Proizvodnja rafiniranog etilnog alkohola iz melase šećerne repe modificiranim postupkom po Vogelbuschu

Šumanovac, Sanja

Professional thesis / Završni specijalistički

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:867976

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Sanja Šumanovac

PROIZVODNJA RAFINIRANOG ETILNOG ALKOHOLA IZ MELASE ŠEĆERNE REPE MODIFICIRANIM POSTUPKOM PO VOGELBUSCHU

SPECIJALISTIČKI RAD

Osijek, rujan, 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

SPECIJALISTIČKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za tehnologiju ugljikohidrata
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Poslijediplomski specijalistički studij „Sigurnost i kvaliteta hrane“

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Dostignuća u tehnologiji namirnica biljnog podrijetla s elementima HACCP-a I
Tema rada je prihvaćena na IX. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2015./2016. održanoj 28. lipnja 2016.
Mentor: izv. prof. dr. sc. *Đurđica Ačkar*
Pomoć pri izradi:

Proizvodnja rafiniranog etilnog alkohola iz melase šećerne repe modificiranim postupkom po Vogelbuschu

Sanja Šumanovac, 13/S-05

Sažetak:
Rafinirani etilni alkohol se dobiva destilacijom prevrele alkoholne komine nakon provedenog alkoholnog vrenja, a sadrži oko 96% etanola. U industrijskoj proizvodnji etanola kao sirovina se najčešće koristi melasa, viskozni tamnosmeđi sirup koji nastaje kao nusproizvod u proizvodnji šećera, a iz kojeg se kristalizacijom više ne može izdvojiti šećer. Zahvaljujući prisustvu velike količine šećera, melasa je idealna sirovina za alkoholno vrenje čiji je glavni produkt etanol.
Cilj ovoga rada bio je ispitati mogućnost proizvodnje rafiniranog etilnog alkohola za proizvodnju jakih alkoholnih pića iz melase, modificiranim procesom po Vogelbuschu. U tu svrhu analizirana je kvaliteta melase (udio suhe tvari, kvocijent čistoće i pH), komine (pH vrijednost, vol % alkohola, sadržaj neprevrelih šećera i količina kvasca) i rafiniranog etilnog alkohola (koncentracija alkohola, ukupne kiseline, ukupni esteri, reducirajuće tvari, aldehidi) te je na osnovu analiziranih parametara utvrđeno da rafinirani etilni alkohol odgovara odredbama Pravilnika o jakim alkoholnim pićima za etilni alkohol poljoprivrednog podrijetla.

Ključne riječi: etanol, melasa, modificirani postupak po Vogelbuschu, kvaliteta

Rad sadrži: 38 stranica
8 slika
4 tablica
0 priloga
13 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu specijalističkog rada:

1.	prof. dr. sc. *Drago Šubarić*	predsjednik
2.	izv. prof. dr. sc. *Đurđica Ačkar*	član-mentor
3.	izv. prof. dr. sc. *Jurislav Babić*	član
4.	izv. prof. dr. sc. *Borislav Miličević*	zamjena člana

Datum obrane: 20. rujna 2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek te u elektroničkom (pdf format) obliku u Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD

POSTGRADUATE SPECIALIST THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Carbohydrates Technology
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Postgraduate specialist study Food Safety and Quality

Scientific area:	Biotechnical sciences
Scientific field:	Food technology
Course title:	Attainments in processing of vegetable origin raw materials including HACCP elements I
Thesis subject	was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. IX held on July 28th 2016.
Mentor:	*Đurđica Ačkar*, PhD, associate prof.
Technical assistance:	

Production of refined ethyl alcohol from sugar beet molasses by modified Vogelbusch process

Sanja Šumanovac, 13/S-05

Summary: (up to 200 words)

Refined ethyl alcohol is produced by distillation of fermented alcoholic substrate, and contains app. 96 % of ethanol. In industrial production, molasses, viscous dark brown syrup that is by-product of sugar production, is often used as substrate for alcoholic fermentation. Namely, due to high sugar content, it is ideal substrate for yeast fermentation.
The aim of this research was to investigate the potential of modified Vogelbusch process application in production of refined ethyl alcohol for alcoholic beverage productions. Molasses (dry matter content, purity, pH), trope (pH, vol % of alcohol, unfermented sugar and yeast) and refined ethyl alcohol quality (alcohol content, total acids, total esters, reducing compounds, aldehydes) were analysed and based on determined parameters it was concluded that refined ethyl alcohol corresponds to provisions of Croatian laws for alcohol of agricultural origin.

Key words: Ethanol, molasses, modified Vogelbusch process, quality

Thesis contains:
38 pages
8 figures
4 tables
0 supplements
13 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	*Drago Šubarić*, PhD, prof.	chair person
2.	*Đurđica Ačkar*, PhD, associate prof.	supervisor
3.	*Jurislav Babić*, PhD, associate prof.	member
4.	*Borislav Miličević*, PhD, associate prof.	stand-in

Defense date: September 20, 2016

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, and in electronic (pdf) from the City and University Library Osijek.

Zahvaljujem se mojoj dragoj mentorici dr. sc. Đurđici Ačkar na svesrdnoj pomoći i podršci koju mi je pružila tijekom realizacije ovog rada. Zahvaljujem dr. sc. Dragi Šubariću na pomoći pruženoj kroz specijalistički studij kao i svim profesorima koji su me vodili kroz nova znanja.

Zahvaljujem g. Krešimiru Majačiću, rukovoditelju proizvodnje alkohola koji mi je omogućio da ovaj rad nastane.

Zahvaljujem svojoj obitelji na strpljenju i podršci koju mi pružaju.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. ALKOLHOLNO VRENJE 4

2.1.1. Melasa 4

2.1.2. Čista kultura 6

2.1.3. Etanol 6

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA PROIZVODNJU ETANOLA 7

2.2.1. Priprema melase 7

2.2.2. Priprema pomoćnih sirovina 7

2.3. VRENJE 8

2.3.1. Početna faza 8

2.3.2. Kontinuirana faza 10

2.3.3. Separacija 10

2.3.4. Termoliza i sušenje 11

2.4. DESTILACIJA I REKTIFIKACIJA 11

2.4.1. Kominska kolona 11

2.4.2. Kolona prednjeg toka (KPT) 12

2.4.3. Rektifikacijska kolona (RK) 12

2.4.4. Kolona naknadnog čišćenja (KNČ) 14

2.4.5. Alkoholna kolona 14

3. EKSPERIMENTALNI DIO 17

3.1. ZADATAK 18

3.2. MATERIJAL I METODE 19

3.2.1. Određivanje pH vrijednosti u alkoholnoj komini (WI.07.14.02.)..... 19

3.2.2. Volumni % alkohola u komini (WI.07.14.02.) 19

3.2.3. Određivanje sadržaja neprevrelih šećera u komini po Bertrandu (WI.07.14.02.)20

3.2.4. Količina kvasca u g/L (WI.07.14.02.)..... 21

3.2.5. Određivanje koncentracije etanola alkoholometrom i piknometrom (WI.07.14.02.) 21

3.2.6. Određivanje ukupnih kiselina u rafiniranom etilnom alkoholu (WI.07.14.02.) ... 22

3.2.7. Određivanje ukupnih estera u etanolu (WI.07.14.02.)..... 23

3.2.8. Reducirajuće tvari u etanolu (permanganat test – ispitivanje utroška permanganata po Barbetu) (WI.07.14.02.) 24

4. REZULTATI..... 25

5. RASPRAVA 31

6. ZAKLJUČCI 35

7. LITERATURA 37

1. UVOD

Rafinirani etilni alkohol dobiva se destilacijom prevrele alkoholne komine nakon provedenog alkoholnog vrenja, a sadrži oko 96% etanola. U industrijskoj proizvodnji etanola kao sirovina se najčešće koristi melasa, viskozni tamnosmeđi sirup koji nastaje kao nusproizvod u proizvodnji šećera, a iz kojeg se kristalizacijom više ne može izdvojiti šećer. Melasa sadrži vodu (do 25 %), šećere (saharoza, glukoza, fruktoza, dekstran, škrob itd. 47 – 50 %) te nešećerne komponente koje se nisu izdvojile tijekom pročišćavanja soka. Zahvaljujući prisustvu velike količine šećera, melasa je idealna sirovina za alkoholno vrenje čiji je glavni produkt etanol. Ukoliko se proces provodi „B"-postupkom, uz etanol se, kao nusproizvod dobije i inaktivni kvasac sa 40 -50 %-tnim sadržajem proteina. Dobiveni etanol se najčešće koristi u proizvodnji jakih alkoholnih pića, a tada mora udovoljavati odredbama Pravilnika o jakim alkoholnim pićima (NN 61/09, 141/09, 86/11, 104/11, 118/12).

Cilj ovoga rada bio je kontrolirati kvalitetu tijekom proizvodnje etanola modificiranim „ B" - postupkom po Vogelbuschoevoj tehnologiji. U tu svrhu analizirana je kvaliteta melase (udio suhe tvari, sadržaj šećera, kvocijent čistoće i pH), komine (pH vrijednost, vol % alkohola, sadržaj neprevrelih šećera i količina kvasca) i etanola (koncentracija alkohola, ukupne kiseline, ukupni esteri, reducirajuće tvari, aldehidi).

Na osnovi dobivenih rezultata korigirani su parametri u tehnološkom procesu radi optimizacije sustava i što boljeg iskorištenja, a s ciljem dobivanja gotovog proizvoda usklađenog sa važećim pravilnicima.

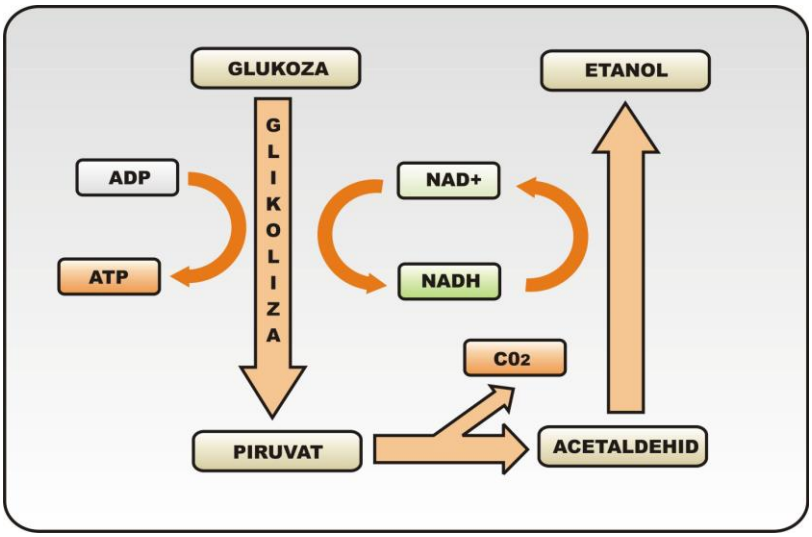
S obzirom na to da se etanol proizveden u Sladorani Županja koristi uglavnom za proizvodnju jakih alkoholnih pića, provedena je provjera udovoljava li proizvod odredbama Pravilnika o jakim alkoholnim pićima za etilni alkohol poljoprivrednog podrijetla.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. ALKOLHOLNO VRENJE

Kemizmom alkoholnog vrenja počeo se baviti Lavoisier još u 18. stoljeću, dok je Gay Lusac postavio kemijsku jednadžbu. Danas je poznat mehanizam razgradnje šećera, glikoliza do piruvata i potom dekarboksilacija nastalog piruvata u acetaldehid i njegova redukcija u etanol [1].

Glukoza = 2 Piruvata = 2 Etanola + 2 CO_2 + energija (cca. 200 kJ)



Slika 1 Alkoholno vrenje [10]

Reakcija nastajanje etanola iz disaharida:

$C_{12}H_{22}O_{11}$ = 4 C_2H_5OH + 4 CO_2 + E

(342) (4 x 46 = 184) (4 x 44 = 176)

2.1.1. Melasa

Melasa je tamno smeđi sirup nastao kao nusproizvod pri proizvodnji šećera, iz kojeg se pod normalnim uvjetima kristalizacije šećera, ne može više dobiti šećer. Glavni sastojak melase je saharoza čija količina u normalnoj melasi iznosi 45 - 50 % [9]. Osim šećera melasa u svom

sastavu sadrži otopljene organske i anorganske tvari koje proizlaze iz šećerne repe i dodataka upotrijebljenih tijekom proizvodnje šećera [4].

Relativna gustoća joj je 1,4, sadržaj suhe tvari 75 – 85 %, a kvocijent čistoće 55 - 64 %. Melasa u svom sastavu sadrži oko 50 % šećera, 30 - 35 % nešećera i 15 - 20 % vode (Tablica 1) [12,8].

Tablica 1 Kemijski sastav melase [1]

Sastojci (%)	Melasa iz šećerne repe
Suha tvar	75 - 85
Ukupni šećer	46 - 55
Invertni šećer	0,5 - 1,0
Rafinoza	0,6 – 1,0
Dušik	0,8 - 2,5
Pepeo	5 - 10
P_2O_5	0,02 - 0,07
CaO	0,3 - 0,7
K_2O	2,2 - 4,5
Na_2O	0,8 - 1,5
MgO	0,01 - 0,4
Talog izdvojen centrifugiranjem (%)	0,5 - 1,0
Oligoelementi (mg/kg)	
Cink	30 - 50
Bakar	3 - 7
Željezo	50 - 100
Mangan	3 - 12
Vitamini (mg/kg)	
Tiamin	1 - 3
Riboflavin	0,1 - 0,7
Piridoksin	3 - 6

Nikotinamid	37 - 51
Ca-pantotenat	40 - 120
Folna kiselina	0,2 - 0,3
Biotin	0,01 - 0,12
Inozitol	5000 - 8000

2.1.2. Čista kultura

Kvasci iz roda *Saccharomyces* se najčešće upotrebljavaju u proizvodnji hrane i pića. Najpoznatiji kvasac iz roda *Saccharomyces* je vrsta *S. cerevisiae*, čiji se sojevi danas upotrebljavaju u proizvodnji vina, piva, kruha i jakih alkoholnih pića. *S. cerevisiae* ima svojstvo visoke fermentacijske aktivnosti i dobro podnosi različite ekstremne uvjete okoline prisutne u industrijskim pogonima. Vrste iz roda *Saccharomyces* posjeduju svojstvo da brzo fermentiraju šećer sa ili bez prisutnosti kisika da bi proizvele etanol [4].

2.1.3. Etanol

Etanol je bistra, bezbojna tekućina karakterističnog mirisa. Etanol pripada skupini organskih spojeva kod kojih je funkcionalna skupina -OH (hidroksilna skupina) spojena na atom ugljika. Riječ alkohol potječe od arapske riječi *al-kuhul*, što znači fini prašak antimona koji se upotrebljavao kao sjenilo za oči. Takvo značenje alkohol je zadržao sve do srednjeg vijeka, kada su alkemičari primijenili naziv alkohol za produkte destilacije, od tuda potječe i današnji pojam alkohola [11].

Talište etanola je na -117,3 ^{0}C, a vrelište na 78,5 ^{0}C. Gustoća čistog etanola je 0,79 g/cm^3 pri 20 ^{0}C. Etanol je polarna molekula, to svojstvo mu omogućava da se miješa s vodom u svim omjerima zbog stvaranja vodikovih veza s molekulama vode [11].

2.2. PRIPREMA SIROVINE ZA PROIZVODNJU ETANOLA

2.2.1. Priprema melase

Glavna sirovina za proizvodnji etanola je melasa. Melasa se iz skladišnog spremnika doprema u pogon preko automatske vage u prihvatni spremnik sirove melase, slobodnim padom, kontinuirano ide u spremnik za razrjeđivanje gdje se dodavanjem tople procesne vode automatski razrjeđuje na 40 ^{o}Blg, te prelijeva u međuspremnik gdje se dodatno zagrijava parnim injektorom na 70 ^{o}C. Koncentracija razrijeđene melase kontinuirano se mjeri refraktometrom. Zagrijana melasa se prebacuje u kler separator (klarifikator) na bistrenje. Nakon bistrenja melasa se sterilizira u dvostepčanom pločastom izmjenjivaču topline, gdje se u prvom stupnju grije izlaznom sterilnom melasom, a u drugom parom dogrijava do 110 ^{o}C, tlači kroz zadrživač topline u međuspremnik sterilne melase, odakle se pumpom, kroz hladnjak, u mjerenim količinama dozira u fermentore. U hladnjaku se melasa ohladi na temperaturu vrenja protustrujno procesnom vodom, koja se zagrijana odvodi u visinski spremnik tople vode [4].

2.2.2. Priprema pomoćnih sirovina

Od pomoćnih sirovina u proizvodnji rafiniranog alkohola koriste se sumporna kiselina, vriono ulje i diamonijev-fosfat ili eventualno amonijev-sulfat. Sumporna kiselina se razrjeđuje na određenu koncentraciju te dodaje u potrebnim količinama u proces. Vriono ulje je antipjenušavac, a diamonijev-fosfat - $(NH_4)_2HPO_4$ ili amonijev-sulfat $(NH_4)_2SO_4$ se otapaju u vodi i koriste kao hranjive soli [4].

2.3. VRENJE

Vrenje se odvija u dvije faze:

POČETNA FAZA - u kojoj se razvija izvorna (čista) laboratorijska kultura radnog mikroorganizma u količini potrebnoj za kontinuiranu fazu, i

KONTINUIRANA FAZA - u kojoj se pomoću kvasca razvijenog u početnoj fazi, u kontroliranim uvjetima temperature, kiselosti, sadržaja šećera i koncentracije biomase, provodi kontinuirana faza proizvodnje alkohola.

2.3.1. Početna faza

Početna faza se može podijeliti u četiri koraka i to su [6]:

- *Uzgoj čiste kulture*

U ovoj fazi se u propagatoru sterilna hranjiva podloga nacjepljuje laboratorijskom čistom kulturom, gdje dolazi do umnažanja biomase kvasca.

- *Faza predvrenja*

Nakon pripreme hranjive podloge i prilagođavanja temperature, prevodi se ukupni sadržaj čiste kulture iz propagatora na predvrenje. Reguliranom aeracijom predfermentora provodi se vrenje tijekom kojeg nastane dovoljna količina biomase kvasca za prvo postavljanje vrenja.

- *Prvo postavljanje vrenja*

Prvo postavljanje vrenja provodi se u fermentoru. U fermentoru se pripremi hranjiva podloga koja se blagom aeracijom dobro promiješa, prilagode se se temperatura i kiselost, te se na nju prebaci sav sadržaj predfermentora. Tada počinje vrenje bez pritoka supstrata.

Pritok supstrata kreće nakon višesatnog vrenja u točno određenom trenutku utvrđenom pregledom analitičkih rezultata stanja komine.

Radi održavanja kiselosti sredine, mješavina kiseline sa vodom pripremljena u predfermentoru, kao pritok (zakiseljena voda) dozira se u vrenje. Temperatura vrenja se regulira vanjskim hlađenjem plašta fermentora, a CO_2 koji nastaje tijekom procesa vrenja odvodi se sa vrha fermentora noseći sa sobom i manje količine alkoholnih para. Ta mješavina plinova dospijeva u CO_2-kolonu gdje se alkohol protustrujno ispire vodom. Voda sa apsorbiranim alkoholnim parama odvodi se u međuspremnik prevrele komine, a CO_2 sa ostalim neapsorbiranim plinovima ispušta se u atmosferu (izlazni zrak).

Za vrijeme trajanja procesa vrenja u 1. fermentoru, u drugom se pripremi hranjiva podloga istovjetna kao za nacjepljivanje 1. fermentora. Nakon miješanja podloge i okončanja procesa vrenja u 1. fermentoru, polovina sadržaja iz njega prelijeva se na hranjivu podlogu u 2. fermentoru (metoda nacjepljivanja "rezanjem"). S pritokom inokuluma iz 1. fermentora započinje vrenje, prvo bez pritoka melase, a nakon određenog vremena početnog vrenja počinje i doziranje melase u drugi fermentor.

Kada su 1. i 2. fermentor napunjeni, počinje prepad u 3. fermentor uz stalni pritok melase, a kada je i on pun u 4. fermentor, pa u 5. fermentor (ako analize ne pokažu da je proces vrenja završen već u 4. fermentoru). U svim vrionicima vrši se blaga aeracija.

Kada je proces vrenja završen, što se utvrđuje analiziranjem komine u završnom stupnju vrenja, započinje separacija [6].

- *Separacija*

Prevrela komina se separira - na separatorima. Odsepariranо kvasno mlijeko šalje se u predfermentor (posuda za kiselinsko pranje kvasca razrijeđenom sumpornom kiselinom), a beskvasna komina u međuspremnik prevrele komine. Sav kvasac uzgojen u I. stupnju (Pripremna faza), nakon kiselinskog pranja u predfermentoru, služi kao pritok biomase kvasca za proizvodnju u II. stupnju (Kontinuirana faza).

Od ovog trenutka započinje kontinuirano vrenje.

2.3.2. Kontinuirana faza

Laganim povećanjem pritoka postiže se puni kapacitet vrionog prostora. Aeracija se prilagođava tako da je najveća u prvom fermentoru (aktivacija kvasca), da bi se prema kraju vrenja smanjivala u svakom fermentoru (povećanje anaerobnih uvjeta). Točni parametri pritoka svih sirovina za fermentore 1, 2, 3, kao i za odvlačenje prevrele komine iz fermentora br. 4 ili 5 određuju se na osnovi analiza stanja radnog mikroorganizma - kvasca, te rezultata vrenja [6].

Prilikom kontinuirane proizvodnje odsepariranа kvaščeva biomasa razrjeđuje se sa vodom za ispiranje i odvodi u posudu za kiselinsko pranje (predfermentor iz "početne faze"), odakle se nakon zakiseljavanja uvodi u prvi fermentor. Budući da se odsepariranо kvasno mlijeko nakon ispiranja i zakiseljavanja vraća u proces vrenja kao inokulum i to se radi stalno , dobije se faktor kontinuiranosti procesa [6].

Kontinuirano alkoholno vrenje provodi se u kontroliranim uvjetima temperature, kiselosti, aeracije, sadržaja šećera i koncentracije biomase, do završetka procesa određenog kontrolom ostatnog šećera.

Kada je u vrenju postignuta koncentracija kvasca veća od tehnološkim procesom propisane (određuje se centrifugiranjem), može se početi s kontinuiranim odvođenjem kvasca na termolizu.

2.3.3. Separacija

Prevrela alkoholna komina izvlači se iz četvrtog ili petog fermentora, pumpom za kominu propušta se preko sita koje zadržava grube nečistoće i šalje na separaciju.

Vođenje kontinuirane separacije

Beskvasna komina se odvodi u međuspremnik beskvasne komine, a kvasno mlijeko ide u spremnik za razrjeđivanje, gdje se razrjeđuje procesnom vodom. Dio kvasnog mlijeka se

prebacuje u posudu za ispiranje kvasnog mlijeka, dok se višak kvasne biomase odvodi na zadnju separaciju, gdje se ispire, ugušćuje i odvodi na termolizu [6].

2.3.4. Termoliza i sušenje

Višak kvasnog mlijeka, dobiven zadnjom separacijom, termolizira se u termolizeru koji je duplikator, opremljen regulatorom količine ulazne pare, pokazivačem temperature, nivoa i miješalicom. Pumpa u reguliranoj količini termolizirano kvasno mlijeko transportira na valjke za sušenje, gdje se pomoću pare osuši kvasac na 92 % suhe tvari. Skidanje osušenog kvasca sa valjaka izvodi se nožem [6].

Sustavom pužnih transportera osušeni kvasac se odvodi na mljevenje i pakiranje u vreće.

2.4. DESTILACIJA I REKTIFIKACIJA

Postrojenje se sastoji u osnovi iz dva dijela: destilacije i rektifikacije.

Destilacijom se dobiva sirovi alkohol koji se rektifikacijom pojačava i pročišćava.

Destilacija

2.4.1. Kominska kolona

Komina se dobavlja iz međuspremnika prevrele komine preko grijača u kontroliranoj količini na vrh kolone - za otplinjavanje. U ovom dijelu kominske kolone (5 podova) slijedi iscrpljivanje ugljičnog dioksida pod utjecajem ulazećih alkoholom bogatih para iz iscrpljujućeg dijela kominske kolone. Tako otplinjena komina vodi se u iscrpljujući dio kolone.

Nasuprot komini koja se slijeva s poda na pod s vrha iscrpljujućeg dijela kominske kolone, struji para koja se uvodi u sabirnicu kominske kolone i apsorbira alkohol iz komine. Istjecanje otpadnog ostatka koji je praktički bez alkohola, regulirano je preko kondenzacijskog lonca. Da bi se izdvojili nepoželjni sporedni spojevi (merkaptani), u kominsku kolonu se uvodi

otopina bakrenog sulfata. Alkoholne pare s vrha iscrpljujućeg dijela „penju“ se u dio za otplinjavanje da bi se isparile karbonske kiseline [6].

Glavna količina alkoholnih para prolazi kroz odvajač pjene i provodi se kroz grijaće tijelo da bi predale svoju toplinu alkoholnim tekućinama iz rektifikacije, pri čemu se jedan dio para kondenzira i odvodi u spremnik sirovog alkohola. Ostatak para se kondenzira u sustavu kondenzatora i plinskih hladnjaka.

Kominska kolona se drži pod tlakom u ejektoru komprimiranom ekspanzijskom parom otpadnog ostatka alkoholne komine i reguliranom količinom dodatne zasićene pare.

Destilacijom se dobije sirovi alkohol.

Rektifikacija

2.4.2. Kolona prednjeg toka (KPT)

Dobiveni sirovi alkohol uvodi se u kolonu prednjeg toka, u koju se radi „pranja“ alkohola dovodi i lutter voda.

Kolona prednjeg toka služi za bitno odjeljivanje lakše hlapljivih onečišćenja za koje je u osnovi primijenjena hidroselekcija (vodenom parom). Također se odjeljuju viši alkoholi i dijelovi patočnog ulja preko vrha kolone prednjeg toka [6].

2.4.3. Rektifikacijska kolona (RK)

Rektifikacijska kolona građena je u osnovi iz dva dijela, iz lutter kolone i kolone pojačavanja, koje obje služe za daljnje pročišćavanje alkohola iz kolone prednjeg toka, kao i za koncentriranje ovog alkohola na željenu koncentraciju etanola. Alkoholna tekućina iz kolone prednjeg toka struji silazno u smjeru sabirnice lutter kolone, a nasuprot njoj struji para koja se uvodi u spremnik lutter kolone. Preko vrha lutter kolone odvode se alkoholne pare u smjeru sabirnice kolone pojačavanja, a iz sabirnika lutter kolone odvodi se praktički bezalkoholna lutter voda [6].

Ekspanzijom ohlađena lutter voda se transportira u visinski spremnik lutter vode, koja se potom koristi kao voda za razrjeđivanje u koloni prednjeg toka, odnosno kao voda za ispiranje patočnog ulja. Preostala lutter voda preljevom se odvodi u sabirnik kominske kolone zbog iskorištenja topline.

Ekspanzijska para lutter vode dobivena u ekspanzeru komprimira se pomoću osmoatmosferskog napojnog ejektora i kao ogrjevna para uvodi u sabirnik kominske kolone. Lutter kolona se osim komprimiranim ekspanzijskim parama preko ejektora, napaja i s određenom količinom dodatne pare.

S jednog od nižih podova izdvaja se u obliku para patočno ulje koje se u svrhu daljnjeg pročišćavanja najprije kondenzira u hladnjaku i odavde odvodi na pranje. Tekuće patočno ulje se izdvaja na višim podovima lutter kolone i preko međuspremnika odvodi u alkoholnu kolonu zbog daljnjeg pročišćavanja [6].

Sve alkoholne pare s vrha lutter kolone odvode se u spremnik kolone pojačavanja i prolaze prema vrhu. Pod utjecajem rashladnog sustava rektifikacijske kolone dobije se povratni tok (refluks) koji se vraća na vrh kolone pojačanja, a zatim slijedi koncentriranje alkohola u koloni. Dodatne alkoholne pare koje su potrebne za postizanje nužne količine povratnog toka uvode se u sabirnik na dnu kolone pojačavanja. Ove pare se stvaraju iskorištavanjem topline alkoholnih para iz kominske kolone u tankoslojnom predgrijaču. Za potrebe tog tankoslojnog predgrijača, alkohol iz sabirnika kolone pojačanja pumpa se na vrh grijaćeg tijela u kojem preuzima energiju para iz kominske kolone, te se zagrijan vraća u sabirnik. Alkohol iz sabirnika kolone pojačanja, jednim dijelom se pumpa i na vrh lutter kolone kao povratni tok. S određenih podova izuzimaju se viši alkoholi i esteri u mjerenim količinama [6].

Iz plinskog hladnjaka može se odvoditi u mjernim količinama produkt u spremnik sirovog alkohola ili izdvajati kao tehnički alkohol.

Prvorazredni etanol izuzima se pri vrhu kolone pojačanja i odvodi u mjernoj količini u kolonu naknadnog čišćenja.

2.4.4. Kolona naknadnog čišćenja (KNČ)

Kolona naknadnog čišćenja služi za odvajanje zaostalih tragova metanola kao i u tragovima neizdvojenih estera, aldehida i u destilaciji oslobođenih lakše hlapivih komponenata.

Etanol teče silazno i pri tome se izdvoje sastavni dijelovi pomoću alkoholnih para koje struje od spremnika prema gore. U sabirnici kolone skuplja se čisti produkt. Tako dobiveni etanol pumpa se u hladnjak rafiniranog alkohola u kojem se hladi. Preko brojila i preljevne epruvete odvodi se etanol u vanjski spremnik [6].

Zagrijavanje kolone naknadnog čišćenja provodi se posredno preko dva ogrjevna tijela. U 1. ogrjevnom tijelu iskorištava se toplina jednog dijela para iz kolone prednjeg toka. Za zagrijavanje ovog tankoslojnog parnog grijača pumpa se isti rafinirani alkohol iz sabirnika kolone naknadnog čišćenja na vrh grijača u kojem preuzima energiju para iz kolone prednjeg toka, te se zagrijan vraća u sabirnik. 2. grijaće tijelo je indirektni grijač koji se napaja svježom parom, a kondenzat vodene pare odvodi se u spremnik kondenzata. Koristi se samo ako grijanje energijom kolone prednjeg toka nije dovoljno [6].

Alkoholne pare koje struje prema vrhu kolone naknadnog čišćenja i sadrže zaostala lakohlapiva onečišćenja kondenziraju se u rashladnom sustavu. Kondenzat kao povratni tok (refluks) dovodi se na vrh kolone naknadnog čišćenja.

Jedan dio povratnog toka može se odvoditi u mjerenim količinama u rektifikacijsku kolonu ili izdvajati u tehnički alkohol [6].

2.4.5. Alkoholna kolona

Alkoholna kolona služi za koncentriranje onečišćenja (patočnih ulja, izopropanola, aldehida) i za regeneraciju alkoholnih tekućina izdvojenih sa ovim onečišćenjima iz pojedinih kolona. Skupljene alkoholne frakcije iz prihvatnog međuspremnika odvode se u alkoholnu kolonu. U sabirnik kolone uvodi se para u mjernoj količini, koja struji nasuprot dolazećoj tekućini i tako oslobađa alkohol i lakše hlapive komponente. Iz sabirnika kolone izdvaja se praktički bezalkoholna otpadna voda (0,02 vol % alkohola) i preko izmjenjivača topline odvodi se ohlađena [6].

Produkti koji sadrže patočno ulje izdvajaju se u obliku para s nižih podova, kondenziraju u izmjenjivaču topline i odvode u mjerenim količinama slobodnim padom na pranje. Daljnje komponente s patočnim uljima izdvajaju se u tekućem obliku s viših podova preko hladnjaka i u mjernim količinama također odvode na pranje. Sve frakcije patočnih ulja, i one iz lutter kolone, zajednički se dovode u odvajač patočnog ulja gdje slijedi odjeljivanje patočnih ulja i vodenog donjeg sloja dodavanjem vode. Gornji sloj koji je čisto patočno ulje odvodi se van u ležeći sabirni spremnik. Pranje (odvajanje) patočnog ulja se vrši lutter vodom koja se u izmjenjivaču topline ohladi na potrebnu temperaturu i preko rotametra miješa s frakcijama patočnog ulja [6].

S vršnih podova alkoholne kolone izdvaja se izopropanolom obogaćen produkt u međuspremnik tehničkog alkohola, a sa samog vrha odvodi se koncentrirani alkohol u spremnik sirovog alkohola na ponovnu obradu. Iz povratnog toka kondenzatora kao i plinskog hladnjaka povremeno se može izdvajati produkt u mjerljivim količinama i odvoditi u međuspremnik tehničkog alkohola [6].

Svi produkti destilacije i rektifikacije deklarirani kao tehnički alkohol odvode se preko hladnjaka i brojača, te preko preljevne epruvete u skladišni spremnik za tehnički alkohol.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak rada bio je ispitati mogućnost proizvodnje rafiniranog etilnog alkohola za proizvodnju jakih alkoholnih pića iz melase, modificiranim procesom po Vogelbuschu. U tu svrhu tijekom 60 dana proizvodnje etanola analizirana je kvaliteta melase, komine i rafiniranog etilnog alkohola te je na osnovu analiziranih parametara utvrđeno udovoljava li proizvod odredbama Pravilnika o jakim alkoholnim pićima za etilni alkohol poljoprivrednog podrijetla.

Provedene su sljedeće analize:

1. Analiza alkoholne komine:

- pH vrijednost
- vol % alkohola u komini
- određivanje sadržaja neprevrelih šećera u komini po Bertrandu
- količina kvasca u g/L

2. Analiza alkohola:

- Koncentracija alkohola
- mjerenje alkoholometrom/ mjerenje piknometrom
- Ukupne kiseline u rafiniranom etilnom alkoholu
- Ukupni esteri u rafiniranom etilnom alkoholu
- Reducirajuće tvari u rafiniranom etanolu (permanganat test – ispitivanje utroška permanganata po Barbetu)

3. Analiza melase

- polarizacija
- mjerenje udjela suhe tvari refraktometrom po Abbe-u AR 2008

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Određivanje pH vrijednosti u alkoholnoj komini [7]

Za određivanje pH vrijednosti koristi se Metller-Toledo pH-metar.



Slika 2 Prikaz mjerenje pH vrijednosti

Uzorak komine nasipa se u čašu od 100 mL, uroni pH elektroda, uključi pH-metar na za to predviđenom prekidaču. Nakon prestanka treperenja decimalne točke očita se pH na displeju.

3.2.2. Volumni % alkohola u komini [7]

Ebuliometar se prvo napuni s 15 mL vodovodne vode, stavi termometar i zagrijava špirit lampom. Kada se živa u termometru zaustavi, očita se vrijednost i namjesti na kružnoj skali nul-točka. Nakon toga ispere se kominom, te ulije 50 mL komine. Kada se živa u termometru zaustavi, očita se temperatura i prema njoj s kružne skale očita vol % etanola.



Slika 3 Ebuliometar

3.2.3. Određivanje sadržaja neprevrelih šećera u komini po Bertrandu [7]

Ova metoda se najčešće primjenjuje za otopine koje sadrže više od 0,5 % šećera.

Otpipetira se 100 mL komine u odmjernu tikvicu od 200 mL, doda se 10 -15 mL otopine Pb - acetata (dok se stvara talog) te potom dopuni do crte.

Sadržaj se potom dobro promiješa i filtrira u čašu u kojoj se nalazi kieselgur te ponovo filtrira. 20 mL filtrata se staviti u Erlenmeyer tikvicu od 250 mL, doda 20 mL Bertranda I i 20 mL Bertranda II te zagrije do ključanja (otopina treba proključati za 5 minuta i ključati 3 minute). U toku vrenja izdvaja se crveni talog bakrenog oksida, dok otopina mora ostati plava. Otopina se odmah dekantira kroz stakleni guč G-4, talog se pere tri puta vrućom vodom i na kraju prenese na guč. Moramo voditi računa da talog bude uvijek ispod sloja otopine jer pri dodiru sa zrakom brzo oksidira.

Talog se otapa s 15 -20 mL Bertranda I i II, otopina je zelenkaste boje. Guč se ispere toplom destiliranom vodom. Otopina se titrira s 0,1 N (0,02M) $KMnO_4$ do slabo ružičaste boje. Iz utroška 0,1 N $KMnO_4$ nalazi se odgovarajuća količina bakra, a preko poznatih tablica količina šećera.

1 mL 0,1 N $KMnO_4$ ~ 0,0063 g Cu

mL $KMnO_4$ x f $KMnO_4$ x 0,00635 ~ mg Cu = mg šećera / 10 = g šećera / L (1)

Cu_2O otapa se u kiseloj otopini željezo(II)-sulfata i titrira se s $KMnO_4$ prema jednadžbi:

$2\ KMnO_4 + 10\ FeSO_4 + 8\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ MnO_4 + Fe(SO_4)_3 + 8\ H_2O$

3.2.4. Količina kvasca u g/L [7]

Određuje se centrifugiranjem 10 mL komine u PVC graduiranim kivetama.

Uzorak prije nalijevanja u kivetu dobro promiješati, posebno u slučaju kad je kvasac flokuliran. Ako se analizira samo količina kvasca treba uzeti oko 50 mL uzorka. Uzorak se centrifugira 5 minuta pri 3000 o/min, odlije se beskvasna komina te se očita razina kvasca. Iz tablice se očita količina kvasca u g/L.

3.2.5. Određivanje koncentracije etanola alkoholometrom i piknometrom [7]

Koncentracija se određuje alkoholometrom s termometrom.

Uzorak etanola temperira se na 20 °C, prebaci u stakleni cilindar od 1 L, stavi alkoholometar, pričeka oko 5 minuta da se ustali temperatura i očita volumen. Pri očitavanju treba gledati donji meniskus etanola. Koncentracija etanola se očita iz tablica na osnovi očitanog volumena.

Piknometar (Slika 4) se prije upotrebe očisti kromotropnom kiselinom, potom se ispere destiliranom vodom te suši 2 sata na 105 °C i ohladi u eksikatoru. Ohlađeni piknometar se

važe, u njega se ulije prokuhana i ohlađena destilirana voda te se tako napunjen piknometar termostatira u vodenoj kupelji na 20 °C 30 minuta. Višak vode (iznad oznake) se pokupi štapićem, piknometar se dobro obriše i izvaže. Isti postupak se ponovi i sa etanolom. Kvocijent između mase etanola i vode daje relativnu gustoću etanola, a iz tablica za relativnu gustoću i koncentraciju etanola za piknometar po Reichartu očita se koncentracija u volumnim %.



Slika 4 Prikaz piknometara

3.2.6. Određivanje ukupnih kiselina u rafiniranom etilnom alkoholu [7]

Ukupne kiseline određuju se u razblaženom etanolu i izražavaju kao octena kiselina.

Pipetom se izmjeri 50 mL etanola i 50 mL svježe prokuhane i ohlađene destilirane vode i stavi u Erlenmeyer tikvicu od 300 mL (staklene kuglice). Uz povratno hladilo ostavi se da vrije 30 min. Usporedo se postavi i slijepa proba sa 100 ml prokuhane destilirane vode. Obje probe se ohlade.

Uzorak etanola titrira se s 0,05 N NaOH uz fenolftalein kao indikator (Slika 6).

1 mL 0,05 N NaOH ~ 3 mg octene kiseline

Rezultat ispitivanja izražava se brojem miligrama octene kiseline na 1 litru 100 % etanola, a izračunava se po formuli:

$$K = \frac{a \times 3 \times f \times 1000 \times 100}{b \times c} \text{ [mg/L]} \qquad (2)$$

Gdje je:

K = miligrami octene kiseline u jednoj litri 100 % etanola

a = miligrami utrošene 0,05 N NaOH

f = faktor 0,05 N NaOH

b = mL etanola (50 mL)

c = sadržaj etanola u vol % (konc.)

faktor - pri titriranju slijepe probe utrošak kiselina podijeljen s 10

Sadržaj Erlenmeyer tikvice sačuvati za određivanje ukupnih estera.



Slika 5 Prikaz određivanje kiselina u etanolu

3.2.7. Određivanje ukupnih estera u etanolu [7]

Ukupni esteri određuju se u razblaženom etanolu i izražavaju kao etilacetat.

Nakon određivanja kiselina, u svaku Erlenmeyer tikvicu doda se 10 mL 0,05 N NaOH (otopina se oboji ružičasto) i kuha 30 min. Nakon hlađenja titrira se s 0,05 N H_2SO_4 do obezbojenja.

1 mL 0,05 N H_2SO_4 ~ 4,4 mg etilacetata

ovaj broj ovisi o uzetom broju ml uzorka (100 ako je 10 mL)

$$E = \frac{mL\ 0{,}05N\ H_2SO_4 \times 4{,}4 \times 20 \times 100}{jačina\ etanola} \quad (3)$$

3.2.8. Reducirajuće tvari u etanolu (permanganat test – ispitivanje utroška permanganata po Barbetu) [7]

Oksidacija reducirajućih tvari u etanolu, otopinom permanganata, može poslužiti kao mjera čistoće etanola. Kako redoks proces ovisi o vrsti (reaktivnosti) i količini aldehida i viših alkohola, ali i prisutnosti drugih tvari (naročito kiselina), ovaj test može dati krivu sliku čistoće. Ima široku primjenu kod brzih kontrola, a vjerodostojnost uz ostale provjere čistoće.

Mjeri se vrijeme, na određenoj temperaturi, u kojem je permanganat potrošen za oksidaciju reducirajućih tvari.

U posudu odmjeriti pipetom 50 mL etanola, prethodno temperiranog na približno 15 ^{0}C. Staviti posudu u vodenu kupelj temperature 15 ^{0}C, tako da nivo vode bude oko 25 mm ispod grla posude. Poslije 15 minuta izvaditi posudu, dodati 2 mL otopine permanganata i uključiti štopericu. Odmah zatvoriti posudu, protresti je i vratiti u vodenu kupelj. Uspoređivati povremeno boju uzorka sa standardnom bojom referentne otopine prema bijeloj podlozi. Kad se boje izjednače zaustaviti štopericu.

Rezultat se izražava vremenom, u minutama, na 15 ^{0}C, u kojem se izjednače boje uzorka i standarda.

4. REZULTATI

Tablica 2 Svojstva melase koja je korištena kao sirovina za proizvodnju rafiniranog etanola tijekom 60 dana, prikazano po dekadama

Dekada	Bx	P	Q	pH
1*	76,69	47,88	62,49	6,44
2*	77,11	47,85	62,06	6,46
3*	76,69	46,98	61,27	6,56
4*	75,80	46,89	61,86	6,63
5*	75,40	46,71	62,03	6,60
6*	74,59	46,40	62,20	6,62
prosjek	76,04 ± 0,95	47,11 ± 0,61	61,98 ± 0,40	6,55± 0,08

*Prikazani rezultati su srednje vrijednosti rezultata za deset dana, Bx =koncentracija u Bx, P-polarizacija, Q-kvocijent čistoće

Tablica 3 Svojstva komine tijekom alkoholnog vrenja kroz 60 dana, prikazano po dekadama

Dekada	Fermentor	Količina kvasca (g/L)	Alkohol (vol %)	Neprevreli šećeri (g/L)	pH
1*	1	14,78	5,03	0,279	4,21
	2	11,99	6,43		
	3	12,82	8,71		
	4	12,63	8,81	0,388	
2*	1	14,63	4,74	0,223	4,16
	2	12,68	6,89		
	3	12,10	8,34		
	4	12,71	8,44	0,454	
3*	1	13,80	5,13	0,333	4,20
	2	11,96	7,41		
	3	11,39	8,47		
	4	11,69	8,59	0,596	
4*	1	13,87	5,14	0,261	4,11
	2	12,39	6,92		
	3	11,95	8,14		
	4	11,54	8,53	0,579	
5*	1	14,77	5,04	0,221	4,08
	2	12,54	7,16		
	3	12,54	8,34		
	4	11,82	8,53	0,499	
6*	1	14,43	5,78	0,310	4,20
	2	11,71	6,25		
	3	11,57	7,38		
	4	11,24	7,69	0,525	

*Prikazani rezultati su srednje vrijednosti rezultata za deset dana

Tablica 4 Prosječne vrijednosti svojstava komine tijekom alkoholnog vrenja kroz 60 dana

Fermentor	Količina kvasca (g/L)	Alkohol (vol %)	Neprevreli šećeri (g/L)	pH
1	14,38 ± 0,44	5,14 ± 0,34	0,271 ± 0,04	4,16 ± 0,05
2	12,21 ± 0,38	6,84 ± 0,43		
3	12,06 ± 0,54	8,23 ± 0,45		
4	11,93 ± 0,59	8,43 ± 0,38	0,506 ± 0,07	

Tablica 5 Svojstva proizvedenog etanola kroz 60 dana, prikazano po dekadama

Dekada	% alkohola	Reducirajuće tvari (min)	Kiseline (mg/L)	Esteri (mg/L)	Patočna ulja
1*	96,61	32,16	1,66	1,01	tragovi
2*	96,62	33,50	0,56	0,91	tragovi
3*	96,63	34,25	0,57	0,96	tragovi
4*	96,63	34,10	0,57	0,98	tragovi
5*	96,63	34,00	0,54	0,87	tragovi
6*	96,63	33,78	0,60	0,99	tragovi
prosjek	96,62 ± 0,008	33,63 ± 0,76	0,75 ± 0,44	0,95 ± 0,05	tragovi

*Prikazani rezultati su srednje vrijednosti rezultata za deset dana, barbet-pokazatelj oksidirajućih tvari

5. RASPRAVA

Cilj ovoga rada bio je ispitati mogućnost proizvodnje rafiniranog etilnog alkohola za proizvodnju jakih alkoholnih pića iz melase, modificiranim procesom po Vogelbuschu. Tijekom šezdeset dana proizvodnje analizirani su melasa, komina i etanol, a rezultati provedenih analiza prikazani su **Tablicama 2 – 5**.

U **Tablici 2** prikazane su analize melase koja se koristi kao sirovina za proizvodnju rafiniranog etanola. Budući je da melasa iz vlastite proizvodnje, već se u samoj proizvodnji šećera vodi briga o kvaliteti melase. Udio suhe tvari u melasi kretao se od 74,59 (u 6. dekadi) do 77,11 Bx (u 2. dekadi), dok je prosječna vrijednost iznosila 76,04 (± 0,95) Bx. Vrijednost polarizacije kretala se od 46,40 % (u 6. dekadi) do 47,88 % saharoze (u 1. dekadi), a prosječna polarizacija iznosila je 47,11 (± 0,61) % saharoze. pH vrijednosti u svim dekadama bile su vrlo slične i kretale su se oko 6,55 (± 0,08). Kvocijent čistoće melase također se nije značajno mijenjao tijekom 60 dana proizvodnje, a kretao se oko 61,98 (± 0,40). Ovi rezultati pokazatelj su standardne kvalitete melase, koja odgovara zahtjevima glavne sirovine alkoholnog vrenja. Boluallagui i sur. (2013) u svom istraživanju su za proizvodnju etanola koristili melasu sličnih svojstava: 72,2 % suhe tvari, 48,5 % ukupnih šećera, uz nešto višu vrijednost pH (7,9). El Refai i sur. (1992) svoje istraživanje su radili na melasi sa oko 55 % šećera i 75 % suhe tvari.

U **Tablici 3** prikazana su svojstva komine tijekom 60 dana proizvodnje. Analize su rađene zasebno za svaki fermentor, s tim što su analize sadržaja biomase kvasca i količine alkohola u 1. i 4. fermentoru učestalije i provode osam puta tijekom dana, a po potrebi i češće (u rezultatima su prikazane samo srednje vrijednosti svih analiza za određenu dekadu).

Razvidno je da je u fermentoru broj 1 količina kvasca najveća (od 13,80 g kvasca/L u 3. dekadi do 14,78 g kvasca/L u 1. dekadi) te da se prema fermentoru 4 smanjuje (na 11,24 g/L u 6. dekadi do 12,71 g/L u 2. dekadi), kako i nalaže propis vođenja procesa kontinuiranog vrenja. Na početku procesa količina kvasca u 2. fermentoru bila je manja od one u 3. fermentoru (11,99 g/L u odnosu na 12,82 g/L u prvoj dekadi). Uzrok tomu je pokretanje proizvodnog procesa. U ostalim dekadama količina kvasca se linearno smanjuje od prvog ka četvrtom fermentoru. Količina biomase utvrđena u ovom istraživanju (**Tablica 4**) nešto je

niža od optimalne količine koju navodi Grba (2010): 18 – 20 g/L u prvom fermentoru, 16 – 17 g/L u drugom i 15 – 16 g/L u ostalim fermentorima.

Količina alkohola u komini kretala se od 4,74 % u 1. fermentoru (2. dekada) do 8,81 % u 4. fermentoru (1. dekada) i predstavlja vrenjem proizvedenu količinu alkohola sa kojom se ide na destilaciju. Iz **Tablice 4 v**idljivo je kako se prosječni udio alkohola povećava od 1. ka 4. fermentoru, razmjerno povećanju anaerobnih uvjeta, smanjenju količine kvasca i dužini trajanja procesa. Prosječna vrijednost u prvom fermentoru (5,14 ± 0,34 % vol.) nešto je viša u odnosu na teorijsku [Grba, 2010], no, u ostalim fermentorima je u skladu s literaturnim podatcima.

Vrijednost neprevrelih šećera u 1.fermentoru nije presudan pokazatelj za provođenje procesa, nego pokazuje ostatni šećer nakon aktivacije kvasca, a prije glavnog vrenja dok vrijednost neprevrelog šećera u 4. fermentoru ukazuje na uspješnost provedenog procesa vrenja, odnosno neiskorištenu količinu šećera u procesu. Prema Internoj dokumentaciji Šećerane Županja, vrijednost neprevrelog šećera u fermentoru 4 trebala bi biti maksimalno 0,350 g/L dok Grba (2010) preporučuje da ta količina bude čak ispod 0,2 %. U svim dekadama proizvodnje razmatranim u ovom radu (**Tablica 3**) vrijednosti neprevrelih šećera više su od 0,350 g/L (prosječna vrijednost svih dekada 0,506 g/L; **Tablica 4**), što ukazuje da su nastali neznatni gubici koji se produženjem vremena trajanja vrenja, ili manjim smanjivanjem količine raspoloživog šećera u završnom stupnju vrenja mogu izbjeći.

Teorijska pH vrijednost kod koje se vodi vrenje iznosi 4,4 - 4,5 [Grba, 2010]). Budući da se ovdje radi o kontinuiranom procesu vrenja koji je podložniji inficiranju, potrebne su niže vrijednosti pH, koje kvasac uspješno podnosi, a koje sprečavaju infekcije. Prosječna vrijednost pH u ovom procesu je 4,16 budući da je kultura kvasca korištena u ovom istraživanju prilagođena tim uvjetima i može raditi čak i na nižem pH (do 3,9).

U **Tablici 5** prikazani su rezultati analiza kvalitete etanola. Postotak alkohola ili jačina iznosi prosječno 96,63, što je u skladu s odredbama Pravilnika (NN 61/2009), koje zahtijevaju 96 % vol. etanola. Zadovoljavajuća vrijednost za barbet (permanganat test) je 20 minuta, no prosječna vrijednost analiza barbet probe u ovom istraživanju iznosila je oko 33,6 minuta, što ukazuje na značajno manji sadržaj oksidirajućih tvari u proizvedenom etanolu od

propisom zahtijevanih. Udio kiselina se, izuzev 1. dekade, kretao oko 0,56 mg/L, što je u skladu s odredbama Pravilnika (NN 61/2009). U prvoj dekadi sadržaj kiselina bio je 1,66 mg/L, no ovaj značajno viši udio u odnosu na ostatak vremenskog perioda praćenja procesa vjerojatno je uzrokovan samim pokretanjem procesa, koji još nije postigao kontinuitet.

Udio estera u rafiniranom etilnom alkoholu (**Tablica 5**) kretao se od 0,87 mg/L (u petoj dekadi) do 1,01 mg/L (u prvoj dekadi), što udovoljava zahtjevima Pravilnika (NN 61/2009). Patočnih ulja je bilo vrlo malo, u tragovima (**Tablica 5**).

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu i provedene rasprave, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Korištena melasa je standardne kvalitete s parametrima kvalitete unutar propisanih granica, odnosno melasa odgovara zahtjevima glavne sirovine alkoholnog vrenja.
2. Količina kvasaca održavana je u optimalnim vrijednostima za vođenje ovog procesa. Najveća količina kvasca, oko 14 g/L, bila je u prvom fermentoru, aktivatoru, gdje se i dovodi nazad u proces nakon separacije i kiselinskog pranja, da bi kroz fermentore opadala i bila je najniža u 4. fermentoru. Količina kvasca mora zadovoljiti zahtjev da potroši sav raspoloživi šećer i proizvede što veću količinu alkohola što je i učinjeno. Manjim sadržajem biomase postiže se veći aktivitet kvasca, a dok je kvasac aktivan ne dolazi do odumiranja stanica čime se sprječava mogućnost autolize koja je nepoželjna u vrenju.
3. Količina, odnosno % alkohola povećavao se kroz fermentore, kako raste vrijeme trajanja procesa i kako se povećavaju anaerobni uvjeti. Na kraju postignuta količina od prosječnih 8,61 %, odgovara uobičajenim vrijednostima, iako bi konačna veća količina bila poželjna.
4. Količina neprevrelih šećera na kraju procesa pokazuje kako je proces kontinuiranog vrenja mogao biti i uspješnije vođen. Da bi neprevreli šećeri bili niži od predviđenih 0,350 g/L bilo je potrebno ili smanjiti količinu šećera u završnom stupnju vrenja, ili produžiti vrijeme trajanja procesa, ili povećati količinu biomase kvasca u završnom procesu. Svi ti parametri doveli bi i do smanjenja konačne količine proizvedenog alkohola.
5. pH vrijednost komine kretala se od 4,08 do 4,21, što je optimalan pH za vođenje kontinuiranog vrenja sa raspoloživom kulturom kvasca
6. Kvalitetni pokazatelji rafiniranog etanola ukazuju na izuzetno čist i kvalitetan glavni proizvod. U svim trenucima analize gotovi proizvod je zadovoljavao zahtjeve Pravilnika, i bio daleko neutralniji od zahtijevanog, odnosno sa minimalnim sadržajem kiselina, estera i patočnih ulja.

7. LITERATURA

1. S. Grba: Alkohol i kvasci. Stručna i poslovna knjiga d.o.o. Zagreb, 2000.

2. S. Grba: Kvasci u biotehnološkoj proizvodnji. Plejada, Zagreb, 2010.

3. P. Karlson: Biokemija, Školska knjiga , Zagreb 1974.

4. E.A. Plevako: Tehnologija kvasca, „Novi put“ Novi Sad, Moskva 1970.

5. Pravilnik o jakim alkoholnim pićima (NN 61/09, 141/09, 86/11, 104/11, 118/12)

6. Sladorana Županja, 2006. – radni materijali

7. WI.07.14.02. Uputa za laboratorijske analize, Sladorana Županja

8. S.K. Šušić i E.M.Guralj: Osnovi tehnologije šećera, Naučna knjiga, Beograd 1965.

9. P.W. van der Poel, H. Schiweck, T. Schwartz: Sugar technology. Beet and cane sugar manufacture. Verlag dr. Albert Bartens KG, Berlin i Beet sugar development foundation, Denver, USA, 1998.

10. V. Stehlik-Tomas: Proizvodnja alkohola i prehrambenog kvasca. *Nastavni materijali.* www.pbf.unizg.hr/content/.../1/file/BT_3_Tehnologija_+Alkohola (25.06.2016.)

11. Tehnička encikopedija, JLZ –Grafički zavod Hrvatske, Zagreb, 1963

12. T. Abe, H. Kikuchi, T, Aritsuka, Y. Takata, E. Fukushi, Y. Fukushi, J. Kawabata, K. Ueno, S. Onodera, N. Shiomi: Structural confirmation of novel oligosaccharides isolated from sugar beet molasses. Food Chemistry, 202: 284–290, 2016.

13. H. Boluallagui, Y. Touhami, N. Hanafi, A. Ghariani, M. Hamdi: Performances comparison between three technologies for continuous ethanol production from molasses. Biomass and Bioenergy, 48: 25-32, 2013.