



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 60 2004 013 129 T2 2009.05.20

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 603 855 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 60 2004 013 129.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US2004/001725

(96) Europäisches Aktenzeichen: 04 704 449.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2004/083158

(86) PCT-Anmeldetag: 22.01.2004

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 30.09.2004

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 14.12.2005

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 16.04.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20.05.2009

(51) Int Cl.⁸: C07C 29/86 (2006.01)
C07C 31/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

387697 13.03.2003 US

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR

(72) Erfinder:

Fanselow, Dan L., Saint Paul, MN 55133-3427, US;
Mrozinskim, James S., Saint Paul, MN 55133-3427,
US; Johnson, Todd W., Saint Paul, MN 55133-3427,
US; Lakshmi, Brinda B., Saint Paul, MN
55133-3427, US

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON ETHANOL

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

- [0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Gewinnung von Ethanol aus einer Einspeiselösung.
- [0002]** Die kommerzielle Herstellung von Ethanol aus einem gärfähigen Ausgangsmaterial (z. B. Getreide, Biomasse) stellt einen bedeutenden industriellen Prozess dar, in dem eine Mischung aus einem gärfähigen Ausgangsmaterial in Wasser durch Mikroorganismen vergoren wird, wodurch eine Fermentationsbrühe hergestellt wird, die Ethanol enthält. Großtechnisch hergestellter Ethanol ist weitgehend mit Benzin verschnitten (sprich Gasohol). Zur Verwendung in Kraftfahrzeugen sollte Gasohol typischerweise einen ausreichend niedrigen Wassergehalt aufweisen, sodass, weil es mit Benzin verschnitten ist, die Wasserphase sich nicht aus dem Gemisch abtrennt.
- [0003]** Ethanol kann aus einer Fermentationsbrühe durch eine Vielzahl an Techniken wie beispielsweise Pervaporation, Destillation oder Flüssig-Flüssig-Extraktion erhalten werden.
- [0004]** Bei der Pervaporation wird das Ethanol in einer Fermentationsbrühe typischerweise durch eine permselektive Membran hindurchgetrieben, wo es als Dampf auf der Ausgangsseite der Membran erscheint, der dann dort kondensiert und aufgenommen werden kann. Der verminderte Druck auf der Ausgangsseite von der Membran hält die treibende Kraft für die Trennung aufrecht. Die Pervaporationstechniken sind häufig relativ langsam und werden oftmals durch Verschmutzung der permselektiven Membran durch organisches Material heimgesucht, das üblicherweise in Fermentationsbrühen allgegenwärtig ist.
- [0005]** Die Destillation von einer Fermentationsbrühe ist üblicherweise sehr energieaufwendig und tötet unter den meisten Bedingungen die Mikroorganismen in der Fermentationsbrühe ab und/oder resultiert in Ethanol mit einem unerwünscht hohen Wassergehalt.
- [0006]** Die Flüssig-Flüssig-Extraktion stellt ein Verfahren zur Überführung einer in einer ersten Flüssigkeit gelösten Substanz in eine zweite Flüssigkeit, die nicht mit der ersten Flüssigkeit mischbar ist, dar. Die Lösung von dem in der ersten Flüssigkeit gelösten Stoff wird im Allgemeinen als „Einspeiselösung“ bezeichnet und die zweite Flüssigkeit wird im Allgemeinen „Extraktionsmittel“ genannt. Sobald die Einspeiselösung mit dem Extraktionsmittel in Kontakt gebracht wird, besitzt die gelöste Substanz die Neigung, sich zwischen den beiden Flüssigkeiten zu verteilen, in Übereinstimmung mit der relativen Löslichkeit von der gelösten Substanz in den beiden Flüssigkeiten. In der Praxis sind Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren üblicherweise ökonomischer im Energieverbrauch als die Destillation bei der Gewinnung von Ethanol aus einer Einspeiselösung. Darüber hinaus kann der Ethanol, der aus einer Einspeiselösung durch Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren gewonnen wurde, einen niedrigeren Wassergehalt aufweisen als derjenige, der durch Destillation erhältlich ist. Die Auswahl von einem Extraktionsmittel hängt typischerweise von Variablen wie beispielsweise seiner Affinität für Ethanol und der Toxizität für die Mikroorganismen ab.
- [0007]** In einer Modifikation von dem Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren, nachfolgend hierin als „Extraktion mittels mikroporöser Membran“ bezeichnet, steht eine Seite der mikroporösen Membran normalerweise mit der Einspeiselösung und die gegenüberliegende Seite der mikroporösen Membran mit dem Extraktionsmittel in Kontakt. Zwischen der Einspeiselösung und dem Extraktionsmittel wird dadurch eine Flüssig-Flüssig-Grenzfläche, über welche die gelöste Substanz transportiert wird, innerhalb der Mikroporen von der mikroporösen Membran gebildet.
- [0008]** Die Patentschrift US-A-4,441,891 betrifft eine besondere, Benzin unterstützte Herstellung von Alkohol und Treibstoff. Die Patentschrift US-A-4,306,884 offenbart die Trennung von Alkohol/Wasser-Gemischen durch die Extraktion von Alkohol mit einem Lösemittel, von dem behauptet wird, dass es besonders für derartige Extraktionen und nachfolgende Entfernung geeignet ist. In Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Band 20, Nr. 1, 1981, 104–108, wird die Verteilung von Ethanol-Wasser-Gemischen in bestimmten organischen Flüssigkeiten beschrieben. Die Patentschrift US-A-4,520,213 offenbart ein Verfahren zur Trennung von Ethanol und Wasser unter Verwendung der Lösemittelextraktion bei erhöhten Drücken.
- [0009]** Der Gesamtwirkungsgrad bei der Isolierung von einer gelösten Substanz durch Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren hängt von der Wirksamkeit ab, mit der die gelöste Substanz aus dem Extraktionsmittel entfernt und nachfolgend gemäß der beabsichtigten Verwendung gereinigt werden kann. Im Allgemeinen besitzt die Wahl des Extraktionsmittels einen weitreichenden Einfluss auf den Wirkungsgrad des Gesamtverfahrens.
- [0010]** Aufgrund der Ethanolproduktion im großtechnischen Maßstab können selbst kleine Verbesserungen

des Gesamtwirkungsgrades von dem Extraktionsverfahren zu großen wirtschaftlichen Einsparungen führen, die einen signifikanten Unterschied ausmachen können (z. B. zwischen Rentabilität und Unwirtschaftlichkeit). Demzufolge existiert ein fortbestehender Bedarf für wirksamere Verfahren zur Gewinnung von Ethanol aus einer Einspeiselösung.

[0011] In einem Aspekt stellt die vorliegende Erfindung Verfahren zur Gewinnung von Ethanol aus einer Einspeiselösung bereit, die umfassen:

das Bereitstellen einer Feedlösung, die Wasser und Ethanol umfasst;
 das Bereitstellen eines Extraktionsmittels, das mit der Feedlösung nicht mischbar ist, wobei das Extraktionsmittel eine Mischung umfasst aus:
 mindestens einem Alkan; und
 mindestens einem aliphatischen Alkohol, der ausgewählt ist aus 3,6-Dimethylheptan-3-ol, 2,6-Dimethylheptan-4-ol oder einer Kombination daraus;
 das Inkontaktbringen des Extraktionsmittels mit der Einspeiselösung; und
 mindestens teilweises Entfernen von Ethanol aus dem Extraktionsmittel.

[0012] In einigen vorliegenden erfindungsgemäßen Ausführungsformen wird eine mikroporöse Membran verwendet, um die Extraktion von Ethanol aus der Einspeiselösung zu erleichtern.

[0013] In einigen Ausführungsformen weisen die erfindungsgemäßen Verfahren hohe Wirkungsgrade für die Extraktion von Ethanol aus einer Einspeiselösung auf, während gleichzeitig ein niedriger Wassergehalt in dem Extraktionsmittel erreicht wird.

[0014] [Fig. 1](#) zeigt eine schematische Darstellung von einem beispielhaften erfindungsgemäßen Prozess;

[0015] [Fig. 2](#) stellt eine schematische Querschnittszeichnung eines beispielhaften Extraktionsapparates mit mikroporöser Membran dar, der zur praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendbar ist;

[0016] [Fig. 3](#) stellt eine Explosionszeichnung von einer Membranextraktionsapparatur dar, die in Beispiel 40 und Vergleichsbeispiel O verwendet wurde;

[0017] [Fig. 4](#) stellt eine Draufsicht auf eine Aluminiumplatte dar, die in der Membranextraktionsapparatur von [Fig. 3](#) verwendet wurde.

[0018] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Gewinnung von Ethanol aus einer Einspeiselösung.

[0019] Ein Flussdiagramm von einer beispielhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in [Fig. 1](#) gezeigt. Entsprechend wird in Verfahren **100** die Einspeiselösung **110** (das sind Wasser, Mikroorganismen und vergärbares Material) in den Fermenter **120** eingebracht und eine Fermentationsbrühe **122** sich ausbilden lassen. Unlösliches Material **123** wird gegebenenfalls aus der Fermentationsbrühe **122** in einer fakultativen Reinigungseinheit **130** entfernt (z. B. durch Sedimentation und/oder Filtration) und die sich ergebende Einspeiselösung **140** zu der Extraktionsvorrichtung **150** transportiert. In der Extraktionsvorrichtung **150** werden die Einspeiselösung **140** und das Extraktionsmittel **160** miteinander derart in unmittelbaren Kontakt gebracht, dass eine Verteilung von Ethanol zwischen der Einspeiselösung **140** und dem Extraktionsmittel **160** stattfinden kann. Der Extrakt **170**, der Extraktionsmittel **160** und Ethanol enthält, wird dann zur Rückgewinnungseinheit **180** transportiert, wo Ethanol **195**, gegebenenfalls gemischt mit Wasser, aus dem Extrakt **170** derart entfernt wird (z. B. durch Vakuum-Destillation), dass das Extraktionsmittel **160** regeneriert und in der Extraktionsvorrichtung **150** der Wiederverwendung zugeführt wird. Desgleichen wird die extrahierte Einspeiselösung **190** zu dem Fermenter **120** zurückgeführt, die dann periodisch mit zusätzlicher Einspeiselösung **110** wie es notwendig ist, aufgefüllt wird, um die Komponenten, die während dieses Prozesses entfernt wurden, zu ersetzen.

[0020] Die Einspeiselösungen, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, umfassen Wasser und Ethanol und können in der Form von einer Lösung, einer Suspension, einer Dispersion oder dergleichen vorliegen. Die Einspeiselösungen können zusätzlich zu Ethanol und Wasser gegebenenfalls lösliche oder unlösliche Komponenten (z. B. vergärbare Zucker, Saccharide oder Polysaccharide, Mikroorganismen, Biomasse) enthalten. Beispiele für eine geeignete Biomasse für die Fermentationsprozesse schließen Materialien auf Zuckerbasis (z. B. Melasse, Rohrzucker und Zuckerrüben) und Stärke enthaltende Materialien (z. B. Mais, Weizen, Maniok, Gerste, Reis und Hafer) ein. Zellulosehaltige Biomasse, welche hauptsächlich Zellulose, Hemizellulose und Lignin plus unterschiedliche Mengen an anderen Materialien enthält, kann ebenfalls verwendet werden. Gleichermaßen kann der in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung

in dem Fermentierungsprozess eingesetzte Mikroorganismus irgendein bekannter Mikroorganismus sein, der in Fermentierungsprozessen eingesetzt wird, einschließlich verschiedener Spezies Alkohol produzierender Pilze, bekannt als Hefen, thermophile Bakterien und verschiedene Stämme von Zymomonas-Bakterien. In einigen erfindungsgemäßen Ausführungsformen kann die Einspeiselösung eine Fermentationsbrühe und/oder ein Filtrat (z. B. ein Ultrafiltrat) davon umfassen.

[0021] Die verwendbaren Fermentationsbrühen enthalten typischerweise Ethanol in einer Menge von ab mindestens 0,5 Gewichtsprozent, 2 Gewichtsprozent, 4 Gewichtsprozent bis zu mindestens 10 Gewichtsprozent auf der Basis des Gesamtgewichtes der Fermentationsbrühe, obgleich höhere und niedrigere Konzentrationen an Ethanol ebenfalls verwendet werden können.

[0022] Verfahren zur Herstellung von Fermentationsbrühen sind gut bekannt. Normalerweise kann die Fermentationsbrühe durch die Kombination von Wasser, einem vergärbaren Zucker (oder einer Vorstufe davon) und einem Mikroorganismus, wie beispielsweise Bierhefe, in einem Behälter (z. B. Fermenter, Bottich) und durch Halten der Mischung bei einer Temperatur, bei der die Fermentierung ablaufen kann (z. B. in einem Bereich ab 15°C bis 45°C), hergestellt werden. Fermenter sind überall käuflich zu erwerben und sind beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 4,298,693 (Wallace) beschrieben.

[0023] Das Extraktionsmittel umfasst mindestens ein Alkan und mindestens einen aliphatischen Alkohol, der ausgewählt ist aus 3,6-Dimethylheptan-3-ol, 2,6-Dimethylheptan-4-ol oder einer Kombination daraus.

[0024] Die verwendbaren Alkane können gerade (z. B. n-Oktan, n-Nonan, n-Decan, n-Undecan; n-Dodecan, n-Tetradecan, n-Hexadecan); verzweigt (z. B., 2-Methylnonan, 4-Ethyl-2-methyloktan, 2,2-Dimethyldecan, 4-Methyldecan, 2,6-Dimethyldecan); und/oder zyklisch (z. B., 1,2,4-Trimethylcyclohexan, cis- und/oder trans-Decalin) sein. Kombinationen aus mindestens zwei Alkanen (z. B. eine Kombination aus geraden, verzweigten und/oder zyklischen Alkanen) kann verwendet werden.

[0025] Das Extraktionsmittel kann zusätzlich zu den Alkan- und alkoholischen Komponenten weitere Komponenten enthalten. Solche zusätzlichen Komponenten können absichtlich zu dem Extraktionsmittel hinzugefügt werden oder sie können zum Beispiel als Kontaminationen in dem Alkan oder dem aliphatischen Alkohol vorhanden sein.

[0026] Um die Bildung von einer eindeutig definierten flüssig-flüssig-Phasengrenzfläche der beiden Flüssigkeiten sicherzustellen, wird das Extraktionsmittel normalerweise so ausgewählt, dass es mit der Einspeiselösung nicht mischbar ist. Um das Übertreten von dem Extraktionsmittel in die Einspeiselösung zu verringern, kann das Extraktionsmittel derart ausgewählt werden, dass es in der Einspeiselösung „im Wesentlichen unlöslich“ ist (das heißt, eine Löslichkeit von weniger als 2 Gewichtsprozent besitzt).

[0027] Abhängig von der Wahl des Materials und der Bedingungen kann ein allmählicher Übertreten des Extraktionsmittels in die Einspeiselösung während der Extraktion auftreten. Sofern es nicht zurückgewonnen wird, kann das Extraktionsmittel, das während der Extraktion in die Einspeiselösung übertritt oder sich darin löst, die Wirtschaftlichkeit von dem Extraktionsprozess nachteilig beeinflussen. Überraschenderweise verringert das Extraktionsmittel, das in erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, das Übertreten von dem Extraktionsmittel in die Einspeiselösung.

[0028] Verunreinigungen und andere Komponenten (z. B. Alkohole und/oder Wasser) können in dem Extraktionsmittel vorhanden sein. Wenn sie vorhanden sind, können solche Verunreinigungen und andere Komponenten in einer Menge von weniger als 20 Gewichtsprozent (z. B. weniger als 10 Gewichtsprozent, weniger als 5 Gewichtsprozent oder weniger als 2 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht von dem Extraktionsmittel) vorhanden sein.

[0029] Zur Unterstützung der Abtrennung von Ethanol und/oder Wasser aus dem Extraktionsmittel mittels Destillation (z. B. Vakuumdestillation), kann das Extraktionsmittel so ausgewählt werden, dass es einen Siedepunkt aufweist, der höher liegt als der Siedepunkt von Ethanol (das heißt, höher als 78,3°C) und/oder von Wasser, obwohl Extraktionsmittel mit einem niedrigeren Siedepunkt verwendet werden können. Das Extraktionsmittel kann beispielsweise einen Siedepunkt von größer als 125°C und/oder größer als 150°C aufweisen.

[0030] Die Einspeiselösung und das Extraktionsmittel können bei jeder Temperatur verwendet werden, bei der sie im flüssigen Zustand vorliegen. Die Erhöhung der Temperatur von der Einspeiselösung und/oder des Extraktionsmittels resultiert typischerweise in einer schnelleren Extraktionsgeschwindigkeit, höhere Tempera-

turen können sich jedoch nachteilig auf jegliche Mikroorganismen auswirken, falls die Fermentationsbrühe als eine Bezugsquelle für die Einspeiselösung verwendet wird. Für eine kontinuierliche Ethanolproduktion unter Verwendung einer Fermentationsbrühe, die Bierhefe enthält, sollte demnach mindestens entweder die Einspeiselösung oder das Extraktionsmittel bei einer Temperatur innerhalb eines Bereiches von ab 26°C bis 38°C gehalten werden, wie beispielsweise bei einer Temperatur von ab 29°C bis 33°C (z. B. 30,8°C), obgleich höhere und niedrigere Temperaturen ebenfalls verwendet werden können. In einigen erfindungsgemäßen Ausführungsformen kann bei Verfahren, in denen keine Mikroorganismen eingesetzt werden oder sie entfernt worden sind, grundsätzlich die Temperatur erfolgreich beispielsweise auf eine Temperatur von größer als 50°C gesteigert werden.

[0031] Der Extrakt umfasst das Extraktionsmittel und Ethanol. Ferner enthält in der Praxis der Extrakt typischerweise Wasser, obgleich der Extrakt auch kein Wasser enthalten kann. Ethanol, und gegebenenfalls Wasser, können aus dem Extrakt durch irgendein bekanntes Verfahren, einschließlich zum Beispiel Pervaporation, Evaporation (z. B. bei verminderterem Druck), Destillation (z. B. bei erhöhter Temperatur und/oder bei verminderterem Druck) und Mitführen in einem Gasstrom entfernt werden. Die sogenannte Flash-Destillation (z. B. in der US-Patentschrift Nr. 3,428,553 (Shiah) beschrieben) ist ein besonders nützliches Verfahren zur Entfernung von Wasser und Ethanol.

[0032] Ein Maß für den Wirkungsgrad der Entfernung von Ethanol aus einer spezifischen Einspeiselösung mit einem speziellen Extraktionsmittel ist der „Ausbeutefaktor“. Der Ausbeutefaktor für eine spezielle Auswahl von Extraktionsmittel und Einspeiselösung (angegeben in Einheiten von Gramm (g) Ethanol extrahiert pro Liter extrahierter Einspeiselösung) ist das Produkt aus der Ethanolmenge, die durch das Extraktionsmittel aus der Einspeiselösung pro Liter Einspeiselösung während des Extraktionsschrittes extrahiert wurde, multipliziert mit der Reinheit von dem extrahierten Ethanol in Bezug auf Wasser, und ist wie folgt definiert:

$$\text{Ausbeutefaktor} = \left(\frac{\text{Gramm Ethanol extrahiert}}{\text{Liter Einspeiselösung}} \right) \times \left(\frac{\text{Gramm Ethanol}}{\text{Gramm Ethanol} + \text{Gramm Wasser}} \right)_{\text{Extrakt}}$$

[0033] Die Menge

$$\left(\frac{\text{Gramm Ethanol}}{\text{Gramm Ethanol} + \text{Gramm Wasser}} \right)_{\text{Extrakt}}$$

gibt die Zusammensetzung wieder, die man erhalten würde, wenn Wasser und Ethanol von dem Extraktionsmittel abgetrennt wären.

[0034] Üblicherweise werden zur Förderung der schnellen Verteilung von der gelösten Substanz zwischen der Einspeiselösung und dem Extraktionsmittel die Einspeiselösung und das Extraktionsmittel innig miteinander vermischt. Ein derartiges inniges Mischen kann jedoch die Bildung von stabilen Emulsionen zur Folge haben (z. B., wenn die Einspeiselösung eine Fermentationsbrühe ist), was das Trennen der Einspeiselösung von dem Extraktionsmittel schwierig macht. Zur Verringerung des Problems der Emulsionsbildung kann eine mikroporöse Membran während des Extraktionsschrittes verwendet werden.

[0035] Extraktionstechniken mit mikroporösen Membranen sind gut bekannt und typische Beispiele derartiger Vorrichtungen sind beispielsweise in den US-Patentschriften Nr. RE 34,828 (Sirkar), 4,966,707 (Cussler et al.) und 3,956,112 (Lee et al.) beschrieben worden. Ferner sind mehrere verwendbare Extraktionsvorrichtungen mit mikroporösen Membranen beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 7,105,089 beschrieben worden.

[0036] Eine beispielhafte Membranextraktionsvorrichtung ist in [Fig. 2](#) dargestellt, wobei die Membranextraktionsvorrichtung **200** ein fluiddichtes Gehäuse **210** aufweist, das einen inneren Hohlraum **202** festlegt und jeweils einen Einlassstutzen **214** für die Einspeiselösung, einen Einlassstutzen **215** für das Extraktionsmittel, eine Auslassöffnung **212** für die extrahierte Einspeiselösung und eine Auslassöffnung **213** für den Extrakt aufweist, die davon abgehen: Die mikroporöse Membran **240** unterteilt den inneren Hohlraum **202** in zwei Kammern, die mit **202a**, beziehungsweise **202b** bezeichnet sind. Ein fakultativer poröser Träger **250**, falls vorhanden, ist parallel und proximal zu der mikroporösen Membran **240** angeordnet. Wie in der Praxis der vorliegenden Erfindung angewendet, wird die Einspeiselösung **220** in die Kammer **202a** durch den Einlassstutzen **214** für die Einspeiselösung eingefüllt und das Extraktionsmittel **230** wird in die Kammer **202b** durch den Einlassstutzen **215** für das Extraktionsmittel eingefüllt. Die Einspeiselösung **220** dringt in die mikroporöse Membran **240** ein und bildet zusammen mit dem Extraktionsmittel **230** innerhalb der Mikroporen der mikroporösen Mem-

bran 240 eine flüssig-flüssig-Phasengrenzfläche (nicht dargestellt). Ethanol, und gegebenenfalls Wasser, diffundiert aus der Einspeiselösung 220 in das Extraktionsmittel 230 und der resultierende Extrakt 270 verlässt die Kammer 202b durch die Extrakt-Auslassöffnung 213. Desgleichen verlässt die extrahierte Einspeiselösung 280 die Kammer 202a durch die Auslassöffnung 212 für die extrahierte Einspeiselösung.

[0037] Die Membranextraktionsvorrichtung kann irgendein Design aufweisen, solange das Extraktionsmittel und die Einspeiselösung mindestens eine flüssig-flüssig-Phasengrenzfläche innerhalb mindestens einer Mikropore, typischerweise einer Vielzahl an Mikroporen, von der mikroporösen Membran aufweisen. Im Allgemeinen hängt die Geschwindigkeit der Ethanolextraktion von der Fläche der flüssig-flüssig-Phasengrenzfläche ab. Demzufolge sind Konstruktionen von Membranextraktionsvorrichtungen, die große Membranoberflächen besitzen, normalerweise wünschenswert, obgleich Konstruktionen, die relativ kleinere Membranoberflächen aufweisen, ebenfalls verwendet werden können.

[0038] Um die Bildung von einer Phasengrenzfläche zwischen der Einspeiselösung und dem Extraktionsmittel innerhalb der mikroporösen Membran zu fördern, kann diejenige Flüssigkeit von der Einspeiselösung oder dem Extraktionsmittel, welche die Membran am wenigsten benetzt, bei einem höheren Druck als die andere gehalten werden. Zum Beispiel kann im Falle einer hydrophoben mikroporösen Membran die Einspeiselösung einen höheren Flüssigkeitsdruck aufweisen als das Extraktionsmittel. Dieser Druckunterschied sollte typischerweise ausreichend sein, um im Wesentlichen die Phasengrenzfläche zwischen der Einspeiselösung und dem Extraktionsmittel zu immobilisieren, aber vorzugsweise nicht so groß sein, dass die mikroporöse Membran Schaden erleidet. Der Druckunterschied kann durch eine Vielzahl von bekannten Mitteln erreicht werden, einschließlich eines Begrenzungsventils (z. B. ein Rückstauventil an einem der beiden Auslassöffnungen 212 oder 213), einem Höhenunterschied der Flüssigkeitsspiegel oder dergleichen. Sofern vorhanden, kann der Druckunterschied zwischen der Einspeiselösung und dem Extraktionsmittel beispielsweise mindestens 10 cm Wassersäule bei 4°C (1 kPa), mindestens 6,9 kPa (1 psi) und bis zu 90 kPa (13 psi) betragen, obwohl höhere oder niedrigere Drücke ebenfalls verwendet werden können.

[0039] Mikroporöse Membranen, die in der praktischen Anwendung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, besitzen typischerweise mikrometergroße Poren (das heißt Mikroporen), die sich zwischen den Hauptflächen der Membran erstrecken. Die Mikroporen können beispielsweise isoliert oder miteinander verbunden sein. Die mikroporöse Membran kann aus jedem Material gefertigt werden, das Mikroporen durch sich hindurch besitzt, beispielsweise ein mikroporöses thermoplastisches Polymer. Die mikroporöse Membran kann beispielsweise elastisch oder starr sein. In einigen erfindungsgemäßen Ausführungsformen können verwendbare thermoplastische, mikroporöse Membranen eine Mischung aus ähnlichen oder verschiedenen thermoplastischen Polymeren umfassen, wobei jedes Polymer eine unterschiedliche Molekulargewichtverteilung aufweisen kann (z. B. eine Mischung aus ultrahochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) und hochmolekularem Polyethylen (HMWPE)).

[0040] Die Größe der Mikropore, die Dicke und die Zusammensetzung der mikroporösen Membranen bestimmen typischerweise die Geschwindigkeit der erfindungsgemäßen Ethanolextraktion. Die Größe der Mikroporen der mikroporösen Membran sollte ausreichend groß sein, um den Kontakt zwischen der Einspeiselösung und dem Extraktionsmittel innerhalb der Mikroporen zu ermöglichen, aber nicht so groß, dass ein Überlaufen der Einspeiselösung durch die mikroporöse Membran in das Extraktionsmittel stattfindet.

[0041] Die für die praktische Anwendung der vorliegenden Erfindung verwendbaren mikroporösen Membranen können beispielsweise hydrophil oder hydrophob sein. Die mikroporösen Membranen können durch auf dem Fachgebiet gut bekannte Verfahren hergestellt werden, die beispielsweise in den US-Patentschriften Nr. 3,801,404 (Druin et al.); 3,839,516 (Williams et al.); 3,843,761 (Bierenbaum et al.); 4,255,376 (Soehngen et al.); 4,257,997 (Soehngen et al.); 4,276,179 (Soehngen); 4,973,434 (Sirkar et al.) beschrieben sind und/oder weitgehend handelsüblich bei Lieferfirmen zu erwerben sind, wie beispielsweise von Celgard, Inc. (Charlotte, North Carolina); Tetratec, Inc. (Ivyland, Pennsylvania); Nadir Filtration GmbH (Wiesbaden, Deutschland); oder Membrana GmbH (Wuppertal, Deutschland). Beispielhafte hydrophile Membranen schließen Membranen aus mikroporösem Polyamid (z. B. mikroporöses Nylon), mikroporösem Polykarbonat, mikroporösem Ethylenvinyl-alkohol-Copolymer und mikroporösem hydrophilen Polypropylen ein. Beispielhafte hydrophobe Membranen schließen Membranen aus mikroporösem Polyethylen, mikroporösem Polypropylen (z. B. aus thermisch phaseninduzierten mikroporösen Polypropylen) und mikroporösem Polytetrafluorethylen ein.

[0042] Typischerweise kann die mittlere Porengröße von verwendbaren mikroporösen Membranen (z. B. gemessen gemäß ASTM E1294-89 (1999) "Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter") größer als etwa 0,07 Mikrometer (z. B. größer als 0,1 Mikrometer

oder größer als 0,25 Mikrometer) sein und kann kleiner als 1,4 Mikrometer (z. B. kleiner als 0,4 Mikrometer oder kleiner als 0,3 Mikrometer) sein, obgleich mikroporöse Membranen, die größere oder kleinere mittlere Porengrößen aufweisen, ebenfalls verwendet werden können. Um die Bildung von Emulsionen und/oder das Übertreten durch die Membran zu vermindern, sollte die mikroporöse Membran im Wesentlichen frei sein von Poren, Schlitzen oder anderen Löchern, deren Durchmesser 100 Mikrometer übersteigt.

[0043] Die verwendbaren mikroporösen Membranen weisen typischerweise eine Porosität in einem Bereich von mindestens etwa 20 Prozent (z. B. mindestens 30 Prozent oder mindestens 40 Prozent) bis zu 80 Prozent, 87 Prozent oder sogar 95 Prozent auf, basierend auf dem Volumen von der mikroporösen Membran.

[0044] Üblicherweise besitzen verwendbare mikroporöse Membranen eine Dicke von mindestens etwa 25 Mikrometer (z. B. mindestens 35 Mikrometer oder mindestens 40 Mikrometer) und/oder können eine Dicke von weniger als etwa 80 Mikrometer (z. B. weniger als 60 Mikrometer oder sogar weniger als 50 Mikrometer) aufweisen, obgleich Membranen mit irgendeiner Dicke verwendet werden können. Typischerweise sollten die mikroporösen Membranen, alleine oder in Kombination mit einem fakultativen porösen Trägerelement, mechanisch stabil genug sein, um jedem Druckunterschied zu widerstehen, der auf die mikroporöse Membran unter den vorgesehenen Einsatzbedingungen angelegt wird.

[0045] Erfindungsgemäß können mehrere mikroporöse Membranen in Reihe oder parallel verwendet werden. Beispielhafte Membranformen beinhalten Platten, Taschen und Hülsen, die im Wesentlichen planar oder nicht planar (z. B. gefaltet, Spiralkartusche, Wechselrahmen, Hohlfaserbündel) sein können. In einigen erfindungsgemäßen Ausführungsformen kann eine mikroporöse Membran eine mikroporöse Hohlfasermembran umfassen, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften Nr. 4,055,696 (Kamada et al.); 4,405,688 (Lowery et al.); 5,449,457 (Prasad) beschrieben ist. Natürlich kann die Beschaffenheit der Extraktionsvorrichtung (z. B. Form, Größe, Komponenten) variieren, abhängig von der Form der Membran, die ausgewählt wurde.

[0046] Die mikroporöse Membran kann mindestens ein hydrophobes (das heißt, nicht spontan durch Wasser benetzt) Material umfassen. Beispielhafte hydrophobe Materialien beinhalten Polyolefine (z. B. Polypropylen, Polyethylen, Polybutylen, Copolymeren von einem der vorangehend erwähnten und gegebenenfalls ein ethylenisch ungesättigtes Monomer) und Kombinationen davon. Falls die mikroporöse Membran hydrophob ist, kann ein Überdruck auf die Einspeiselösung relativ zu dem Extraktionsmittel angewendet werden, um das Benetzen der mikroporösen Membran zu unterstützen.

[0047] In einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann die mikroporöse Membran hydrophil sein, beispielsweise eine hydrophile mikroporöse Polypropylenmembran, welche eine nominale durchschnittliche Porengröße in einem Bereich von ab 0,2 bis 0,45 Mikrometer aufweist (wie sie z. B. unter der Handelsbezeichnung "GH POLYPRO MEMBRANE" durch Pall Life Sciences, Inc., Ann Arbor, Michigan, vermarktet werden). Falls die mikroporöse Membran hydrophil ist, kann ein Überdruck auf das Extraktionsmittel relativ zu der Einspeiselösung angewendet werden, um die Immobilisierung der flüssig-flüssig-Phasengrenzfläche innerhalb der mikroporösen Membran zu unterstützen. Beispielhafte Membranen beinhalten mikroporöse Membranen wie sie in den US-Patentschriften Nr. 3,801,404 (Druin et al.); 3,839,516 (Williams et al.); 3,843,761 (Bierenbaum et al.); 4,255,376 (Soehngen); 4,257,997 (Soehngen et al.) und 4,276,179 (Soehngen); 4,726,989 (Mrozinski); 5,120,594 (Mrozinski) und 5,238,623 (Mrozinski) beschrieben sind.

[0048] Falls gewünscht, kann das erfindungsgemäß erhaltene Ethanol unter Verwendung bekannter Techniken weiter gereinigt werden (z. B. Molekularsiebe, azeotrope Destillation mit Benzol).

[0049] Die vorliegende Erfindung wird im Hinblick auf die nachfolgenden nicht-einschränkenden Beispiele, bei denen alle Anteile, Prozentangaben, Verhältnisse und so weiter auf Gewicht bezogen sind, besser verstanden werden.

BEISPIELE

[0050] Wenn nichts anderes angemerkt ist, wurden alle Reagenzien, die in den Beispielen verwendet wurden, von generellen Lieferanten wie beispielsweise Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, erhalten, bzw. sind dort erhältlich oder können durch bekannte Verfahren synthetisiert werden.

BEISPIELE 1–39 und VERGLEICHSBEISPIELE A–N

[0051] Die Beispiele 1–39 und die Vergleichsbeispiele A–N wurden gemäß der folgenden Prozedur durchge-

führt:

Zwei g von einer Lösung mit 9,3 Gewichtsprozent Ethanol in Wasser wurde bei 23°C in ein 1,5 dram (6 mL) Fläschchen mit 1 g des zu untersuchenden Extraktionsmittels hinzugefügt. Das Fläschchen wurde versiegelt und energisch mit der Hand für 3 Minuten geschüttelt, für fünf Minuten stehen lassen und wieder für drei Minuten energisch geschüttelt. Das Fläschchen wurde anschließend für 48 Stunden stehen lassen, um den flüssigen Phasen zu ermöglichen, sich zu trennen. Aliquots sowohl von der wässrigen und der organischen Phase wurden auf Ethanol und Wasser mittels Gaschromatografie unter Verwendung eines MODEL 6890 Gaschromatografen analysiert, erhalten von Hewlett-Packard Company (Palo Alto, Kalifornien), der ausgerüstet ist mit einem thermischen Leitfähigkeitsdetektor und einer 30 m (98 Fuß) Kapillarsäule mit 530 Mikrometer Innen-durchmesser, die eine flüssige Polyetherphase (mit der Handelsbezeichnung „CARBOWAX“) aufweist. Als Trägergas wurde Helium eingesetzt. Die Temperatur des Chromatografenofens wurde anfangs auf 40°C eingestellt und wurde mit einer Rate von 20°C/Minute auf 230°C gesteigert, nachdem jeweils das Aliquot auf die Säule aufgespritzt worden war. Die integrierten Peakflächen für Ethanol und Wasser wurden bestimmt und hinsichtlich der Unterschiede in ihren entsprechenden Detektor-Responsefaktoren korrigiert. Die Ausbeutefaktoren wurden berechnet, wie vorangehend hierin beschrieben, und sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0052] Die Beispiele 1–7 und 24–39 sind Referenzbeispiele.

TABELLE 1

	ALIPHATISCHER ALKOHOL	ANTEIL ALKOHOL	ALKAN	ANTEILE ALKAN	AUSBEUTE- FAKTOR
VERGLEICHS- BEISPIEL A	-	-	Decalin	100	0
VERGLEICHS- BEISPIEL B	-	-	Dodecan	100	111
VERGLEICHS- BEISPIEL C	-	-	Tetradecan	100	52
VERGLEICHS- BEISPIEL D	Oleyalkohol	100	-	-	273
VERGLEICHS- BEISPIEL E	4-Methylcyclohexanol	100	-	-	334
1	4-Methylcyclohexanol	78	Dodecan	22	479
2	4-Methylcyclohexanol	54	Dodecan	46	519
3	4-Methylcyclonexanol	43	Dodecan	57	160
VERGLEICHS- BEISPIEL F	2,6-Dimethylcyclohexanol	100	-	-	219
4	2,6-Dimethylcyclohexanol	74	Dodecan	26	684
5	2,6-Dimethylcyclohexanol	52	Dodecan	48	364

(FORTGESETZT)

	ALIPHATISCHER ALKOHOL	ANTEIL ALKOHOL	ALKAN	ANTEILE ALKAN	AUSBEUTE- FAKTOR
VERGLEICHS- BEISPIEL G	3 , 5 - Methylcyclohexanol	100	-	-	561
6	3 , 5 - Methylcyclohexanol	69	Dodecan	31	738
7	3 , 5 - Methylcyclohexanol	33	Dodecan	67	708
VERGLEICHS- BEISPIEL H	2 , 6 -Dimethyl -4 - heptanol	100	-	-	866
8	2 , 6 -Dimethyl -4 - heptanol	88	Dodecan	12	1466
9	2 , 6 -Dimethyl -4 - heptanol	80	Dodecan	20	1618
10	2 , 6 -Dimethyl -4 - heptanol	73	Dodecan	27	2012
11	2 , 6 -Dimethyl -4 - heptanol	63	Dodecan	37	2232
12	2 , 6 -Dimethyl -4 - heptanol	59	Dodecan	41	1503
13	2 , 6 -Dimethyl -4 - heptanol	43	Dodecan	57	484
14	2 , 6 -Dimethyl -4 - heptanol	27	Dodecan	73	392

(FORTGESETZT)

	ALIPHATISCHER ALKOHOL	ANTEIL E ALKOHOL	ANTEIL E ALKAN	ANTEIL E ALKAN	AUSBEUTE- FAKTOR
15	2 , 6 -Dimethyl -4 - heptanol	14	Dodecan	86	51
16	2 , 6 -Dimethyl -4 - heptanol	69	Decalin	31	1129
17	2 , 6 -Dimethyl -4 - heptanol	35	Decalin	65	1199
VERGLEICHS- BEISPIEL I	3 , 6 -Dimethyl -3 - heptanol	100	-	-	1536
18	3 , 6 -Dimethyl -3 - heptanol	88,5	Tetradecan	11,5	1587
19	3 , 6 -Dimethyl -3 - heptanol	78	Tetradecan	22	1621
20	3 , 6 -Dimethyl -3 - heptanol	65	Tetradecan	35	1607
21	3 , 6 -Dimethyl -3 - heptanol	48	Tetradecan	52	111
22	3 , 6 -Dimethyl -3 - heptanol	37	Tetradecan	63	204
23	3 , 6 -Dimethyl -3 - heptanol	18	Tetradecan	82	182
VERGLEICHS- BEISPIEL J	3 -Methyl -3 -octanol	100	-	-	410

(FORTGESETZT)

	ALLIPHATISCHER ALKOHOL	ANTEIL E ALKOHOL	ALKAN	ANTEIL E ALKAN	AUSBEUTE- FAKTOR
24	3-Methyl-3-octanol	89	Dodecan	11	398
25	3-Methyl-3-octanol	68	Dodecan	32	542
26	3-Methyl-3-octanol	45	Dodecan	55	242
VERGLEICHS- BEISPIEL K	3,7-Dimethyl-3- octanol	100	-	-	675
27	3,7-Dimethyl-3- octanol	85	Dodecan	15	709
28	3,7-Dimethyl-3- octanol	55	Dodecan	45	170
29	3,7-Dimethyl-3- octanol	38	Dodecan	62	508
VERGLEICHS- BEISPIEL L	2-Methyl-2-nonanol	100	-	-	520
30	2-Methyl-2-nonanol	83	Dodecan	17	611
31	2-Methyl-2-nonanol	51	Dodecan	49	565
32	2-Methyl-2-nonanol	33	Dodecan	67	329

(FORTGESETZT)

	ALIPHATISCHER ALKOHOL	ANTEIL E ALKOHOL	ALKAN	ANTEIL E ALKAN	AUSBEUTE- FAKTOR
VERGLEICHS- BEISPIEL M 33	6-Ethyl-3-decanol	100	-	-	243
	6-Ethyl-3-decanol	77	Dodecan	23	513
34	6-Ethyl-3-decanol	56	Dodecan	44	488
35	6-Ethyl-3-decanol	43	Dodecan	57	162
VERGLEICHS- BEISPIEL N 36	7-Ethyl-2-methyl-4- undecanol	100	-	-	565
	7-Ethyl-2-methyl-4- undecanol	84	Dodecan	16	596
37	7-Ethyl-2-methyl-4- undecanol	73	Dodecan	27	966
38	7-Ethyl-2-methyl-4- undecanol	53	Dodecan	47	1070
39	7-Ethyl-2-methyl-4- undecanol	40	Dodecan	60	166

[0053] Eine Membranextraktionsvorrichtung von dem Typ, der in [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) dargestellt ist, wurde in Beispiel 40 und dem Vergleichsbeispiel O verwendet.

[0054] Die Membranextraktionsvorrichtung 300 bestand aus zwei identischen 1,27 cm dicken Aluminiumrahmen 310, 311 (das heißt, Einspeiserahmen 310 beziehungsweise Extraktionsmittelrahmen 311). Der Einfach-

heit halber bezieht sich die folgende Erörterung der Dimensionen nur auf den Aluminium-Einspeiserahmen **310**. Die Frontseite **365** war bezüglich der Randerhöhungen **368a**, **368b** des Einspeiserahmens **310** 0,08 cm niedriger. Der Einspeiserahmen **310** wies einen verlängerten hexagonalen Membrankontaktbereich **370** auf, der eine Länge von 38,8 cm besaß. Die Kanäle **315a**, b, c, d, e, f werden durch die Rippen **335a**, b, c, d, e getrennt, wobei jede Rippe eine entsprechenden Zentralbereich **340a**, b, c, d, e und gegenüberliegende Endbereiche **341a**, b, c, d, e besitzt. Die Öffnungen **320a**, b wurden an beiden Enden von den Strömungskanälen durch den Rahmen **310** geschnitten. Die Kanäle **315a**, b, c, d, e, f messen 26,4 cm zwischen den absteigenden Verjüngungen **317a**, b, c, d, e, f, die an beiden Enden der entsprechenden Kanäle liegen. Die Bodenoberfläche von jedem Kanal (zwischen den absteigenden Verjüngungen) ist mit dem vertieften Bereich **365** koplanar. Die Kanäle **315b**, c, d, e besitzen eine Breite von 0,9 cm. Die Breite von jedem der Kanäle **315a**, f betrug bei der Anwendung 0,6 cm, wobei der äußere Rand von dem Kanal durch eine zentrale Öffnung (nicht dargestellt) in der Dichtung **330**, die in ihrer Größe und der Form mit dem verlängerten hexagonalen Membrankontaktbereich **370** übereinstimmt, festgelegt wurde. Jeder Kanal **315a**, b, c, d, e, f endet in einer graduellen Verjüngung, die 0,5 cm über eine Distanz von 2,5 cm absteigt. Die Oberkanten von den Rippen **335a**, b, c, d, e sind koplanar mit den Fügeansätzen **368a**, **368b** (das heißt, sie sind 0,08 cm höher als die Bodenflächen der Kanäle **315a**, b, c, d, e, f). Die Zentralbereiche **340a**, b, c, d, e der Rippen **335a**, b, c, d, e sind 0,08 cm breit. Die Endabschnitte **341a**, b, c, d, e sind jeweils 0,3 cm breit und weisen eine maximale Tiefe von 1,4 cm relativ zu den Fügeansätzen **368a**, **368b** auf. Die Endabschnitte **341a**, e sind 3,5 cm lang; die Endabschnitte **341b**, d haben eine Länge von 4,5 cm und der Endabschnitt **341c** weist eine Länge von 5,2 cm auf.

[0055] Das Polyethylennetz **350**, das quadratische Öffnungen von 0,3 cm × 0,3 cm aufweist, wurde zwischen den Kanälen **315a**, b, c, d, e, f und der mikroporösen Membran **325** auf der Seite mit dem niedrigeren Druck (Lösungsmittel-Seite) der Membranextraktionsvorrichtung **300** angebracht. Die mikroporöse Membran **325** wurde zwischen den Polychloropren-Dichtungen **330**, **331** und den Rahmen **310**, **311** unter Verwendung von Schrauben **390** abgedichtet, die durch die Löcher **392**, die durch die Rahmen **310**, **311** hindurchgehen, eingesetzt wurden. Die Polychloropren-Dichtungen **330**, **331** sind 0,16 cm dick und besitzen jeweils eine zentrale Öffnung, die mit dem verlängerten hexagonalen Membrankontaktbereich **370** übereinstimmt.

[0056] Die mikroporöse Membran **325** ist eine hydrophobe mikroporöse Polypropylenmembran, die durch einen thermisch induzierten Phasentrennprozess gemäß dem Verfahren in der US-Patentschrift Nr. 5,120,594 (Mroziniski) hergestellt wurde, und besitzt eine Dicke von 38 Mikrometer und eine durchschnittliche Porengröße von 0,20–0,21 Mikrometer (die größte Porengröße betrug 0,32 Mikrometer). Die Kontaktfläche von Extraktionsmittel/Membran/Fermentationsbrühe betrug 187 cm². Nach dem Zusammenbau wurde die Membranextraktionsvorrichtung **300** derart positioniert, dass ihre Längsachse senkrecht verlief. Fermentationsbrühe (982 g) mit einem Ethanolgehalt von 10 Gewichtsprozent (erhalten von Minnesota Corn Processors, LLC, Marshall, Minnesota) wurde mittels einer Zahnradpumpe durch die Öffnungen **320a**, b zirkuliert. Das Extraktionsmittel (219 g) wurde kontinuierlich (parallel zu der Flussrichtung der Einspeiselösung) durch die Öffnungen **321a**, b unter Verwendung einer Zahnradpumpe, die mit Fluorelastomerdichtungen ausgestattet war, zirkulieren lassen. Die Flüssigkeiten wurden von Bechergläsern zu den unteren Öffnungen von der Zelle zirkulieren lassen; die Flüssigkeitsdrücke wurden über Rückstauventile (nicht dargestellt) aufrecht gehalten, die an den Öffnungen **320a** und **321a** angebracht waren und wurden mit Manometern gemessen.

BEISPIEL 40

[0057] Die Fermentationsbrühe, das Extraktionsmittel und die Membranextraktionsvorrichtung wurden jeweils bei 35°C gehalten. Die Fermentationsbrühe (982 g, mit einem Ethanolgehalt von 10 Gewichtsprozent, erhalten von Minnesota Corn Processors, LLC, Marshall, Minnesota) wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 mL/Sekunde und einem Druck von 22 kPa (3,2 psi) durch die Extraktionsvorrichtung zirkuliert; das Extraktionsmittel (219 g, Mischung aus 63 Gewichtsprozent 2,6-Dimethyl-4-heptanol und 37 Gewichtsprozent Dodecan) wurde mit einer Geschwindigkeit von 4 mL/Sekunde durch die Extraktionsvorrichtung zirkuliert und bei einem Druck von 8,9 kPa (1,3 psi) gehalten. Die Extraktionen wurden für 3 Stunden laufen lassen, wobei in Zeitabständen 1-mL Aliquots von dem Extrakt und der Brühe entnommen wurden. Die Aliquots wurden mittels Gaschromatografie (analog zu Beispiel 1) auf Ethanol und Wasser in dem Extraktionsmittel und auf Lösungsmittelkontamination in der Brühe analysiert. Das Extraktionsmittel blieb während jeder Extraktion klar und es konnte keine Emulsionsbildung beobachtet werden. Der Gehalt an Ethanol und Wasser (in Gewichtsprozent des Gesamtgewichtes) in dem Extraktionsmittel wurde über die Zeit gemessen und ist in Tabelle 2 (nachfolgend) angegeben.

TABELLE 2

Zeit, Stunden	Ethanol, Gew.-%	H ₂ O, Gew.-%	Ethanol-Transfer, g	Ethanol/H ₂ O Gew./Gew.
0	0	0	0	-
0,03	0,10	0,49	0,23	0,21
0,17	0,30	0,46	0,66	0,91
0,33	0,42	0,43	0,91	0,96
0,67	0,80	0,56	1,75	1,44
1,00	1,08	0,60	2,37	1,80
1,50	1,53	0,75	3,35	2,05
2,00	1,62	0,82	3,54	1,97
2,50	1,85	0,81	4,04	2,27
3,00	2,13	0,89	4,67	2,40

[0058] Die Konzentration an 2,6-Dimethyl-4-heptanol in der Fermentationsbrühe ist in der Zeitabhängigkeit in Tabelle 3 (nachfolgend) angegeben.

TABELLE 3

Zeit, Stunden	2,6-Dimethyl-4-heptanol in Fermentations-Brühe, Gew.-%
0,0167	0,000
0,5	0,016

(FORTGESETZT)

Zeit, Stunden	2,6-Dimethyl-4-heptanol in Fermentations-Brühe, Gew.-%
1	0,29
2	0,45
3	0,48

VERGLEICHSBEISPIEL O

[0059] Beispiel 40 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Extraktionsmittel unverdünntes 2,6-Dimethyl-4-heptanol war und die Fermentationsbrühe mit einer Geschwindigkeit von 3 mL/Sekunde und einem Druck von 21 kPa (3 psi) durch die Extraktionsvorrichtung zirkulierte, während das Extraktionsmittel mit einer Geschwindigkeit von 6 mL/Sekunde durch die Extraktionsvorrichtung zirkulierte und bei einem Druck von 10 kPa (1,5 psi) gehalten wurde. Der Gehalt an Ethanol und Wasser (in Gewichtsprozent des Gesamtgewichtes) in dem Extraktionsmittel wurde über die Zeit gemessen und ist in Tabelle 4 (nachfolgend) angegeben.

TABELLE 4

Zeit, Stunden	Ethanol, Gew.-%	H ₂ O, Gew.-%	Ethanol Transfer, g	Ethanol/H ₂ O, Gew./Gew.
0	0	0	0	-
0,03	0,11	1,61	0,24	0,69
0,17	0,32	0,73	0,71	0,44
0,33	0,57	0,86	1,25	0,66
0,67	1,02	1,03	2,23	0,99
1,00	1,44	1,21	3,15	1,19
1,50	2,56	1,89	5,60	1,35
2,00	3,14	2,81	6,87	1,12
2,50	2,40	1,52	5,26	1,58
3,00	3,67	2,22	8,05	1,65

[0060] Die Konzentration an 2,6-Dimethyl-4-heptanol in der Fermentationsbrühe ist in der Zeitabhängigkeit in Tabelle 5 (nachfolgend) angegeben.

TABELLE 5

Zeit, Stunden	2,6-Dimethyl-4-heptanol in Fermentations-Brühe, Gew.-%
0,0167	0,013
0,5	0,030
1	0,038
2	0,089
3	0,154

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Ethanol aus einer Einspeiselösung, umfassend:
Bereitstellen einer Einspeiselösung, umfassend Wasser und Ethanol;

Bereitstellen eines Extraktionsmittels, das mit der Einspeiselösung nicht mischbar ist, wobei das Extraktionsmittel eine Mischung umfasst aus:

mindestens einem Alkan; und

mindestens einem aliphatischen Alkohol, ausgewählt aus 3,6-Dimethylheptan-3-ol, 2,6-Di-methylheptan-4-ol oder einer Kombination davon;

Inkontaktbringen des Extraktionsmittels mit der Einspeiselösung; und

mindestens teilweises Entfernen von Ethanol aus dem Extraktionsmittel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend:

Bereitstellen einer Membran, die mehrere Mikroporen aufweist; und

Inkontaktbringen der Membran mit dem Extraktionsmittel und der Einspeiselösung,

wobei das Extraktionsmittel und die Einspeiselösung innerhalb mindestens einer Mikropore der Membran miteinander in Kontakt treten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Entfernen Destillieren umfasst.

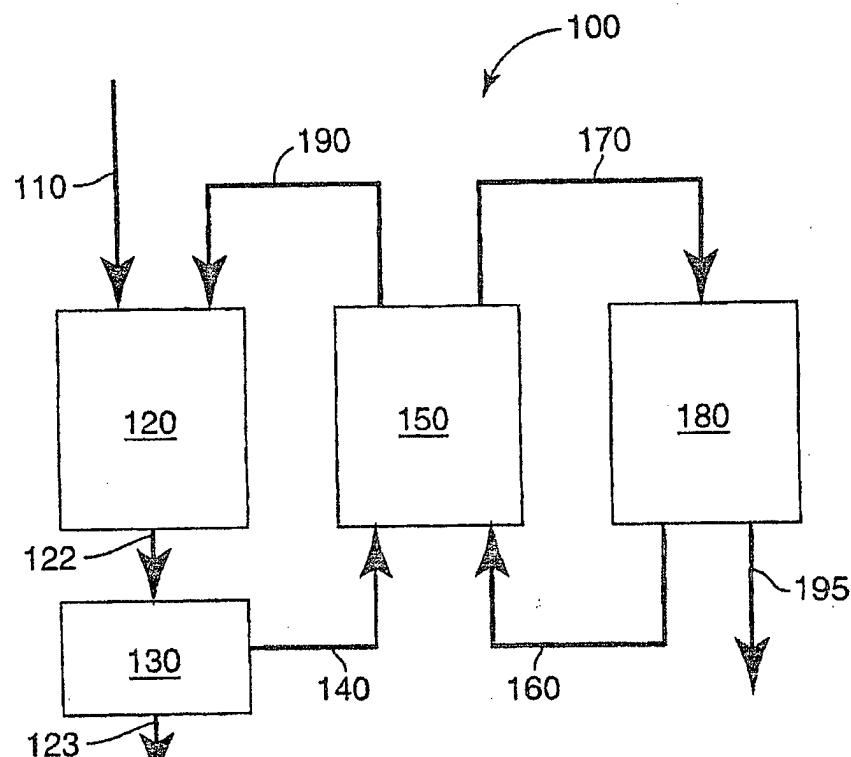
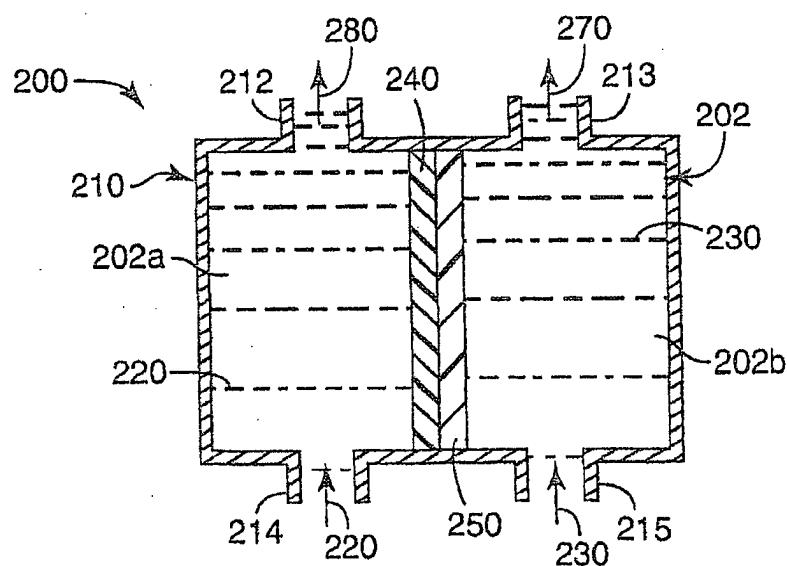
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Verfahrensablauf in einer kontinuierlichen Art und Weise durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die mikroporöse Membran eine Durchschnittsporengröße in einem Bereich von 0,1 Mikrometer bis 0,4 Mikrometer umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die mikroporöse Membran Polyolefin umfasst.
7. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die mikroporöse Membran Polypropylen umfasst.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

**Fig. 1****Fig. 2**

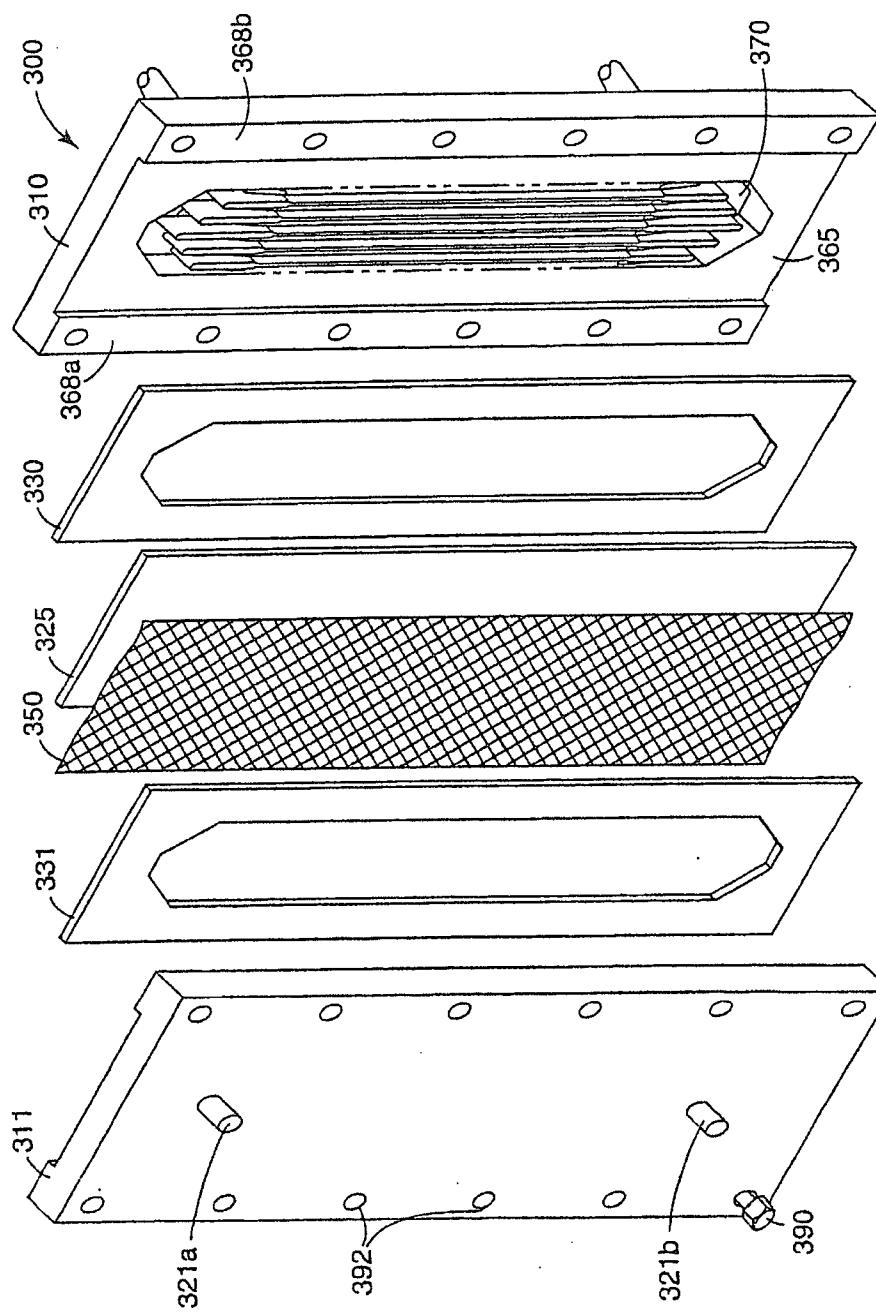


FIG. 3

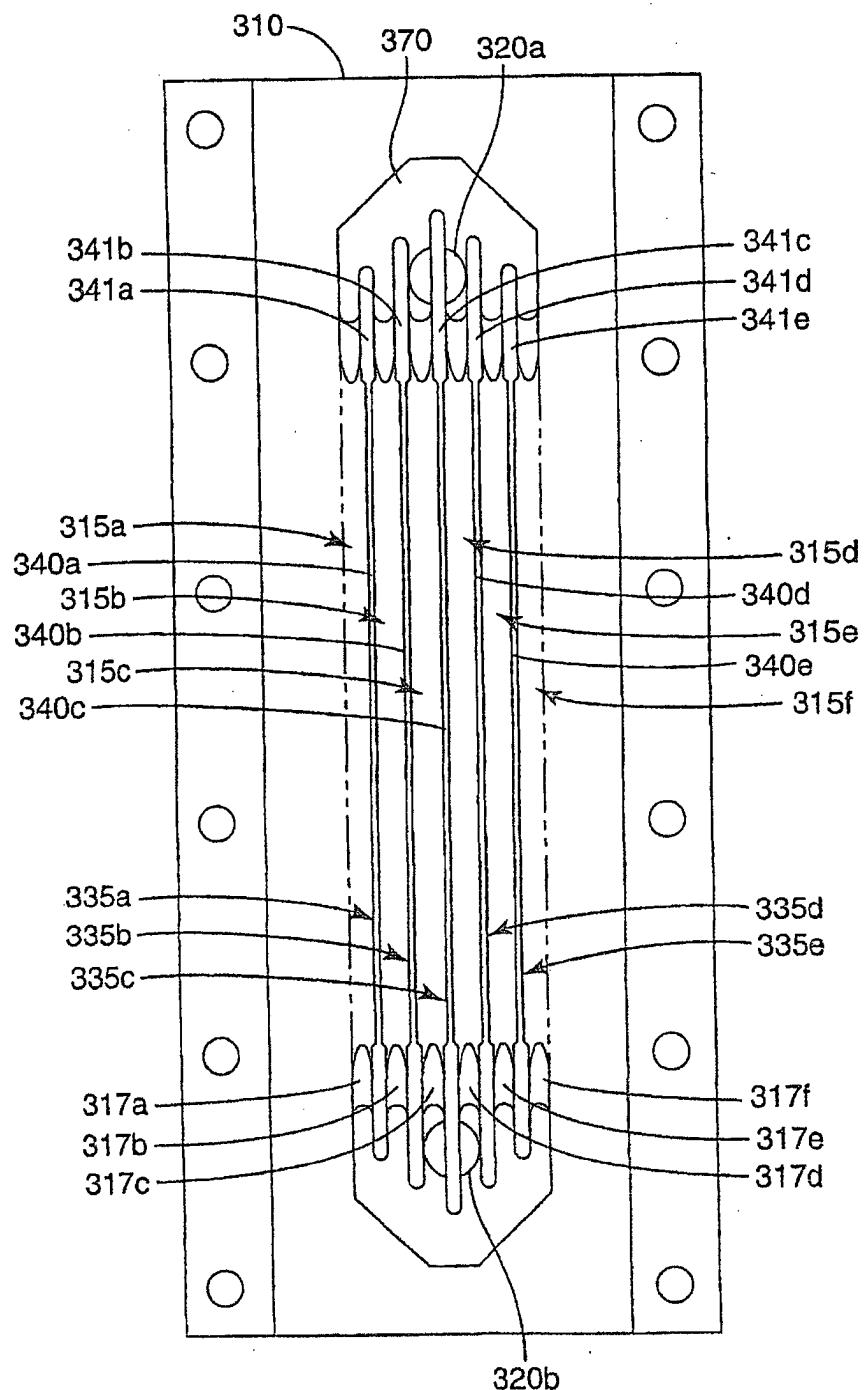


FIG. 4