(19) REPUBLIK ÖSTERREICH Patentamt

(10) Nummer: **AT 412 676 B**

(12) # PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1490/2003
(22) Anmeldetag: 19.09.2003
(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.2004
(45) Ausgabetag: 25.05.2005

(51) Int. Cl.[7]: **G01N 37/00**

(73) Patentinhaber:
VOGELBUSCH GMBH
A-1050 WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUM BESTIMMEN DES ALKOHOLGEHALTES VON GÄRUNGSMAISCHEN

(57) Beim Erfindungsgegenstand handelt es sich um ein Verfahren zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Gärungsmaischen, wobei ein Näherungswert für den Alkoholgehalt mittels Infrarot- oder Halbleitersensor aus einem innerhalb des Gärungsreaktors an einer Permeationsmembran entlanggeführten Trägergasstrom ermittelt wird. Das ermittelte Signal wird mit einem Temperaturdifferenz-Kompensationsfaktor auf eine vorgegebene Referenztemperatur korrigiert. Um auch andere gelöste, den Alkoholwert verfälschende Inhaltsstoffe der Gärungsmaische zu kompensieren, wird die Leitfähigkeit der Maische gemessen und der ermittelte Wert zur Korrektur des gemessenen Alkoholwertes herangezogen. Die Meßsonde weist am Trägerkörper einen vom Trägergas durchströmten mittels einer Permeationsmembran abgedeckten Kanal 3 auf, sowie einen Temperaturmeßfühler 6 und ein Leitfähigkeitsmeßelement 8.

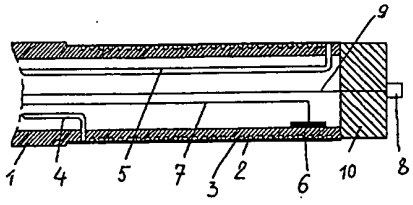


Fig. 2

AT 412 676 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Bestimmen des Alkoholgehaltes von Gärungsmaischen, wobei ein Näherungswert für den Alkoholgehalt mittels IR- oder Halbleitersensor aus einem innerhalb des Gärungsreaktors an einer Permeationsmembran entlanggeführten Trägergasstrom ermittelt wird, welches Signal durch einen Temperaturdifferenz-Kompensationsfaktor auf eine vorgegebene Referenztemperatur korrigiert wird, sowie auf eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Es hat sich gezeigt, daß bei einem solchen Verfahren in relativ reinen Alkohol-Wassergemischen wie etwa Wein oder ähnlichem der Alkoholgehalt mit zufriedenstellender Genauigkeit ermittelt werden kann, zumal die bei der Messung des Alkoholgehaltes als Einflußgröße auftretende Temperatur korrigiert ist. Die Temperatur kann zu einer Veränderung des Dampfdruckes von Alkohol führen und damit eine Konzentrationsänderung bei Messung mit einer Membransonde vortäuschen, die jedoch ihre Ursache lediglich in einer Abweichung zwischen Eich- und Meßtemperatur hat. Diese Änderung des Dampfdruckes kann positiv oder negativ sein, und zwar abhängig von der Richtung der Temperaturabweichung im Vergleich zur Eich- (Referenz-) Temperatur. Dieser Temperatureinfluß wird durch die angeführte Temperaturmessung kompensiert, wobei das Signal dieser Temperaturmessung in einer Mikroprozessoreinheit für die entsprechende Kompensation des gemessenen Alkoholwertes herangezogen wird.

Wenn jedoch in industriellen alkoholischen Fermentationen Rohmaterialien eingesetzt werden, die außer vergärbaren Zuckern (die zu Alkohol umgesetzt werden) noch andere Komponenten (Nicht Zuckerstoffe) enthalten, wie dies in Melassen der Fall ist, dann kommt es zu nicht unbeachtlichen Abweichungen zwischen dem mittels einer Membransonde (und geeignetem Sensor) gemessenen Alkoholgehalt und dem durch Destillation gemessenen Alkoholgehalt, welcher dem tatsächlichen Alkoholgehalt entspricht. Nachdem industriell jedoch immer billige Rohmaterialien wie die genannten Melassen eingesetzt werden, ist es ein Bestreben, die durch die Membransonde gemessenen Alkoholwerte so zu korrigieren, daß sie dem tatsächlichen Alkoholgehalt, wie er durch Destillation ermittelt wurde, möglichst nahekommen.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erzielt, daß der temperaturkorrigierte Alkoholwert durch einen die Leitfähigkeit des Gärungsmediums berücksichtigenden Korrekturfaktor berichtigt wird. Die Leitfähigkeit stellt eine physikalische Größe dar, die einerseits leicht zu ermitteln ist und andererseits Aufschluß über die Menge an gelösten Substanzen in der Maische gibt.

Mit der erfindungsgemäßen Korrektur durch die Leitfähigkeit wird eine Bestimmungsmethode erreicht, welche es ermöglicht, den Alkoholgehalt in Echtzeit dem tatsächlichen Alkoholgehalt entsprechend zu ermitteln.

Vorteilhafterweise kann die Berichtigung durch die Leitfähigkeit gemäß einem Polynom 2. Ordnung erfolgen, wobei die Faktoren a, b, c empirisch vorbestimmt werden. Je nach verwendetem Rohstoff für die Zuckerproduktion gibt es Rüben- bzw. Rohrmelassen, welche unterschiedliche, jedoch beträchtliche Mengen an Nichtzuckerstoffen (etwa 25 % bis 35 %) aufweisen. Diese werden nicht oder nur zum sehr geringen Teil in der Gärung verwertet und bleiben daher in der Maische, wobei sie zur einer Beeinflussung des Dampfdruckes von Alkohol und damit zu einer Verfälschung des Analysenergebnisses der oben beschriebenen Anordnung im Vergleich zu anderen Meßmethoden führen. Die Menge und die Art dieser Nichtzuckerstoffe wird durch die empirisch bestimmten Faktoren a, b, c. berücksichtigt.

Es ist bereits eine Vorrichtung zum Bestimmen des Alkoholgehaltes von Gärungsmaischen durch IR-Bestimmung und Temperaturkompensation bekannt. Bei dieser Vorrichtung ist an einem Trägerkörper einem dem Stoffaustausch dienende Permeationsmembran vorgesehen, die einen oder mehrere in dem Trägerkörper eingebrachte Strömungskanäle für ein Trägergas gegenüber der Gärungsmaische abschließt, wobei in der Strömungsbahn des Trägergases nach dem bzw. den Strömungskanälen ein auf die einpermeierten Substanzen ansprechender Sensor vorgesehen ist und wobei am Trägerkörper ein Temperatursensor angeordnet ist.

Allgemein ist eine derartige Vorrichtung aus AT 376 804 bekannt, wobei an dieser bekannten Vorrichtung bereits Temperatursensoren angebracht worden sind, um die im Stand der Technik bekannten Temperaturkompensation zu erzielen.

Erfindungsgemäß sind am Trägerkörper Meßelektroden für die Leitfähigkeitsmessung der Maische vorgesehen. Damit wird eine einfache Vorrichtung erzielt, bei welcher die Leitfähigkeitsmessung direkt im Bereich der Messung des Alkoholgehaltes erfolgt, so daß allfällige Konzentrations-

unterschiede innerhalb der Maische bei der Messung nicht zu Meßwertverfälschungen führen können.

Bei einer besonders vorteilhaften Ausführung kann dabei eine der Meßelektroden durch den Trägerkörper selbst gebildet werden.

Nachstehend wird ein Ausführungsbeispiel des Erfindungsgegenstandes anhand der Zeichnungen näher erläutert, wobei in Figur 1 der erfindungsgemäße Meßablauf schematisch dargestellt und in Figur 2 ein Längsmittelschnitt des vorderen Endes einer Sonde zur Durchführung des vorstehend geschilderten erfindungsgemäßen Verfahrens wiedergegeben.

Die Vergleichsmethoden, die zur Beurteilung der Genauigkeit der Meßanordnung herangezogen wurden, beruhen einerseits auf einer destillativen Abtrennung des Alkohols und anschließender Dichtbestimmung des Destillates andererseits auf der chromatographischen Analyse („HPLC"). Als Referenzmethode wurde die oben beschriebene destillative Abtrennung des Alkohols mit anschließender Dichtebestimmung verwendet. Beide (Vergleichs-) Methoden sind jedoch zur Echtzeitanalyse prinzipiell nicht geeignet.

Werden bei verschiedenen Zuckerkonzentrationen („RS_ges") in der Ausgangsmischung Fermentationen durchgeführt, so führt dies naturgemäß zu unterschiedlichen Konzentrationen in der fermentierten Maische, wie die folgenden Tabellen zeigen.

Tabelle 1 zeigt Daten, die mit Rübenmelasse als Rohmaterial ermittelt wurden, während die Daten aus Tabelle 2 bei Versuchen mit Rohrmelasse ermittelt wurden.

Tabelle 1

RS_ges (g/l)	50	70	100	120	140	160
Alk_dest (vol%)	2,79	4,08	6,10	7,50	8,37	9,18
Alk_HPLC (vol%)	3,02	4,35	6,06	7,36	8,60	9,54
Alk_IR (vol%)	3,12	4,88	7,41	9,46	11,02	12,29
Abweichung [% Alk.]	0,33	0,8	1,31	1,96	2,65	3,11
rel. Abw. [% rel.]	11,8	19,6	21,5	26,1	31,7	33,9

Tabelle 2

RS_ges (g/l)	50	70	100	120	140	160	180
Alk_dest (vol%)	2,44	3,43	4,89	6,02	7,10	7,89	8,69
Alk_HPLC (vol%)	2,58	3,63	5,25	6,31	7,39	8,12	9,13
Alk_IR (vol%)	2,69	4,18	6,37	7,72	9,35	10,78	11,91
Abweichung [% Alk.]	0,25	0,75	1,48	1,7	2,25	2,89	3,22
rel. Abw. [% rel.]	10,2	21,9	30,3	28,2	31,7	36,6	37,0

Beide Versuchsserien zeigen, daß mit steigender Zucker- und damit Alkoholkonzentration in der Maische die Abweichung der mittels einer temperaturkompensierten Membransonde ermittelten Alkoholkonzentrationen in zunehmendem Masse von den Werten der Referenzmethode (destillative Abtrennung des Alkohols und anschließende Dichtebestimmung des Destillates) bzw. der Vergleichsmethode (HPLC) abweichen.

Die Reduzierung dieser Abweichung durch eine integrierte, repräsentative Messung, die repro-

duzierbare Korrekturwerte ergibt, ist Ziel der vorliegenden Erfindung und wird, wie eingangs dargelegt, durch Messung der Leitfähigkeit erreicht, deren Signal repräsentativ ist für die Konzentration an Nichtzuckerstoffen und die damit verbundene Messwertverfälschung der Sonde. Das Signal der Leitfähigkeitsmessung wird in die im Gerät befindliche Mikroprozessoreinheit als zusätzliches Signal eingespeist und dient dort unter Einsatz eines geeigneten Rechenalgorithmus als Kompensationsgröße für die beschriebene Meßwertverfälschung.

In Figur 2 ist mit 1 der Trägerkörper für die Permeationsmembran 2 bezeichnet, welche am Umfang des Trägerkörpers 1 vorgesehene Kanäle 3 abschließt, durch die ein Trägergas hindurchgeleitet wird, welches durch die Permeationsmembran 2 hindurch permeierte flüchtige Substanzen aufnimmt. Die Zuleitung des Trägergasstromes ist mit 4 und die Ableitung mit 5 bezeichnet. Der Ableitung nachgeschaltet ist in nichtdargestellter Weise ein Infrarotsensor vorgesehen, mittels dessen der Gehalt an flüchtigen Substanzen insbesondere Alkohol direkt bestimmt wird. Bei 6 ist ein Temperatursensor vorgesehen, dessen Meßwerte über einer Leitung 7 einem Mikroprozessor (siehe Figur 1) zugeführt wird. Mit diesem Temperatursensor ist eine Temperaturkompensation direkt an dem die flüchtigen Substanzen aufnehmenden Teil der Sonde möglich.

Mit 8 ist ein Meßelement zur Leitwertmessung bezeichnet, wobei die zweite Meßelektrode durch den Trägerkörper 1 gebildet ist. Die durch das Element 8 gemessenen Werte werden über die Leitung 9 ebenfalls dem Mikroprozessor zugeführt. Das Leitwertmeßelement 8 ist am Sondenkörper 1 über ein isolierendes Distanzstück 10 angebracht.

Die Verarbeitung der Meßdaten ist dem Meßschema gemäß Figur 1 entnehmbar, wobei die darin angeführten Beispiele für die Parameter zur Verarbeitung des Infrarotsignals mit dem Polynom 5-ter Ordnung, sowie auch zur Leitwertkompensierung mittels des Polynoms zweiter Ordnung empirisch für Melassen ermittelt sind.

Mit dieser Anordnung und nach diesem Verfahren wurden in Vergleichsversuchen folgende Messwerte für die Alkoholkonzentration nach den verschiedenen Verfahren ermittelt. (Tabelle 4 für Rübenmelasse, Tabelle 3 für Rohrmelasse).

Tabelle 3

RS_ges (g/l)	90	110	130	150
Alk_dest (vol%)	4,52	5,64	6,64	7,73
Alk_HPLC (vol%)	4,49	5,81	6,80	7,49
Alk_IR (vol%)	5,34	6,94	8,32	10,03
Abweichung [%	0,82	1,3	1,68	2,3
rel. Abw. [% rel.]	18,1	23,0	25,3	29,8
LW_IR (mS/cm)	16,07	17,76	18,76	20,17
Alk_LWi (vol%)	4,56	5,83	7,00	8,36
Abweichung [%	0,04	0,19	0,36	0,63
rel. Abw. [% rel.]	0,9	3,4	5,4	8,2

Tabelle 4

RS_ges (g/l)	90	110	130	150
Alk_dest (vol%)	5,42	6,64	7,73	8,78
Alk_HPLC (vol%)	5,46	6,63	7,67	8,82
Alk_IR (vol%)	6,65	8,41	10,02	11,54
Abweichung [%	1,23	1,77	2,29	2,76
rel. Abw. [% rel.]	22,7	26,6	29,6	31,4
LW_IR (mS/cm)	15,01	16,22	18,61	20,02
Alk_LWi (vol%)	5,82	7,32	8,33	9,45
Abweichung [%	0,40	0,68	0,60	0,67
rel. Abw. [% rel.]	7,4	10,2	7,8	7,6

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Bestimmen des Alkoholgehaltes von Gärungsmaischen, wobei ein Näherungswert für den Alkoholgehalt mittels IR- oder Halbleitersensor aus einem innerhalb des Gärungsreaktors an einer Permeationsmembran entlanggeführten Trägergasstrom ermittelt wird, welches Signal durch einen Temperaturdifferenz-Kompensationsfaktor auf eine vorgegebene Referenztemperatur korrigiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der temperaturkorrigierte Alkoholwert durch einen die Leitfähigkeit des Gärungsmediums berücksichtigenden Korrekturfaktor berichtigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Berichtigung durch die Leitfähigkeit gemäß einem Polynom 2. Ordnung erfolgt, wobei die Faktoren a, b, c empirisch vorbestimmt werden.
3. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens, bei welcher an einem Trägerkörper eine dem Stoffaustausch dienende Permeationsmembran vorgesehen ist, die einen oder mehrere in dem Trägerkörper eingebrachte Strömungskanäle für ein Trägergas gegenüber der Gärungsmaische abschließt, wobei in der Strömungsbahn des Trägergases nach dem bzw. den Strömungskanälen ein auf die einpermeierten Substanzen ansprechender Sensor vorgesehen ist und wobei am Trägerkörper ein Temperatursensor angeordnet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß am Trägerkörper (1) Meßelektroden (8) für die Leitfähigkeitsmessung der Maische vorgesehen sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, daß eine der Meßelektroden durch den Trägerkörper (1) gebildet ist.

HIEZU 1 BLATT ZEICHNUNGEN

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT
Ausgegeben am: **25.05.2005**
Blatt: **1**

Patentschrift Nr.: **AT 412 676 B**
Int. Cl. [7]: **G01N 37/00**

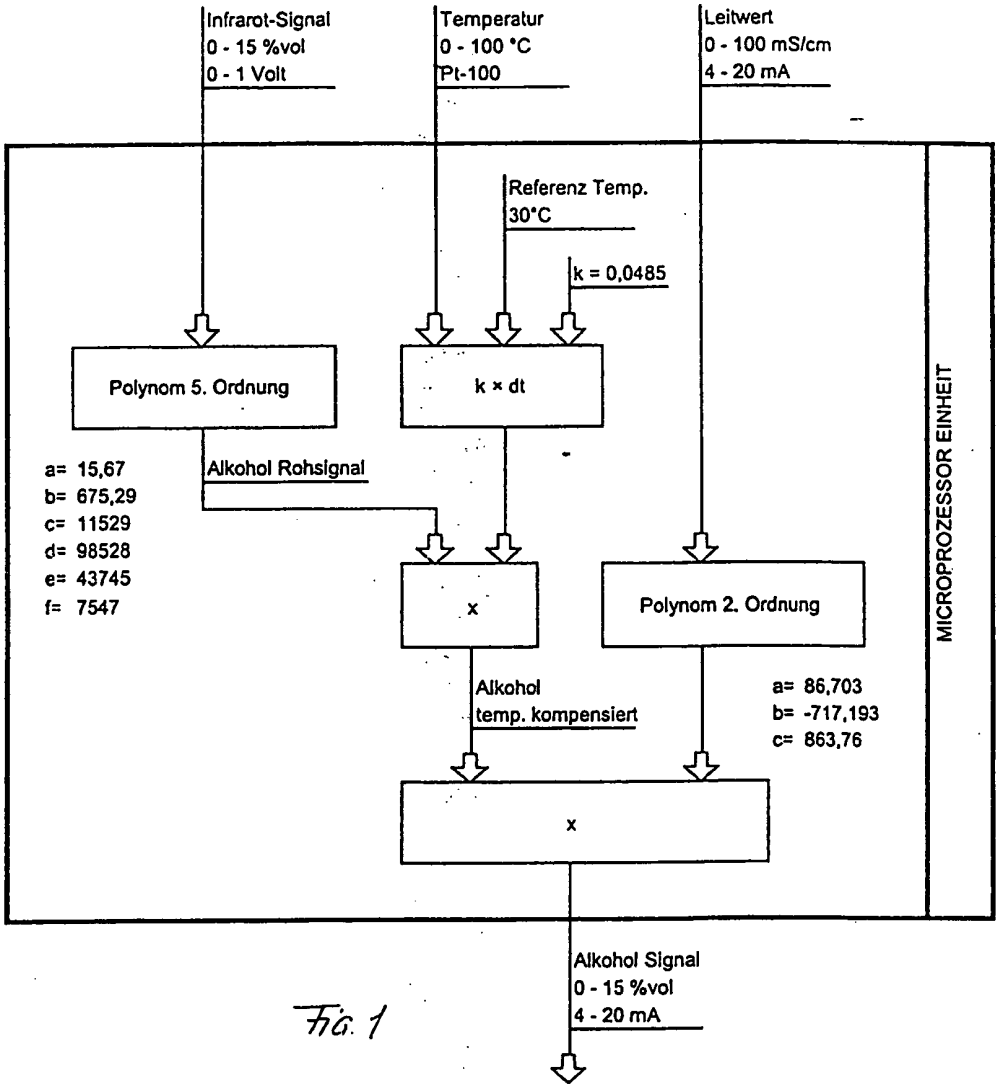


Fig. 1

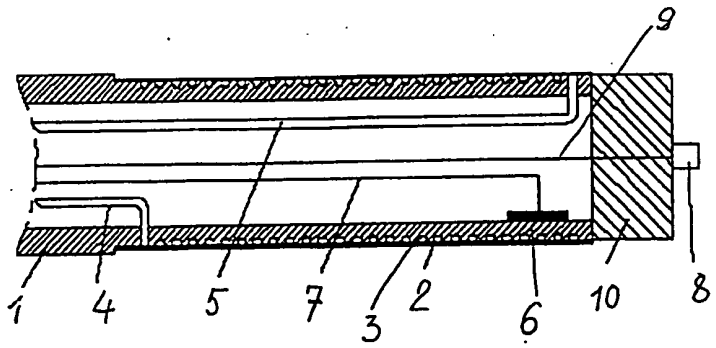


Fig. 2