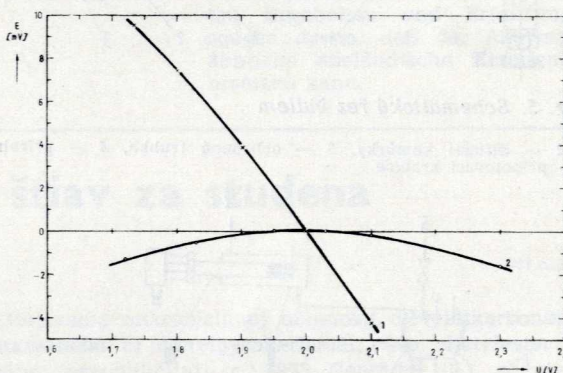
pouze 10 závitů). Platinová šroubovice je pokryta vrstvou slinutého kyslíčnicku hlinitého, na kterém je nanášen platino-paladiový katalyzátor. Srovnávací vlákna S_1 a S_2 jsou stejná jako vlákna měrná, jejich povrch však není opatřen katalyzátorem, ale je pokryt vrstvičkou skla, která zabraňuje spalování.

Vzhledem ke speciální úpravě měrných vláken je výstupní signál tohoto můstku pro danou koncentraci etanolu více než dvojnásobný. Ve větší míře se však nepříznivě projevují ostatní veličiny, které ovlivňují výstupní signál. V důsledku rozdílného průběhu charakteristiky měrného a srovnávacího vlákna je výstupní signál značně závislý na napájecím napětí můstku. Rozdílnost charakteristik je způsobena elektrickou a geometrickou nesymetrií vláken. Průběh charakteristiky vlákna, tzn. závislost teploty vlákna na napájecím napětí, je možno upravit připojením paralelního a sériového odporu k vláknu. Tyto odpory jsou teplotně nezávislé a jejich hodnota byla stanovena empiricky. Výpočet velikosti odporů je poměrně pracný a empirická metoda vede rychleji k cíli. V našem případě byly upraveny charakteristiky srovnávacích vláken připojením odporů R_1, R_2, R_3, R_4 , vyrobených z manganového drátu. Na obr. 3 je nakreslena závislost nulové polohy měrného můstku na napájecím napětí. Křivka 1 ukazuje průběh závislosti bez připojení odporů R_1 až R_4 , křivka 2 pak průběh závislosti při upravené charakteristice srovnávacích vláken. Optimální hodnota napájecího napětí můstku byla stanovena ze závislosti výstupního signálu na napájecím napětí a odpovídá 2,0 V. Při tomto napětí se vyhřejí vlákna na takovou teplotu, že na měrných katalyticky aktivních vláknech se mohou etanolové páry katalyticky spalovat. K napájení můstku slouží stabilizovaný zdroj proudu, který je stejný jako u analyzátoru Metrex [6]. Účinnost stabilizace je velmi dobrá; při kolísání síťového napětí o $\pm 10 \%$ kolísá napájecí napětí můstku pouze o $\pm 0,25 \%$, poklesne-li síťové napětí o 20 %, změní se napájecí napětí o $-2,2 \%$.

Jako měřicího přístroje v diagonále můstku bylo použito měřicího systému fotoelektrického regulátoru ZPA. Přístroj byl zvolen jednak proto, že vykazuje vysokou citlivost (bez předřazeného odporu

má rozsah 1,5 mV) a dále je ho možno použít přímo k regulačním účelům (např. ovládání přítoku melasy do kvasné kádě).

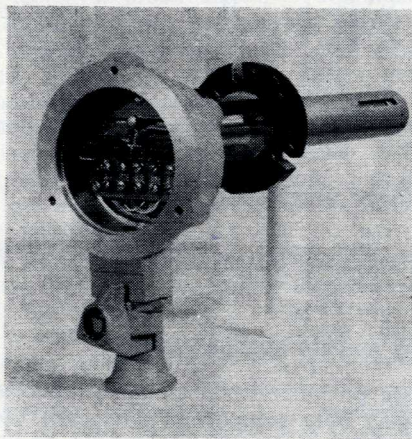
Měrná a srovnávací vlákna jsou umístěna ve dvou komůrkách, vyrobených z porézního materiálu (slinutý bronz), a to tak, že vždy v jedné komůrce je jedno měrné a jedno srovnávací vlákno. Tím, že jsou v komůrkách i srovnávací vlákna, dosáhne se nezávislosti údaje na kolísání teploty plynného vzorku. Komůrky s vlákny se montují přímo do odtahu z kvasné kádě. Jelikož je komůrka vyrobena z porézního materiálu, vyměňuje se vzorek v komůrce difuzí a analyzátor nepotřebuje čerpadlo,



Obr. 3. Závislost nulové polohy na napájecím napětí

V — napájecí napětí můstku (V)

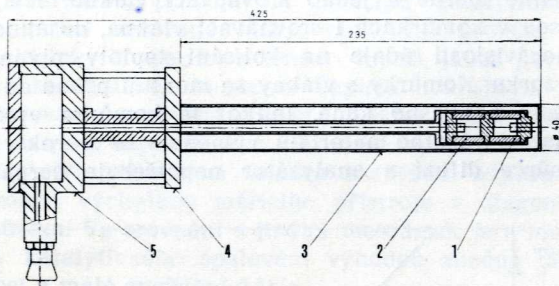
E — výstupní napětí (mV)



Obr. 4. Čidlo analyzátoru

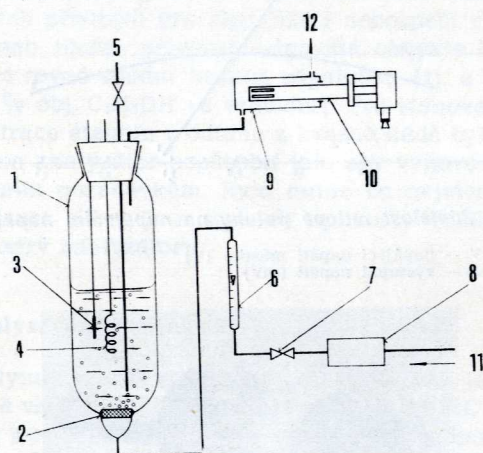
které by muselo vzorek dopravovat. Při umístění čidla v odtahu není třeba vůbec potrubí pro odběr vzorku, a tím odpadá rovněž potíže s kondenzací vodních par v odběrovém potrubí. Při tomto uspořádání, kdy měrné komůrky jsou bezprostředně v odtahu z kvasné kádě, sníží se i časová konstanta analyzátoru, což je podstatné pro regulační účely. Konstrukční provedení čidla je patrné z obr. 4, schematický řez čidlem je na obr. 5. Při konstrukci čidla bylo maximálně využito součástí, ze kterých je sestaveno čidlo komerčně vyráběného analyzátoru typu Metrex D. Měrné komůrky z porézního materiálu 1 a 2 jsou upevněny v pouzdře a kryty ochrannou trubkou 3 s výřezy, které umožňují přístup vzorku. Komůrky s ochranným krytem a upevňovací přírubou 4 tvoří konstrukční celek s připojovací krabicí 5. V krabici je umístěn můstek měřicí

cího obvodu a svorkovnice pro přípojovací kabel. Příruba čidla se upevňuje na vnější stranu odtahové roury třemi šrouby M 8. Ochranná trubka s měrnými komůrkami musí být ve vodorovné poloze a zasahuje pak do vnitřního prostoru odtahové roury.



Obr. 5. Schematický řez čidlem

1, 2 — difuzní komůrky, 3 — ochranná trubka, 4 — příruba, 5 — přípojovací krabice



Obr. 6. Schéma aparatury

1 — kvasná kád, 2 — frit, 3 — odporový teploměr, 4 — topná spirála, 5 — přívod roztoku, 6 — rotametr, 7 — regulační ventil, 8 — filtr, 9 — skleněný plášť, 10 — čidlo analyzátoru, 11 — přívod vzduchu 12 — odvod plynů

Měření na modelu kvasné kádě

Byl sestaven laboratorní model kvasné kádě (obr. 6), na němž byly proměřeny závislosti výstupního

signálu analyzátoru na obsahu etanolu v kapalně fázi [7]. Základ aparatury tvořila válcová nádoba 1, o obsahu 6 litrů, opatřená skleněnou fritou 2, naplněná do poloviny měřeným roztokem. Obsah nádoby byl vyhříván topnou spirálou 4 a teplota byla udržována na hodnotě 30 °C fotoelektrickým regulátorem s odporovým teploměrem 3. Obsah kvasné kádě se provzdušňoval proudem vzduchu, který se přiváděl ke fritě 2 přes čistící filtr 8, regulační ventil 7 a rotametr 6. Průtok vzduchu byl 3 l/min při plnění kádě 3 litry. Plynů odcházejících z kvasné kádě se vedly dovnitř skleněného pláště 9, v němž bylo umístěno čidlo analyzátoru 10.

Závislost výstupního signálu analyzátoru na koncentraci etanolu v kapalně fázi je znázorněna na obr. 7. Tato cejchovní křivka byla získána tehdy, když kapalnou fázi tvořil roztok etanolu ve vodě známého složení. Nulová poloha měřicího přístroje byla seřizena při naplnění kádě čistou vodou. Výsledky několika různých měření byly velmi dobře reprodukovatelné. V případě, že náplní kádě byl roztok melasy koncentrace 80 g/l se známým obsahem etanolu, pak analyzátor poskytoval signál asi o 10 % vyšší. Je to možno vysvětlit vlivem, kterým působí rozpuštěné látky na ustavení fyzikální rovnováhy v systému kapalina—pára. Tato skutečnost není však na závadu při praktickém využití analyzátoru, poněvadž uvedený vliv bude zahrnut do cejchování. Základní rozsah měřicího přístroje byl upraven tak, aby plná výchylka ukazatele odpovídala koncentraci etanolu v zápaře v rozmezí 0 až 0,5 % hmot. C_2H_5OH . K měřicímu přístroji je připojen přepínač rozsahů, který umožňuje zařazením předřadného odporu zvětšit rozsah na 0 až 1 % hmot. C_2H_5OH , popř. 0 až 2 % hmot. C_2H_5OH v zápaře.

V současné době je prototyp analyzátoru ve zkušební provozu v n. p. Spojené lihovary, závod Droždárna Kolín. Během tohoto měření sledujeme vliv dlouhodobého provozu na stabilitu údaje a na citlivost přístroje. Získané provozní zkušenosti budou předmětem dalšího sdělení. Dosažené výsledky již dnes ukazují, že analyzátoru bude možno použít jako čidla pro regulaci režimu kvasné kádě při výrobě pekařského droždí a bude možno jej aplikovat i pro měření dalších kvasných procesů.

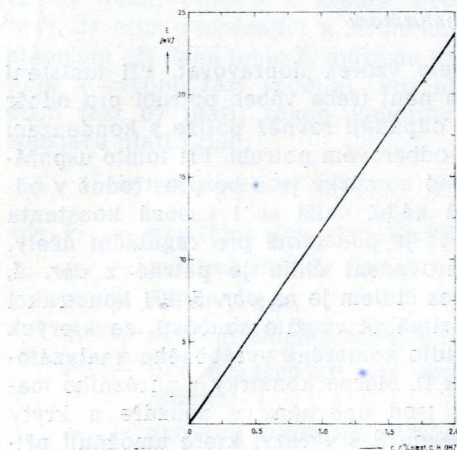
Souhrn

Byl vyvinut a v prototypu vyroben přístroj pro nepřímé stanovení obsahu etanolu v zápaře při výrobě pekařského droždí. Analyzátor pracuje na principu katalytického spalování, jeho čidlo s difuzními komůrkami se umísťuje přímo do odtahu z kvasné kádě. Prototyp analyzátoru je nyní ve stadiu zkoušek a dílčí výsledky nasvědčují, že analyzátor může nahradit obdobné zahraniční výrobky.

Literatura

- [1] DÝR, J.: Kvasná chemie a technologie I, SNTL Praha 1965.
- [2] Österreichisches Patent Nr. 208802 (1960).
- [3] Österreichisches Patent Nr. 214392 (1961).
- [4] HAMER, G.: Biotechnol. Bioeng. 7, 1965, s. 199.
- [5] ŠEDIVEC, V., FLEK, J.: Příručka analýzy organických rozpouštědel, SNTL, Praha 1968.
- [6] BARTOVSKÝ, T.: Stabilizátor proudu s křemíkovými diodami Sborník VŠCHT (v tisku).
- [7] ODGHÁZEJ, J.: Diplomová práce VŠCHT Praha 1969.

Lektoroval Ing. A. Seller



Obr. 7. Cejchovní křivka analyzátoru

c — koncentrace etanolu v kapalně fázi (% hmot. C_2H_5OH),
E — výstupní signál (mV)