

Ćwiczenie nr 1

a) Fermentacja alkoholowa (ćwiczenie wykonywane w przeciągu całego tygodniu w celu przygotowania surowca dla destylacji prostej tj. ćwiczenia b)

b) Destylacja prosta - rozdział i oczyszczanie substancji (ćwiczenie podstawowe dla wszystkich grup)

Cel ćwiczenia:

Określenie wydajności otrzymywania w procesie fermentacji alkoholowej etanolu oraz wydzielenie go z otrzymanej surówki (przefermentowanego zacieru/nastawu) na drodze destylacji prostej i wyznaczenie jego stężenia w otrzymanym destylacie.

Wstęp

Przemysł fermentacyjny, do którego zalicza się przemysł fermentacji alkoholowej dostarcza na rynek duże ilości wyrobów takich jak: wino, piwo i spirytus. Przy wyrobie tych napojów wykorzystuje się funkcje życiowe komórek drożdży, przekształcających cukry w etanol. Fermentację alkoholową przeprowadzają drożdże takie jak: *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces uvarum*, *Saccharomyces sake*, *Kluyveromuces fragilis*. Surowce, z których otrzymuje się alkohol muszą zawierać odpowiednie cukrowce. Drożdże fermentują heksozy i niektóre oligosacharydy (sacharoza, maltoza).

Podstawowymi surowcami przemysłowego otrzymywania etanolu są melasa, ziemniaki i zboża (skrobia). Drożdże ze względu na fakt, że nie rozkładają skrobi i celulozy konieczne jest przeprowadzenie hydrolizy tych sacharydów, do tzw. cukrów fermentujących, głównie cukrów prostych i dwucukrów – metabolizowanych przez drożdże.

Drożdże piekarnicze w procesie fermentacji pozwalają na uzyskanie około 14% alkoholu. Ich użycie jest dość dyskusyjne, choć należą one do tego samego rodzaju co szlachetne drożdże winne i gorzelnicze. Można za ich pomocą (np. *Saccharomyces bayanus*) uzyskać 19% stężenie etanolu w przeciągu 2-3 tygodni. Drożdże winne nie wprowadzają do zacieru*/nastawu** dodatkowego charakterystycznego aromatu i są całkowicie obojętne smakowo i zapachowo. Są opinie, że to nie typ drożdży, ale sposób prowadzonej fermentacji, odpowiednie oczyszczanie zacieru i destylacja decydują w głównej mierze o jakości produktu finalnego. Optymalny zakres temperatur dla rozwoju drożdży wynosi 20 - 25 °C, a w temperaturze powyżej 30 °C drożdże obumierają, w temperaturze poniżej 10 °C następuje spowolnienie tempa ich rozwoju, a w temperaturze 4 °C drożdże przestają się rozmnażać.

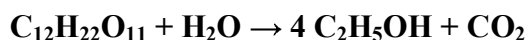
Podczas fermentacji zacier/nastaw powinien mieć określone pH. Nie mniej niż 4,8 i nie więcej niż 5,3. Niższe pH wpływa na wzrost produkcji gliceryny, wyższe powoduje znaczne wzbogacenie zacieru/nastawu w aldehydy i glicerol. Tworzą one tzw. fuzle, które są produktami metabolizmu fermentacyjnego drożdży, mogą one zawierać: propanol, 2-butanodiol, 2-metylopropanol, pentanom, 3-metylobutanol, metanol, kwas masłowy i bursztynowy, mlekowy oraz liczne aldehydy i estry. Kwaśny odczyn ma jeszcze jeden pozytywny aspekt, hamuje rozwój niekorzystnej mikroflory, która mogłaby zagrozić fermentującemu zacierowi. Zakwaszanie najprościej przeprowadzić przez dodatek kwasu cytrynowego. Orientacyjna jego ilość to około 5 gramów na 10 litrów.

Duże stężenie cukru w zacierze/nastawie wpływa ujemnie na siłę pracy drożdży. Teoretycznie nie powinno ono przekraczać wartości 300 g/dm³, a w praktyce przyjmuje się, że wartość graniczną 200-250 g/dm³. 1 kg cukru daje w przybliżeniu 0,6 l etanolu

*zacier – mieszanina cukru pochodzącego z owoców, wody i drożdży, poddana fermentacji, służy do otrzymywania etanolu, lub zhydrolizowana przy użyciu enzymów zawartych w słodzie skrobia z ziemniaków lub zboża

** nastaw – mieszanina cukru lub cukrów z owoców z wodą

FERMENTACJA ALKOHOLOWA I DESTYLACJA PROSTA



W przebiegu fermentacji możemy rozróżnić trzy podstawowe fazy:

- zafermentowanie
- fermentację burzliwą
- dofermentowanie

W pierwszej fazie następuje intensywne namnażanie wprowadzonych drożdży, czego objawem jest charakterystyczne zmętnienie cieczy. Wydzielanie się dwutlenku węgla jest w czasie tej fazy bardzo małe.

Druga faza charakteryzuje się intensywnym wydzielaniem pęcherzyków dwutlenku węgla. Zawartość cukru w nastawie gwałtownie maleje, a stężenie etanolu rośnie. Po przefermentowaniu większości cukru intensywność procesu słabnie i zaczyna się faza ostatnia - dofermentowanie, inaczej zwana fermentacją cichą.

Wiadomo, że alkohol etylowy nie jest jedynym produktem, jaki otrzymujemy w procesie fermentacji. W fermentującym roztworze znajdują się dodatkowo inne alkohole, aldehydy, estry i kwasy. Mimo, że ich stężenie jest stosunkowo małe, to są one przyczyną specyficznego smaku i zapachu zwanego „bimbrowym”.

Wykonanie ćwiczenia

Przygotowanie surówki (uruchomienie fermentacji alkoholowej)

- Przeprowadzić w czajniku elektrycznym 3,0 dm³ wody, po to aby pozabijać drobnoustroje w niej żyjące, a następnie zawartość ostudzić do temperatury ok. 30 °C
- 100 g świeżych drożdży należy rozpuścić w 1,0 dm³ ciepłej, przegotowanej wody. Woda nie może być za gorąca, gdyż drożdże mogą tego nie przeżyć i dodać 0,5 g fosforanu amonowego dwuzasadowego (NH₄)₂HPO₄

lub

przygotować matkę drożdżową z 17 g drożdży suszonych (takimi są drożdże winiarskie) w kilku porcjach rozpuszczając przez mieszanie drożdże, dodać łyżeczkę cukru, całość wymieszać i zatkać korkiem z waty

- Do butli o pojemności ok. 5-6 dm³ wprowadzić 700 g sacharozy (cukru) i zalać 2000 cm³ wody przegotowanej o temperaturze <30 °C
- Zawartość mieszać, aż do rozpuszczenia się cukru, następnie dodać przygotowaną zawiesinę drożdży lub matki drożdżowej
- Butlę zatkać korkiem gumowym z rurką fermentacyjną zalaną wodą lub wodą wapienną
- Po ok. czterech dniach 300 g cukru rozpuścić w 1 dm³ ostudzonej, przegotowanej wody i roztwór wprowadzić do butli z fermentującym roztworem sacharozy
- Po ustaniu bulgotania w rurce fermentacyjnej (znak, że drożdże obumarły – obserwujemy to po ich osadzeniu się na dnie butli), ściągamy roztwór z nad osadu. Jest to tzw. surówka, która będzie użyta do destylacji prostej.

Przygotowanie matki drożdżowej

Porcję drożdży winiarskich (17 g) należy włożyć do czystej, uprzednio wyparzonej i wysuszonej kolby stożkowej o pojemności 1 litra. Zagotować 1 litra wody (czajnik lub garnek), najlepiej demineralizowanej i ostudzić do temperatury pokojowej (około 20 stopni C), zalać drożdże w kilku etapach wodą rozpuszczając je przez mieszanie i stopniowe uzupełnianie wody do objętości 1 litra, zatkać kolbę kawałkiem bawełnianej waty, a po upływie doby dodać pół łyżeczki cukru (**zbyt duże stężenie cukru hamuje rozwój komórek drożdży**) znów zatkać watą i ustawić w ciepłym (ale nie gorącym i nie na słońcu) miejscu.

FERMENTACJA ALKOHOLOWA I DESTYLACJA PROSTA

Jeśli wszystko przebiega poprawnie, drożdże rozwijają się szybko i po 2 - 4 dniach możemy już je wykorzystać do fermentacji sacharozy.

Odczynniki:

sacharoza – 1000 g lub soki owocowe (nie konserwowane chemicznie), melasa (odpowiednio przeliczona ilość)

drożdże świeże – 100 g, lub 17 g drożdży winnych:

woda demineralizowana, przegotowana – $3000 \text{ cm}^3 + 1000 \text{ cm}^3$

Sprzęt:

czajnik

zlewki 100, 250 i 500 cm^3

butla 5000 dm^3

korek gumowy z dziurką

rukna fermentacyjna

waga laboratoryjna

cyliny 250 i 1000 cm^3

kolba stożkowa 1000 cm^3

b) Destylacja prosta - rozdział i oczyszczanie substancji

Wstęp

Destylacja jest operacją jednostkową i polega na częściowym odparowaniu, w danych warunkach ciśnienia i temperatury, ciekłej mieszaniny oraz skropleniu w chłodnicy wytworzonej pary i zebraniu jej w formie ciekłego destylatu. Powstająca podczas ogrzewania para jest zawsze bogatsza w związki bardziej lotne niż mieszanina wyjściowa (surowiec), która podczas przebiegu procesu wzbogacana jest o substancje mniej lotne. W prowadzonym w ten sposób procesie surowiec (S) rozdzielany jest na dwa produkty- destylat (D) - bogatszy w składnik bardziej lotny i ciecz wyczerpaną (W) o większej zawartości niż w (S) substancji mniej lotnej. Ilość destylowanej cieczy (S) powinna zajmować od połowy do dwóch trzecich objętości kolby.



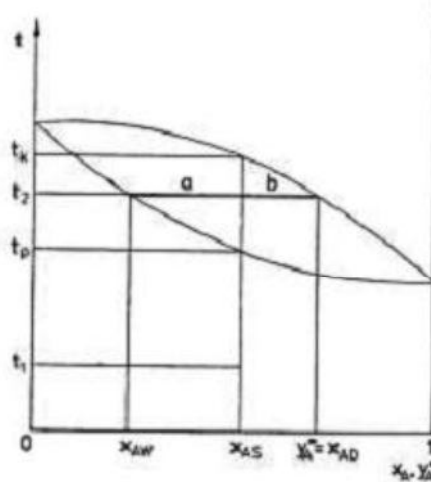
Rys.1. Wykres równowagowy ciecz- para T-x, P=const. mieszaniny dwuskładnikowej

FERMENTACJA ALKOHOLOWA I DESTYLACJA PROSTA

Na wykresie równowagowym temperatura – skład przy stałym ciśnieniu ($T-x$, $P=\text{const.}$) (rys. 1) przeanalizujemy najprostszy przypadek destylacji- **destylację równowagową** mieszaniny dwuskładnikowej (w naszym przypadku etanol-woda).

W wyniku ogrzewania cieczy o składzie „1” (x_1) w zamkniętej kolbie pod ciśnieniem atmosferycznym obserwuje się wzrost jej temperatury, aż do temperatury wrzenia T_1 , której wartość określona jest na krzywej wrzenia (pojawia się pierwszy pęcherzyk pary, aż do całkowitego odparowania mieszaniny mającego miejsce w t_k). Temperatura wrzenia jest stała w określonych warunkach składu cieczy i ciśnienia. Ciecz wrze w momencie, gdy prężność pary osiągnie wartość ciśnienia zewnętrznego (w naszym przypadku atmosferycznego). Skład i prężność pary nad roztworem jest zdeterminowana przez skład roztworu, a od prężności zależy temperatura wrzenia. Skład par otrzymanych w wyniku wrzenia cieczy o składzie „1” obserwowany na krzywej kondensacji, określony będzie przez punkt „1” (skład pary). W wyniku odparowania części składnika lotnego, skład cieczy w kolbie będzie się zmieniał, podwyższeniu ulegać będzie temperatura wrzenia cieczy. Na krzywej wrzenia obserwujemy temperaturę T_2 i skład cieczy wrzącej określony punktem „2” (x_2). Odparowana ciecz o składzie „2” wytworzy parę o składzie określonym punktem „2” (x_2) (skład pary) o znacznie niższym stężeniu składnika bardziej lotnego w stosunku do punktu „1”.

Zmianę zakresu temperatur wrzenia roztworu o składzie x_{AS} przedstawiono na oddzielnym wykresie o identycznej zależności jak wyżej (rys.2). Temperatura t_p – pojawienie się pierwszego pęcherzyka pary, t_2 – temperatura równowagowa, t_k – temperatura całkowitego odparowania roztworu o składzie x_{AS} . Skład destylatu oraz fazy ciekłej- ciecz wyczerpana wynoszą odpowiednio x_{AW} i x_{AD} składnika bardziej lotnego.



Rys.2. Wykres równowagowy ciecz- para mieszaniny dwuskładnikowej

Skład destylatu, jak i cieczy wyczerpanej w zakresie temperatur (od t_p do t_k) będzie się stale zmieniał podczas trwania procesu. Surówka będzie uboższa w substancję bardziej lotną, której stężenie będzie większe w destylacie, natomiast wzrastać będzie stężenie substancji, mniej lotnej, co spowoduje wzrost temperatury wrzenia mieszaniny.

Ogólny bilans masowy destylacji równowagowej ;

$$S = D + W \text{ [cm}^3\text{]}$$

gdzie:

S – ilość surówki [cm³]

W – ilość cieczy wyczerpanej [cm³]

D – ilość destylatu [cm³]

FERMENTACJA ALKOHOLOWA I DESTYLACJA PROSTA

Bilans masowy składnika niżej wrzącego:

$$S \cdot x_S = W \cdot x_W + D \cdot y_D$$

gdzie:

x_S – udział molowy składnika niżej wrzącego w surówce

x_W - udział molowy składnika niżej wrzącego w cieczy wyczerpanej

y_D - udział molowy składnika niżej wrzącego w fazie gazowej (parowej)

Z w/w równań wyznaczamy stopień oddestylowania w postaci zależności:

$$Z = D/S = x_S - x_W / y_D - x_W$$

Odczynniki:

surówka (mieszanka etanol – woda) – pobieramy 300 cm³

smar silikonowy

Sprzet:

kolba okrągłodenna ze szlifem na 500 cm³

chłodnica z płaszczem wodnym (szlif)

nasadka destylacyjna (szlif)

przedłużacz do chłodnicy (szlif)

cyliny miarowe na 25, 50, 100 cm³

zamykane butelki 25 – 50 cm³ na przedgon

termometr zakres do 100°C – 2 szt.

kosz grzejny z regulacją mocy grzania

stojak, łączniki, łapy

podnośnik

kamyczki wrzenie (drobinki porcelany)

Wykonanie ćwiczenia b:

UWAGA!

W wolnych chwilach studenci wykonują poszczególne czynności ćwiczenia a – koordynuje prowadzący zajęcia

Ćwiczenie **b** wykonywane jest w zespołach 2 osobowych.

Surówkę przed rozpoczęciem destylacji należy dokładnie odmierzyć i oznaczyć zawartość alkoholu metodą piknometryczną i areometryczną.

Kolbę destylacyjną kulistą **1**, zawierającą surówkę w ilości 300 cm³ (i 2-3 kamyczków wrzennych - zapobiegają przegrzewaniu się wrzącej cieczy) umieszcza się w płaszczu grzejnym. W kolbie destylowana ciecz powinna zajmować od połowy do dwóch trzecich objętości kolby. Montujemy nasadkę destylacyjną **2**, chłodnicę wodną **3** (długość zależna od temperatury wrzenia cieczy) oraz u jej wylotu odbieralnik **4** służący do zbierania destylatu. W kolbie umieszczamy termometr ze szlifem **T₁**, a w szyjce nasadki destylacyjnej **T₂**.

Chłodnicę wodną podłącza się do ujęcia wody w taki sposób, aby woda wpływała niżej, a wypływała wyżej położonym wyprowadzeniem zakończonym oliwką. Termometr mierzący pary umieszcza się w ten sposób, aby zbiorniczek rtęci znajdował się naprzeciw wlotu par do chłodnicy i winien być całkowicie omywany parą, tj. kulka termometryczna ma znajdować się nieco niżej bocznej rurki nasadki destylacyjnej.

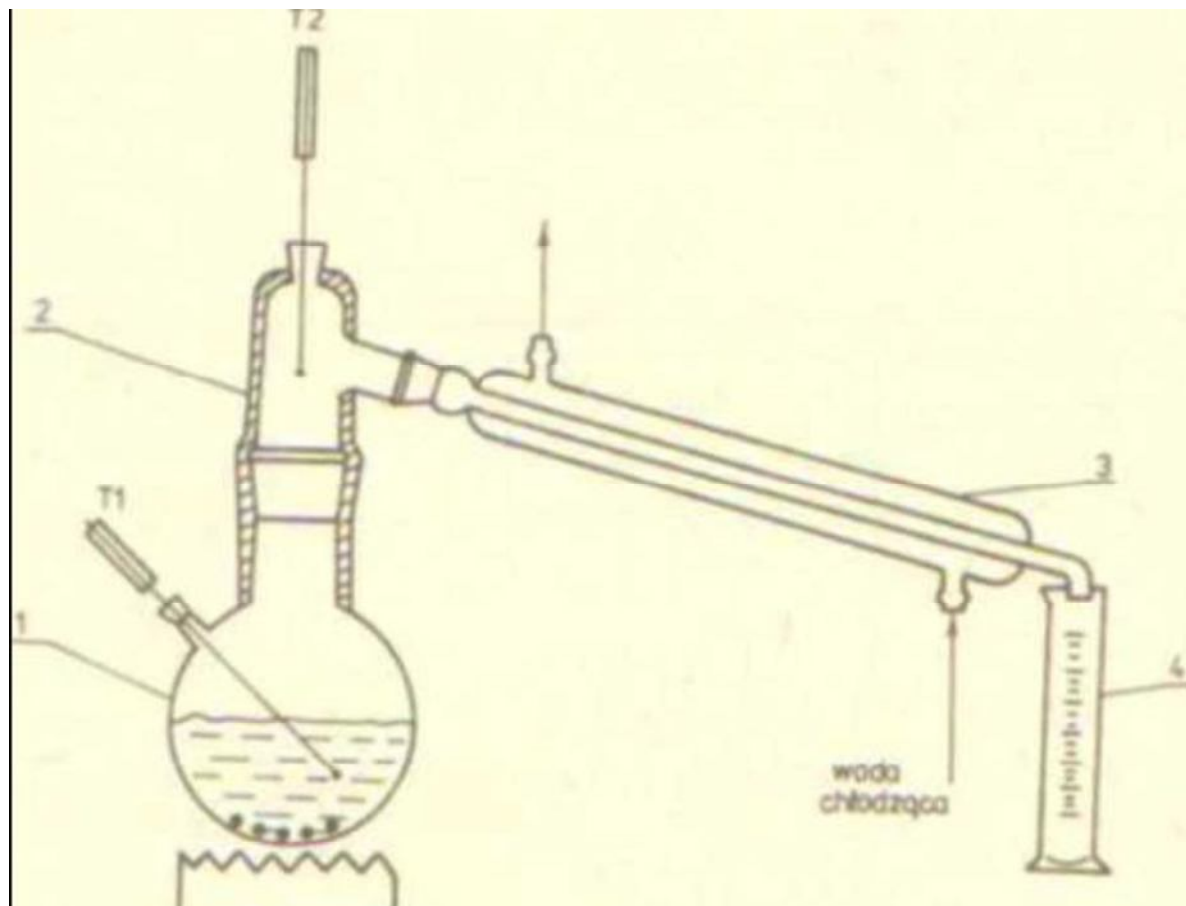
Szlify w zestawionej aparaturze należy posmarować cienką warstwą smaru silikonowego w celu zabezpieczenia ich przed zapieczeniem, pamiętając że nadmiar smaru zanieczyszcza destylowaną ciecz.

Uwaga: Kamyczki wrzenne są jednorazowego użytku i po każdym przerwaniu wrzenia należy dodać nowe kawałki niepolewanej porcelany.

FERMENTACJA ALKOHOLOWA I DESTYLACJA PROSTA

Po zmontowaniu aparatury rozpocząć powolne ogrzewanie kolby destylacyjnej obserwując temperaturę w kolbie i nasadce destylacyjnej.

Poniższy rysunek przedstawia prosty zestaw aparatury do destylacji pod ciśnieniem normalnym



Rys. 3. Zestaw do destylacji prostej. Strzałki wskazują kierunek przepływu wody w chłodnicy z płaszczem wodnym.

Po rozpoczęciu wrzenia obserwuje się pierścień skraplającej się pary, podnoszący się w kolbie i nasadce. Na termometrze mierzącym temperaturę par obserwuje się wzrost temperatury, aż do chwili, gdy zacznie się destylacja. Należy zanotować temperatury destylacji w kolbie i nasadce po otrzymaniu pierwszej kropli destylatu. Następnie prowadzić rejestrację temperatur co 5 cm³ odbieranego destylatu. Ogrzewanie należy wyregulować tak, aby szybkość destylacji wynosiła 1 – 2 kropli destylatu na sekundę.

Podczas destylacji odbierany jest jako pierwszy produkt niżej wrzący przedgon zawierający tzw. fuzle – należy odebrać 10 cm³ przedgonu i następnie 4 frakcje destylatu właściwego o objętości po >25 cm³ (piknometr do oznaczania stężenia etanolu ma 25 cm³). Za pomocą piknometru wyznaczyć gęstość otrzymanego roztworu w temp. 20°C i z załączonych tabel odczytać wartości stężenia etanolu oraz zbiorczo wszystkie frakcje mierząc gęstość aerometrem.

Po zakończeniu destylacji wyłączyć ogrzewanie.

1. Sporządzić krzywą destylacji, tj. wykres temperatury wrzenia w funkcji ilości otrzymanego destylatu .
2. Przeanalizować przebieg destylacji prostej oraz skuteczność rozdziału składników mieszaniny, pamiętając, że czysty etanol wrze w temperaturze 78,32°C, a woda w temperaturze 100°C przy ciśnieniu normalnym. Zważyć lub obliczyć z objętości i

FERMENTACJA ALKOHOLOWA I DESTYLACJA PROSTA

gęstości ilości destylatu D oraz cieczy wyczerpanej W. Porównać ilość surówki wprowadzonej S_0 z ilością surówki S_d wyznaczonej doświadczalnie jako: $S_d = D + W$

3. Określić stopień odparowania Z

Oznaczanie gęstości za pomocą aerometru

Do cylindra 100 cm³ wlać 70-80 cm³ surowca/destylatu/cieczy wyczerpanej i wprowadzić aerometr o odpowiednim zakresie gęstości. Z zanurzenia jego odczytać gęstość.

Oznaczanie gęstości za pomocą piknometru

Czysty i suchy piknometr zważyć z dokładnością do 0,002 g, następnie napęlić wodą destylowaną o temperaturze 20±1°C i ponownie zważyć. Następnie powyższe czynności powtórzyć, biorąc zamiast wody badaną próbkę surowca/destylatu/cieczy wyczerpanej.

Gęstość badanej próbki (ρ^{20}) w temperaturze 20°C, wyrażoną w g/cm³ oblicza się według wzoru:

$$\rho^{20} = \frac{(m_1 - m_0) \cdot \rho_w^{20}}{m_2 - m_0}$$

gdzie:

m_0 - oznacza masę pustego piknometru w gramach,

m_1 - oznacza masę piknometru z badaną próbką w gramach,

m_2 - oznacza masę piknometru z wodą w gramach,

ρ_w^{20} - oznacza gęstość wody w temperaturze 20°C, która wynosi 0,9982 g/cm³.

Zawartość alkoholu etylowego w % objętościowych odpowiadającą obliczonej gęstości próbki odczytuje się z zamieszczonych w załączniku tablic.

Tabela pomiarów 1:

Obserwacje	t [min]	t _c [°C]	t _p [°C]	D [cm ³]	G _D [krople/min]	Moc grzania
				5	100	
				10		
				.		
				.		
				.		

Tabela pomiarów 2:

	Objętość [cm ³]	Wydajność [%]	Temp. wrzenia (zakres) [°C]	Gęstość ρ^{20} [g/cm ³]
Surowiec	300			
Przedgon	10			
Fracja właściwa (destylat)	25			
	25			
	25			
Ciecz wyczerpana				

Sprawozdanie

Sprawozdanie winno zawierać syntetyczny opis wykonania ćwiczenia, wyniki eksperymentu, wykresy zależności i wnioski

FERMENTACJA ALKOHOLOWA I DESTYLACJA PROSTA

Załącznik

Tabela 1.

Temperatura wrzenia roztworów wodno-alkoholowych
oraz zawartość alkoholu w parach powstających z tych cieczy

zawartość alkoholu w roztworze % obj.	temperatura wrzenia	zawartość alkoholu	temperatura wrzenia	zawartość alkoholu	temperatura wrzenia
		w parze	w roztworze		w parze
		% obj.	% obj.		% obj.
0	100,0	0,0	75,0	80,4	84,2
1,0	99,0	9,9	80,0	79,9	86,5
5,0	95,9	35,8	85,0	79,5	89,1
10,0	92,6	51,0	90,0	79,0	91,8
20,0	88,3	66,2	91,0	78,8	92,6
30,0	85,7	69,3	92,0	78,6	93,3
40,0	84,1	72,0	93,0	78,5	93,8
50,0	82,8	75,0	94,0	78,4	94,5
55,0	82,3	76,6	95,0	78,3	95,4
60,0	81,8	78,2	96,0	78,2	96,2
65,0	81,2	80,0	97,0	78,2	97,1
70,0	80,8	81,9	97,2	78,17	97,2

Tabela 2

Roztwory wodne alkoholu etylowego

% wag. [%]	gęstość d_4^{20} [g/cm ³]	% obj. [%]
5	0,98938	6,27
10	0,98187	12,44
15	0,97514	18,53
20	0,96864	24,54
25	0,96168	30,46
30	0,95382	36,25
35	0,94494	41,90
40	0,93518	47,39
45	0,92472	52,72
50	0,91384	57,89
55	0,90258	62,89
60	0,89113	67,74
65	0,87948	72,42
70	0,86766	76,95
75	0,85564	81,30
80	0,84344	85,48
85	0,83095	89,48
90	0,81797	93,26
91	0,81529	93,99
92	0,81257	94,71
93	0,80983	95,41
94	0,80705	96,11
95	0,80424	96,79
96	0,80138	97,46
97	0,79846	98,12
98	0,79547	98,76
99	0,79243	99,39
100	0,78934	100,00