



19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 686 495 A5

51 Int. Cl.⁶: B 01 D 065/06**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 02339/94

22 Anmeldungsdatum: 25.07.1994

30 Priorität: 26.07.1993 US A097,450

24 Patent erteilt: 15.04.1996

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.199673 Inhaber:
Pall Corporation, 2200 Northern Boulevard,
East Hills/NY (US)72 Erfinder:
Peter, John Degen, Huntington/NY (US)
Tony, Alex, Kendall Park/NJ (US)
Michael, R. Gildersleeve, Nesconset/NY (US)74 Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG
Patentanwälte, Holbeinstrasse 36-38,
4051 Basel (CH)

54 Verfahren zur Behandlung eines verstopften porösen Materials.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines verstopften porösen Materials als Kontaktbehandlung des während der Filtration einer proteinhaltigen Flüssigkeit verstopften porösen Materials mit einer wässrigen Citratlösung. Die proteinhaltigen Flüssigkeiten sind solche, wie Milch, Bier oder Wein.



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines porösen Materials, das während der Benutzung zur Filtration von Flüssigkeiten, insbesondere proteinhaltigen Flüssigkeiten, wie Milch, verstopft wurde.

Poröse Materialien, im besonderen mikroporöse Membranen, werden zur Filtration einer Reihe von Flüssigkeiten eingesetzt. Während des Verlaufes der Flüssigkeitsfiltration werden die porösen Materialien eventuell durch Verunreinigungen und/oder andere Flüssigkeitskomponenten zugestopft oder verstopft. Dies ist besonders bei der Filtration von proteinhaltigen Flüssigkeiten ein Problem. Natürliche Proteine, wie sie in Milch, Bier und Wein vorkommen, können poröse Materialien, wie mikroporöse Membranen, schnell verstopfen.

Zwar ist es möglich, das verstopfte Filtermaterial auszutauschen; die mit einem solchen Austausch verbundenen Kosten können jedoch recht erheblich sein. Deshalb wurden viele Techniken entwickelt, um poröse Materialien wieder zu reinigen, zum Beispiel durch Vorwärts- oder Rückwärtsspülung mit Wasser, üblicherweise unter Hochdruck und erhöhten Temperaturen. Jedoch je gründlicher das Reinigungsverfahren ist, desto höher gestalten sich die Kosten bei der Anwendung des Verfahrens. Ferner sind viele poröse Materialien, wie mikroporöse Membranen, ziemlich heikel, da die porösen Materialien bei strikten Reinigungsbedingungen zerstört werden können und folglich unbrauchbar werden. Bei der Verwendung von anderen Flüssigkeiten als Wasser zur Reinigung des porösen Materials, könnte dieses ebenso zerstört werden, oder es könnten sogar Verunreinigungen in die zu filternde Flüssigkeit eingebracht werden, falls keine vollständige Entfernung der Reinigungsflüssigkeit von dem damit gereinigten porösen Material erfolgt.

Demgemäss ergibt sich der Bedarf für ein Verfahren zur Reinigung eines porösen Materials, insbesondere einer mikroporösen Membran, ohne das poröse Material zu zerstören. Auch sollte bei einem solchen Verfahren nicht die Gefahr bestehen, dass Verunreinigungen in das poröse Material und/oder in die mittels des porösen Materials zu filternde Flüssigkeit eingebracht werden. Das Verfahren zur Behandlung eines verstopften porösen Mediums sollte auch wirkungsvoll und ökonomisch angewendet werden können. Die vorliegende Erfindung beinhaltet ein derartiges Verfahren zur Behandlung eines verstopften porösen Materials.

Sowohl dieses, weitere Fakten und Vorteile der vorliegenden Erfindung, als auch zusätzliche erfinderische Merkmale werden aus der Erfindungsbeschreibung hervorgehen.

Die vorliegende Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Behandlung eines während der Filtration einer proteinhaltigen Flüssigkeit verstopften porösen Materials, insbesondere einer mikroporösen Membran, mit einer wässrigen Citratlösung. Die proteinhaltige Flüssigkeit wird typischerweise eine Flüssigkeit mit natürlichen Proteinen sein, wie Milch, Bier, Wein oder ähnliches. Die wässrige Citratlösung kann bei jeder Temperatur, zum Beispiel bei Umge-

bungstemperatur, und bei niedrigen Drücken, zum Beispiel etwa 0–1,4 bar, angewendet werden.

Die vorliegende Erfindung basiert auf der überraschenden Erkenntnis, dass eine wässrige Citratlösung benutzt werden kann, um ein poröses Material zu reinigen, das sich während der Filtration einer proteinhaltigen Flüssigkeit verstopft hat. Die Behandlung des porösen Materials mit der wässrigen Citratlösung kann unter solchen Bedingungen erfolgen, dass das poröse Material nicht zerstört wird und die wässrige Citratlösung dennoch das poröse Material schnell und effektiv reinigt.

Die vorliegende Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Behandlung eines im Verlauf der Filtration einer proteinhaltigen Flüssigkeit verstopften porösen Materials, als Kontaktbehandlung mit einer wässrigen Citratlösung. Die proteinhaltige Flüssigkeit kann irgendeine derartige Flüssigkeit sein, aber typischerweise wird es sich um eine Flüssigkeit mit natürlichem Protein, wie Milch, Bier, Wein oder ähnliches handeln. Es wurde herausgefunden, dass eine wässrige Citratlösung für die Behandlung von porösen Materialien, wie mikroporösen Membranen, die während der Filtration von Milch und Bier, insbesondere Milch, verstopft wurden, besonders wirksam ist.

Die wässrige Citratlösung kann auf irgendeine geeignete Weise hergestellt werden; man bevorzugt aber eine wässrige Lösung von einem Zitronensäuresalz, ohne die Notwendigkeit zusätzlicher Komponenten in der Lösung. Geeignete Zitronensäuresalze umfassen unter anderem Kalium- und Natriumcitrate sowie Kombinationen davon. Das zuletzt genannte wird am meisten bevorzugt. Die wässrige Citratlösung kann irgendeine geeignete Konzentration aufweisen, aber es wurde herausgefunden, dass die Konzentration der Citrationen ziemlich niedrig sein kann, zum Beispiel 1,0 Gew.-% oder weniger, und dennoch wirksam ist. Die bevorzugte Citratkonzentration beträgt etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 0,5 Gew.-%, wobei auch Citratkonzentrationen über 0,5 Gew.-% oder sogar über 1,0 Gew.-% benutzt werden können, falls erforderlich und wünschenswert.

Da einige natürliches Protein enthaltende Flüssigkeiten, wie Milch, bereits Citrationen aufweisen, kann die niedrige, bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung benutzte Citrationenkonzentration, dennoch eine, in die mit dem porösen Material zu behandelnde Flüssigkeit versehentlich eingebrachte unnatürliche Verunreinigung, kompensieren. Tatsächlich erlauben die US-Bundesvorschriften, dass bis zu 0,3 Gew.-% bzw. 0,5 Gew.-% Citrationen in einigen Milchprodukten, zum Beispiel Milchpulver und Kondensmilch, enthalten sind. Somit ist das vorliegende erfinderische Verfahren, das mit einer schwachen Citratlösung arbeitet, für die Behandlung von während der Filtration von Milch verstopften porösen Materialien besonders gut geeignet.

Das vorliegende erfindungsgemässe Verfahren ist für jedes geeignete poröse Material anwendbar, wie für mikroporöse Membranen, metallische Filtermaterialien, Keramikfilter sowie für Gewebefilter und Vliesstoffe. Das hiesige erfinderische Verfahren ist

für die Behandlung einer mikroporösen Membran – wie die gemäss US-PS 4 340 479 hergestellte – besonders gut geeignet. Das Behandlungsverfahren ist für die Reinigung von Polyamidmembranen, zum Beispiel Nylonmembranen, die zur Filtration von Flüssigkeiten mit natürlichem Protein wie Milch – benutzt werden können und beispielsweise den US-Patenten 5 256 437 und 5 401 523 entsprechen, besonders gut geeignet.

Die wässrige Citratlösung kann bei dem porösen Material in jeder geeigneten Weise und unter allen geeigneten Bedingungen angewendet werden. Grundsätzlich können die Anwendungsbedingungen ziemlich variieren. Zum Beispiel kann die wässrige Citratlösung in der üblichen Flussrichtung eingebracht werden, das heisst, es ist nicht nötig, diese in der entgegengesetzten Flussrichtung einzubringen. Ebenso kann die wässrige Citratlösung bei Umgebungstemperatur eingebracht werden, zum Beispiel bei etwa 20–25°C; gleichfalls kann diese auch bei erhöhten Temperaturen eingebracht werden, zum Beispiel bei etwa 25–80°C. Die wässrige Citratlösung kann unter niedrigen Drücken, zum Beispiel etwa 2,0 bar oder weniger, eingebracht werden und sogar ohne Arbeitsdruck. Drücke von bis zu etwa 1,4 bar, insbesondere Drücke von etwa 0,35 bar bis zu etwa 1,4 bar, haben sich zur Beseitigung der Verstopfung von porösen Materialien während einer vernünftigen Zeitdauer als sehr wirksam erwiesen. Gewöhnlicherweise bedarf das poröse Material nur einer kurzen Dauer der Behandlung mit der Citratlösung, um das Material von Verstopfung fast völlig zu befreien, zum Beispiel nicht mehr als eine Stunde, normalerweise nicht mehr als 30 Minuten und üblicherweise nicht mehr als etwa 5 oder 10 Minuten. Das vorliegende erfinderische Verfahren erbringt, dass zumindest 50%, vorrangig zumindest 80% oder sogar 90% und mehr des ursprünglichen, vor der Filtration der proteinhaltigen Flüssigkeit vorhandenen, Filterdurchflusses durch das poröse Material wieder erreicht werden.

Nach der Behandlung eines porösen Materials mit der wässrigen Citratlösung kann das poröse Material auf konventionelle Weise mit Wasser gewaschen werden, jedoch abhängig von der mittels des porösen Materials gefilterten Flüssigkeit muss dieses nicht notwendigerweise erfolgen.

Die folgenden Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung weiter, aber deren Umfang soll dadurch in keinerlei Hinsicht eingeschränkt werden.

Beispiel 1

Dieses Beispiel veranschaulicht die Wiederherstellung der Durchflussrate durch das mit natürlichem Protein verstopfte Material mittels einer Heisswasserspülung.

Eine dynamische Mikrofiltrationseinheit der Pall Corporation von 6 Zoll (152,4 mm) Durchmesser wurde mit einer Nylonmembran (Ultipor®N66 der Pall Corporation, East Hills, New York) mit 0,45 µm Porengrösse ausgestattet und an Ort und Stelle gemäss ASTM F316-86 (ASTM = American Society for Testing Materials = Amerikanische Gesellschaft für Materialprüfung) vollständig geprüft. Dann wurde

der Filterdurchfluss als Funktion des angewendeten Druckes des bei Umgebungstemperatur gefilterten Wassers gemessen. Der Filterdurchfluss wurde bei 0,345, 0,69, 1,035 und 1,38 bar (5, 10, 15 und 20 psi; psi = pounds per square inch) gemessen, um ein Mass für die effektive Permeabilität zu erhalten. Somit wurde ein ursprünglicher Durchfluss ΔP nachgewiesen.

Entrahmte Milch von 50–60°C wurde dann gemäss dem in den US-Patenten 5 256 437 und 5 401 523 offenbarten Verfahren gefiltert, bis ein Differenzdruck von etwa 1,035 bar erreicht war, was anzeigte, dass sich die Membran im wesentlichen verstopft hatte. Dann wurde die Membran mit heissem Wasser von etwa 75°C und einem Druck von etwa 0,34 bar gemäss dem im US-Patent 5 356 651 offenbarten Verfahren gespült. Nach etwa 15 Minuten wurde ein Endwert des Durchflusses ΔP in der gleichen Weise, wie oben bezüglich des ursprünglichen Durchflusses ΔP beschrieben, bestimmt. Sodann wurde die Membran erneut, nach der zuvor beschriebenen Methode, vollständig geprüft.

Die Heisswasserspülung erbrachte, dass 11% des ursprünglichen Durchflusses wieder erzielt wurden. Mit anderen Worten, nur 11% der Wasserdurchflussrate durch das poröse Material wurden nach einer Heisswasserspülung von 15 Minuten erreicht.

Beispiel 2

Dieses Beispiel veranschaulicht die Wiederherstellung der Durchflussrate durch ein poröses Material, das von einem natürlichen Protein enthaltenden Flüssigkeit verstopft wurde, unter Anwendung des vorliegenden erfindungsgemässen Verfahrens.

Eine dynamische Mikrofiltrationseinheit der Pall Corporation von 152,4 mm (6 Zoll) Durchmesser wurde mit einer Nylonmembran (Ultipor® N66 der Pall Corporation, East Hills, New York) mit 0,45 µm Porengrösse ausgestattet und an Ort und Stelle gemäss ASTM F316-86 vollständig geprüft. Dann wurde der Filterdurchfluss als Funktion des angewendeten Druckes des bei Umgebungstemperatur gefilterten Wassers gemessen. Der Filterdurchfluss wurde bei 0,345, 0,69, 1,035 und 1,38 bar gemessen, um ein Mass für die effektive Permeabilität zu erhalten. Somit wurde ein ursprünglicher Durchfluss ΔP nachgewiesen.

Entrahmte Milch von 50–60°C wurde dann gemäss dem in den US-Patenten 5 256 437 und 5 401 523 offenbarten Verfahren gefiltert, bis ein Differenzdruck von etwa 1,035 bar erreicht war, was anzeigte, dass sich die Membran im wesentlichen verstopft hatte. Darauf wurde die Membran mit einer wässrigen Lösung von 0,5 Gew.-% Trinitriumcitrat bei etwa 70°C und einem Arbeitsdruck von 0,345 bar (5 psi) gespült. Nach etwa 5 Minuten wurde ein Endwert des Durchflusses ΔP in der gleichen Weise, wie oben bezüglich des ursprünglichen Durchflusses ΔP beschrieben, bestimmt. Sodann wurde die Membran erneut, nach der zuvor beschriebenen Methode, vollständig geprüft.

Die Spülung mit der Citratlösung erbrachte, dass

94% des ursprünglichen Durchflusses wieder erzielt wurden. Mit anderen Worten, 94% der Wasserdurchflussrate durch das poröse Material wurden nach einer Spülung mit einer Citratlösung von 0,5 Gew.-% erreicht. Somit erbringt die vorliegende Erfindung eine schnellere und viel weitergehende Wiederherstellung der normalen Wasserdurchflussrate durch das poröse Material, als die Heisswasserspülung gemäss Beispiel 1.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines verstopften porösen Materials als Kontaktbehandlung des während der Filtration einer proteinhaltigen Flüssigkeit verstopften porösen Materials mit einer wässrigen Citratlösung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die proteinhaltige Flüssigkeit eine Flüssigkeit mit natürlichem Protein ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die proteinhaltige Flüssigkeit aus der Gruppe Milch, Bier und Wein stammt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die proteinhaltige Flüssigkeit Milch ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das poröse Material eine mikroporöse Membran ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die mikroporöse Membran eine Polyamidmembran ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die wässrige Citratlösung nicht mehr als etwa 1,0 Gew.-% Citrationen enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die wässrige Citratlösung nicht mehr als etwa 0,5 Gew.-% Citrationen enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die wässrige Citratlösung eine wässrige Lösung von einem Zitronensäuresalz ist und aus der Gruppe der Kalium- und Natriumcitrate sowie aus Kombinationen davon stammt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die wässrige Citratlösung eine wässrige Lösung von Trinatriumcitrat ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die wässrige Citratlösung Umgebungstemperatur besitzt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die wässrige Citratlösung etwa 25°C bis etwa 80°C besitzt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das poröse Material mit der wässrigen Citratlösung unter einem Druck nicht höher als etwa 2 bar behandelt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das poröse Material mit der wässrigen Citratlösung nicht länger als etwa eine Stunde behandelt wird, und dass das verstopfte poröse Material zumindest 50% des Wertes seines ursprünglichen, vor der Filtration der proteinhaltigen Flüssigkeit vorhandenen, Filtrationswasser-Durchflusses wieder erreicht.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das poröse Material mit der wässrigen Citratlösung nicht länger als etwa 30 Minuten in Berührung steht.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das poröse Material mit der wässrigen Citratlösung nicht länger als etwa 10 Minuten in Berührung steht.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei das verstopfte poröse Material mit der wässrigen Citratlösung derartig behandelt wird, dass das verstopfte poröse Material zumindest 80% des Wertes seines ursprünglichen, vor der Filtration der proteinhaltigen Flüssigkeit vorhandenen, Filtrationswasser-Durchflusses wieder erreicht.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das verstopfte poröse Material mit der wässrigen Citratlösung derartig behandelt wird, dass das verstopfte poröse Material zumindest 90% des Wertes seines ursprünglichen, vor der Filtration der proteinhaltigen Flüssigkeit vorhandenen, Filtrationswasser-Durchflusses wieder erreicht.