



Schutz der Gärungskohlensäure bei Kohlensäurerückgewinnungsanlagen

Ein Whitepaper von Thomas Huber

Brau—und Malzmeister, Brau— und Getränketechnologe





Viele Brauereien speichern ihre **Gärungskohlensäure**, bereiten sie auf und verwenden diese wieder. Leider werden in den klassischen CO²-Aufbereitungsanlagen nur ein Teil von evtl. auftretenden Fremdaromen entfernt, die dann wieder an das Bier abgegeben werden können.

Der PCO2 wurde ursprünglich, vor 20 Jahren für einen namhaften Erfrischungsgetränke-Hersteller entwickelt. Nachdem er, nach einer peinlichen und potenziell imagebedrohenden Rückrufaktion im Jahr 1998, gezwungen war, Maßnahmen zu ergreifen, um die Qualität der gekauften CO₂-Versorgung abzusichern.

Versuche haben aber mittlerweile gezeigt, dass er auch hervorragend unerwünschte Fremdaromen aus der rückgewonnenen Gärungskohlensäure entfernt.

Die Qualität der Kohlensäure hat, darüber hinaus, einen direkten Einfluss auf die Schaumbildung, -haltbarkeit, -haftung, die Biereigenschaften, das Erscheinungsbild, die Bierqualität & Frische, den Geschmack sowie die Haltbarkeit.



Off-Flavour Verunreinigungen (Flüchtige organische Verbindungen)

In der rückgewonnenen Kohlensäure finden sich sowohl gewollte (Hausgeschmack) als auch ungewollte (Havarien) Aromenbildner, die wiederum an das nächste Bier abgegeben werden könnten:

Acetaldehyd

In allen Bieren vorhanden. Off-Flavour bei hohen Konzentrationen.

DMS (Dimethylsulfid)

Leichter Selleriegeruch, der durch unzureichende Würzekochung entstehen kann.

Benzol

Krebserzeugende Verbindung - Regulatorische Kontrolle.

Isoamylacetat

In manchen obergärigen Bieren vorhanden. Fehlgerüche treten im ppm-Bereich auf. Eine süßlich, bananenartig und bitter schmeckende Verbindung bis hin zu einem Gletschereis-Bonbon-Aroma

Diacetyl

Ein leichtes Butteraroma, welches durch die Hefe hervorgerufen werden kann. Gilt in Deutschland als Bierfehler. Bei manchem Ale, Stouts oder tschechischen Pilsen gehört es aber zur Stil Charakteristik.

Chlorphenol

Das Apothekeraroma entsteht durch gechlorte Wässer und/oder chlorhaltigen Reinigungsmitteln

Oxidationsaroma

Geruch nach Karton durch zu hohen Sauerstoffeintrag während der Gärung.

Die zurückgewonnene Kohlensäure enthält, neben Sauerstoff und Bierschaum, auch die sogenannten **flüchtigen, organischen Verbindungen (VOCs)**.

Diese diffundieren durch den Schaum in die CO² und gelangen so in die Aufbereitungsanlage.

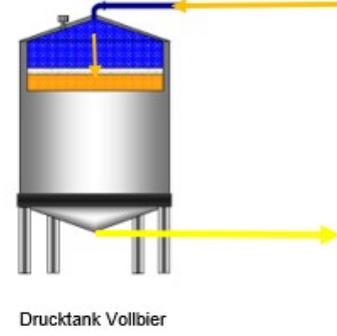
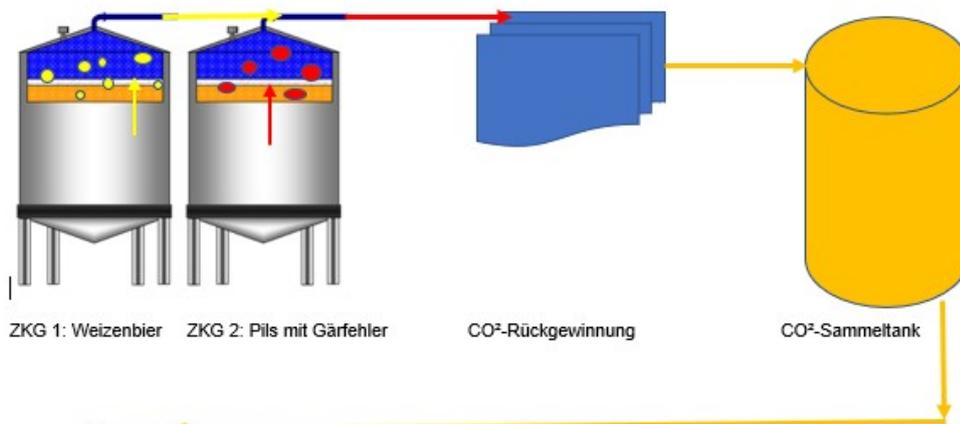
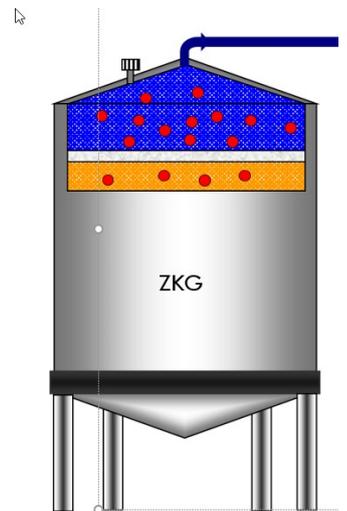
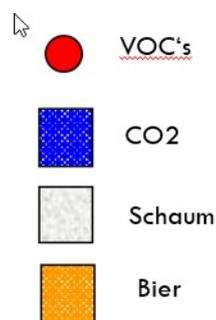
Manche „Fehlaromen“ wie Isoamylacetat sind in einigen Brauereien als „Hausgeschmack“ in (z.B. Weizen-) Bieren erwünscht, können sich aber bei CO²-Rückgewinnungsanlagen auf andere Biere übertragen.

Es besteht generell die Gefahr, das Aromen von Bier A (z.B. Weizenbier) an Bier B (z. B. Vollbier) übertragen werden, die dort nicht gewünscht sind.

Kurz:

Andere Biere = andere Temperaturen = andere Aromen → inhomogene CO²

Noch schlimmer sieht es aus, wenn eine Havarie bzw. einen Gärfehler auftreten. Die Fehlaromen werden ebenfalls abgeführt und z.B zum Vorspannen verwendet.



Anforderungen: zertifiziertes CO₂



Die International Society of Beverage Technologists, ISBT wurde 1953 in Washington, D.C. gegründet und besteht heute aus über 2.000 Mitgliedern weltweit. Sie ist die einzige Organisation, deren Interesse den technischen und wissenschaftlichen Aspekten von Erfrischungsgetränken und Getränken gilt.

Freiwillige Qualitätsstandards, die in den ISBT-Qualitätsrichtlinien aufgeführt sind.

Parameter	Richtlinie	Begründung [†]
Reinheit:	99,9 % v/v min.	Prozesstechnisch
Feuchtigkeit:	20 ppm v/v max.	Prozesstechnisch
Sauerstoff:	30 ppm v/v max.	Sensorisch
Kohlenmonoxid:	10 ppm v/v max.	Prozesstechnisch
Ammoniak	2,5 ppm v/v max.	Prozesstechnisch
Stickoxid/Stickstoffdioxid:	2,5 ppm v/v max. (jeweils)	Behördlich
Nicht flüchtiger Rückstand:	10 ppm w/w max.	Sensorisch
Nicht flüchtiger organischer Rückstand:	5 ppm w/w max.	Sensorisch
Phosphan:	Bestehen der Prüfung (0,3 ppm v/v max.)	Behördlich
Summe der flüchtigen Kohlenwasserstoffe: (als Methan)	50 ppm v/v max. einschließlich 20 ppm v/v max. als Summe der Nichtmethankohlenwasserstoffe	Sensorisch
Azetaldehyd:	0,2 ppm v/v max.	Sensorisch
Aromatischer Kohlenwasserstoffgehalt:	20 ppb v/v max.	Behördlich
Gesamtschwefelgehalt* (als S): (*Verunreinigungen mit Schwefel – Schwefeldioxid ausgenommen)	0,1 ppm v/v max.	Sensorisch
Schwefeldioxid	1 ppm v/v max.	Sensorisch
Geruch von festem CO ₂ :	Kein fremdartiger Geruch	Sensorisch
Vorhandensein in Wasser:	Keine Farbänderung oder Trübung	Sensorisch
Geruch und Geschmack in Wasser:	Kein fremdartiger Geruch oder Geschmack	Sensorisch

Quelle: ISBT CO₂-Qualitäts- und Analyseverfahren, 2009.

†Definitionen:

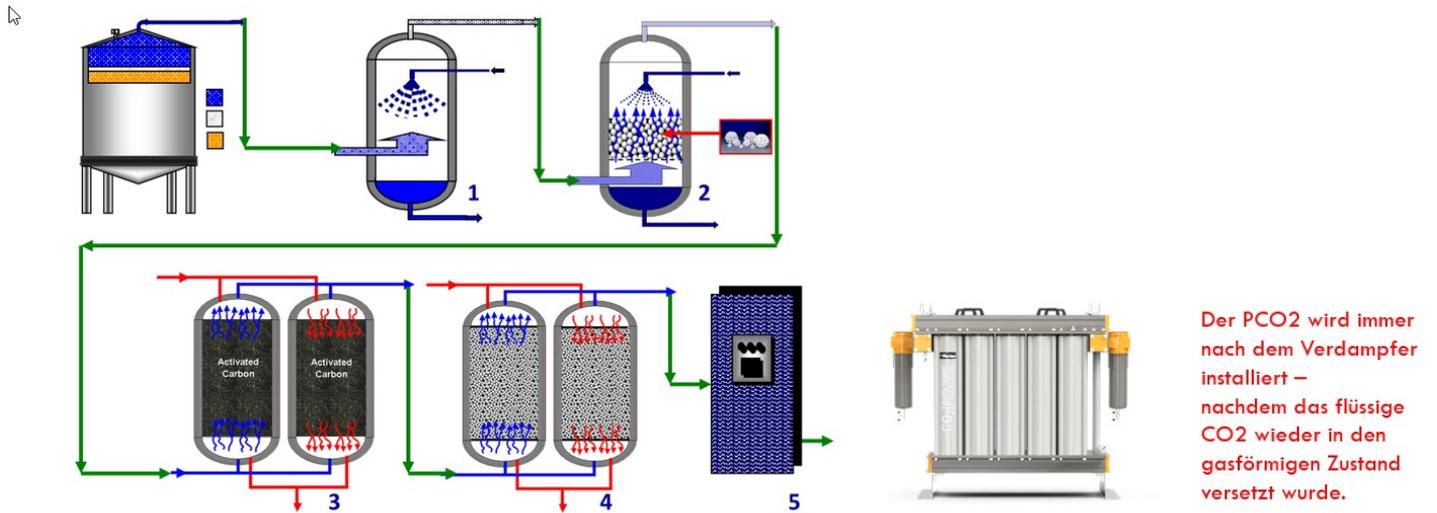
Sensorisch: Jedes Attribut, das sich nachteilig auf den Geschmack, das Aussehen oder den Geruch des Getränks auswirkt.

Prozesstechnisch: Jedes Attribut, das einen Schlüsselparameter in einem gesteuerten Prozess definiert und in der Getränkeindustrie von großer Bedeutung ist.

Behördlich: Jedes Attribut, das durch Regierungsbehörden festgelegt ist.

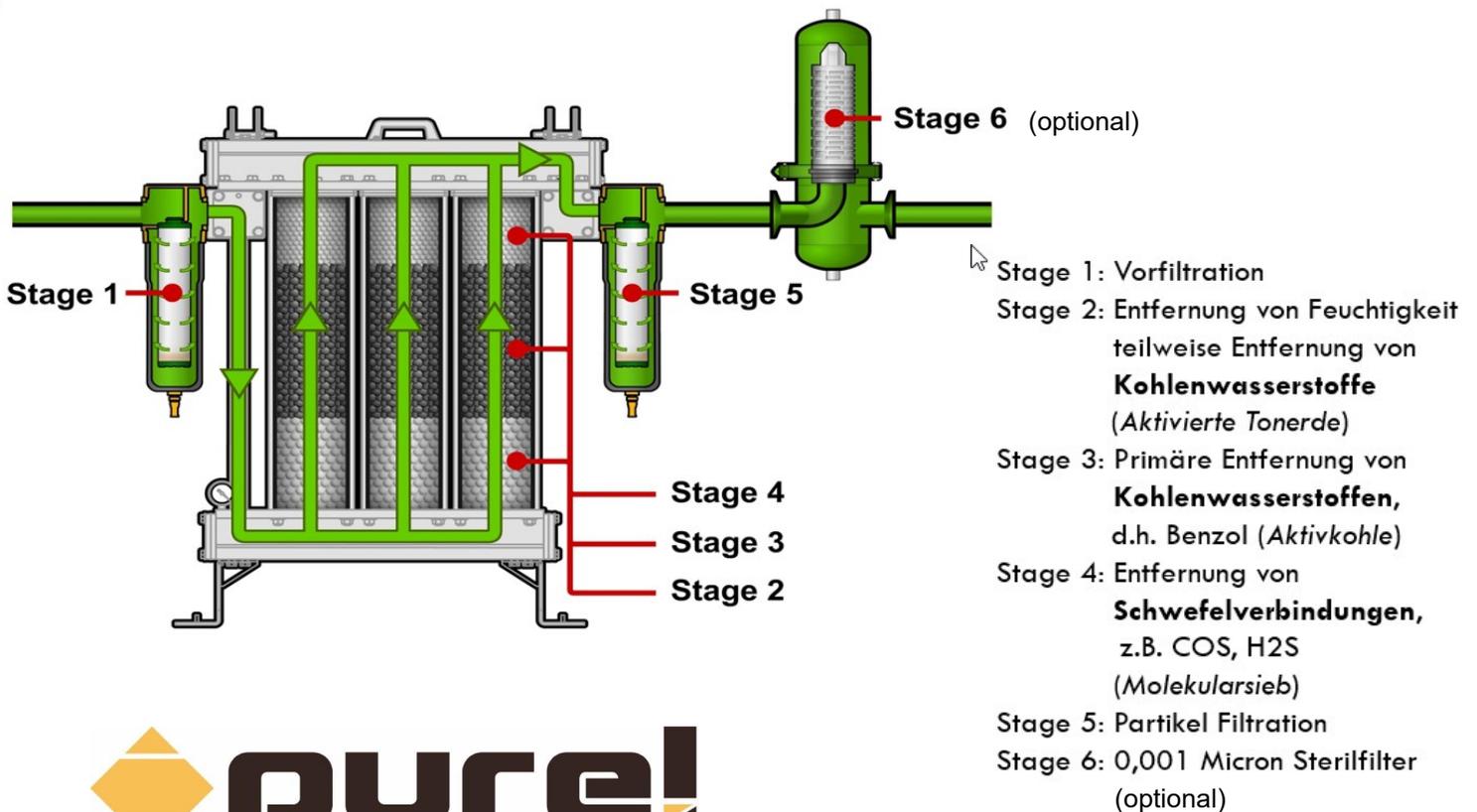
CO2-Rückgewinnungsanlage + PCO2

Ein nach der Rückgewinnungsanlage installierter PCO2 bietet Endsicherheit mittels Auspolieren von Spurenverunreinigungen, die im CO2-Gasstrom vorhanden sein können



1. Schaumfalle - 2. Wäscher
3. Geruchsentferner - 4. Trockner—5. Verflüssiger—PCO2

PCO2 Mehrbettmedien: Übersicht



Die PCO2 Mehrbettmedien:



Stage 2: aktivierte Tonerde



Stage 3: Aktivkohle



Stage 4: Molekularsieb

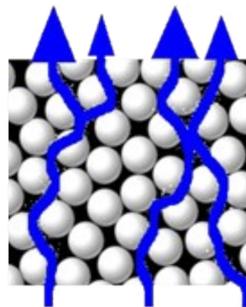
Das Multi-Adsorptionsmittel-System hat eine erhöhte Retention Fähigkeit gegenüber einem Aktivkohlebett, da die Kohle schwerere Kohlenwasserstoffe, gegenüber den schwächer angezogenen Adsorptionsmitteln, bevorzugt adsorbiert.

Der mehrschichtige Ansatz bedeutet, dass mehrere Arten von Molekülen gleichzeitig an den Oberflächen adsorbiert werden können, im Gegensatz zu Aktivkohlebetten.

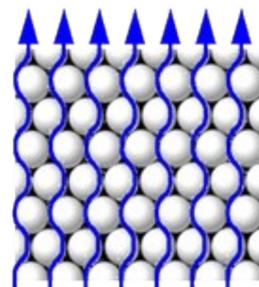
Durch den Einsatz der "Snow-Storm"-Fülltechnik wird sichergestellt, dass die Medienrezeptur optimal gepackt wird, um eine maximale Dichte und die beste Effizienz bei der Entfernung potenzieller Verunreinigungen zu gewährleisten.



"Snow-Storm" Füllverfahren:
Gleichmäßige Verteilung
Maximale Verpackungsdichte
Minimaler Abrieb und Staub
Minimaler Druckverlust

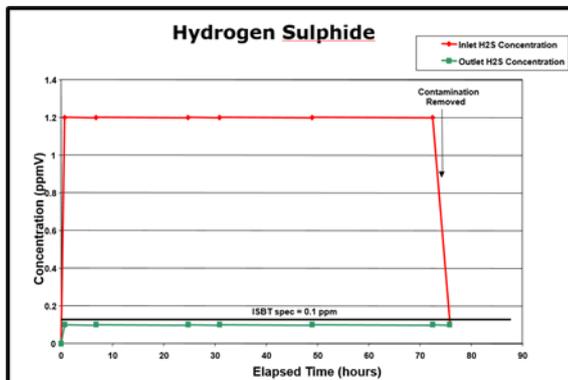
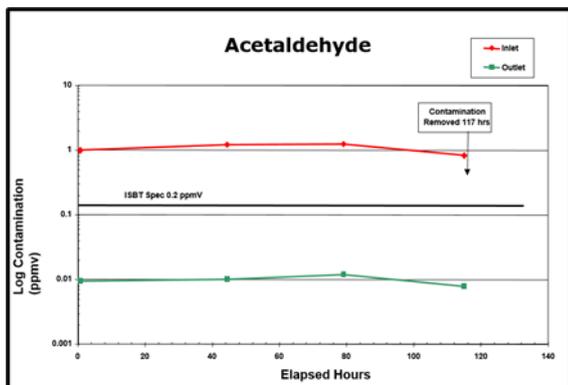
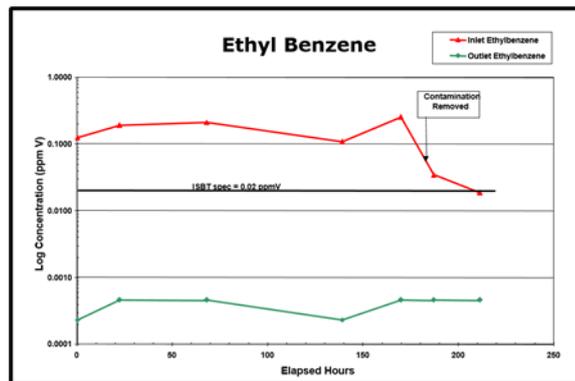
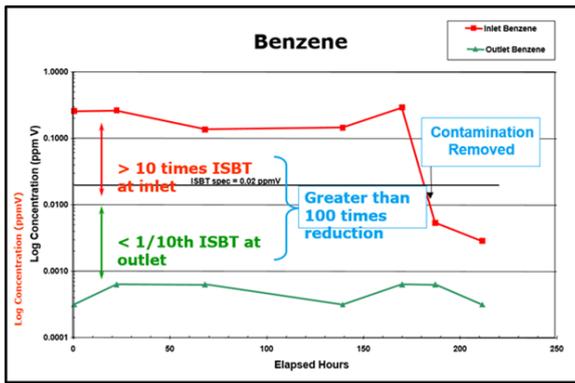


herkömmlich



Snow-Storm

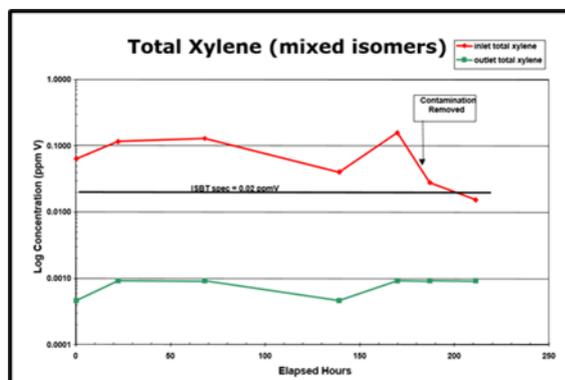
PCO2 Mehrbett Adsorbionsschutz



Versuche haben gezeigt, dass das mehrschichtige Adsorbionsbett des PCO2s in der Lage ist, einen zehnfach höheren Kontaminationsgrad, aller in der ISBT-Liste aufgeführten Kontaminanten gleichzeitig, aufzunehmen.

Die Einlassherausforderung wurde so gewählt, dass sie mindestens das Zehnfache der ISBT-Grenze von 0,02ppmV beträgt. Es ist ersichtlich, dass die Auslasskonzentration für die Dauer des Tests unter 1/10 des ISBT-Grenzwertes liegt.

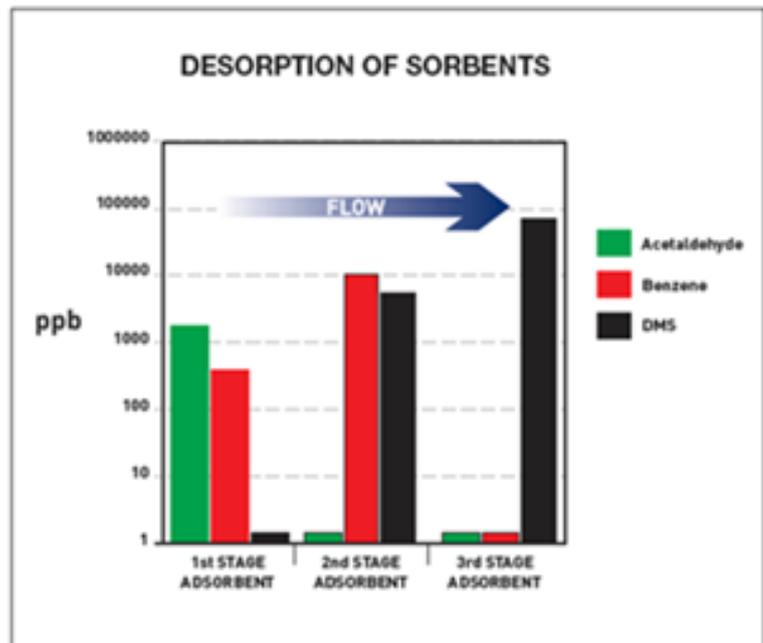
Daher erreicht der Filter eine Reduktion um mehr als das 100-fache!!



Konkrete Abscheideraten pro Filterstufe

Potentielle Kontamination							
Bezeichnung	Typ	1th stage - Vortfilter	2th stage - akt. Tonerde	3th stage - Aktivkohle	4th stage - Molekularsieb	5th stage - Partikefilter	6th stage - Sterilfilter (optional)
NVR/NVOR	Partikel / Öl / Rost	X	O	O	O	X	X
Feuchtigkeit	Dampf	O	X	X	X	O	X
Benzol	Aromatische Kohlenwasserstoffe	O	X	X	X	O	O
Ethylbenzol	Aromatische Kohlenwasserstoffe	O	X	X	X	O	O
Toluol	Aromatische Kohlenwasserstoffe	O	X	X	X	O	O
Xylol	Aromatische Kohlenwasserstoffe	O	X	X	X	O	O
Cyclohexyn	flüchtiger organischer Kohlenwasserstoff	O	X	X	X	O	O
Azetaldehyd	flüchtiger organischer Kohlenwasserstoff	O	X	X	X	O	O
Propylalkohol	flüchtiger organischer Kohlenwasserstoff	O	X	X	X	O	O
Dimethylether	flüchtiger organischer Kohlenwasserstoff	O	X	X	X	O	O
MIBK	flüchtiger organischer Kohlenwasserstoff	O	X	X	X	O	O
Ethanol	flüchtiger organischer Kohlenwasserstoff	O	X	X	X	O	O
Stickoxyd	Giftgas	O	X	X	X	O	O
Stickstoffdioxid	Giftgas	O	X	X	X	O	O
Schwefeldioxid	Giftgas	O	X	X	X	O	O
Carbonsulfid	Schwefelverbindung	O	O	O	X	O	O
Schwefelwasserstoff	Schwefelverbindung	O	O	O	X	O	O
Dimethylsulfid	Schwefelverbindung	O	O	O	X	O	O
Propylsulfid	Schwefelverbindung	O	O	O	X	O	O
Hefen / Schipis	Mikrobiologie	O	O	O	O	O	X
Keime	Mikrobiologie	O	O	O	O	O	X

	keine Adsorption
	partielle Adsorption
	gute Adsorption



Kartuschenanalysen nach dem Gebrauch I

Um die Wirksamkeit des PCO₂ in einer **Brauerei** zu veranschaulichen, wurde 2007 eine Studie durchgeführt, um die Konzentration der von einem MPlus PCO₂ adsorbierten Verunreinigung festzustellen. Während eines Zeitraums von sieben Monaten wurde die Gesamtmenge von *2.100kg CO₂ mittels PCO₂ verarbeitet (700 kg/h CO₂ x 12 Stunden/Tag x 25 Tage/Monat).

Die Adsorptionskartuschen wurden entfernt und von dem akkreditierten Labor Harwell Scientifics in Großbritannien analysiert. Mit Hilfe einer Desorptions-Analyse wurden Schadstoffe entdeckt, die während der Betriebsdauer des PCO₂ erfolgreich und sicher aus dem CO₂-Gasstrom zurückgehalten wurden.

Ergebnis:

Die bei weitem wichtigsten nachgewiesenen Schadstoffen waren Alkohole (Ethanol und Methylbenzol-Methanol), gefolgt von Butanol, 2-Butenal und Methylbenzaldehyd. Danach wurde eine Fülle anderer flüchtiger Verbindungen entdeckt, darunter Alkohole, Ketone und Aromaten. Unter den Aromaten befand sich eine große Anzahl von Benzolverbindungen.

Schadstoff	Gesamt-Konzentration
	(ppbw) "Gewichtsteile pro Milliarde"
Ethanol	279
Benzolmethanol, Methyl-	276
Butanol	161
2-Butenal	106
Benzaldehyd, Methyl-	104
Benzolsulfonamid, Butyl-	98
Propenol, Methyl-	86
Benzol, Methoxymethyl	67
1-Butanol	51
Benzol, (Methylcyclopropenyl)	48
Benzol, (Methyl-Propenyl)-	48
Xylenol	46
Naphthalin, Dimethyl-	36
Cyclopentenon, Methyl-	32
Essigsäure, Methylester	32
Inden, Dihydro-dimethyl	26
Ethanon, (Cyclohexenyl)	26
2-Propanon	25
Benzol, (Methyl-Butenyl)-	24
Hexenol	24
Naphthalin, Ethyl-	24
Butandiol	23
Benzoldicarboxaldehyd, Methyl-	22
Butenone	21
Buten, Dimethoxy-	19
Benzol, Diethylmethyl-	14
Benzaldehyd	13
Ethyl-Butenal	12
Butanol, Ethyl-	11
Benzoessäure, Methylester	11
Pental, Methyl-	9
Essigsäure	9
Butenal	8
Benzol	8

Die Tabelle veranschaulicht die Masse jeder durch Desorptionsanalyse zurückgehaltenen Verunreinigung, wobei die farbigen Abschnitte diejenigen Bereiche der Mehrbettadsorptionsmedien hervorheben, in denen die jeweiligen Schadstoffe gefunden und festgehalten wurden. In einigen Fällen waren die Werte mehr als dreimal so hoch wie die Nachweisgrenze und sind daher als äußerst signifikant zu betrachten.

Die Tabelle zeigt die Konzentration der Schadstoffe in Gewichtsteilen pro Milliarde (ppbw – parts per billion weight). Es ist zu beachten, dass der ISBT-Grenzwert für Benzol nur 20 ppbv beträgt, was 35 ppmw entspricht. Die Desorptions-analyse der Kartuschen zeigte einen Durchschnitt von 8 ppbw, so dass es möglich anzunehmen ist, dass tatsächliche Spitzenwerte darüber lagen!

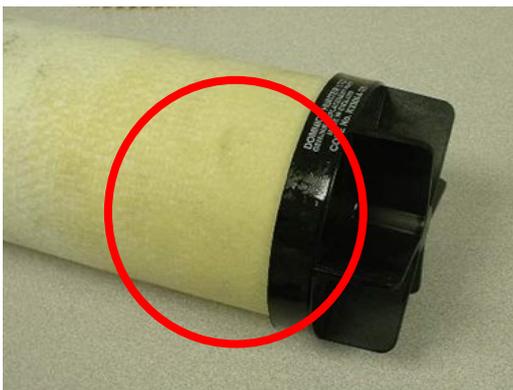
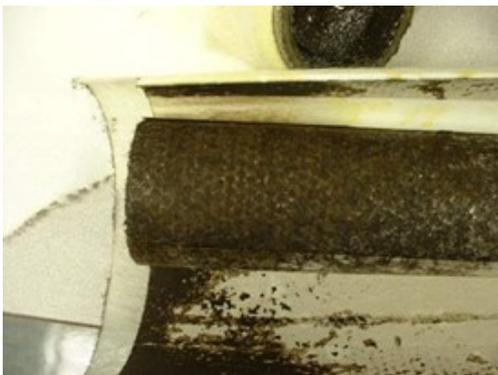
Dieses Fallbeispiel dient zur Veranschaulichung, wie wirksam die Aktivkohleschicht als Schutzschicht ist. Es zeigt auch, wie wichtige Schadstoffmoleküle wie Säureester, Alkohole und aromatische Kohlenwasserstoffe durch das in der PCO₂-Vorrichtung verwendete Adsorptionsmaterial ebenfalls leicht zu entfernen sind.

Schlüssel
primäre Adsorptionsareale
Aktiv-Tonerde
Aktivkohle
Molekularsieb



Kartuschenanalysen nach dem Gebrauch II

2007 wurden die Kartuschen aus einem Maxi PCO2 nach 2 Wochen Einsatz für bei einem **Limonadenabfüller**, der ihn für die Reinigung des **Zukaufkohlenensäure** eingesetzt hatte, von dem akkreditierten Labor Harwell Scientifics in Großbritannien analysiert.



Vorfilter

Der Großteil der Kontaminationen bestand aus:

- > 2-Butanol
(17,000ng/g in der aktivierten Tonerde)
- > 2-Propanol (8600ng/g)
- > 1-Propanol, 2-Methyl- (11.000ng/g)
- > Höhere Alkohole
- > Ketone
- > Fettsäureester
- > Aromatische Kohlenwasserstoffe



Maxi PCO2-Gehäuse

Zusammenfassung:

Der PCO2 sichert sowohl Ihre **zugekaufte**, als auch Ihre **eigene gewonnene Kohlensäure** gegen ungewünschte Off-Flavour-Verunreinigungen.

Bei potenziellen Verunreinigungen kann der CO² Purifier sicher die internationalen Richtlinien zur CO² Qualität einhalten und teilweise noch weit unterschreiten. Das Gerät ist als Schutz zu betrachten und sollte als Versicherungspolice dienen.

Die Standzeit der Kartuschen ist mit externen Fachleuten auf ein Jahr festgelegt worden.

Der Betrieb des PCO2 und die Einhaltung dieser Wartungszyklen gewährleistet eine sichere Getränkequalität, vermeidet Kosten und Imageverlust beim Kunden.

Einsatzgebiete:

- ⇒ Nach dem Verdampfer des CO₂- Rückgewinnungssystems
 - ⇒ Bei Zukaufkohlendensäure
- installiert vor (Auf-)Karbonisierungen bei Getränkeabfüllern
aber auch bei Schankanlagen in großen Bars,
Fußballstadien,



Unser Autor:
Thomas Huber,
Brau- und Malzmeister, Brau- und Getränketechnologe, Betriebswirt
Product Manager Process, pure! GmbH,
Telefon: +49 (0) 6431 49612 53
Mobile:+49 (0) 160 96926880,
E-Mail: thuber@pure-gmbh.com
www.pure-gmbh.com

