



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 401 935 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1660/90

(51) Int.Cl.⁶ : **C12G 3/08**

(22) Anmeldetag: 7. 8.1990

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1996

(45) Ausgabetag: 27.12.1996

(30) Priorität:

7.12.1989 DE 3940520 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE 2924283B WD 81/02745A1 US 4816407A

(73) Patentinhaber:

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
D-8000 MÜNCHEN 19 (DE).

(72) Erfinder:

GUDERNATSCH WILHELM
STUTTGART (DE).
CHMIEL HORST
LEONBERG (DE).

(54) VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN AN- ODER ABREICHERUNG FLÜCHTIGER BESTANDTEILE EINES FLUIDGEMISCHES

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur selektiven An- oder Abreicherung flüchtiger Bestandteile eines Fluidgemisches mit einer Mehrzahl von Bestandteilen, bei dem das Fluidgemisch auf der einen Seite einer Membran vorbeiströmt, die für die an- bzw. abzureichernden Bestandteile sowie weitere Bestandteile permeabel ist, und bei dem auf der anderen Seite der Membran ein Fluidstrom strömt, der die anzureichernden Bestandteile enthält bzw. die abzureichernden Bestandteile entfernt und der die weiteren Bestandteile des Fluidgemisches, deren Menge in dem Fluidgemisch nicht geändert werden soll, in einer derartigen Konzentration enthält, daß die Permeation dieser Bestandteile in beiden Richtungen durch die Membran in etwa gleich ist.

Um selektiv einzelne Komponenten entfernen zu können wird vorgeschlagen, daß der Fluidstrom ein Gasstrom ist, der dampfförmig die Substanzen, deren Austrag aus dem Fluidgemisch verhindert werden soll, und die durch die Membran, die entweder eine Lösungs-Diffusions- und/oder eine Kompositmembran ist, nicht zurückgehalten werden, und der zusätzlich zur blasenfreien Begasung des Fluidgemisches entsprechende Gasbestandteile enthält.

AT 401 935 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur selektiven An- oder Abreicherung flüchtiger Bestandteile eines Fluidgemisches mit einer Mehrzahl von Bestandteilen, bei dem das Fluidgemisch auf der einen Seite einer Membran vorbeiströmt, die für die an- bzw. abzureichernden Bestandteile sowie weitere Bestandteile permeabel ist, und bei dem auf der anderen Seite der Membran ein Fluidstrom strömt, der die anzureichernden Bestandteile enthält bzw. die abzureichernden Bestandteile entfernt und der die weiteren Bestandteile des Fluidgemisches, deren Menge in dem Fluidgemisch nicht geändert werden soll, in einer derartigen Konzentration enthält, daß die Permeation dieser Bestandteile in beiden Richtungen durch die Membran in etwa gleich ist.

Ein Verfahren zur selektiven An- oder Abreicherung flüchtiger Bestandteile eines Fluidgemisches ist beispielsweise aus dem Artikel Pervaporation: Ein neues Membrantrennverfahren und sein Anwendungspotential in der Bio- und Lebensmitteltechnologie, erschienen in den wissenschaftlichen Publikationen des Verbandes der Lebensmitteltechnologien e.V., 1987, Seite 107 bis 119 bekannt. Auf diesen Artikel wird im übrigen zur Erläuterung aller hier nicht näher erläuterten Begriffe ausdrücklich Bezug genommen.

Das selektive Entfernen einer oder mehrerer Komponenten aus Vielkomponentengemischen ist ein Trennproblem, das sich in der Medizin-, Bio-, Lebensmittel- und Umwelttechnik in einer großen Variationsbreite stellt. Die bekannten Trennverfahren und insbesondere die Membran-Trennverfahren selektieren die einzelnen Komponenten eines Mehrkomponentengemisches nach bestimmten physikalischen oder chemischen Eigenschaften, wie Dampfdruck, Partikelgröße oder Löslichkeit. Dabei stellt sich häufig das Problem, daß die verwendeten Membranen ähnliche Selektivitäten für eine bestimmte Gruppe von Komponenten und damit keine scharfe Selektivität für bestimmte Komponenten haben. Dieses Problem verschärft sich insbesondere dann, wenn bei einem Trennvorgang gleichartige Komponenten teils zurückgehalten, teils ausgetragen werden sollen. Die Probleme treten sinngemäß auch auf, wenn Substanzen in einem Fluid angereichert werden sollen.

Ein Beispiel hierfür ist der Alkoholentzug CO₂-haltiger Getränke, wie beispielsweise der Alkoholentzug bei Bier oder Sekt: Das klassische Verfahren zur Entalkoholisierung wässriger Lösungen ist die Destillation (CH-PS 44 090). Sollen die Lösungen während der Entalkoholisierung auf einer niedrigen Temperatur gehalten werden, so wird gemäß dem Stand der Technik ein Vakuum-Destillations-Verfahren verwendet. Hierbei stellt sich das Problem, daß bei der Vakuum-Destillation der wässrigen Lösung sowohl CO₂ als auch (unerwünschter Weise) eine Vielzahl flüchtiger Aromakomponenten entfernt werden. Zwar ist es möglich, CO₂ nach dem Alkoholentzug in einem weiteren Verfahrensschritt wieder zuzumischen, die Zugabe der flüchtigen Aromakomponenten ist jedoch in der Regel nicht möglich, so daß der Geschmack des alkoholreduzierten Bieres oder Sektes leidet.

Auch bei Verwendung des Membran-Trennverfahrens "Dialyse" werden unerwünschter Weise wichtige und vor allen auch nicht flüchtige Komponenten entfernt. Diesem Problem kann nur durch aufwendiges Vorlegen von bereits entalkoholisiertem Getränk als Dialysierflüssigkeit begegnet werden.

Das in der DE-OS 23 36 310 zur Herstellung von alkoholreduzierten Bier vorgeschlagene Membran-Trennverfahren "Umkehrosmose" ist nur beschränkt selektiv für Ethanol und weist ein nur geringes Rückhaltevermögen für Aromakomponenten auf.

Die Anwendung des Membran-Trennverfahrens Pervaporation bei der Alkoholreduzierung von Getränken verspricht zwar hohe Selektivitäten gegen Wasser und höhermolekulare Aromakomponenten, wird aber immer aufgrund der hohen Gaspermeabilität der bekannten Lösungs-Diffusionsmembranen bei herkömmlicher Verfahrensführung CO₂ mit entfernen.

Die DE-AS 2 924 283 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von vergorenen Getränken mit reduziertem Alkoholgehalt. Dabei wird eine Dialysemembran benützt, die für Moleküle mit einem Molekulargewicht von mehr als 100 eine geringe Permeabilität aufweist. Dialysemembranen sind nach allgemeinem Verständnis symmetrische Porenmembranen mit Porendurchmessern von 50 bis 500 nm, die vorzugsweise aus Cellulosederivaten hergestellt sind. Die treibende Kraft bei der Dialyse ist nur die Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden durch die Membran getrennten Phasen. Der wesentliche Unterschied zu Lösungs-Diffusionsmembranen beispielsweise besteht darin, daß es sich bei diesen Membranen um ein homogenes Polymer oder ein Polymer mit Poren von 1 bis 5 nm handelt. Die dabei benutzten Membranen sortieren die einzelnen Komponenten nicht ausschließlich nach ihrer Molekülgröße, sondern werden in der mehr oder weniger homogenen Polymerschicht, in der sich die einzelnen Komponenten entsprechend ihres Verteilungskoeffizienten lösen, per Diffusion fortbewegt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur selektiven An- oder Abreicherung flüchtiger Bestandteile eines Fluidgemisches mit einer Mehrzahl von Bestandteilen anzugeben, mit dem selektiv einzelne Komponenten entfernt werden können, ohne daß andere Komponenten mit für die Trennung ähnlichen relevanten Eigenschaften aus dem Fluidgemisch abgereichert würden.

Eine erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe ist im Patentanspruch 1 angegeben. Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Überraschenderweise gelingt eine Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe dadurch daß von der sogenannten Spülfluid-Membran-Trennung ausgegangen wird. Bei der Spülfluid-Membran-Trennung, zu der auf den Artikel "Die Entwicklung von Lösungsmittel-selektiven Membranen und ihre Anwendung für die Gastrennung und Pervaporation" in Chem.-Ing.-Tech. 60 (8) (1988) 590 verwiesen wird, strömt auf der Rückseite der Membran ein Fluidstrom entlang, der die durch die Membran hindurchgetretenen Dampfmo-
leküle aufnimmt und konvektiv von der Membranrückseite entfernt. Bei genügender Spülgeschwindigkeit lassen sich Selektivitäten erreichen, die an Vakuum-Pervaporationswerte heranreichen.

Erfindungsgemäß enthält der Fluidstrom, der an der Rückseite der Membran entlangströmt, die weiteren Bestandteile des Fluidgemisches, deren Menge in dem Fluidgemisch nicht geändert werden soll, in einer derartigen Konzentration, daß die Permeation dieser Bestandteile in beiden Richtungen durch die Membran in etwa gleich ist. Hierdurch wird die Triebkraft zur Membran-Permeation bei entsprechender Einstellung der Konzentration auf der Membranrückseite auf Null gebracht. Damit ist es möglich, aus-
suchte Komponenten eines Mehrkomponentengemisches bei gleichzeitiger vollständiger Rückhaltung anderer und chemisch ähnlicher Komponenten zu entfernen. Diese Rückhaltung geschieht - wie bereits ausgeführt - durch das selektive Unterdrücken der Fugazitätsdifferenzen für die rückzuhaltenden Komponenten. Anders ausgedrückt, wird bei Komponenten, die nicht schon von der Membran Zurückgehalten werden, selektiv die Triebkraft für die Permeation durch die Membran auf Null gebracht. Ohne Triebkraft findet aber kein Nettotransport aus dem Fluidgemisch statt, da durch die Erhöhung der Fugazität einzelner Komponenten der Aufnehmerphase über ihre Fugazität im Ausgangsgemisch Triebkräfte in entgegengesetzte Richtungen erzeugt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat darüberhinaus den Vorteil, daß mindestens zwei Selektivitäts-Mechanismen simultan vorliegen, nämlich einmal die Membranselektivität und zum anderen die Triebkraft-selektivität. Tritt zusätzlich zur Permeation noch ein Phasenübergang flüssig/gasförmig auf, so tritt dessen Selektivität zu den genannten Selektivitäts-Mechanismen hinzu. Hierdurch können qualitativ bessere Stoff-trennungen erfolgen, bei denen in der Regel Nachbehandlungs-Schritte und Energie eingespart werden.

Deshalb ist es von Vorteil, wenn der Fluidstrom, der die Aufnehmerphase bildet, ein Gasstrom ist. Von besonderem Vorteil ist es dabei, wenn die gasförmigen Bestandteile, für die die Membran permeabel ist, und deren Konzentration in dem Fluidstrom nicht geändert werden soll, den Fluidstrom bilden (Anspruch 2). Verwendet man nämlich als Spülgas diejenige Gassorte oder Gasmischung, die in der Flüssigkeit zurückge-
halten werden soll, so wird die Triebkraft zur Membranpermeation verringert und bei adäquater Einstellung des Spülgasdruckes gänzlich auf Null gebracht.

Hierbei ist zu beachten, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit Gas als Aufnehmerphase in Art eines "Membranstrippers" arbeitet, so daß alle Anwendungen, die mittels "Strippern" (Entfernung von gelösten Dämpfen und Gasen in Flüssigkeiten durch Einblasen von Gasen) ausgeführt werden können, auch mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgeführt werden können. Ein Beispiel hierfür ist die Entfernung von Fluorkohlenwasserstoffen (FCKW) aus Abwasser.

Es kann auch dann, wenn die Substanzen, deren Austrag aus dem Fluidgemisch verhindert werden soll, in den Fluidgemisch in flüssiger Phase vorliegen, mit einem Gasstrom als Aufnehmerphase gearbeitet werden: In diesem Falle werden die Substanzen, die durch die Membran nicht zurückgehalten werden, deren Austrag aber verhindert werden soll, dem Gasstrom dampfförmig beigemischt.

Im Anspruch 1 ist auch gekennzeichnet, daß der Gasstrom zur blasenfreien Begasung des Fluidgemisches entsprechende Gasbestandteile enthält: Setzt man das Spülgas unter einen Druck, der die Fugazität dieses Gases in der Flüssigkeit übersteigt, so erhält man einen Permanentgastransport in die Flüssigkeit bei gleichzeitigem Austrag derjenigen Dämpfe, deren Permeation die Membran zuläßt.

Damit kann beispielsweise bei Verwendung von wasserselektiven Membranen eine Aufkonzentrierung von Getränken oder ähnlichen Lösungen unter Gaszufuhr erfolgen. Bei Unterdrückung des Flüssigkeits-transportes durch die Membran wird ein blasenfreies Begasen von Flüssigkeiten ermöglicht. Auf diese Weise läßt sich effizient eine Karbonisierung beliebiger Flüssigkeiten durchführen. Auch ein Gasaustausch, beispielsweise CO₂ gegen O₂ kann mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens kontrolliert und definiert durchgeführt werden.

Selbstverständlich ist aber auch gemäß Anspruch 3 eine Begasung unter gleichzeitigem Flüssigkeits-austausch in Gegenrichtung möglich.

In jedem Fall ist es von Vorteil, wenn sowohl das Fluidgemisch auf der einen Membranseite als auch der Fluidstrom und insbesondere der Gasstrom, der die Aufnehmerphase bildet, auf der anderen Membran-seite und Überdruck an der Membran vorbeiströmen (Anspruch 4).

Die Membran kann im Prinzip in beliebiger Weise ausgebildet und beispielsweise eine Porenmembran sein. Besonders bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Lösungs-Diffusionsmembranen oder von Komposit-Membranen, die insbesondere aus einer Lösungs-Diffusionsmembran mit einer porösen Unterstruktur bestehen kann. Bei der Spülgas-Pervaporation über Kompositmembranen tritt durch das Vorhandensein von

5 Permanentgas in der porösen Unterstruktur ein weiterer diffusiver Selektivitätseffekt auf, der insbesondere nach Molekülgröße selektiert. Dieser Effekt hat zur Folge, daß größere organische Moleküle ($>C_3$) einen weiteren Permeationswiderstand erfahren und deshalb besser zurückgehalten werden.

Die vorstehend für die Pervaporation beschriebenen Vorgänge gelten analog für andere Membrantrennprozesse, wie Gastrennung oder Membrandestillation.

10 Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben, das ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens die Entalkoholisierung von Getränken betrifft.

Die Entalkoholisierung von Getränken erfordert ein Trennverfahren, das im Idealfall ausschließlich selektiert für Ethanol ist. Die Trennverfahren gemäß dem Stand der Technik weisen nur eine beschränkte Ethanolselektivität gegen Wasser auf. Die besten Selektivitäten werden bei Pervaporations-Trennverfahren

15 erreicht, bei dem je nach Membrantyp Anreicherungen bis zum Faktor 12 und größer bei einem Ethanolgehalt von 5 Gew.% erreicht werden. Hierbei ist zu beachten, daß hohe Anreicherungsfaktoren wenig Wasserverlust während der Entalkoholisierung bedeuten. Dagegen beträgt bei der Vakuumverdampfung der maximale Anreicherungsgrad etwa 7.

Alle bekannten Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß sie gleichzeitig in hohem Maße selektiv für

20 CO_2 sind. Der simultane Austrag von CO_2 während der Entalkoholisierung ist generell unerwünscht. In Falle von Sekt ist er gemäß der einschlägigen Gesetzgebung in der Bundesrepublik Deutschland sogar untersagt.

Ein zur Entalkoholisierung von Sekt zulässiges Verfahren muß also das CO_2 in der Flüssigkeit halten. Bei der Entalkoholisierung von Bier, die bei hohen Durchsätzen bereits großtechnisch durchgeführt wird, können andererseits erhebliche Zusatzkosten eingespart werden, wenn das CO_2 nicht zunächst entfernt

25 wird und anschließend wieder zudosiert werden muß. Ähnliche Probleme treten bei flüchtigen Aromastoffen auf, wie sie in den vorgenannten Flüssigkeiten typischerweise enthalten sind.

Erfindungsgemäß wird deshalb zur gegen Wasser selektiven Entfernung von Ethanol beispielsweise eine geeignete Lösungs-Diffusionsmembran verwendet. Dieser Membrantyp, der insbesondere als Kompositmembran bestehend aus einer Lösungs-Diffusionsmembran und einer porösen Struktur ausgeführt sein

30 kann, kann unter anderem aus verschiedenen trennaktiven Polymeren hergestellt werden. Die selektivsten, derzeit bekannten Polymere sind PTMSP mit einem Anreicherungsfaktor von 15 bei 5 Gew.% Ethanol in der Lösung, sowie Copolymere mit PPO und PDMS (Polydimethylsiloxan), die Anreicherungsfaktoren bis zu 20 aufweisen. Diese Membrantypen erlauben eine Ethanolanreicherung, die wesentlich über der durch Vakuumverdampfung erreichbaren liegt. Hierdurch wird weniger Lösungsmittel (Wasser) unnötig über die

35 Membran abtransportiert. Erfindungsgemäß weist die aufnehmende Phase CO_2 sowie gegebenenfalls Wasser auf. Hierdurch wird die Triebkraft bei der Membranpermeation für CO_2 verringert und bei adäquater Einstellung des Spülgasdruckes gänzlich auf Null gebracht. Damit ist eine Entalkoholisierung von CO_2 -haltigen Getränken möglich, ohne daß ein CO_2 -Verlust auftritt.

Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur zur Entalkoholisierung von CO_2 -haltigen Getränken mittels Pervaporation verwendbar: In der Bio-Technik sind beispielsweise Oxygenierungen von Fermentationsbrühen sicher und ohne Folgeprobleme ausführbar. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dabei insbesondere dann von Vorteil, wenn gleichzeitig noch dampfförmige Substanzen aus der Fermentationsbrühe ausgetragen werden sollen. Weiterhin können anstelle von Pervaporations-Vorgängen auch andere Membrantrennprozesse, wie Gastrennung oder Membrandestillation verwendet werden.

45 Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven An- oder Abreicherung flüchtiger Bestandteile eines Fluidgemisches mit einer Mehrzahl von Bestandteilen, bei dem das Fluidgemisch auf der einen Seite einer Membran vorbeiströmt, die für die an- bzw. abzureichernden Bestandteile sowie weitere Bestandteile permeabel ist, und bei dem auf der anderen Seite der Membran ein Fluidstrom strömt, der die anzureichernden Bestandteile enthält bzw. die abzureichernden Bestandteile entfernt und der die weiteren Bestandteile des Fluidgemisches, deren Menge in dem Fluidgemisch nicht geändert werden soll, in einer derartigen Konzentration enthält, daß die Permeation dieser Bestandteile in beiden Richtungen durch die Membran in etwa gleich ist,
- 50
- 55 **dadurch gekennzeichnet**, daß der Fluidstrom ein Gasstrom ist, der dampfförmig die Substanzen, deren Austrag aus dem Fluidgemisch verhindert werden soll, und die durch die Membran, die entweder eine Lösungs-Diffusions- und/oder eine Kompositmembran ist, nicht zurückgehalten werden, und der

zusätzlich zur blasenfreien Begasung des Fluidgemisches entsprechende Gasbestandteile enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die gasförmigen Bestandteile, für die die Membran permeabel ist, und deren Konzentration in dem Fluidgemisch nicht geändert werden soll, den Fluidstrom bilden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die Begasung unter gleichzeitigem Flüssigkeitsaustrag in Gegenrichtung stattfindet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sowohl das Fluidgemisch auf der einen Membranseite als auch der Fluidstrom auf der anderen Membranseite unter Überdruck an der Membran vorbeiströmen.