

Abschlussbericht

Thema:

Untersuchungen zum Ausdampfverhalten von Aromastoffen bei der Würzekochung aus verfahrenstechnischer Sicht (Kennziffer 2473)

Forschungsstelle:

Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde

Leiter der Forschungsstelle:

Prof. Dr.-Ing. K. Sommer

Projektleiter:

Dipl.-Ing. M. Hertel

Verfasser des Berichtes:

Dipl.-Ing. M. Hertel

Datum:

15.01.2007

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung des Forschungsvorhabens
2. Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen
 - 2.1 Ergebnisse der Literaturrecherche
 - 2.2 Ergebnisse der Vermessung der Phasengleichgewichte
 - 2.3 Ermittelte Rückstandskurven
3. Zusammenfassung und Ausblick
4. Literaturverzeichnis

Untersuchungen zum Ausdampfverhalten von Aromastoffen bei der Würzekochung aus verfahrenstechnischer Sicht

1. Zusammenfassung des Forschungsvorhabens

Der Prozess der Würzekochung hat im Zuge der Bierbereitung diverse Aufgaben zu erfüllen. So kommt ihm neben den Aufgaben der Lösung und Isomerisierung von Hopfenbitterstoffen, der Ausscheidung von Eiweißstoffen, der Inaktivierung von Enzymen, der Sterilisation der Würze, dem Eindampfen von Wasser zur Erzielung einer beabsichtigten Würzekonzentration und der Bildung erwünschter Aromakomponenten, auch starke Bedeutung im Bereich des Ausdampfens von unerwünschten Stoffen zu. Mit Ausnahme der Ausdampfung laufen alle Vorgänge auch bei Temperaturen nahe des Siedepunktes ab. Die eigentliche Verdampfung stellt den energieaufwendigsten Schritt im Zuge des gesamten Brauprozesses dar. Um die zur Würzebereitung benötigte Energie zu reduzieren, wird der Prozess der Kochung in eine Heißhaltephase und eine Verdampfungsphase unterteilt. Die Verdampfung erfolgt durch Stripping [1], wodurch sich die leichterflüchtigen Stoffe (hier die Würzearomastoffe) im Dampf stark anreichern. Dies würde zu einer drastischen Reduktion der zur Ausdampfung benötigten Gesamtverdampfung führen, wodurch sich die aufzubringende Energie minimieren lässt. Zur Planung und Konstruktion eines solchen Würzekochsystems ist die Kenntnis des Ausdampfverhaltens der einzelnen Aromakomponenten unabdingbar.

Im Zuge dieses Forschungsvorhabens wurde zunächst eine ausgiebige Literaturrecherche durchgeführt.

Um das Ausdampfverhalten der einzelnen Würzearomastoffe zu verstehen, wurden hierauf mittels einer dynamischen Phasengleichgewichtsapparatur [2] die Phasengleichgewichte von wichtigen, im Verlauf der Würzekochung auszudampfenden Aromastoffen vermessen. Bei der Vermessung der Phasengleichgewichte war vor allem der Bereich starker Verdünnung der Aromastoffe in Wasser wichtig, da Aromakomponenten in der Würze in einem ppm- bis ppb-Bereich vorliegen [3, 4].

Neben dem Ausdampfen werden unerwünschte Aromastoffe jedoch teilweise auch in beträchtlichem Maße während der Würzekochung aus ihren Vorläufern nachgebildet. Dieser

Vorgang ist von der Kochzeit und auch stark von der Kochtemperatur abhängig. Folglich muss zum Erreichen einer verfahrenstechnischen Optimierung des Würzekochprozesses nicht nur das Ausdampfverhalten sondern auch die Reaktionskinetik der Nachbildung der einzelnen Würzearomastoffe bekannt sein, um eine Verknüpfung von chemischer Reaktion (Nachbildung) und Verdampfung (Austreibung) herzustellen. Für Aromakomponenten, über die keine reaktionskinetischen Literaturdaten existieren, wurden mit einer am Lehrstuhl vorhandenen Apparatur [5] die jeweilige Reaktionsordnung sowie Reaktionskonstanten der Nachbildung während der Würzekochung ermittelt.

2. Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen

Bei Würzearomastoffen ist der Bereich der Gleichgewichtskurve relevant, in dem die Aromakomponente in unendlicher Verdünnung vorliegt. In diesem Bereich verläuft die Gleichgewichtskurve linear, da der Aktivitätskoeffizient hier nicht mehr von der Konzentration der Aromakomponente, sondern nur noch von der Temperatur abhängig ist. Darüber hinaus ist es möglich, eine Mischung wie Würze, in der die Konzentrationen mehrerer Aromakomponenten gegen null gehen und eine Komponente gegen eins (Wasser), wie mehrere, einzelne, getrennte Zweistoffgemische zwischen der jeweiligen Aromakomponente und Wasser zu betrachten [6].

2.1. Ergebnisse der Literaturrecherche

Bei der durchgeführten Literaturrecherche stellte sich heraus, dass die für die Würzekochung relevanten Zweistoff-Gleichgewichte für diesen Druck- bzw. Temperaturbereich noch nicht vermessen wurden [7]. Die meisten vorhandenen Datensätze sind näherungsweise aus Löslichkeitsmessungen bei Temperaturen unter 95 °C ermittelt worden.

Da die relevanten Phasendiagramme bisher noch nicht vermessen wurden, konnte auch nicht auf bestehende Datensätze zurückgegriffen werden. In den letzten Jahren wurde zwar eine Vielzahl von Vorausberechnungsmethoden für Phasendiagramme entwickelt, die an experimentell ermittelte Daten angepasst wurden, allerdings weisen diese Vorausberechnungsmethoden bei Wasser-Systemen mit extremen Mischungslücken, wie sie bei vielen Aromakomponenten in Wasser vorkommen können, große Mängel auf [8]. Darüber hinaus ist die Berechnung von Wasser-Systemen mit länger-kettigen Aldehyden und Alkoholen mit

Vorsicht zu betrachten, da bei der Anpassung der Wechselwirkungsparameter überwiegend experimentell ermittelte Daten kleinerer Aldehyde und Alkohole eingegangen sind.

2.2. Ergebnisse der Vermessung der Phasengleichgewichte

Tabelle 1 gibt die gemessenen Verteilungsfaktoren in unendlicher Verdünnung der untersuchten Würzearomastoffe mit ihrem Konfidenzintervall (95%) wieder. Eine genauere Beschreibung der durchgeführten Versuche kann der Literatur [9-14] entnommen werden.

Tabelle 1: Darstellung der gemessenen Verteilungsfaktoren

Aromastoff	K_i^∞
Dimethylsulfid	75.6 ± 6.4
2-Methylbutanal	57.5 ± 6.1
3-Methylbutanal	55.5 ± 5.9
Hexanal	48.3 ± 6.2
Benzaldehyd	$21,9 \pm 0.4$
2-Furfural	7.30 ± 0.14
Phenylethanal	5.57 ± 0.28
γ -Nonalacton	3.11 ± 0.13
2-Phenylethanol	2.21 ± 0.06

Wie Tabelle 1 zeigt, können die Verteilungsfaktoren der unterschiedlichen Aromastoffe stark voneinander abweichen. Bei der Würzekochung muss deswegen darauf geachtet werden, dass auch Komponenten mit einem kleinen Verteilungsfaktor in ausreichendem Maße ausgedampft werden.

2.3. Ergebnisse der kinetischen Messungen

Bei den kinetischen Messungen zeigte sich, dass nur die Komponente Dimethylsulfid nach einer Reaktion erster Ordnung sowie die Komponente 2-Furfural nach einer Reaktion nullter Ordnung bei der Würzekochung signifikant nachgebildet wird. In Tabelle 2 sind die ermittelten Reaktionskonstanten mit ihrem Konfidenzintervall (95%) gegeben. Eine genauere Beschreibung der durchgeführten Versuche kann der Literatur [15] entnommen werden.

Tabelle 2: Darstellung der ermittelten Reaktionskonstanten

Komponente	Reaktionsordnung	Temperatur	Reaktionskonstante
Dimethylsulfid	1	99,4 °C	$k_1 = (0,0231 \pm 0,0022) \frac{1}{\text{min}}$
2-Furfural	0	99,4 °C	$k_0 = (2,269 \pm 0,095) \frac{\mu\text{g}}{\text{l} \cdot \text{min}}$

Ein Vergleich der ermittelten Reaktionskonstanten ist aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktionsordnungen nicht möglich.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführte Literaturrecherche ergab, dass über das Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhalten von Würzearomastoffen bei gängigen Kochtemperaturen nahezu keine Datensätze vorliegen. Methoden zur Vorausberechnung dieses Verhaltens erweisen sich bei vorliegender, extremer Nicht-Idealität als zu ungenau, so dass die Gleichgewichtskurven dieser Aromastoffe experimentell bestimmt wurden. Die daraus ermittelten Rückstandskurven zeigen hervorragende Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Abnahme-Werten [16, 17].

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus Nachbildungskinetik und Ausdampfverhalten wichtiger auszutreibender Aromakomponenten ist es jetzt möglich, die benötigte Kochzeit bei optimaler Gesamtverdampfung für jedes Kochsystem zu ermitteln. Bestehende Kochsysteme können somit optimiert werden.

Darüber hinaus ist es anhand dieser Ergebnisse möglich, eine Strippingkolonne zur gezielten Austreibung unerwünschter Aromastoffe im Anschluss an die Whirlpoolrast bestmöglich auszulegen. Die Ergebnisse tragen letztendlich dazu bei, den Prozess der Würzebereitung in der geplanten Weise durchführen zu können.

4. Literaturverzeichnis

1. Gmehling, J. und Brehm, A.: Grundoperationen – Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 2, Verlag: Georg Thieme, Stuttgart, 1996.
2. o.V., *LABODEST*® Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichts-Apparatur. 1996, Fischer Labor- und Verfahrenstechnik GmbH, Bonn.
3. Narziß, L.: Abriß der Bierbrauerei, 6. Aufl., Verlag: Ferdinand Enke, Stuttgart, 1995.
4. Narziß, L.: Die Technologie der Würzereibereitung, Verlag: Ferdinand Enke, Stuttgart, 1985.
5. Schwill-Miedaner, A.: Würzekochung heute - gibt es Alternativen? Brauwelt 142 (2002), S. 603-615.
6. Alessi, P.; Fermeglia, M. und Kikic, I.: Significance of dilute regions. Fluid Phase Equilibria 70 (1991), S. 239-250.
7. DDB, <http://www.ddbst.de/new/Default.htm>. 2005.
8. Voutsas, E. C. und Tassios, D. P.: Prediction of Infinite Dilution Activity Coefficients in Binary Mixtures with UNIFAC. A Critical Evaluation. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996), S. 1438-1445.
9. Hertel, M. O. und Sommer, K.: Limiting Separation Factors and Limiting Activity Coefficients for 2-Furfural, γ -Nonalactone, Benzaldehyde, and Linalool in Water at 100 °C. J. Chem. Eng. Data 51 (2006), S. 1283-1285.
10. Hertel, M. O. und Sommer, K.: Limiting Separation Factors and Limiting Activity Coefficients for 2-Phenylethanol and 2-Phenylethanal in Water at 100 °C. J. Chem. Eng. Data 50 (2005), S. 1905-1906.
11. Hertel, M. und Sommer, K.: The behaviour of flavours during the boiling of wort. Berichte der Tagung: 12th CHAIR J. DE CLERCK: Flavours in Beer (2006), Leuven / Belgium.
12. Hertel, M. und Sommer, K.: Engineering investigations of the steaming-behaviour of flavours during the boiling of wort. Berichte der Tagung: 30th Congress of the European Brewery Convention (2005), Prag.
13. Hertel, M.; Scheuren, H. und Sommer, K.: Engineering investigations of the vapour-liquid-equilibrium of flavour-components at atmospheric wort boiling conditions (98.1 – 99.0 °C). Monatsschrift für Brauwissenschaft 60 (2006), S. 16-20.
14. Hertel, M. O., et al.: Limiting Separation Factors and Limiting Activity Coefficients for Hexanal, 2-Methylbutanal, 3-Methylbutanal, and Dimethylsulfide in Water at (98.1 to 99.0) °C. J. Chem. Eng. Data 52 (2007), S. 148-150.
15. Hertel, M.; Tippmann, J. und Sommer, K.: Engineering investigations of the recreating kinetics of flavour-components during the boiling of wort. Monatsschrift für Brauwissenschaft 59 (2006), S. 45-55.
16. Hertel, M., et al.: Die Würzekochung: Ausdampfvorgänge korrekt betrachtet Teil 1: Grundlagen der Verdampfung. Brauwelt 147 (2007), S. 22-26.
17. Hertel, M., et al.: Die Würzekochung: Ausdampfvorgänge korrekt betrachtet Teil 2: Bestätigung der Theorie durch Praxisversuche. Brauwelt 147 (2007), S. 48-50.