

Multiparameter Sensorik zur Überwachung von Brauprozessen

Tobias Brengartner¹, Sergey Lopatin¹, Julia Rosenheim¹ und Jan Schleiferböck¹

¹Endress+Hauser SE+Co. KG, Maulburg, Deutschland
Kontakt: tobias.brengartner@endress.com

Einleitung

Zur Überwachung der Brauprozesse werden heute Dichte- und Ultraschall- sowie refraktometrische Messverfahren eingesetzt. Da Bier aus drei Komponenten (Wasser mit gelöstem Kohlendioxid, Feststoffe und Alkohol) besteht und Wasser mit CO₂ durch Modelle gut beschrieben ist, werden zur Bestimmung der beiden unbekannt Konzentrationen von Feststoffen und Ethanol zwei unabhängige Messgrößen benötigt, wie z.B. die Dichte und die Schallgeschwindigkeit. Da darüber hinaus die Temperatur einen großen Einfluss auf die genannten Messgrößen hat, muss diese zur Überwachung der Brauprozesse ebenfalls erfasst werden, um die daraus resultierenden Effekte zu kompensieren.

Ziel dieser Entwicklung war, die zwei genannten Messprinzipien (Dichte, Schallgeschwindigkeit) in einem kompakten Inline-Messsystem mit einer Temperatursonde zu vereinen, das zudem sehr leicht zu reinigen und möglichst einfach in Betrieb zu nehmen ist. Mit diesem Ansatz kann dem Brauer mit einem Minimum an Installationsaufwand ein Maximum an Informationen über den Brauprozess zur Verfügung gestellt werden. Kombinationen der zwei kompensierten Messprinzipien sind von verschiedenen Anbietern auf dem Gebiet der Prozessmesstechnik bekannt, jedoch basieren diese Systeme auf Technologien, die eine optimale und einfache Reinigbarkeit nahezu unmöglich machen [1, 2]. Eine dieser Technologien zur Dichte- und Ultraschallmessung basiert auf dünnen Glas- oder Metallröhrchen, durch welche die Flüssigkeit ständig fließt [3].



Abb. 1: Fermentation Monitor QWX43

Problematisch ist die Verwendung dieser Technologie bei der Herstellung von Würze, da diese häufig mit der Bildung

von Ablagerungen auf den Rohrleitungen oder Tankoberflächen verbunden ist. In der Stammwürze bilden sich unlösliche Salze von Kalzium und Magnesium sowie Proteine und feste Kleiepartikel. Während der Gärung hingegen setzen sich Hefepartikel auf allen Oberflächen ab, zudem kann bei längerer Lagerung Bierstein entstehen. Da die erwähnten Messrohre ein geschlossenes System darstellen, ist eine mechanische oder chemische Reinigung bei einem harten Belag schwierig bis unmöglich. Die Ablagerungsbildung führt folglich zu Problemen bei der Nutzung dieser Systeme.

Zudem können diese Sensorsysteme ausschließlich durch einen Bypass und ein Pumpensystem "at-line" am Tank eingebaut werden.

Um diese Problematiken zu lösen, wurde ein multiparameter-basiertes Sensorsystem auf Basis einer Vibronik- und Ultraschalltechnologie entwickelt, das erstmals direkt im Tank betrieben werden kann und vom Brauer leicht zu reinigen ist (Abb. 1). Das Ergebnis der Entwicklung ist ein Inline-Messsystem mit größtmöglicher Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit der Messwerte für die Prozesssteuerung im Vergleich zu den am Markt verfügbaren Systemen.

Multiparametersensorik: Kombination der Vibronik- und Ultraschalltechnologie

Um die oben genannten Probleme zu lösen, wurde ein neues Gerät entwickelt, das Multisensortechnologien umfasst. Der Sensor sendet die gemessenen Daten direkt in die Cloud und benötigt lediglich eine Stromversorgung. Er basiert auf dem Design eines Stimmgabel-Grenzschalters, der seit vielen Jahrzehnten erfolgreich in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie eingesetzt wird. Eine Dichte- und Viskositätsmessung wurde mit einer Ultraschall-Laufzeitmessung und zwei genauen Temperaturmessungen innerhalb des kompakten Edelstahl-Sensorelements erweitert.

Das Sensorelement selbst wurde konstruktiv verbessert, um den Einfluss von Gasblasenbildung und Ablagerungen an der Sensoroberfläche zu verringern. Dieser Konstruktionsansatz war ein Weg, viele der Kundenprobleme zu beseitigen und eine stabile und zuverlässige Messung der Temperatur, Dichte und Schallgeschwindigkeit zu gewährleisten. Der Brauer kann den Sensor direkt im Gärtank einsetzen, entweder von der Seite oder von oben - je nach den Gegebenheiten seiner Anlage. Auf diese Weise erhält er eine kontinuierliche, langzeitstabile und genaue Messung, ohne dass er Proben nehmen muss. Zusätzlich unterstützt der Einsatz des neu entwickelten Sensors die Messung am Ort des Geschehens im Tank. Er hat nicht den Nachteil, dass er die Flüssigkeit am Boden des Tanks beproben

muss, wohin Hefe und andere Bestandteile absinken könnten.

Da der neu entwickelte Sensor die Temperatur, Dichte und Schallgeschwindigkeit in einem gleichen und kleinen Volumen direkt erfasst, ist es möglich, Konzentrationen von zwei Komponenten in einer Flüssigkeit, wie Bier, genau zu bestimmen und damit weitere Sensoren überflüssig zu machen. Die kontinuierliche Übertragung der Messdaten direkt in die Cloud bietet vielfältige Möglichkeiten, die Messdaten auch kundenspezifisch zu verarbeiten. Es wurden Algorithmenblöcke auf Basis der Stöchiometrie entwickelt und durch mehrere empirische Studien und Analysen verschiedener Biere verifiziert. Diese Algorithmenblöcke können einzeln verwendet, oder miteinander in Beziehung gesetzt werden, um die gewünschten Prozessgrößen über die Cloud-Oberfläche an den Brauer auszugeben.

Zudem ist es möglich, weitere Erkenntnisse, wie die Vergärungskinetik, über die Vorgänge im Prozess zu gewinnen. Zum Beispiel die Meldung von abnormalem Hefeverhalten durch Vergleich mit historischen Gärungen und der hochauflösenden Viskositätsmessung. Oder der Beginn und das voraussichtliche Ende einer Gärung sowie die Differenz zu benutzerdefinierten Alarmschwellen.

Bisherige Antriebstechnologie vibronischer Sensoren

Der Vorteil der Dichtemessung mittels vibronischer Sensoren von Endress+Hauser SE+Co. KG ist die einfache Inbetriebnahme, die Möglichkeit mit stationären Medien zu arbeiten, aber vor allem die leichte Reinigung. Außerdem lassen sich solche Sensoren sehr einfach mit verschiedenen Beschichtungen versehen, so dass sie auch in aggressiven Medien eingesetzt werden können. Ein Nachteil bestehender vibronischer Sensoren, auf der Basis von Schwinggabel-Dichtemesssystemen, ist die für Brauprozesse unzureichende Dichtegenauigkeit von bis zu $\Delta\rho = \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$ [4]. Bestehende Inline-Sensorsysteme zur Messung der Dichte auf der Basis von Biegeschwingern schaffen im Vergleich dazu eine Genauigkeit von bis zu $\Delta\rho = 0.00005 \text{ g/cm}^3$ [1].

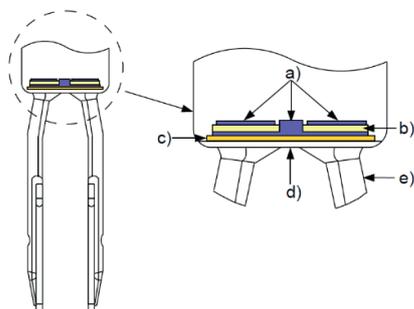


Abb. 2: Aufbau eines klassischen vibronischen Sensors.
a) Elektroden, b) piezoelektrisches Element, c) Isolierscheibe, d) Membran, e) Schwinggabel

Um in den Bereich der Genauigkeiten von Biegeschwingern zu gelangen, musste ein völlig neues Konzept für einen schwinggabelbasierten Sensor erarbeitet werden, der

zusätzlich die Ultraschallmesstechnik sowie die Temperaturmessung in einem Gerät vereint. Um dies zu realisieren, wurde das Antriebskonzept neu konzipiert. Die derzeit auf dem Markt befindlichen vibronischen Sensoren besitzen eine relativ flexible Membran (Abb. 2). Dabei wird ein piezoelektrisches Element zur Anregung und zum Empfang der Signale kraftschlüssig auf eine Membran aufgebracht. Über diese Membran können die auf ihr angeordneten Schwinggabel-Paddel zu resonanten Schwingungen angeregt werden. Problematisch bei solchen Realisierungsformen ist, dass auf dieser Membran keine zusätzlichen Sensoren angebracht werden können, da das Vibrationssystem sonst erheblich an Effizienz und Genauigkeit verlieren würde. Damit ist die für diese Anwendung notwendige Multiparameterfähigkeit vibronischer Sensoren nur schwer zu realisieren.

Neuentwickeltes Antriebskonzept vibronischer Sensoren

Im Folgenden wird ein neues Antriebskonzept vorgestellt, welches die zuvor genannten Nachteile beseitigt [5]. Dazu wurden die piezoelektrischen Elemente direkt in den Fußbereich der Gabelpaddel integriert, was eine flexible Membran überflüssig macht (hellblaue Elemente in Abb. 3).

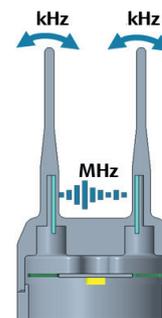


Abb. 3: Gleichzeitiger Antrieb des mechanischen Resonators (niedrige Frequenz) und des Ultraschallsensors (hohe Frequenz) mit denselben piezoelektrischen Elementen

Die neue Antriebstechnik ermöglicht die simultane Messung der Schallgeschwindigkeit, indem die piezoelektrischen Elemente, zusätzlich zur Anregung des niederfrequenten mechanischen Resonators (im kHz-Bereich), kurze akustische Impulse (im MHz-Bereich) zwischen den Paddeln senden und empfangen (Abb. 3).

Der große Vorteil dieses Sensorkonzepts ist, dass nur ein aktives Element, sowohl für die vibronische, als auch für die lauffzeitbasierende Messung, verwendet wird. Sollte das piezoelektrische Element beschädigt sein, fallen beide Messverfahren simultan aus. Damit ist ausgeschlossen, dass ausschließlich eine Messung ausfällt und unwissentlich das gesamte Messergebnis des Multiparameter-Gerätes verfälscht wird. Darüber hinaus kann die Funktionsfähigkeit der piezoelektrischen Elemente durch die Überwachung der piezoelektrischen Kapazität kontinuierlich überwacht werden.

Das neue Antriebskonzept, basierend auf einem massiven, topfförmigen Boden anstelle einer Membran, ermöglicht zudem die Integration eines Temperatursensors direkt im

Volumen, wo die Dichte- und Schallgeschwindigkeit der Prozessflüssigkeit gemessen wird. Damit kann die Temperaturkompensation der gemessenen Größen hochpräzise durchgeführt werden (Abb. 4).

Um die geforderten Genauigkeiten der beiden Messverfahren - Vibronik und Ultraschall - zu erreichen, sind im Sensorelement zwei Temperatursensoren in unterschiedlicher Höhe angeordnet [6]. Einer zur Bestimmung der Flüssigkeitstemperatur an der Oberseite des zylindrischen Elements, ein weiterer auf der Höhe der Ultraschallmessung (Abb. 4).

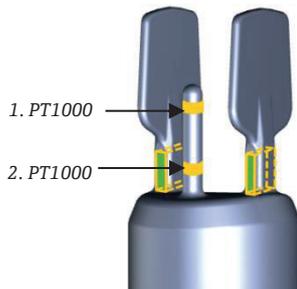


Abb. 4: Platzierung der beiden PT1000 Temperaturfühler

Dadurch werden auftretende Temperaturgradienten wirksam kompensiert und gleichzeitig die temperaturabhängigen Steifigkeitsänderungen im unteren Bereich der Paddel des mechanischen Resonators korrigiert. Als Ergebnis können Genauigkeiten von $\Delta\rho = \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$ und $\Delta v = \pm 0.2 \text{ m/s}$ erreicht werden.

Über die Kapazitätsmessung der piezoelektrischen Elemente können wiederum die beiden Temperatursensoren überwacht werden, da die Kapazität des piezoelektrischen Antriebselements stark temperaturabhängig ist [7]. Damit ist ausgeschlossen, dass, wenn das Sensorsystem Werte liefert, diese durch den Ausfall eines Messprinzips verfälscht werden. Des Weiteren kann die Alterung der piezoelektrischen Elemente erkannt werden. Diese physikalischen Phänomene können zur vorausschauenden Wartung oder zur Überwachung des Gesundheitszustandes des Gerätes genutzt werden. Darüber hinaus lässt sich das Sensorsystem sehr leicht reinigen und stellt ein echtes In-line-Sensorsystem für die Überwachung von Gärprozessen dar, das auf der Kombination von Dichte- und Ultraschallmesstechnik basiert. Ein häufiges Problem bei Sensoren, die in gashaltige Flüssigkeiten, wie z.B. Bier, eingetaucht werden, ist die Bildung von Gasblasen auf der Sensoroberfläche. Eine interessante Eigenschaft, die sich aus der neu entwickelten Antriebstechnik ergibt, ist die Möglichkeit, die Oberfläche, auf der die beiden Paddel des mechanischen Sensors montiert sind, gekrümmt zu gestalten [8], was bei einer Konstruktion als schwingende Membran praktisch nicht möglich ist. Dadurch werden Gasblasen, die sich auf einer ebenen Fläche ansammeln könnten, wenn der Multisensor von oben im Tank installiert ist, durch die gewölbte Fläche nach außen getrieben. Damit ist die Funktionsfähigkeit unabhängig von der Anordnung des Sensorsystems im Tank gewährleistet. Durch seine kompakte Größe, seine verschiedenen Rohrverlängerungen und Prozessan-

schlüsse kann der Multisensor auch an unterschiedliche Tanksysteme angepasst werden. So haben die Brauer die Möglichkeit, das Sensorsystem auch nachträglich in ihre Tanks zu integrieren.

Einfluss der Messgenauigkeit auf die Berechnung der Bierparameter

Betrachtung des Ethanolgehaltfehlers in Wasser

Der Ethanolgehaltfehler ΔC_{Eth} in wässrigen Ethanolösungen in Abhängigkeit der Dichte ρ_{20} bei 20°C kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{dC_{\text{Eth}}}{d\rho_{20}} = 12769.798 \cdot \rho_{20} - 13401.11$$

Die Abweichung beträgt, im Bereich $\rho_{20} = 0,998 - 0,987 \text{ g/cm}^3$ bei einer Messgenauigkeit von $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$, $\pm 0,08 \text{ Vol. \%}$.

Der Einfluss der Temperatur T auf die Lösungsdichte $\rho(T)$ wurde in einem Bier mit 7.9 Gew. % Ethanol in einem Temperaturbereich von $0 - 30^\circ\text{C}$ bestimmt:

$$\frac{d\rho(T)}{dT} = -1.021 \cdot 10^{-5} \cdot T - 3.37 \cdot 10^{-5}$$

Für eine Messung mit einer Temperaturgenauigkeit von $\pm 0,10^\circ\text{C}$ beträgt die Abweichung $\Delta\rho(T) = \pm 0.00003 \text{ g/cm}^3$. Es entspricht einer Konzentrationsabweichung von $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm 0.02 \text{ Vol. \% Ethanol}$.

Die Gesamtabweichung des Ethanolgehalts aufgrund eines Dichtemessfehlers von $\Delta\rho = \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$ und einem Temperaturfehler von $\Delta T = \pm 0.10^\circ\text{C}$ beträgt somit $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm(0.08 + 0.02) = \pm 0.10 \text{ Vol. \%}$.

Der Ethanolgehaltfehler ΔC_{Eth} in wässrigen Ethanolösungen in Abhängigkeit der inkrementellen Schallgeschwindigkeit Δv kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{dC_{\text{Eth}}}{d(\Delta v)} = 4.5242 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta v + 1.5618 \cdot 10^{-1}$$

Mit der inkrementellen Schallgeschwindigkeit $\Delta v = v - v_{\text{H}_2\text{O}}$ in m/s; und der Schallgeschwindigkeit im Wasser $v_{\text{H}_2\text{O}}$ in m/s.

Mit einer Messgenauigkeit von $\Delta v = \pm 0.2 \text{ m/s}$ in einem Konzentrationsbereich des Ethanolgehalts von $C_{\text{Eth}} = 0 - 15 \text{ Vol. \%}$ beträgt der Konzentrationsfehler $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm 0.03 \text{ Vol. \%}$.

Der Einfluss der Temperatur T auf die inkrementelle Schallgeschwindigkeit Δv wurde in einem Konzentrationsbereich von $C_{\text{Eth}} = 0 - 8 \text{ Gew. \%}$ und einem Temperaturbereich von $T = 0 - 30^\circ\text{C}$ bestimmt.

Im Extremfall, mit $C_{\text{Eth}} = 8 \text{ Gew. \%}$, gilt:

$$\frac{d(\Delta v)}{dT} = 0.0306 \cdot T - 2.1403$$

Für eine Messung mit einer Temperaturgenauigkeit von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt die maximale Abweichung der Schallgeschwindigkeit $\Delta v = \pm 0.2$ m/s. Dies entspricht einer Konzentrationsabweichung im Ethanolgehalt von $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm 0.03$ Vol. %.

Die Gesamtabweichung des Ethanolgehalts aufgrund eines Schallgeschwindigkeitsmessfehlers von $\Delta v = \pm 0.2$ m/s und einem Temperaturfehler von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm(0.03 + 0.03) = \pm 0.06$ Vol. %.

Bei Betrachtung der gesamten auftretenden Fehler des Ethanolgehalts nach Dichte und Schallgeschwindigkeit, für wässrige Lösungen von Ethanol und Extrakt, ergeben sich folgende Zusammenhänge:

Aufgrund einer Temperaturerhöhung steigt die Schallgeschwindigkeit v , wobei die inkrementelle Schallgeschwindigkeit Δv und die Dichte ρ sinken. Eine Verringerung von Δv bedeutet eine Senkung des Ethanolgehalts C_{Eth} , wobei eine Verringerung der Dichte ρ eine Steigerung des Ethanolgehalts C_{Eth} bedeutet. Da die Temperaturschwankungen gleichzeitig beide Messparameter beeinflussen, werden geringe Temperaturfehler kompensiert. Dadurch ergibt sich ein Gesamtfehler $\Delta C_{\text{Eth,ges}}$ des Ethanolgehalts in Abhängigkeit von Dichte-, Schallgeschwindigkeits- und Temperaturfehlern von:

$$\Delta C_{\text{Eth,ges}} = \pm(0.08 + 0.03 + 0.03 - 0.02) = \pm 0.12 \text{ Vol}\%$$

Betrachtung des Extraktgehaltfehlers in Wasser

Die Änderung des Extraktgehalts in wässrigen Saccharoselösungen aufgrund eines Messfehlers der Dichte kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{dC_{\text{Ext}}}{d\rho_{20}} = -403.468 \cdot \rho_{20} + 661.193$$

mit dem Stoffgehalt C_{Ext} in Gew. % (Stoffmasse/Lösungsmasse in %).

Im Bereich ρ_{20} von $0.9982 - 1.099$ g/cm³ und einer Messgenauigkeit von ± 0.0001 g/cm³ beträgt die Abweichung ± 0.03 Gew. %.

Der Temperatureinfluss auf die Lösungsdichte wurde mit einem Maximalextraktgehalt von 19 °P in einem Temperaturbereich von $T = 0 - 30$ °C bestimmt:

$$\frac{d\rho(T)}{dT} = -7.542 \cdot 10^{-6} \cdot T - 1.578 \cdot 10^{-4}$$

Für eine Messung mit einer Temperaturgenauigkeit von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt die Abweichung im Extremfall $\Delta \rho = \pm 0.00004$ g/cm³. Es entspricht einer Konzentrationsabweichung des Extraktgehalts von $\Delta C_{\text{Ext}} = \pm 0.01$ Gew. %.

Die Gesamtabweichung des Extraktgehalts aufgrund eines Dichtemessfehlers von $\Delta \rho = \pm 0.0001$ g/cm³ und eines Temperaturfehlers von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt $\Delta C_{\text{Ext}} = \pm(0.03 + 0.01) = \pm 0.04$ Gew. %.

Die Änderung des Extraktgehalts ΔC_{Ext} in wässrigen Lösungen aufgrund eines Messfehlers der Schallgeschwindigkeit, ergibt sich zu:

$$\frac{dC_{\text{Ext}}}{d(\Delta v)} = -1.39114 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta v + 3.0708 \cdot 10^{-1}$$

Mit einer Messgenauigkeit der Schallgeschwindigkeit von $\Delta v = \pm 0.2$ m/s in einem Konzentrationsbereich von $C_{\text{Ext}} = 0 - 20$ °P beträgt der Konzentrationsfehler des Extraktgehalts $\Delta C_{\text{Ext}} = \pm 0.06$ Gew. %.

Der Einfluss der Temperatur T auf die Schallgeschwindigkeitsmessung wurde in einem Konzentrationsbereich von $C_{\text{Ext}} = 0 - 19$ °P und einem Temperaturbereich von $T = 0 - 30$ °C bestimmt. Im Extremfall bei 19 °P gilt:

$$\frac{d(\Delta v)}{dT} = 8.04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8.492 \cdot 10^{-1}$$

Für eine Messung mit einer Temperaturgenauigkeit von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt die maximale Abweichung der Schallgeschwindigkeit $\Delta v = \pm 0.08$ m/s. Es entspricht einer Konzentrationsabweichung von $\Delta C_{\text{Ext}} = \pm 0.02$ Gew. %.

Die Gesamtabweichung des Extraktgehalts aufgrund eines Messfehlers der Schallgeschwindigkeit von $\Delta v = \pm 0.2$ m/s und eines Temperaturfehlers von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt $\Delta C_{\text{Ext}} = \pm(0.06 + 0.02) = \pm 0.08$ Vol. %.

Der gesamte Fehler $\Delta C_{\text{Ext,ges}}$ des Extraktgehalts nach Dichte und Schallgeschwindigkeit für wässrige Lösungen von Ethanol und Extrakt ergibt sich aus der Summe der zuvor berechneten Konzentrationsfehler:

$$\Delta C_{\text{Ext,ges}} = \pm(0.04 + 0.08) = \pm 0.12 \text{ Gew.}\%$$

Einfluss der Proteine und Aminosäuren auf die Messgenauigkeit

Proteine und Aminosäuren beeinflussen überwiegend die Schallgeschwindigkeit in der Extraktlösung. Durch Ersetzen von beispielsweise 0.25 Gew. % Dextrin durch L-Prolin bleibt die Dichte nahezu unverändert, obwohl die Schallgeschwindigkeit um $v \approx 0.8$ m/s steigt.

Dadurch verschlechtern sich im Extremfall die erreichbaren Genauigkeiten auf:

$$\begin{aligned} \Delta C_{\text{Eth,ges}} &= \pm 0.25 \text{ Vol.}\% \\ \Delta C_{\text{Ext,ges}} &= \pm 0.35 \text{ Gew.}\% \end{aligned}$$

Fehlergrenzen des Berechnungsverfahrens

Die Algorithmen berechnen die Konzentrationen des Ethanolgehalts C_{Eth} und Extraktgehalts C_{Ext} aus der Dichtemessung, mit einer Messgenauigkeit von $\Delta \rho = \pm 0.0001$ g/cm³, und einer Schallgeschwindigkeitsmessung, mit einer Messgenauigkeit von $\Delta v = \pm 0.2$ m/s, in einem Temperaturbereich von $T = 0 - 30$ °C, mit einer Messgenauigkeit von $\Delta T = \pm 0.10$ °C, mit folgenden Genauigkeiten:

Typ-Werte (Standardbier):

$$\Delta C_{\text{Eth,ges}} = \pm 0.12 \text{ Vol. \%}$$

$$\Delta C_{\text{Ext,ges}} = \pm 0.12 \text{ Gew. \%}$$

Extrem-Werte (Bier mit stark abweichendem Proteingehalt im Extrakt):

$$\Delta C_{\text{Eth,ges}} = \pm 0.25 \text{ Vol. \%}$$

$$\Delta C_{\text{Ext,ges}} = \pm 0.35 \text{ Gew. \%}$$

Einfluss der Probenvorbereitung auf die Messergebnisse



Abb. 5: Typische Filtration nach MEBAK

Vor einer Bieranalyse mit einem Laboranalysegerät (Biegeschwinger von Anton Paar oder Mettler Toledo) oder mit einem kombinierten Dichte- und IR-Messgerät (Anton Paar Alcolyzer) muss die Probe vorab filtriert und entgast werden. Hier verwenden Brauereien üblicherweise die klassische MEBAK-Methode mittels konischem Trichter und Filterpapier. Um ein Abdampfen des Ethanol zu reduzieren, sollte der Filter mit einem Deckel abgedeckt werden. Das Probevolumen beträgt ca. 250 ml, die Flüssigkeit wird zweimal mit einem Filter filtriert (Abb. 5). Danach wird das Filtrat in einer Flasche mit einem Gummistopfen mehrmals kräftig geschüttelt, um die Probe zu entgasen. Eine Filtration dauert min. 30 Minuten und kann je nach Hefeanteil auch länger dauern. In dieser Zeit kann eine Probe teilweise Ethanol und Wasser verlieren. Für einen Vergleich wurden spezielle PVDF Einwegfilter mit $0.45 \mu\text{m}$ zur Filtration verwendet. Die Filtration dauert mit diesen Filtern nur wenige Minuten, wodurch Stoffverluste durch ein Abdampfen vollständig ausgeschlossen werden können. Im Rahmen der Untersuchung wurden zwei Bierproben nach verschiedenen Verfahren getestet. Einmal mit einem Flaschenbier, welches folgend als Bier a) benannt wird und einem noch nicht fertig gegärtem Bier während der Vergärung, welches im Folgenden mit Bier b) gekennzeichnet wird. Jede Probe wurde nach der Optimierten-Methode und der MEBAK-Methode vorbereitet. Anschließend wurde die Dichte ρ_{20} und die Schallgeschwindigkeit v_{20} bei 20°C gemessen und die Proben zusätzlich analytisch untersucht (Tab. 1 und Tab. 2).

Tab. 1: Dichte und Schallgeschwindigkeit von Fertigbier nach unterschiedlicher Probenvorbereitung

Bier a)	Optimiert	MEBAK	$ \Delta $
ρ_{20} (g/cm ³)	1.0087	1.0087	0.0000
v_{20} (m/s)	1531.8	1530.5	1.3

Tab. 2: Dichte und Schallgeschwindigkeit von nicht fertig vergorenem Bier nach unterschiedlicher Probenvorbereitung

Bier b)	Optimiert	MEBAK	$ \Delta $
ρ_{20} (g/cm ³)	1.0037	1.0038	0,0001
v_{20} (m/s)	1521.5	1520.1	1.4

In beiden Bierproben, welche nach der MEBAK-Methode vorbereitet wurden, bleibt die Dichte mit einer Genauigkeit von $\Delta\rho = \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$ unverändert, die Schallgeschwindigkeit sinkt jedoch um $\Delta v \approx 1.3 \pm 0.4 \text{ m/s}$. Dies kann durch ein Abdampfen des Ethanol während der Filtration erklärt werden.

Tab. 3: Fertigbier analysiert nach unterschiedlicher Probenvorbereitung

Bier a)	Optimiert	MEBAK	$ \Delta $
$C_{\text{Ext},120}$ (Gew. %)	4.25	4.2	0.05
C_{Eth} (Gew. %)	4.14	4.01	0.13
C_{Eth} (Vol. %)	5.29	5.12	0.15
C_{Stw} (Gew. %)	12.69	12.39	0.30

Tab. 4: Nicht fertig vergorenes Bier analysiert nach unterschiedlicher Probenvorbereitung

Bier b)	Optimiert	MEBAK	$ \Delta $
$C_{\text{Ext},120}$ (Gew. %)	2.84	2.80	0.04
C_{Eth} (Gew. %)	3.57	3.41	0.16
C_{Eth} (Vol. %)	4.54	4.34	0.20
C_{Stw} (Gew. %)	10.16	9.83	0.33

Während der Extraktgehalt nach der Filtrierung mittels der beiden herangezogenen Methoden nahezu konstant bleibt, sinkt der Ethanolgehalt nach der MEBAK-Methode um $\Delta C_{\text{Eth}} \approx 0.13 - 0.16 \text{ Gew. \%}$ (siehe Tab. 3 und Tab. 4). Diese Werte korrelieren mit der Veränderung der Schallgeschwindigkeit von $\Delta v = 0.8 \text{ m/s}$ pro $\Delta C_{\text{Eth}} = 0.1 \text{ Gew. \%}$ Ethanolgehalt im Bier (typisches Verhalten in einem Bier mit $C_{\text{Eth}} < 7 \text{ Vol. \%}$ Ethanolgehalt).

Fazit

Die Abdampfungsverluste bei der MEBAK-Methode haben keinen Einfluss auf die Bierdichte (in einem Genauigkeitsbereich von $\Delta\rho = \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$).

Ein Verlust an Ethanolgehalt durch die MEBAK-Methode im Bereich von $\Delta C_{\text{Eth}} = 0.10 - 0.20 \text{ Gew. \%}$ (Vol. %) kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Daraus wird ersichtlich, dass eine analytische Messung der Ethanolkonzentration, mittels eines Labormessgerätes, nach der Standard-Probenvorbereitung nach MEBAK, einen bis zu $\Delta C_{\text{Eth}} = 0.20 \text{ Vol. \%}$ geringeren Wert ergeben kann in Bezug auf die tatsächliche Konzentration im Prozess.

Ergebnisse

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse einer realen Vergärung einer Stammwürze in einem Gärtank dargestellt. Dafür wurde der QWX43 von oben in den Gärtank integriert. Für die Messung wurden 200 l Stammwürze mit einer obergärigen Würze und einer Hauptgärttemperatur

von $T = 10\text{ °C}$ vergoren. Der relative Spundungsdruck betrug dabei $P = 1,0\text{ bar}$ (von Beginn der Hauptgärung). Zum Zeitpunkt der Probenahme wurden die Messwerte des QWX43 notiert. Die jeweilige Probe wurde anschließend zeitnah für die Labormessung mittels der MEBAK-Methode (B-420.00.000) vorbereitet. Dazu wurde die Probe geschüttelt (entgast) und anschließend über einen Faltenfilter filtriert. Als Kontrollmessgerät diente der Alcozyler DMATM 5000M der Firma Anton Paar (im weiteren Alcozyler genannt).

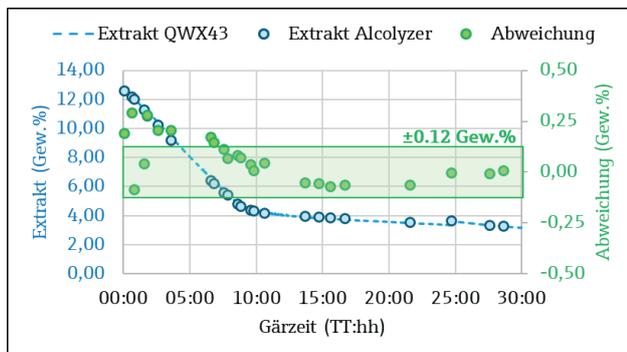


Abb. 6: Ergebnisse der Extraktauswertung mit dem QWX43

In Abb. 6 sind die Ergebnisse der Extraktauswertung mittels des QWX43 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass gerade am Anfang der Gärung, zum Zeitpunkt der höchsten Gäraktivität, die Abweichungen zwischen dem QWX43 und dem Alcozyler (grüne Punkte) deutlich größer ausfallen als gegen Ende der Gärphase. Dies erschließt sich daraus, dass die Probe während der Probenvorbereitung (Dauer $\geq 30\text{ min}$) weiter vergoren wird und somit die Messergebnisse verfälscht. Dies ist gegen Ende der Gärung immer weniger der Fall. In allen Abbildungen ist zudem der theoretisch mögliche Genauigkeitsbereich der Extrakt- und Ethanolauswertung des QWX43 ($\Delta C_{\text{Ext,ges}} = \pm 0,12\text{ Gew.}\%$ und $\Delta C_{\text{Eth,ges}} = \pm 0,12\text{ Vol.}\%$) in grün markiert, welche durch Messfehler der Dichte, Schallgeschwindigkeit und Temperatur im Prozess entstehen können. Es zeigt sich, dass der QWX43 sehr gute Ergebnisse in der Extraktauswertung zeigt.

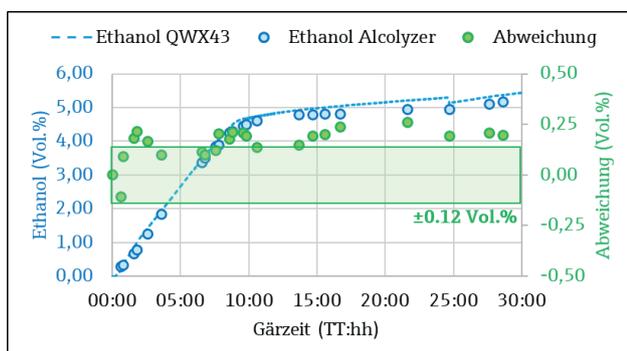


Abb. 7: Ergebnisse der Ethanolauswertung mit dem QWX43

In Abb. 7 sind die Ergebnisse der Ethanolauswertung dargestellt. Hier wird ersichtlich, dass der Ethanolgehalt durch Abdampfung während der MEBAK-Probenvorbereitung um $\Delta C_{\text{Eth}} \approx 0,20\text{ Vol.}\%$ gegenüber den mittels dem QWX43 direkt im Tank ausgewerteten Werten sinkt, wodurch eine

Abweichung zwischen den Werten direkt im Tank und den Werten der mittels des Alcozylers analysierten Proben entsteht. Dieser Fehler kann vorab berücksichtigt werden, sofern eine Probenvorbereitung nach MEBAK verwendet wird. Die korrigierten Werte sind in Abb. 8 dargestellt.

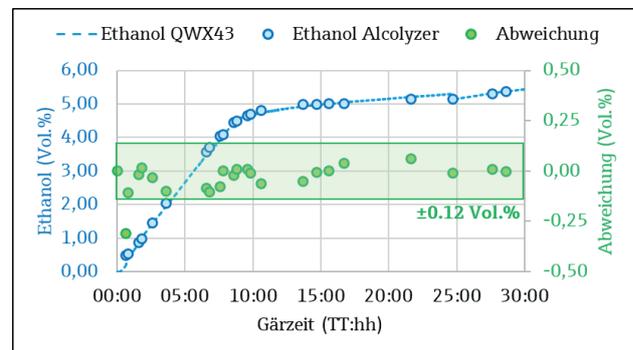


Abb. 8: Ergebnisse der Ethanolauswertung mit dem QWX43 (Fehler durch MEBAK-Probenvorbereitung korrigiert)

Hier ist wieder zu erkennen, dass gerade im Anfangsstadium, dem Zeitpunkt der maximalen Gäraktivität, wie schon zuvor beschrieben, etwas größere Abweichungen entstehen können. Die Abweichungen liegen jedoch größtenteils im theoretisch möglichen Bereich von $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm 0,12\text{ Vol.}\%$.

Literatur

- [1] ANTON PAAR GMBH: *Beer Monitor 5500/5600*, <https://www.anton-paar.com/de-de/produkte/de-tails/bier-monitor-55005600/>, (accessed 28 October 2022)
- [2] CENTEC: *BEER MONITOR*, <https://www.centec.de/sensors/brewery/beer-monitor/>, (accessed 28 October 2022)
- [3] FORTIN, T. J.; LAESECKE, A.; FREUND, M.; OUTCALT, S.: Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 57. Jg., S. 276-285
- [4] EMERSON ELECTRIC COMPANY: *Micro Motion Schwinggabel Dichtemesssystem FDM*, <https://www.emerson.com/de-de/catalog/automation-solutions-de-de/measurement-instrumentation-de-de/density-viscosity-de-de/micro-motion-sku-fdm-de-de>, (accessed 28 October 2022)
- [5] LOPATIN, S.; SCHLEIFERBÖCK, J.; BRENGARTNER, T.: *Vibronischer Multisensor*. Patentmeldung, 07. 5 2020. DE102018127526A1
- [6] SCHLEIFERBÖCK, J.; BRENGARTNER, T.; LOPATIN, S.; SPRINGMANN, T.; KUHNEN, R.: *Vibronischer Multisensor*. Patentmeldung, 17. 12 2020. DE102019116150A1
- [7] GIRARDEY, R.; SAUTERMEISTER, M.; BRENGARTNER, T.: *Phasenregleinheit für vibronischen Sensor*. Patentmeldung, 02. 2 2017. DE102015112421A1
- [8] SCHLEIFERBÖCK, J.; BRENGARTNER, T.; LOPATIN, S.; ROSENHEIM, J.: *Vibronischer Sensor mit reduzierter Anfälligkeit für Gasblasenbildung*. Patentmeldung, 19. 8 2021. DE102020104065A1