



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑬ PATENTSCHRIFT A5

⑯ Gesuchsnummer: 2529/90

⑰ Inhaber:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., München 19 (DE)

⑯ Anmeldungsdatum: 02.08.1990

⑰ Erfinder:
Gudernatsch, Wilhelm, Stuttgart 1 (DE)
Chmiel, Horst, Leonberg (DE)

⑯ Patent erteilt: 15.12.1992

⑰ Vertreter:
Patentanwälte Georg Römpl er und Aldo Römpl er,
Heiden

⑯ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1992

⑭ Verfahren zur selektiven An- oder Abreicherung flüchtiger Bestandteile eines Fluidgemisches.

⑮ Beschrieben wird ein Verfahren zur selektiven An- oder
Abreicherung flüchtiger Bestandteile eines Fluidgemis-
ches mit einer Mehrzahl von Bestandteilen, bei dem das
Fluidgemisch auf der einen Seite einer Membran vorbei-
strömt, 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 abzrei-
chernden Bestandteile entfernt.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass der
Fluidstrom die weiteren Bestandteile des Fluidgemisches,
deren Menge in dem Fluidgemisch nicht geändert werden
soll, in einer derartigen Konzentration enthält, dass die Per-
meation dieser Bestandteile in beiden Richtungen durch die
Membran in etwa gleich ist.

Beschreibung

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.

Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise aus dem Artikel «Pervaporation: Ein neues Membran-trennverfahren und sein Anwendungspotential in der Bio- und Lebensmitteltechnologie», erschienen in den wissenschaftlichen Publikationen des Verbandes der Lebensmitteltechnologen 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 allem auch nicht flüchtige Komponenten entfernt. Diesem Problem kann nur durch aufwendiges Vorlegen von bereits entalkoholisier-

tem Getränk als Dialysierflüssigkeit begegnet werden.

Das in der DE-OS 2 336 310 zur Herstellung von alkoholreduziertem Bier vorgeschlagene Membran-Trennverfahren «Umkehrsmose» 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 mitentfernen.

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 erfindungsgemäss Lösung dieser Aufgabe ist im Patentanspruch 1 angegeben. Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

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» im Chem.-Ing.-Tech. 60 (8) (1988) 590 verwiesen wird, strömt auf der Rückseite der Membran ein Fluidstrom entlang, der die durch die Membran hindurchgetretenen Dampfmoleküle 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, ausgesuchte 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 rückzuhalgenden 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 Triebkraftselektivität. Tritt zusätzlich zur Permeation noch ein Phasenübergang flüssig/gasförmig auf, so tritt dessen Selektivität zu den genannten Selektivitäts-Mechanismen hinzu. Hierdurch können qualitativ bessere Stofftrennungen erfolgen, bei denen in der Regel Nachbehandlungs-Schritte und Energie eingespart werden.

Deshalb ist es von Vorteil, wenn gemäß Anspruch 2 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 3). Verwendet man nämlich als Spülgas diejenige Gassorte oder Gas-mischung, die in der Flüssigkeit zurückgehalten werden soll, so wird die Triebkraft zur Membran-permeation 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 «Strippen» (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 (FCW) aus Abwasser.

Wie im Anspruch 4 angegeben, kann auch dann, wenn die Substanzen, deren Austrag aus dem Fluidgemisch verhindert werden soll, in dem 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 5 ist 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 zu lässt.

Damit kann beispielsweise bei Verwendung von wasserselektiven Membranen eine Aufkonzentrierung von Getränken oder ähnlichen Lösungen unter Gaszufuhr erfolgen. Bei Unterdrückung des Flüssigkeitstransportes 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 6 eine Begasung unter gleichzeitigem Flüssigkeitsaustausch 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 Membranseite und Überdruck an der Membran vorbeiströmen (Anspruch 7).

Die Membran kann im Prinzip in beliebiger Weise ausgebildet und beispielsweise eine Porenmembran sein. Besonders bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Lösungs-Diffusionsmembranen (Anspruch 8) oder von Komposit-Membranen, die insbesondere aus einer Lösungs-Diffusionsmembran mit einer porösen Unterstruktur bestehen kann (Anspruch 9).

Bei der Spülgas-Pervaporation über Kompositmembranen tritt durch das Vorhandensein von Permanentgas in der porösen Unterstruktur ein weiterer diffusiver Selektivitätseffekt auf, der insbesondere nach Molekülgröße selektiert. Dieser Effekt hat zur Folge, dass grössere organische Moleküle (>C3) 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.

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 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 Massen selektiv für CO₂ sind. Der simultane Austrag von CO₂ während der Entalkoholisierung ist generell unerwünscht. Im 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 CO₂ 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 CO₂ nicht zunächst entfernt wird und anschliessend wieder zudosiert werden muss. Ähnliche Probleme treten

bei flüchtigen Aromastoffen auf, wie sie in den vorgenannten Flüssigkeiten typischerweise enthalten sind.

Erfnungsgemäß 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 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 Kopolymere 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 Membran abtransportiert. Erfnungsgemäß weist die aufnehmende Phase CO₂ sowie gegebenenfalls Wasser auf. Hierdurch wird die Triebkraft bei der Membranpermeation für CO₂ verringert und bei adäquater Einstellung des Spülgasdruckes gänzlich auf Null gebracht. Damit ist eine Entalkoholisierung von CO₂-haltigen Getränken möglich, ohne dass ein CO₂-Verlust auftritt.

Selbstverständlich ist das erfungsgemäße Verfahren nicht nur zur Entalkoholisierung von CO₂-haltigen Getränken mittels Pervaporation verwendbar: In der Bio-Technik sind beispielsweise Oxygenierungen von Fermentationsbrühen sicher und ohne Folgeprobleme ausführbar. Das erfungsgemäße 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 Membranrenprozesse, wie Gastrennung oder Membrandestillation verwendet werden. Da ein Aufbau einer zur Durchführung des erfungsgemäßen Verfahrens geeigneten Vorrichtung aufgrund der vorstehenden Beschreibung jederzeit möglich ist, wird auf die Beschreibung einer Vorrichtung verzichtet.

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, dadurch gekennzeichnet, dass der Fluidstrom 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.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Fluidstrom ein Gasstrom ist.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 2, 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.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasstrom dampfförmige Substanzen enthält, deren Austrag aus dem Fluidgemisch verhindert werden soll, und die durch die Membran nicht zurückgehalten werden.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasstrom zur blasenfreien Begasung des Fluidgemisches entsprechende Gasbestandteile enthält.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Begasung unter gleichzeitigem Flüssigkeitsaustrag in Gegenrichtung stattfindet.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl das Fluidgemisch auf der einen Membranseite als auch der Fluidstrom auf der anderen Membranseite unter Überdruck an der Membran vorbeiströmen.
- 35 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine Lösungs-Diffusionsmembran ist.
- 40 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine Kompositmembran ist.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65