



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2007 002 581 T5** 2009.12.03

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2008/055051**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2007 002 581.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2007/082614**
(86) PCT-Anmeldetag: **26.10.2007**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **08.05.2008**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **03.12.2009**

(51) Int Cl.⁸: **B01D 35/18** (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01)
B01D 61/36 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
60/854,924 **27.10.2006** **US**

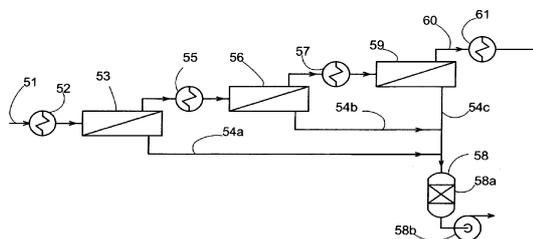
(71) Anmelder:
CMS Technology Holdings Inc., Newport, Del., US

(74) Vertreter:
FROHWITTER Patent- und Rechtsanwälte, 81679 München

(72) Erfinder:
Nemser, Stuart, Wilmington, Del., US; Majumdar, Sudipto, Newark, Del., US; Pennisi, Kenneth J., Bear, Del., US

(54) Bezeichnung: **Entfernen von Wasser und Methanol aus Fluiden**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Entfernen einer Kontaminante, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Methanol und einem Gemisch davon, aus einer Einsatzzusammensetzung, die eine Produktkomponente und die Kontaminante aufweist, wobei das Verfahren die Schritte umfasst: (i) Bereitstellen eines Membrantrennsystems mit mindestens einer Membran, die eine selektiv permeable Schicht mit einem Perfluorpolymer umfasst, (ii) Einbringen der Einsatzzusammensetzung in das Membrantrennsystem und Kontaktieren der Einsatzzusammensetzung, in der die Kontaminante in einer Anfangskonzentration vorliegt, mit der Membran, (iii) Aufbringen einer treibenden Kraft über die Membran hinweg, um eine Permeation der Einsatzzusammensetzung durch die Membran zu verursachen, wobei die Kontaminante gegenüber der Produktkomponente bevorzugt durch die Membran läuft, wodurch die Kontaminante selektiv aus der Einsatzzusammensetzung entfernt wird, und (iv) Gewinnen einer Produktzusammensetzung aus dem Membrantrennsystem, welche die Kontaminante in einer Endkonzentration enthält, die deutlich niedriger als die Anfangskonzentration ist.



Beschreibung

[0001] Diese Anmeldung beansprucht die Vorteile der am 27. Oktober 2006 eingereichten, vorläufigen US-Anmeldung Nr. 60/854,924.

GEBIET DER ERFINDUNG

[0002] Die Erfindung bezieht sich auf die Membrantrennung von Wasser und Methanol aus Gemischen, einschließlich Lösungen, mit anderen Komponenten. Insbesondere betrifft sie die selektive Permeation von Wasser und/oder Methanol aus einem flüssigen oder dampfförmigen Einsatzgemisch, das Wasser und/oder Methanol enthält, durch eine Perfluorpolymer-Membran, um ein Retentatprodukt zu ergeben, das im Vergleich zum Einsatzmaterial eine deutlich geringere Konzentration an Wasser, Methanol oder beidem aufweist.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0003] Bei vielen wichtigen chemischen Verfahren in der Industrie besteht eine Notwendigkeit, Wasser und/oder Methanol aus einem Gemisch mit anderen chemischen Komponenten zu entfernen. Herkömmliche Verfahren zum Entfernen von Wasser oder Methanol aus anderen Komponenten umfassen, um nur einige zu nennen, fraktionierte Destillation, thermisches Verdampfen, kryogenische Dehydratisierung und chemische Adsorption. Diese Verfahren haben insofern Nachteile, als sie beispielsweise allgemein komplexe Ausrüstung und Systeme benötigen (z. B. Destillationskolonnen mit zugehörigen Pumpen, Wärmetauscher und dergleichen). Typischerweise umfassen sie das Rezirkulieren von Fluid und Lösungsmitteln in großem Volumen relativ zum Produktvolumen, was die Materialkosten erhöht und zu potentiellen Abfall-, Sicherheits- und Umweltbedenken beiträgt. Zudem erfordern diese Prozesse einen erheblichen Energieeintrag zum Erwärmen und Abkühlen von zirkulierenden Fluiden, der die Betriebskosten noch weiter erhöht. Chemische Adsorptionsverfahren arbeiten häufig zyklisch und nutzen daher zudem oft übergroße und redundante Adsorber-Einheiten, damit gesättigte Einheiten zur Regeneration abgeschaltet werden können, ohne die Herstellung zu unterbrechen.

[0004] Bei manchen Systemen ist es an sich schwierig, Wasser oder Methanol aus den Gemischen abzutrennen; herkömmliche Trenntechniken sind entsprechend problematisch. Bei Gemischen, bei denen eine niedrige relative Flüchtigkeit zwischen Wasser oder Methanol und anderen Verbindungen besteht, oder bei denen Wasser oder Methanol azeotrope Zusammensetzungen mit den anderen Verbindungen bilden, kann eine Trennung mit herkömmlichen Destillationsverfahren beschwerlich sein.

[0005] Membrantrennverfahren zum Entmischen der Komponenten von Gemischen durch selektive Permeation einzelner Komponenten durch eine Membran sind hinlänglich bekannt. Eine hervorragende, kürzlich durchgeführte Studie von Membranpervaporations- und Dampfpermeationsverfahren ist in "Pervaporation Comes of Age", N. Wynn, Chemical Engineering Progress, S. 66–72, Oktober 2001, dargelegt. Ganz grundlegend wird bei diesen Verfahren eine Seite einer selektiv permeablen Membran mit dem Fluidgemisch aus zu trennenden Komponenten in Kontakt gebracht. Eine treibende Kraft, wie ein Druckgefälle über die Membran bei einer Dampfpermeation und ein Konzentrationsgefälle bei einer Pervaporation, bewirkt, dass vorzugsweise permeierende Komponenten durch die Membran wandern, so dass sich auf der anderen Seite der Membran eine Permeatzusammensetzung entwickelt, die mit den schneller permeierenden Komponenten angereichert ist. Einer Retentatzusammensetzung auf der Einsatzgemisch-Seite der Membran werden die schneller permeierenden Komponenten entzogen. Bei einem dampfförmigen Fluid als Einsatzgemisch ist dieses Verfahren allgemein als Dampfpermeation bekannt. Wenn das Einsatzfluid in flüssigem Zustand vorliegt, verdampft ein niedriger Druck, üblicherweise ein Vakuum, die migrierenden Komponenten auf der Permeatseite. Diese Technik ist als Pervaporation bekannt.

[0006] Obwohl sie eine wertvolle Alternative zu anderen Wasser- und Methanol-Entfernungsverfahren bietet, hat die bestehende Membrantrenntechnologie ihre Einschränkungen. Die Produktivität ist durch die Trenneigenschaften der Membran eingeschränkt. Ein seit langem auf diesem Gebiet bestehendes Problem ist, dass permselektive Membranen üblicherweise entweder einen hohen Transmembranfluss oder eine hohe Selektivität, aber selten beides, aufweisen. Der Begriff "Selektivität" steht für das Verhältnis der Permeabilität einer schneller durch eine Membran permeierenden Spezies, geteilt durch die Permeabilität einer langsamer durch die Membran permeierenden Spezies. Somit muss der Fachmann oft ein Membranmaterial wählen, das eine akzeptable Selektivität auf Kosten der Permeatfließgeschwindigkeit erreicht. Zudem sind viele selektiv permeable Membranzusammensetzungen nicht in der Lage, einer Beaufschlagung mit Temperaturen von mehr als etwa 100°C standzuhalten. Die Membran verschlechtert sich, wird schwächer und versagt schließlich. Somit ist der Betrieb des Trennverfahrens auf eine für die Membran sichere Höchsttemperatur begrenzt, obwohl eine

höhere Temperatur produktiver wäre.

[0007] Bestimmte Membrantrennverfahren wurden bisher zum Trocknen wässriger Lösungen angewendet. Von der Membranpervaporation von Wasser aus Ethanol-Wasser-Lösungen mit bis zu etwa 65 Gew.-% Wasser unter Verwendung einer Polyvinylalkohol (PVA)-Aktivschicht-Membranzusammensetzung wird berichtet, dass sie eine Wasserpermeanz von weniger als etwa 5×10^{-4} kmol/m²-hr-mm Hg ergibt, siehe D. Shah, D. Bhattacharyya, A. Ghorpade und W. Mangum, „Pervaporation of pharmaceutical waste streams and synthetic mixtures using water selective membranes“, *Environmental Progress*, 18(1), S. 21–29, 1999, sowie M. S. Schehlmann, E. Wiedemann und R. N. Lichtenthaler, „Pervaporation and vapor permeation at the azeotropic point or in the vicinity of the LLE boundary phases of organic/aqueous mixtures“, *Journal of Membrane Science*, 107(3), S. 277–282, 1995. Die Dampfpermeation unter Verwendung einer PVA-Aktivschichtmembran ergibt sogar eine noch niedrigere Wasserpermeanz, d. h. weniger als etwa 1×10^{-4} kmol/m²-hr-mm Hg (Schehlmann et al. *ibid.*). Andere berichten von einer deutlich höheren Wasserpermeanz von bis zu etwa 17×10^{-4} kmol/m²-hr-mm Hg mittels Pervaporation mit einer PVA-Membran bei einer Wasserkonzentration von etwa 90 Gew.-% (M. Wesslein, A. Heintz und R. N. Lichtenthaler, „Pervaporation of liquid mixtures through poly (vinyl alcohol) (pva) membranes. I. study of water containing binary systems with complete and partial miscibility“, *Journal of Membrane Science*, 51(1–2) S. 169–179, 1990). Die Wasserpermeanz nimmt jedoch mit sinkender Wasserkonzentration bei etwa 20 Gew.-% Wasser stetig ab und verringert sich auf etwa 4×10^{-4} kmol/m²-hr-mm Hg. Alle der obigen Studien berichten, dass unterhalb 10 Gew.-% Wasser die Permeanz von Wasser bei weniger als etwa 2×10^{-4} kmol/m²-hr-mm Hg liegt. Folglich ist die herkömmliche Membrantrennung von Wasser aus schwer trennbaren Gemischen zwar möglich, doch sie erfolgt bei unpraktikabel variablen und niedrigen Fließgeschwindigkeiten.

[0008] Ein Membrantrennverfahren zum Entfernen von Wasser und/oder Methanol aus Fluidlösungen, das eine praktikabel hohe Permeanz durch die Membran ergibt, wäre sehr wünschenswert. Vorteilhaft wäre auch ein Membrantrennverfahren, bei dem die Permeanz über einen breiten Bereich der Wasserkonzentration relativ einheitlich ist, so dass die Permeanz von Wasser durch die Membran sich bei abnehmender Wasserkonzentration in dem Einsatzmaterial nicht merklich verringert. Ferner ist ein Membrantrennverfahren erwünscht, das eine deutliche Wasserpermeanz für Einsatzgemische mit einer Wasserkonzentration von weniger als etwa 10 Gew.-% ergibt.

[0009] Die kommerzielle Bedeutung eines praktikablen Verfahrens zum Entfernen von Wasser aus Alkohol, insbesondere Ethylalkohol (d. h. Ethanol), trat kürzlich akut zu Tage. Ethanol wird besonders als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren propagiert, da es eine erneuerbare Ressource als Alternative zu fossilen Brennstoffen ist. Zudem findet es unmittelbare Verwendung als Additiv in sogenanntem reformuliertem Benzin (reformulated gasoline) als Ersatz für Methyl-t-butylether (MTBE), um Kraftfahrzeugemissionen zu verringern und somit die Qualität der Umgebungsluft zu verbessern. Da Ethanol mit Wasser mischbar ist, nimmt es leicht Wasser aus der Luftfeuchtigkeit während der Lagerung und aus dem Eintritt von flüssigem Wasser während des Ethanoltransfers auf, was in der Industrie nicht unüblich ist. Es ist anerkannt, dass Ethanol mit bereits in einer Menge von mehr als 0,5 Gew.-% Wasser für Kraftstoffanwendungen ungeeignet ist.

[0010] Ethanol neigt dazu, überschüssiges Wasser während der Verteilung mittels Rohrleitungstransport aufzunehmen, sofern nicht gewissenhafte Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden. Solche Maßnahmen gehen über die derzeit gängige Praxis hinaus und sind in absehbarer Zukunft nur unter extremen und unpraktikablen Schwierigkeiten zu implementieren. Folglich ist es bisher weitgehend notwendig, trockenes Ethanol in großen Mengen mittels geeigneter Transportbehälter, wie Ladetankananhänger zu transportieren, und nicht durch Rohrleitungen. Dieses System kann ein Haupt-Hindernis und ein Kosten-Nachteil bei dem Vertrieb von Benzin für Kraftfahrzeug- und anderen Motorkraftstoffen sein. Ein Verfahren zum Trocknen von Ethanol bis zu einem Wassergehalt von weniger als 0,5 Gew.-% wäre für Kraftstoffanwendungen von sehr großem Wert und sehr wünschenswert für ein Ethanol-trocknungsverfahren, um mit einem Rohrleitungs-Verteilungssystem Anwendung zu finden.

[0011] Ein anderer Bereich von kommerziellem Interesse, in dem eine Wasserkontamination von Fluid ein merkliches Produktivitätshindernis sein kann, ist die Bereitstellung von Kohlenwasserstofföl verschiedener Arten für Verwendungszwecke, wie z. B. mechanische Schmierung, Kraftübertragung, Brennstoff und dergleichen. Eine Wasserkontamination von Ölen zur Schmierung von Hochgeschwindigkeitsmaschinen ergibt meist eine schaumige Emulsion, welche die Schmierfähigkeit drastisch verringert und somit einen vorzeitigen Verschleiß von teurem und schwer austauschbarem Gerät verursachen kann. Auch niedrige Konzentrationen von Wasser in Öl, d. h. im Bereich unterhalb etwa 2500 Teilen pro Million, bezogen auf das Gewicht, können zu einer übermäßigen Säuredegradation des Öls führen, insbesondere bei typischerweise erhöhten

Geräte-Betriebstemperaturen. Ein solches degradiertes Öl hat ebenfalls ein vermindertes Schmiervermögen. Zudem kann die durch Wasser geförderte Degradation von Öl empfindliches oder präzisionsmechanisches Gerät, welches das Öl schützen soll, chemisch korrodieren. Hydrauliköl-Zusammensetzungen auf Esterbasis sind besonders anfällig für Säuredegradation, da Wasser mit dem veresterten Öl reagieren kann, um eine Säure zu bilden, welche die Reaktion katalysiert, um noch mehr Säure und eine weitere Öldegradation zu erzeugen.

[0012] Das Wasser kann durch verschiedene wirksame, herkömmliche Verfahren aus kontaminiertem Öl entfernt werden. Typischerweise werden große Mengen Wasser mit Koaleszenzfiltern und dergleichen entfernt. Das Entfernen von Wasser bis zum Bereich von mehreren Hundert Teilen pro Million erfordert üblicherweise umfangreichere Behandlungsverfahren als sie ein einfacher mechanischer Filter bieten kann. Diese Verfahren werden jedoch üblicherweise in Ölregenerations- und -entsorgungsanlagen durchgeführt, was bedeutet, dass das kontaminierte Öl aus dem Gerät, in dem es verwendet wird, entfernt und typischerweise zum Ort der Regenerationsanlage transportiert werden muss.

[0013] Zwischenzeitlich wird das Gerät wieder mit frischem Öl befüllt. Dieses System hat eine Reihe von Nachteilen, einschließlich einer Geräteausfallzeit für das Entfernen und Wechseln des kontaminierten Öls, des Kaufpreises und der Lagerung eines Vorrates an frischem Öl, damit es bei Bedarf zum Wechseln verfügbar ist, der Handhabung und Lagerung von kontaminiertem Öl, das auf seinen Transport zur Regeneration wartet, der Transportkosten für kontaminiertes Öl und des Preises für die Dienstleistung der Regeneration oder Entsorgung des kontaminierten Öls. Die Kosten, die mit der Kontamination und dem Wechsel von Öl verbunden sind, können sehr hoch sein, insbesondere bei großem Gerät, wie Erdbewegungsmaschinen, Förderanlagen und schwerem militärischem Transportgerät, das sich häufig in abgelegenen Regionen befindet.

[0014] Es besteht ein großer Bedarf für ein Verfahren zum Dekontaminieren von wasserhaltigem Kohlenwasserstofföl, das relativ kompakt ist, ein geringes Gewicht hat, wenig Energie verbraucht und in entlegenen Regionen, abseits von Energiequellen, Versorgungseinrichtungen und/oder Abfallregenerations- und Entsorgungsanlagen einfach einzusetzen ist. Ein solches wünschenswertes Verfahren könnte in der Praxis auf Nassöl angewendet werden, das aus dem mit Öl arbeitenden Gerät entnommen wird, um die Kosten für den Antransport von frischem Öl und den Abtransport von kontaminiertem Öl zu sparen. Sehr wünschenswert wäre ein Verfahren zum Entfernen von Öl aus Wasser, mit dem nasses Kohlenwasserstofföl in situ bis zu sehr niedrigen Wasserkonzentrationen dekontaminiert werden kann, und zwar durch das Entfernen des Wassers während des Betriebs von Produktionsanlagen. Ferner wäre ein Wasserentfernungsverfahren erwünscht, das klein genug ist, um es an eine Produktionsanlage zu montieren, und das die zum Entfernen von Wasser benötigte Energie aus dem Produktionsgerät, in dem es aufgenommen ist, abziehen kann. Beispielsweise wäre eine Hydrauliköl-Dehydratisierungseinheit hilfreich, die an einem Bulldozer, einem Minenbagger oder einem Ozeanschiff montiert ist. Ein solches Trocknungssystem würde wünschenswerterweise die Notwendigkeit eines, auch vorübergehenden, Abschaltens der Betriebsanlage vermeiden, indem die Wasserkonzentration konstant innerhalb sicherer Betriebsgrenzen gehalten wird, und nicht abgewartet wird, bis sich die Konzentration bis zu einem maximalen Betriebswert aufbaut.

[0015] Die Produktivität chemischer Reaktionen ist ein anderes Gebiet, auf dem das Entfernen von Wasser oder Methanol durch eine Membran erst noch ein größeres Potential entfalten muss, wie dies im oben erwähnten Artikel von Wynn beschrieben ist. Der Artikel verweist auf die Veresterungs-, Acetalysierungs- und Ketalysierungskondensationen als Beispiele für Reaktionen, die normalerweise aufgrund von Gleichgewichtsüberlegungen in ihrer Fähigkeit zur Bereitstellung von reinerem Produkt in höherer Ausbeute und mit größerer Geschwindigkeit eingeschränkt sind. Wasser als vorhandenes Nebenprodukt in der Reaktion verschiebt das Massengleichgewicht ungünstig. Wenn jedoch Wasser entfernt werden könnte, würde das Gleichgewicht sich weiter zur Produktseite der Reaktionsgleichungen hin verschieben. Wasser muss jedoch mit einer hohen Rate aus diesen Reaktionszusammensetzungen entfernt werden, um die Produktivität der Gleichgewichtsreaktionen zu fördern. Gelegentlich ist es auch auf chemischem und pharmazeutischem Gebiet nötig, Wasser aus chemischen Reaktionen zu entfernen. In solchen Systemen ist das traditionelle, thermisch bedingte Trocknen für die involvierten Chemikalien und/oder lebenden Organismen schädlich. Es wird ein schonenderes und thermisch weniger belastendes Verfahren zum Entfernen von Wasser aus solchen Reaktionssystemen benötigt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0016] Es wurde festgestellt, dass selektiv permeable Perfluorpolymermembranen Wasser und/oder Methanol aus Lösungen mit ansonsten schwierig zu trennenden Komponenten besonders wirksam abtrennen. Diese Membranen entfernen besonders wirksam Wasser aus Ethanol mit einer sehr hohen Permeanz von mindes-

tens 9×10^{-4} kmol/m²-hr-mm Hg, häufig mindestens 14×10^{-4} kmol/m²-hr-mm Hg und bis zu etwa $17\text{--}19 \times 10^{-4}$ kmol/m²-hr-mm Hg. Überraschenderweise bleibt die Permeanz hoch von etwa 90 Gew.-% Wasser in Ethanol bis unterhalb etwa 0,5 Gew.-% Wasser in Ethanol. Perfluorpolymere sind thermisch stabil und können für Membrantrennungen bei bis zu etwa 200°C verwendet werden. Aufgrund der Durchführbarkeit des neuen Membrantrennverfahrens bei hoher Temperatur kann das Einsatzgemisch bei höheren Drücken gasförmig bleiben als dies bei niedrigeren Temperaturen möglich ist. Folglich kann eine Dampfpermeation mit einer größeren treibenden Kraft eines Transmembran-Druckgefälles durchgeführt werden, was die Leistung der Wasserentfernung gegenüber herkömmlichen Membranzusammensetzungen noch weiter verbessert. Verfahren zum Trocknen mittels Pervaporation unter Verwendung eines flüssigen Einsatzgemisches oder mittels Dampfpermeation mit einem dampfförmigen Einsatzgemisch können mit den Perfluorpolymere Membranen durchgeführt werden. Ein Perfluorpolymere Membran-Verfahren zum Trocknen von flüssigem Ethanol bis zu einem Wassergehalt von weniger als 0,5 Gew.-% kann in einem entsprechend modifizierten Ethanol-Transferleitungssystem in situ eingesetzt werden.

[0017] Gemäß einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Verbessern der Umwandlung bei reversiblen chemischen Reaktionen bereit, bei denen das gewünschte Nebenprodukt Wasser oder Methanol ist. Bei dem Verfahren wird die Reaktionsmasse mit einer Perfluorpolymere Membran unter einer treibenden Kraft in Kontakt gebracht, so dass das Nebenprodukt selektiv durch die Membran hindurch und aus der Reaktionsmasse hinaus permeiert. Dies senkt die Konzentration einer Nebenprodukt-Komponente, wodurch der Gleichgewichtszustand dahin gebracht wird, die Synthese des gewünschten Produktes in stärkerem Maße zu begünstigen und daher eine vollständigere Umwandlung von Reaktanden zu Produkten zu erreichen, als dies ohne Entfernen des Nebenproduktes der Fall gewesen wäre. Da die Permeanz von Wasser und Methanol durch die Perfluorpolymere Membran so hoch ist und gleichzeitig eine gute Selektivität für viele nützliche Reaktionsmassezusammensetzungen beibehalten wird, ist das Verfahren, bei dem eine hohe Umwandlung erreicht wird, sehr wirksam.

[0018] Gemäß noch einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein einfaches Verfahren zum Abziehen von Feuchtigkeit aus Kohlenwasserstoffölen, wie Hydraulikfluiden, bereit. Solche Fluide werden in Maschinen zur Energieübertragung, wie in Fluidkupplungen und Motorgetrieben, oder für den Betrieb von kolbenbetätigten Werkzeugen, wie Zylindern von schweren Baumaschinen, einschließlich Bulldozern, Hebezeugen und Kränen, eingesetzt, um einige wenige Beispiele zu nennen. Es kann wichtig für die Maschinenleistung sein, dass das Öl sehr trocken bleibt und weniger als etwa 50 Teile pro Million Wasser enthält. Das neue Membrantrennverfahren kann dazu eingesetzt werden, den Feuchtigkeitsgehalt solcher Öle und Fluide auf sehr geringe Konzentrationen in der Größenordnung von mehreren zehn Teilen pro Million zu verringern. Das neue Membrantrennverfahren hat das vorteilhafte Merkmal, Wasser aus Ölen zu entfernen, die mit weniger als etwa 2500 ppm Wasser kontaminiert sind, wenn das Wasser weitgehend im Öl gelöst ist, oder die, mit mehr als 2500 ppm Wasser kontaminiert sind, wenn bei einer Phasentrennung einer vorwiegend wässrigen flüssigen Phase, das Wasser in einer vorwiegend öligen flüssigen Phase dispergiert ist.

[0019] Somit stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Entfernen von Verunreinigungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Methanol und einem Gemisch davon, aus einer Einsatzzusammensetzung, die eine Produktkomponente und die Verunreinigungen aufweist, bereit, wobei das Verfahren die Schritte umfasst: (i) Bereitstellen eines Membrantrennsystems mit mindestens einer Membran, die eine selektiv permeable Schicht, die ein Perfluorpolymer aufweist, (ii) Einbringen der Einsatzzusammensetzung in das Membrantrennsystem und Kontaktieren der Einsatzzusammensetzung, in der die Kontaminante in einer Anfangskonzentration vorliegt, mit der Membran, (iii) Aufbringen einer treibenden Kraft über die Membran hinweg, um eine Permeation der Einsatzzusammensetzung durch die Membran zu bewirken, wobei die Kontaminante gegenüber der Produktkomponente bevorzugt durch die Membran läuft, wodurch die Kontaminante selektiv aus der Einsatzzusammensetzung entfernt wird, und (iv) Gewinnen einer Produktzusammensetzung, welche die Kontaminante in einer Endkonzentration enthält, die deutlich niedriger als die Anfangskonzentration ist, aus dem Membrantrennsystem.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0020] [Fig. 1](#) ist ein schematisches Flussdiagramm einer erfindungsgemäßen Ausführungsform eines einstufigen Dampfpermeationstrockners.

[0021] [Fig. 2](#) ist ein schematisches Flussdiagramm einer erfindungsgemäßen Ausführungsform eines zweistufigen Dampfpermeationstrockners.

- [0022] [Fig. 3](#) ist ein schematisches Flussdiagramm einer erfindungsgemäßen Ausführungsform eines zwei-stufigen Dampfpermeationstrockners mit Kondensation und Pumpenrücklauf.
- [0023] [Fig. 4](#) ist ein schematisches Flussdiagramm einer erfindungsgemäßen Ausführungsform eines zwei-stufigen Dampfpermeationstrockners.
- [0024] [Fig. 5](#) ist ein schematisches Flussdiagramm einer erfindungsgemäßen Ausführungsform eines einstufigen Pervaporationstrockners mit zwischengeschalteten Wiedererhitzern.
- [0025] [Fig. 6A](#) ist ein Diagramm der chemischen Zusammensetzung des repräsentativen Arzneimittels Sildenafil, dessen Synthese Dehydratisierungsschritte umfasst, für die eine Membrantrennung gemäß einer Ausführungsform dieser Erfindung eingesetzt werden kann.
- [0026] [Fig. 6B](#) ist ein Diagramm der chemischen Zusammensetzung des repräsentativen Arzneimittels Celecoxib, dessen Synthese Dehydratisierungsschritte umfasst, für die eine Membrantrennung gemäß einer Ausführungsform dieser Erfindung eingesetzt werden kann.
- [0027] [Fig. 6C](#) ist ein Diagramm der chemischen Zusammensetzung des repräsentativen Arzneimittels Sertraline, dessen Synthese Dehydratisierungsschritte umfasst, für die eine Membrantrennung gemäß einer Ausführungsform dieser Erfindung eingesetzt werden kann.
- [0028] [Fig. 6D](#) ist ein Diagramm der chemischen Zusammensetzung des repräsentativen Arzneimittels Aprepitant, dessen Synthese Dehydratisierungsschritte umfasst, für die eine Membrantrennung gemäß einer Ausführungsform dieser Erfindung eingesetzt werden kann.
- [0029] [Fig. 7](#) ist ein Diagramm des Kondensationsschrittes in der Synthese des Arzneimittels Sildenafil aus [Fig. 6A](#).
- [0030] [Fig. 8](#) ist eine graphische Darstellung der Gesamtsäurezahl (mg KOH/g) als Funktion der Einwirkdauer in Tagen bei Kohlenwasserstofföl-Proben, die gemäß nachfolgend beschriebenen Beispielen behandelt wurden.
- [0031] [Fig. 9](#) ist ein schematisches Flussdiagramm einer Vorrichtung, die zur Durchführung der nachfolgend beschriebenen Pervaporationsbeispiele verwendet wird.
- [0032] [Fig. 10](#) ist ein schematisches Flussdiagramm einer Vorrichtung, die zur Durchführung der nachfolgend beschriebenen Dampfpermeationsbeispiele verwendet wird.
- [0033] [Fig. 11](#) ist ein schematisches Flussdiagramm einer Vorrichtung, die zur Durchführung von Beispielen verwendet wird, welche sich auf die Säureentwicklung in Kohlenwasserstofföl-Proben beziehen, wie dies nachfolgend beschrieben ist.
- [0034] [Fig. 12](#) ist eine graphische Darstellung der prozentualen Umwandlung von Geraniol zu Geranylacetat als Funktion der Reaktionszeit in Stunden gemäß nachfolgend beschriebenen Beispielen.
- [0035] [Fig. 13](#) ist eine graphische Darstellung der prozentualen Umwandlung von Geraniol zu Geranylacetat als Funktion der Reaktionszeit in Stunden gemäß nachfolgend beschriebenen Beispielen.
- [0036] [Fig. 14](#) ist eine graphische Darstellung der Gesamtsäurezahl (mg KOH/g) als Funktion der Einwirkdauer in Tagen bei Kohlenwasserstofföl-Proben, die gemäß nachfolgend beschriebenen Beispielen behandelt wurden.
- [0037] [Fig. 15](#) ist eine graphische Darstellung der Wasserkonzentration (Teile pro Million, bezogen auf das Gewicht) als Funktion der Einwirkdauer in Stunden bei Hydrauliköl, das durch eine Membrantrennung gemäß einem nachfolgend beschriebenen Beispiel getrocknet wurde.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0038] Das Entfernen von Wasser oder Methanol aus einem Gemisch von Wasser oder Methanol und anderen Komponenten wird hier gelegentlich mit dem Begriff „Dehydratisierung“ bezeichnet. Die vorliegende Erfin-

dung beruht weitgehend auf der Erkenntnis, dass Membranen mit einer nicht-porösen Schicht aus perfluoriertem Polymer oder Copolymer bemerkenswert gut zum Dehydratisieren von Gemischen aus Wasser und Methanol mit anderen Komponenten geeignet sind. Es wurde festgestellt, dass diese Membranen eine sehr hohe Wasser- und Methanol-Permeanz aufweisen. Beispielsweise beträgt die Permeanz dieser Membranen für Wasser mindestens 9×10^{-4} kmol/m²-hr-mm Hg, häufig mindestens 14×10^{-4} kmol/m²-hr-mm Hg und bis zu etwa $17\text{--}19 \times 10^{-4}$ kmol/m²-hr-mm Hg. Darüber hinaus kann eine hohe Permeanz über einen großen Konzentrationsbereich von Wasser und Methanol in dem zu trennenden Gemisch erhalten werden. Die Permeanz ist nicht nur hoch, sondern bleibt über den großen Bereich der Wasser- und Methanolkonzentration auch sehr konstant. Die Permeanz ist bei Wasser- und Methanol-Konzentrationen von weniger als 10 Gew.-% Wasser oder Methanol in dem Gemisch besonders hoch. Beim Dehydratisieren von Wasser-Ethanol-Gemischen ist die Permeanz bei einer sehr niedrigen Wasserkonzentration von etwa 0,5 Gew.-% sehr hoch.

[0039] Dies ist eine radikale Abkehr von den herkömmlichen hydrophilen, selektiven Membranen, die zur Dehydratisierung verwendet werden, wie Polyvinylalkohol („PVA“)-Zusammensetzungen, die typischerweise eine mäßige bis hohe Permeanz bei hohen Wasserkonzentrationen des zu trennenden Gemisches aufweisen, aber eine drastische Verminderung der Permeanz zeigen, wenn sich die Konzentration von Wasser in dem Gemisch verringert, insbesondere bei weniger als etwa 10 Gew.-% Wasser.

[0040] Perfluorierte Polymer- oder Copolymer-Membranen können erfindungsgemäß zum Abtrennen von Wasser oder Methanol aus vielen flüssigen oder dampfförmigen Gemischen verwendet werden. Bei flüssigen Gemischen sind die Membranen sehr wirksam selektiv für Wasser und Methanol bei Komponenten, die sich traditionell schwierig von Wasser und/oder Methanol trennen lassen. Somit stellt die vorliegende Erfindung eine hervorragende Lösung für das Problem des Entfernens von Wasser und/oder Methanol aus Gemischen bereit, die sich mit herkömmlichen Verfahren äußerst schwierig trennen lassen.

[0041] Verbindungen, die sich üblicherweise nur schwer trennen lassen, umfassen solche, die eine niedrige relative Flüchtigkeit gegenüber Wasser oder Methanol aufweisen, und Verbindungen, die azeotrope Gemische mit Wasser oder Methanol bilden. Bei diesen Komponenten handelt es sich hauptsächlich um polare Verbindungen, die mit Wasser und/oder Methanol mischbar sind. Repräsentative, schwer zu trennende Verbindungen umfassen Butanol, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Aceton, Salpetersäure, Acetonitril, Essigsäure, Ethylenglykol und dergleichen. Repräsentative Verbindungen, die jeweils unabhängig voneinander azeotrope Gemische mit Wasser bilden und bei denen das Entfernen von Wasser durch Trennung mit einer Perfluorpolymermembran vorteilhaft sein sollte, sind Acetonitril, Acrolein, Allylalkohol, Allylchlorid, Benzylalkohol, 2-Butanol, tert-Butanol, Butyl-2-ethoxyethanol, Buttersäure, Chloral, 1-Chlor-2-propanol, Chlorbenzol, Cyclohexanol, Cyclohexylamin, Cyclopentanol, Diacetonalkohol, Dibutylformal, 1,2-Dichlorethan, Diethylethanolamin, Diethylaminoethylamin, Diethylisopropanolamin, Diisopropylamin, Dimethylacetal, 2,6-Dimethylmorpholin, 1,3-Dimethylbutylamin, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Ethanol, 1-Ethoxy-2-propanol, 2-Ethoxyethanol, Ethylether, Ethylmorpholin, Ethylenchlorhydrin, Ethylendiamin, Ameisensäure, Glykoldiacetat, Hexylamin, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Iodwasserstoff, Hydrogennitrat, Isoamylalkohol, Isopropylalkohol, Isovaleraldehyd, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxyethanol, 4-Methyl-2-pentanone, 2-Methyl-2-propanol, Methylacetat, n-Methylmorpholin, Methylal, n-Methylbutylamin, Methylethylketon, Methylvinylketon, gamma-Picolin, Propanol, Propionaldehyd, Propionsäure, Propylacetat, Propylenchlorhydrin, Pyridin und Triethylamin.

[0042] „Niedrige relative Flüchtigkeit“ bedeutet, dass die relative Flüchtigkeit α der Verbindung gegenüber Wasser oder Methanol im Bereich von etwa 1,0–1,1 liegt. Die relative Flüchtigkeit zweier Komponenten ist gleich dem Verhältnis $(y_a/x_a)/(y_b/x_b)$ definiert, wobei y_a die Gleichgewichtsmolfraktion der dampfförmigen Phase der ersten Komponente, x_a die Gleichgewichtsmolfraktion der flüssigen Phase der ersten Komponente, y_b die Gleichgewichtsmolfraktion der dampfförmigen Phase der zweiten Komponente und x_b die Gleichgewichtsmolfraktion der flüssigen Phase der zweiten Komponente ist. Die Gleichgewichtsbedingungen beruhen auf Temperatur und Druck des zu trennenden Gemisches. Ein azeotropes Gemisch ist ein flüssiges Gemisch, das bei einer konstanten Zusammensetzung siedet, d. h. der siedende Dampf der Flüssigkeit hat dieselbe Zusammensetzung wie das flüssige Gemisch.

[0043] Das Selektivschicht-Polymer sollte perfluoriert sein. Die Begriffe „perfluoriertes Polymer“ und „Perfluoropolymer“ sowie Kognate davon werden hier austauschbar verwendet und sollen eine Polymerverbindung bezeichnen, in der sich an allen Substituentenpositionen von Kohlenstoff in dem Polymermolekül Fluor befindet. Dies ergibt eine bemerkenswert gute chemische Inaktivität und chemische Beständigkeit des Materials. Bevorzugte Kategorien von Polymeren, die zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet sind, umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein: (i) Polymere, die ein perfluoriertes Dioxolmonomer aufweisen; (ii) Polymere,

die ein perfluoriertes Dioxolanmonomer aufweisen; (iii) Polymere, die ein perfluoriertes Alkylethermonomer aufweisen; (iv) perfluorierte Polyimide; und (v) Polymere, die Tetrafluorethylen-Einheiten aufweisen. Die Polymere und Copolymere der selektiv permeablen Membran können durch eine Glasübergangstemperatur („T_g“) charakterisiert sein. Die Glasübergangstemperatur eines Polymers ist eine Phasenübergangstemperatur, bei welcher das Polymer von einem spröden, glasartigen oder gläsernen Zustand in einen gummiartigen oder plastischen Zustand übergeht. Da die für die selektive Schicht verwendeten Polymere während des Betriebs vorzugsweise steif und gläsern bleiben sollten, sollten sie auch Glasübergangstemperaturen weit oberhalb der Temperaturen haben, denen sie typischerweise während des Prozesses ausgesetzt sind. Polymere mit einer Glasübergangstemperatur von vorzugsweise mindestens etwa 40°C, bevorzugter mindestens etwa 60°C, noch bevorzugter mindestens etwa 100°C und besonders bevorzugt mindestens etwa 140°C, wie amorphe Perfluor-Polymere und -Copolymere, sind zur erfindungsgemäßen Verwendung erwünscht.

[0044] Keines dieser Polymere ist an sich neu. Tatsächlich sind allgemeine Polymerformulierungen, welche die zur erfindungsgemäßen Verwendung geeigneten Polymere einschließen, in Patenten beschrieben, die von der Gegenwart bis in die 1960er Jahre zurückreichen, wie z. B. die US-Patente Nr. 3,308,107, 3,488,335, 3,865,845, 4,399,264, 4,431,786, 4,565,855, 4,594,399, 4,754,009, 4,897,457, 4,910,276, 5,021,602, 5,117,272, 5,268,411, 5,498,682, 5,510,406, 5,710,345, 5,883,177, 5,962,612 und 6,040,419.

[0045] Das Polymer ist vorzugsweise ein amorphes Perfluorpolymer. Homopolymere von Tetrafluorethylen sind stark chemisch inert und somit plastifizierungsbeständig. Bei für Membran-Gastrennungen interessanten Temperaturen sind sie jedoch meist kristallin oder semikristallin. Dies führt dazu, dass die Gaspermeabilitäten durch das Polymer in nicht-poröser Form zu niedrig sind, um zur Verwendung für die selektive Schicht einer Gastrennmembran von Interesse zu sein. In Copolymeren aufgenommen, verstärken sie jedoch die chemische Beständigkeit. Daher sind Kombinationen von Tetrafluorethylen mit anderen Monomereinheiten, die zu allgemein amorphen, aber steifen, perfluorierten Copolymeren führen, besonders bevorzugt.

[0046] Beispiele für Mitglieder der oben angeführten Polymergruppen, die sich ideal zur Durchführung der Erfindung eignen, sind bestimmte der im US-Patent Nr. 5,051,114 angegebenen Dioxol-Polymere und -Copolymere von Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol („PDD“). Diese Polymere sind durch ein sehr hohes fraktionales, freies Volumen von typischerweise mehr als 0,3 gekennzeichnet. Ebenso haben diese Polymere im Vergleich zu anderen kristallinen Fluorpolymeren eine niedrige Dichte, von z. B. etwa 1,8 g/cm³, und sind ungewöhnlich gaspermeabel; beispielsweise zeigen sie Reingaspermeabilitäten von bis zu 1000 Barrer oder höher für Sauerstoff und von bis zu 2000 Barrer oder höher für Wasserstoff.

[0047] Bei manchen bevorzugten Ausführungsformen handelt es sich bei dem Copolymer um copolymerisiertes PDD und mindestens ein Monomer, das aus der Gruppe, bestehend aus Tetrafluorethylen („TFE“), Perfluormethylvinylether und Vinylidenfluorid ausgewählt ist. Bei anderen bevorzugten Ausführungsformen ist das Copolymer ein Dipolymer von PDD und einer komplementären Menge an TFE, insbesondere ein solches Polymer, das 50–5 Mol-% PDD enthält. Beispiele für Dipolymere sind ausführlicher beschrieben in den US-Patenten Nr. 4,754,009 von E. N. Squire, das am 28. Juni 1988 erteilt wurde, und 4,530,569 von E. N. Squire, das am 23. Juli 1985 erteilt wurde. Perfluorierte Dioxolmonomere sind im US-Patent Nr. 4,565,855 von B. C. Anderson, D. C. England und P. R. Resnick offenbart, das am 21. Januar 1986 erteilt wurde. Die Offenbarungen aller in dieser Anmeldung genannten US-Patentschriften werden hiermit durch Bezugnahme hierin aufgenommen.

[0048] Bei amorphen Copolymeren von PDD hängt die Glasübergangstemperatur von der Zusammensetzung des spezifischen Copolymers der Membran ab, insbesondere von der Menge an TFE oder einem anderen gegebenenfalls vorhandenen Comonomer. In [Fig. 1](#) des vorgenannten US-Patentes Nr. 4,754,009 von E. N. Squire sind Beispiele gezeigt für die T_g im Bereich von etwa 260°C bei Dipolymeren mit 15% Tetrafluorethylen-Comonomer und für bis zu weniger als 100°C bei den Dipolymeren, die mindestens 60 Mol-% Tetrafluorethylen enthalten. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass erfindungsgemäße Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol-Copolymere maßgeschneidert werden können, um eine ausreichend hohe T_g zu erhalten, so dass eine Membran mit einer solchen Zusammensetzung einer Beaufschlagung mit Dampftemperaturen standhalten kann. Somit können erfindungsgemäße Membranen dampfsterilisierbar und damit für verschiedene Anwendungen geeignet gemacht werden, die sterile Materialien erfordern, insbesondere solche mit Beteiligung von biologischen Materialien, wie z. B. pharmazeutischen Chemikalien und Materialien, die lebende Zellen umfassen.

[0049] Zudem sind – was zur Verbesserung der Dehydratisierung mittels Dampfpermeation wichtig ist – Membranen aus PDD-Copolymeren bei sehr hohen Temperaturen funktionsfähig. Die Glasübergangstemperatur und somit der Erweichungspunkt von PDD/TFE-Copolymeren hängen stark vom Anteil der TFE-Comonomer-

einheiten ab. Ohne Weiteres verfügbare Zusammensetzungen ergeben Glasübergangstemperaturen, die ausreichend hoch sind für einen Betrieb des neuen Membranverfahrens im Bereich von etwa 25°C bis etwa 200°C oder mehr. Bei diesen Temperaturen kann der Druck auf der Einsatzseite der Membran sehr hoch gehalten werden, ohne dass das Einsatzgemisch kondensiert. Somit kann die Druckdifferenz über die Membran hinweg maximiert werden, um einen höheren Transmembranfluss zu fördern, als er möglich wäre, wenn die Membran nicht in der Lage wäre, solch hohen Temperaturen standzuhalten. Die Glasübergangstemperatur des amorphen PDD-Copolymers sollte mindestens 115°C betragen.

[0050] Andere zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignete Polymere sind Copolymere von TFE und 2,2,4-Trifluor-5-trifluormethoxy-1,3-dioxol (Hyflon[®], Solvay Solexis, Thorofare, N. J.), und Polyperfluor(alkenylvinylether) (Cytop[®], Asahi Glass, Japan).

[0051] Die aktive Schicht, d. h. der selektiv permeable Abschnitt, der Membran sollte vorzugsweise nicht-porös sein. In bevorzugten Ausführungsformen umfasst die Membranstruktur eine aktive Schicht, die auf ein mikroporöses Substrat aufgebracht ist. Das Substratmaterial kann, muss aber nicht, eine niedrige Oberflächenenergie aufweisen. Bei dem Substrat kann es sich um ein beliebiges mikroporöses Material handeln, das für das Permeat durchlässig ist. Mit „mikroporös“ ist gemeint, dass die Struktur überall Poren aufweist, die durchgängige Zwischenräume oder Passagen bilden, welche von einer Seite des Substrates durch dessen Dicke bis zu seiner anderen Seite verlaufen. Viele herkömmliche, ohne weiteres verfügbare und somit meist kostengünstige, mikroporöse Membransubstratmaterialien können verwendet werden, sofern sie ausreichend kompatibel mit dem Material mit niedriger Oberflächenenergie sind, um eine Beschichtung mit letzterem anzunehmen. Es sollte mit Sorgfalt sichergestellt werden, dass das Substratmaterial mit allen Komponenten, mit denen es in Kontakt kommt, chemisch kompatibel ist. Das bedeutet, dass das Substrat in der Lage sein sollte, trotz dauerhaften Kontaktes mit diesen Komponenten seine strukturelle Unversehrtheit ohne merkliche Zersetzung oder Verschlechterung beizubehalten.

[0052] Allgemein können organische oder anorganische Polymere, die mit organischen Verbindungen vermischt sind, zur Herstellung des mikroporösen Substratmaterials verwendet werden. Repräsentative organische Polymere, die für die erfindungsgemäßen mikroporösen Substrate geeignet sind, umfassen Polysulfon, Polyethersulfon, Polycarbonat, Cellulosepolymere, wie regeneriertes Cellulosepolymer, Cellulosediacetatpolymer, Cellulosetriacetatpolymer, Cellulosenitratpolymer und Mischungen davon, Polyamid, Polyimid, Polyetherimid, Polyurethan, Polyester, Polyacrylat und Polyalkylmethacrylate, wie Polymethylmethacrylat, Polyolefine, wie Polyethylen und Polypropylen, gesättigte und ungesättigte Polyvinyle, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylalkohol, Fluor-substituiertes Polymer, wie Polytetrafluorethylen und Poly(tetrafluorethylenperfluorpropylvinylether), Polyetheretherketon, Polyacrylnitril und Polyphosphazene. Repräsentative anorganische Substratzusammensetzungen umfassen Zirconiumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid und mikroporöse Medien auf BaTiO₃-Basis und dergleichen.

[0053] Verfahren zum Bilden von Membranen, die eine dünne aktive Schicht aufweisen, welche auf ein mikroporöses Substrat aufgebracht ist, sind hinlänglich bekannt und z. B. beschrieben in US-Patent Nr. 6,221,247 mit dem Titel: „Dioxole coated membrane module for ultrafiltration or microfiltration of aqueous suspensions“ von Nemser et al., US-Patent Nr. 5,914,154 mit dem Titel: „Non-porous gas permeable membrane“ von Nemser, und dem vorgenannten US-Patent Nr. 5,051,114 mit dem Titel „Perfluorodioxole membranes“ von Nemser et al.

[0054] Die mikroporöse Membranstruktur würde wahrscheinlich in ein Modul für die zweckmäßige Durchführung des Dehydratisierungsprozesses eingebaut. Die neuen Wasser- und Methanolentfernungsverfahren können mit einer der hinlänglich bekannten Modulkonfigurationen verwendet werden, wie Flachfolien-, Hohlfasern-, Rohr-, Spiralwicklungs- und Vortex-Vorrichtungen (auch als „rotierende“ Vorrichtungen bekannt). Andere brauchbare Konfigurationen umfassen Faltblattstruktur und Schlauchbandform. Membranschläuche und Schlauchbänder sind im US-Patent Nr. 5,565,166 beschrieben.

[0055] Die Membranstruktur liegt vorzugsweise in Form einer Hohlfaser aus einem Trägermaterial vor, das einen dünnen Überzug der aktiven Schicht auf den Faserinnen- und/oder -außenflächen aufweist. Hohlfasermembranen und Module, die Hohlfasermembranen umfassen, sind hinlänglich bekannt und z. B. in den US-Patenten Nr. 3,499,062 und 3,536,611 beschrieben.

[0056] Da die erfindungsgemäß verwendete, selektive Perfluorpolymer-Membran eine bemerkenswert hohe Wasser- und Methanolpermeabilität und eine über einen großen Zusammensetzungsbereich von Gemischen mit Produktkomponenten einheitliche Permeabilität zeigt, sind Trennungen, bei denen die Konzentration des

Wassers oder Methanols in der Einsatzzusammensetzung bis zu etwa 99 Gew.-% betragen kann, sehr produktiv und praktikabel. Bei vielen Anwendungen kann die Einsatzzusammensetzung auch nur etwa 1 Gew.-% Wasser und/oder Methanol umfassen, und bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen kann die Anfangskonzentration von Wasser und/oder Methanol weniger als 1 Gew.-% und sogar nur etwa 30 ppm betragen.

[0057] Bestimmte in Betracht gezogene Ausführungsformen dieser Erfindung, bei denen die Anfangskonzentration von Wasser oder Methanol weniger als 1 Gew.-% beträgt, betreffen das Heraustrocknen von Wasser aus einer Kohlenwasserstoffzusammensetzung, öligen Verbindungen, wie Kraftübertragungsölen, Transformatorölen, Brennölen, Schmierölen und insbesondere Hydraulikfluid-Getriebeölen. Solche Öle haben typischerweise Produktspezifikationen, die einen Wassergehalt von weniger als 1000 ppm, in manchen Fällen weniger als etwa 400 ppm und bei bestimmten Anwendungen weniger als etwa 50 ppm verlangen. Häufig trifft man auf Hydraulikgetriebeöl, das mit 2500 Gewichts-Teilen Wasser pro Million (ppm) oder mehr, kontaminiert ist und für den Gebrauch dehydratisiert werden sollte. Wenn die Wasserkonzentration weniger als etwa 2500 ppm beträgt, ist dieses vollständig im Öl gelöst, d. h. dass nur eine einzige flüssige Phase vorliegt. Das neue Membrantrennverfahren kann mit einer Einsatzzusammensetzung eines solchen Fluids arbeiten. Das Wasser sorbiert direkt von der Lösung zur Membran, permeiert und desorbiert auf der gegenüberliegenden Seite der Membran in dampfförmigem Zustand.

[0058] Die vorliegende Erfindung kann auf wasserhaltige Kohlenwasserstofföle mit mehr als 2500 ppm Wasser gerichtet sein. Bei Kohlenwasserstoffölen mit solchen Wasserkonzentrationen erfolgt üblicherweise eine Phasentrennung. Sie weisen eine ölige Phase auf, in der das Wasser in Öl bis zur Sättigungskonzentration von etwa 2500 ppm gelöst ist. Zudem weisen sie auch eine wässrige Phase auf, die vorwiegend aus Wasser besteht, das eine normalerweise sehr niedrige Ölkonzentration enthält. Wenn sich das Einsatzgemisch in Ruhe befindet, ist es manchmal möglich, zumindest einen Teil der wässrigen Phase zu dekantieren. Das Membrantrennverfahren kann dann dahingehend arbeiten, dass es die Wasserkontamination aus der öligen Phase entfernt. Manchmal liegt das Gemisch in einem bewegten Zustand vor, der ein Dekantieren schwierig oder unvollständig macht. Es wird in Betracht gezogen, das neue Membrantrennverfahren auch zum direkten Entfernen von Wasser aus dem phasengetrenten Gemisch anzuwenden. Dabei kann Wasser aus der wässrigen Phase, die sich in Kontakt mit der Membran befindet, und Wasser aus der öligen Phase, die gleichzeitig ebenfalls mit der Membran in Kontakt steht, durch die Membran permeieren, ohne dass die Phasen erst physikalisch getrennt werden müssten. Nach der Membrantrennbehandlung kann die Wasserkonzentration in der Produktzusammensetzung auf weniger als 1000 ppm, weniger als 400 ppm, weniger als 50 ppm bzw. weniger als 30 ppm verringert werden, wie es die praktische Anwendung verlangt. Das dehydratisierte Öl liegt nur in einer einzigen Phase vor.

[0059] Es wird davon ausgegangen, dass eine Membrantrennung von Wasser aus Öl sehr nützlich sein kann, wenn sie auf Hydraulikfluid für verschiedene Arten von Industriemaschinen angewendet wird, insbesondere bei großen und/oder mobilen Maschinen, die an Orten eingesetzt werden, welche von Vorräten an frischem, trockenem Hydraulikfluid entfernt sind. Solche Geräte, wie Kräne, Bulldozer, Kipplaster und dergleichen, sind typisch für Maschinen, die Hydraulikfluid in Druckzylindern verwenden, um schwere oder roboterbetätigte Maschinenteile zu bewegen. Hydraulikfluide und andere Kohlenwasserstofföle werden häufig auch in Motorgetriebe- und Antriebsanwendungen eingesetzt. Solches Gerät ist häufig mobil und wird an so abgelegenen Orten, wie Minen, Offshore-Ölbohrplattformen und Baustellen in unerschlossenen Teilen der Welt, betrieben.

[0060] Kohlenwasserstofföl in den oben erwähnten Anwendungen ist typischerweise Betriebsbedingungen ausgesetzt, unter denen die Öltemperatur über beträchtliche Zeiträume die Umgebungstemperatur übersteigt. Trockenes Kohlenwasserstofföl degradiert bei diesem Betrieb üblicherweise mit der Zeit durch chemische Reaktion. Das degradierte Öl weist eine verminderte Leistung auf und muss nun typischerweise durch frisches Öl ersetzt werden, um den Betrieb der Geräte fortzusetzen. Wenn das Hydrauliköl dieser Maschinen mit Wasser kontaminiert wird, erhöht sich die Anfälligkeit für eine Verschlechterung, und das Öl muss häufiger durch frisches Öl ersetzt werden. Dies verursacht eine längere Geräte-Ausfallzeit und eine niedrigere Produktivität. Zudem muss das wasserhaltige Öl gesammelt und zu einer entsprechenden Trocknungsanlage zurückgeführt oder angemessen entsorgt werden. Die vorliegende Erfindung bietet eine alternative Lösung.

[0061] Es wurde nun festgestellt, dass die Betriebsdauer zwischen den Wechseln von degradiertem Kohlenwasserstofföl im Betrieb von Hydraulik-, Getriebe- oder anderen Geräten durch Entfernen von Wasser aus dem Öl in situ merklich verlängerbar sein sollte. Dabei kann das Öl behandelt werden, um Wasser zu entfernen, während das Gerät, in dem es arbeitet, weiterhin in Betrieb bleibt. Erfindungsgemäß ist es somit möglich das ansonsten herkömmliche Gerät, das Kohlenwasserstofföl nutzt, mit einem bordseitigen oder externen lokalen

Pervaporationsmembran-Trennsystem zu versehen, das in der Lage ist, wasserhaltiges Öl zu trocknen.

[0062] Bei dem neuen Bordsystem wird das Nassöl als Flüssigkeit durch ein Membranmodul gepumpt, das mit einer Seite einer erfindungsgemäßen Membran in Kontakt steht. Der Hydraulikdruck auf der Flüssigkeits-Kontaktseite trägt zum Druckgefälle über die Membran bei, das als treibende Kraft für die Pervaporation dient. Auf der Permeatseite der Membran kann ein Vakuum angelegt werden, um das Druckgefälle zu maximieren und dadurch die Permeation weiter zu fördern, so dass bevorzugt Wasser durch die Membran permeiert und auf der Permeatseite als Dampf entfernt wird. Optional kann ein trockenes Spülgas, z. B. aus im Wesentlichen feuchtigkeitsfreiem Stickstoff, Helium oder Luft, über die Permeatseite der Membran spülen, um die Permeation zu unterstützen. Ohne sich auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, wird davon ausgegangen, dass das Spülen der Permeatseite der Membran mit einem trockenen Inertgas auf zwei Weisen hilfreich ist. Erstens senkt es den Partialdruck von Wasserdampf im Permeat nahe der Membran, was die Desorption von Wasser in der Membran zum Permeat beschleunigen kann. Zweitens kann der Spülstrom, insbesondere bei Vorliegen einer mikroporösen Trägerschicht auf der Permeatseite der Membran, dazu beitragen, flüssiges Kondensat zu entfernen, das die Substratporen verschließen kann, und dadurch den Widerstand gegen den Transmembranfluss verringern.

[0063] Zum Spülen kann entfeuchtete Umgebungsluft verwendet werden. Die Verwendung eines regenerationsfähigen Trockenmittels ist ein repräsentatives Beispiel für ein Verfahren zum Entfeuchten von Umgebungsluft. Optional können das Anlegen eines Vakuums und das Spülen mit einem trockenen Gas auf der Permeatseite kombiniert werden. Das verbleibende Öl, dem überschüssiges Wasser entzogen wurde, wird zur Wiederverwendung gesammelt. Es kann direkt zum Betriebsbehälter des Hydraulikgerätes, Getriebegerätes oder sonstigen Gerätes rezirkuliert werden, während das Gerät weiter arbeitet. Bei einer besonderen Ausführungsform umfasst das System einen Flüssigkeitstank zur Aufnahme des zu trocknenden Nassöls und zum Versorgen einer Pumpe, die das Nassöl dem Membranmodul zuführt. Das getrocknete Öl kann in einem separaten Tank gespeichert werden, aus dem es ausgegeben werden kann, um kontaminiertes Öl wieder aufzufrischen.

[0064] Ein solches System kann kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeiten. Im ersteren Modus fließt ständig Öl von dem Gerät durch das Modul und hält dadurch den Wassergehalt auf einem erwünschten niedrigen Niveau. Im diskontinuierlichen Betrieb wird am Gerät verwendetes Öl nur zeitweise durch das Membranmodul gelenkt, beispielsweise wenn ein Sensor eine vorgewählte hohe Wasserkonzentration erkennt. Alternativ kann das Öl nach einem Plan mit vorbestimmten Zeiten und Dauern durch die Membran geführt werden, so dass der Wassergehalt bei einer erwünschten niedrigen Konzentration bleibt. Das integrierte System wird als für die Verwendung auf größerem Gerät, wie großen Kränen und Erdbewegungsmaschinen, anpassbar erachtet. Die Membrantrennung kann jedoch in hoch effektiven und kompakten Modulen durchgeführt werden, die mit Hohlfasermembranen arbeiten, so dass integrierte und in sich geschlossene, bordseitige Hydrauliköl-Dehydratisierungssysteme an nahezu jedes herkömmliche Gerät angepasst werden können.

[0065] Das oben beschriebene System zum Trocknen von Hydrauliköl zeichnet sich auch durch die Fähigkeit zur Behandlung von mit Wasser kontaminiertem Öl aus unterschiedlichen Quellen in einer zentralen Station aus. Dieses Nassöl wird in einem Tank gesammelt, der üblicherweise an einer günstigen Stelle angeordnet ist. Durch diese Recyclingfähigkeit von mit Wasser kontaminierten Ölen entfällt die Notwendigkeit, Altöl zu einer entfernten gelegenen Anlage abzutransportieren, und wird die überflüssige Lagerung von frischem Austauschöl vermieden. Eine andere bevorzugte Anwendung für die Membrantrennung, die zum Entfernen von Feuchtigkeit aus Kohlenwasserstoffverbindungen angewendet wird, ist das Trocknen von Brennölen, wie Dieselöl und Flugzeugkraftstoff, einschließlich Düsentreibstoff.

[0066] Die vorliegende Erfindung ist vorzugsweise auf das Heraustrocknen von Wasser aus Wasser- und Alkohol-Lösungen anwendbar, in denen es sich bei dem Alkohol nicht um Methanol handelt, wobei sie jedoch vorteilhaft auch angewendet werden kann, um Methanol von Wasser zu trennen. Sie eignet sich besonders zum Trocknen wässriger Ethanollösungen mit mehr als etwa 1 Gew.-% Wasser und vorzugsweise etwa 3–15 Gew.-% Wasser. Dieses Einsatzgemisch besteht im wesentlichen aus den beiden Hauptkomponenten, nämlich Wasser und Alkohol, kann jedoch auch Spuren sonstiger Kontaminanten enthalten, die zusammen üblicherweise weniger als etwa 1 Gew.-% des gesamten Wassers und Alkohols ausmachen. Das neue Trocknungsverfahren verringert den Wassergehalt auf deutlich weniger als die Konzentration im anfänglichen Einsatzgemisch, vorzugsweise auf weniger als etwa 0,5 Gew.-%, und noch bevorzugter auf weniger als etwa 0,1 Gew.-%.

[0067] Verschiedene Verfahren zum Trocknen von Ethanol-Wasser-Lösungen, die für die Anwendung dieser Erfindung als repräsentativ erachtet werden, werden durch die [Fig. 1–Fig. 5](#) verständlich. In den Zeichnungen

sind gleiche Elemente mit den gleichen Bezugszeichen versehen.

[0068] **Fig. 1** ist ein schematisches Flussdiagramm eines kontinuierlichen, einstufigen Dampfpermeations-Trocknungsverfahrens, bei dem der Einsatzstrom **1** ein gesättigtes oder nahezu gesättigtes, dampfförmiges Gemisch von etwa 3–15 Gew.-% Wasser und einer komplementären Menge Ethanol ist. Das neue Verfahren arbeitet wirksam mit einer stromaufwärtigen Quelle eines stärker verdünnten anfänglichen Ethanolgemisches (d. h. mit mehr als 3–15 Gew.-% Wasser, das durch andere Verfahren bis zur Wasserkonzentration von etwa 3–15 Gew.-% getrocknet wurde). Der Einsatzstrom **1** wird durch einen Erhitzer **2** geführt, der die Temperatur erhöht und einen vollständig verdampften Membran-Einsatzstrom **3** bereitstellt. Dieser Einsatzstrom wird einem Membranmodul **4** zugeführt, das ein Gehäuse aufweist, dessen Inneres durch eine Membran effektiv in zwei Kammern unterteilt ist, nämlich eine Einsatz-Retentat-Kammer **6** und eine Permeatkammer **7**. Bei dem Membranmodul kann es sich um jede herkömmliche Art eines Membranseparators handeln, wie z. B. eine Platte und ein Rahmen, eine spiralgewundene Membran oder ein Hohlfasermodul, um ein paar repräsentative Beispiele zu nennen, wobei ein Hohlfasermodul bevorzugt ist.

[0069] Ein Hohlfasermodul hat üblicherweise eine langgestreckte, typischerweise zylindrische Ummantelung und enthält ein Bündel aus mehreren Hohlfasermembranelementen, die allgemein parallel zur Gehäuseachse gerichtet sind. Die Enden der Bündel sind in schlauchfolienartige Trennwände eingebettet, die einen Verteiler für einen Fluidstrom bilden, der von einem Ende des Moduls durch die Bohrungen der einzelnen Fasern bis zum gegenüberliegenden Ende des Moduls fließt. Das Raumvolumen im Inneren der Fasern und die Endräume jenseits der Trennwände in Fluidverbindung mit den Faserbohrungen bilden zusammen eine Kammer. Das Volumen, das innerhalb der Ummantelung vorliegt und die Fasern zwischen den Schlauchfolien umgibt, definiert eine zweite Kammer. Zylindrische Hohlfasermodule sind hinlänglich bekannt und von Compact Membrane Systems, Inc. (Wilmington, Delaware) erhältlich.

[0070] Die Membran **5** umfasst eine vorzugsweise dünne, nichtporöse aktive Schicht aus einem perfluorierten Polymer oder Copolymer der hier beschriebenen Art. Wenn das Einsatzgemisch in der Einsatz-Retentat-Kammer **6** mit einer Seite der Membran in Kontakt steht, permeiert Wasser (oder gegebenenfalls Methanol) bevorzugt durch die Membran zur Permeatkammer **7**. Die Betriebsbedingungen und physikalischen Parameter der Membran, wie z. B. die Kontaktfläche, die gleichläufige oder gegenläufige Anordnung des Einsatz- und des Permeatstroms und die Verwendung eines Spülstroms auf der Permeatseite der Membran, sind so gewählt, dass dem Einsatzgemisch Wasser entzogen wird, so dass aus dem Retentatstrom **8** Wasser entzogen wird und dieser die erwünschte niedrige Wasserkonzentration aufweist. Ein Teil des Ethanols permeiert ebenfalls durch die Membran. Somit enthält der Permeatstrom **9** Wasser und eine beträchtliche Menge Ethanol. Der Permeatstrom wird in einem Kondensator **10** abgekühlt, so dass das dampfförmige Permeat zum flüssigen Zustand kondensiert. Kondensiertes, flüssiges Permeat **11** fließt in einen Vorratstank **12**, aus dem es von einer Pumpe **13** zu einem Wärmetauscher **14** zur Rückgewinnung von Primärenergie gepumpt werden kann. Dieser Wärmetauscher kühlt den mit Ethanol angereicherten Produkt-Retentatstrom **8** mit noch warmem Permeatkondensat **15** ab. Das noch weiter abgekühlte Kondensat **16** wird typischerweise zu einem stromaufwärtigen Vor-Dehydratisierungsprozess zurückgeführt, in dem eine große Menge Wasser entfernt wird, um das Einsatzgemisch **1** für dieses einstufige Dampfpermeations-Trocknersystem zu bilden. Der hochreine Ethanolproduktstrom **17** wird durch den Tauscher **18** und den Kondensator **19** weiter abgekühlt. Gekühltes, flüssiges Endprodukt **20** wird zum Speichern oder als Einsatzmaterial zu einem nachfolgenden, unabhängigen Prozess gepumpt. Es können auch andere Produktkühlungssysteme als das dargestellte eingesetzt werden. Die dargestellte Ausführungsform geht davon aus, dass der Produktstrom **17** heiß genug sein kann, um rückgewinnbare Wärmeenergie im Tauscher **18** bereitzustellen, so dass der resultierende, abgekühlte Strom **17a** bei Lagerungstemperatur durch einen kostengünstigen Vorrat von Kühlwasser im Kondensator **19** zu einer Flüssigkeit kondensiert werden kann.

[0071] Um einen praktikablen Transmembranfluss zu erreichen, damit sich ein Strom mit mehr als 99,5 Gew.-% reinem Ethanol ergibt, ist es wünschenswert, die Druckdifferenz über die Membran hinweg (d. h. Druck auf der Einsatzseite – Druck auf der Permeatseite) zu maximieren, während man gleichzeitig gezwungen ist, das Gemisch in dampfförmigem Zustand in das Modul einzubringen. Die Druckdifferenz kann durch Anlegen eines Vakuums auf der Permeatseite der Membran über eine Vakuumpumpe **12a** erreicht werden. Der Vakuumpumpen-Auslasstrom **12b** umfasst typischerweise inerte Komponenten, wie CO₂, gesättigt mit Wasser- und Ethanoldampf. Wenn der Strom klein genug ist, um unkritisch zu sein und um den gesetzlichen Vorschriften zu genügen, kann er direkt in die Atmosphäre entlüftet werden. Andernfalls kann ein Wäscher, wie er häufig in dem Prozess verwendet wird, der das Membrantrennsystem speist, verwendet werden, um vor dem Entlüften organische Verbindungen aus dem Strom zu entfernen.

[0072] Bei einer in Betracht gezogenen Ausführungsform kann das Verfahren von [Fig. 1](#) mit den folgenden typischen Bedingungen durchgeführt werden: Der Einsatzstrom **1** enthält etwa 92 Gew.-% Ethanol und etwa 8 Gew.-% Wasser. Er wird durch den Erhitzer **2** bis etwa 130°C verdampft und durch eine nicht gezeigte stromaufwärtige, herkömmliche Kompressionseinrichtung auf einen Druck von etwa 67 psia gebracht. Die Vakuumpumpe **12a** erzeugt in der Permeatkammer **7** einen Unterdruck bis zu einem Druck von etwa 2 psia (d. h. etwa 12,7 psig Vakuum). Die aktive Schicht der Membran kann etwa 0,5–2 µm dick sein. Die Druckdifferenz treibt bevorzugt Wasser durch die Membran, so dass der Retentat-Dampfstrom **8** bis auf etwa 99,5 Gew.-% Ethanol gereinigt wird und bei etwa 125°C in den Wärmetauscher **14** zur Rückgewinnung von Primärenergie eintritt. Der feuchte Dampfpermeat-Ethanolstrom **9** verlässt das Membranmodul mit einem Wassergehalt von etwa 29 Gew.-% unter Vakuum und ebenfalls bei einer Temperatur von etwa 125°C. Nach Kondensation durch Kühlwasser erreicht der flüssige Permeatstrom **15** etwa 46°C und kann sich im Energierückgewinnungs-Tauscher **14** wieder auf etwa 107°C aufheizen und dabei den Strom **17** teilweise abkühlen. Nach Kühlen und Kondensieren des flüssigen Produktes wird Ethanol bei etwa 38°C abgepumpt. Die Betriebsbedingungen sind nicht auf die Beschreibung dieses Beispiels beschränkt. Beispielsweise können Einsatztemperaturen im Bereich von etwa 75–135°C und ein Druck im Bereich von etwa 25–70 psia eingesetzt werden, was von den Vorgaben für Konzentration und Trennungsgrad abhängt. Es können auch noch andere Temperaturen und Drücke, als die zum Optimieren der Trennung zum Tragen gebrachten, innerhalb der Grenzen eingesetzt werden, in denen die Membran den Betriebsbedingungen standhält.

[0073] Eine andere bevorzugte Ausführungsform für ein zweistufiges Dampfpermeations-Trocknungsverfahren für eine Ethanol/Wasser-Lösung ist in [Fig. 2](#) veranschaulicht. Der Einsatzstrom **1** wird im Erhitzer **2** verdampft und mit einem rezyklierten Strom **29** einer mit Ethanol angereicherten Zwischenzusammensetzung vermischt. Der Mischstrom **21** hat somit eine höhere Ethanolzusammensetzung als der unbehandelte Einsatzstrom **1**. Der Strom **21** wird einem Membranmodul **22** einer ersten Stufe zugeführt, das eine erfindungsgemäße permselektive Membran mit einer aktiven Schicht aus perfluoriertem Polymer oder Copolymer aufweist. Die stromabwärtige Anlage zum Behandeln des Permeatstroms **9** aus dem Membranmodul der ersten Stufe entspricht der im Zusammenhang mit [Fig. 1](#) beschriebenen.

[0074] Die Trennbedingungen und physikalischen Modulparameter des Erststufen-Moduls **22** sind so gewählt, dass der Retentatstrom **23** im Vergleich zum Strom **21** mit Ethanol angereichert ist, wobei jedoch die Reinheit des Ethanols nicht so hoch wie die im Produktstrom **17** erwünschte Menge ist. Das Modul **22** kann somit eine kleinere Membrankontaktfläche als das Modul **4** ([Fig. 1](#)) aufweisen, und/oder die Fließgeschwindigkeit des Einsatzmaterials durch das Modul **22** könnte höher sein als beim Modul **4**. Das Retentat der ersten Stufe wird in einem Membranmodul **24** der zweiten Stufe weiter getrocknet, in der es zum Einsatzmaterial der zweiten Stufe wird. Im Modul der zweiten Stufe permeiert vorzugsweise zusätzliches Wasser durch die Membran, was die Wasserkonzentration im Retentatstrom **8** auf ein akzeptables Niveau für getrocknetes Ethanol verringert. Das Permeat **25** der zweiten Stufe wird durch einen Kompressor **26** aus der Permeatkammer des Moduls der zweiten Stufe abgezogen. Ein durch den Kompressor erzeugter Saugdruck ergibt ein Druckgefälle zwischen der Einsatz-/Retentat-Seite und der Permeatseite der Membran, das ausreicht, um eine Permeation von Ethanol und Wasser auszulösen. Zwar kann jeder herkömmliche Kompressor oder jede herkömmliche Vakuumpumpe für das Permeat der zweiten Stufe verwendet werden, doch ist ein zweistufiger Schraubenkompressor mit Zwischenkühlung bevorzugt, um eine Wiedererhitzung des Permeatgases zu vermeiden. Der komprimierte Permeatgasstrom **27** kann, nachdem er vom Kompressor aufgeheizt wurde, in einem Dampf Kühler **28** gekühlt werden. Durch die Kühlung sollte vorzugsweise keinerlei Gas zu Flüssigkeit kondensieren, um sicherzustellen, dass der vereinigte Strom **21**, der dem Modul der ersten Stufe zugeführt wird, gasförmig bleibt.

[0075] Repräsentative Bedingungen, die bei dem zweistufigen Dampfpermeationssystem von [Fig. 2](#) eingesetzt werden können, sind folgende: Frisches, etwa 92 Gew.-% Ethanol enthaltendes Einsatzmaterial **1** wird mit etwa 96 Gew.-% Ethanol enthaltendem, rezykliertem Permeat **29** der zweiten Stufe vermischt, um ein Einsatzmaterial der ersten Stufe bei 125°C und etwa 55 psia zu bilden. Das Erststufen-Permeat **9** weist bei 2 psia und etwa 120°C etwa 71 Gew.-% Ethanol auf, das kondensiert und zur Wiederverwendung abgepumpt wird. Das Retentat **23** der ersten Stufe hat bei etwa 55 psia und 125°C eine Ethanolkonzentration von etwa 99 Gew.-%. Dieser Strom permeiert, gezogen von einem Zweitstufen-Permeatkammerdruck von etwa 5–15 psia durch die Membran der zweiten Stufe, um den Rücklaufstrom mit etwa 96 Gew.-% Ethanol zu ergeben.

[0076] [Fig. 3](#) zeigt eine weitere Ausführungsform, die eine Alternative zum zweistufigen Dampfpermeationsverfahren der [Fig. 2](#) darstellt. Das Flusschema entspricht insofern dem der [Fig. 2](#), als sich frisches, nasses Ethanol **1** mit einem Rücklaufstrom vereinigt und ein Erststufen-Membranmodul **22** speist. Der Erststufen-Permeatdampf **9** kondensiert und wird, wie oben erwähnt, wiederverwendet. Das Erststufen-Retentat **23** wird in das Zweitstufen-Modul **24** eingespeist, und es findet eine weitere bevorzugte Permeation von Wasser statt, um

etwa 99,5 Gew.-% Trockenprodukt-Ethanolretentat **8** und einen (gegenüber dem Einsatzstrom **1**) mit Ethanol angereicherten Rücklaufstrom zu bilden. Bei dieser Ausführungsform wird auf der Permeatseite des Zweitstufen-Moduls ein niedriger Druck von etwa 2,5 psia erzeugt, indem der Permeatdampfstrom in einem Kondensator **36** bis etwa 40°C kondensiert. Das flüssige Kondensat wird dann zum Rezyklieren über die Pumpe **37** gepumpt und im Verdampfer **38** bis etwa 125°C verdampft.

[0077] Eine weitere in Betracht gezogene Ausführungsform dieser Erfindung, die ein zweistufiges Dampfpermeations-Trocknungssystem einsetzt, ist in [Fig. 4](#) dargestellt. Bei diesem Verfahren wird ein feuchtes Ethanol-Einsatzmaterial **1** mit einem rezyklierten Strom **49** vereinigt, der von einer Zweitstufen-Membrantrennung zurückläuft. Das vereinigte Einsatzmaterial **41** tritt in ein Erststufen-Trennmodul **42** ein, in dem Wasser vorzugsweise durch die erfindungsgemäße Membran permeiert und dadurch einen Produktretentatstrom von trockenem (etwa 99,5 Gew.-%) Ethanol **8** bildet. Das Erststufen-Permeat **43** wird über ein Gebläse oder einen Kompressor **44** transferiert, der ein Zweitstufen-Membranmodul **45** speist. Vorzugsweise erzeugt in der Zweitstufen-Trennung permeierendes Wasser ein nasses Ethanol-Permeatprodukt **46**, das von einer Einheit **47**, wie bei den vorhergehenden Ausführungsformen, zur Wiederverwendung oder zur Lagerung gefördert wird. Das Retentat **49** aus dem Zweitstufen-Membranmodul fließt zum Einlass des Erststufenmoduls zurück.

[0078] Noch eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform, die zum Trocknen von Wasser aus Alkohol, insbesondere Ethanol, angewendet wird, ist in [Fig. 5](#) gezeigt. Diese stellt ein Pervaporationstrocknersystem mit zwischengeschalteten Wiedererhitzern dar. Diese Ausführungsform unterscheidet sich dadurch deutlich von den in den [Fig. 1–Fig. 4](#) dargestellten, dass der Einsatzstrom **51** und das während der Trennung mit der Einsatzseite der Membran in Kontakt stehende Fluid in flüssigem Zustand vorliegen. Nach vollständigem Durchlauf durch die Membran desorbieren die migrierenden Komponenten von der Membran in den dampfförmigen Zustand, weshalb das mit der Membran in Kontakt stehende und in der Permeatkammer vorhandene Permeatfluid ein Dampf ist.

[0079] Die Ausführungsform mit Pervaporationstrocknung wird nachfolgend noch ausführlicher erläutert. Die flüssige Ethanol/Wasser-Einsatzlösung mit etwa 3–15 Gew.-% Wasser wird einem ersten Membranmodul **53** bei einer gewünschten Temperatur im Bereich von Umgebungstemperatur bis etwa 120°C zugeführt. Der Druck kann im Bereich von atmosphärischem Druck (d. h. etwa 15 psia) bis etwa 65 psia liegen. Bei Zuführung zur Pervaporationsanlage durch einen stromaufwärtigen Prozess, der das Einsatzmaterial unterhalb der gewünschten Temperatur für die Trennung liefert, kann ein optionaler Vorerhitzer **52** eingesetzt werden, um das Einsatzmaterial auf die Trenntemperatur zu bringen. Das Permeat **54a** aus dem ersten Membranmodul ist mit vorzugsweise permeierendem Wasser angereichert und desorbiert als Dampf. Das dampfförmige Permeat wird in ein Sammelgefäß **58** geleitet. Das flüssige Retentat aus dem Modul **53** hat eine höhere Ethanolkonzentration als die ursprüngliche Einsatzlösung. Es wird einem zweiten Membranmodul **56** zugeführt und gleichzeitig mit einem Wiedererhitzer **55** erhitzt. Das Retentat kühlt in Folge der Abgabe latenter Verdampfungswärme des Permeates leicht ab. Der Wiedererhitzer erhitzt das Retentat bis zur gewünschten Trenntemperatur. Das wiedererhitzte, flüssige Einsatzmaterial kommt dann mit dem zweiten Membranmodul **56** in Kontakt und permeiert selektiv, um einen zweiten, ebenfalls mit Wasser angereicherten Dampfpermeatstrom **54b** zu bilden. Dieses Permeat wird ebenfalls in das Sammelgefäß **58** geleitet. Das zweite Membranmodul hat im Vergleich zu seiner entsprechenden Einsatzzusammensetzung eine noch höhere Ethanolkonzentration. Es ist aufgrund des Verlustes der latenten Verdampfungswärme des Permeatstroms aus dem zweiten Modul auch etwas kühler als dieses Einsatzmaterial. Der Retentatdampf aus dem zweiten Modul wird im Erhitzer **57** wieder auf die gewünschte Membrantrenntemperatur erhitzt und einem dritten Membranmodul **59** zugeführt. Das verdampfte, mit Wasser angereicherte Permeat **54c** aus diesem Modul vereinigt sich mit den anderen Permeatströmen und kondensiert in einem Kondensator **58**. Die Vereinigung der Permeatströme ergibt eine Ethanol/Wasser-Zusammensetzung mit etwa 50 Gew.-% Ethanol. Der Druck im Sammelgefäß kann etwa 5–15 psia betragen. Das gesammelte Permeat kann in dem Gefäß mit einem Kühl- und/oder Kältekondensator **58a** kondensiert werden, so dass es von der Pumpe **58b** als Flüssigkeit zur weiteren Behandlung, Lagerung oder Entsorgung gepumpt werden kann. Das Retentat **60** aus der dritten Membran hat die gewünschte trockene Ethanolzusammensetzung mit vorzugsweise mehr als 99,5 Gew.-% Ethanol. Es kann vom Wärmetauscher **61** bei Bedarf wahlweise auf eine vorgewählte Temperatur erwärmt oder abgekühlt werden, bevor es zu einer Produktlagerstelle fließt oder als Reaktant, Lösungsmittel oder dergleichen in einem nachfolgenden Verfahren verwendet wird.

[0080] Zwar zeigt [Fig. 5](#) ein Verfahren, das drei Module in Reihe verwendet, doch die tatsächliche Anzahl der Module hängt von solchen Betriebsparametern, wie der Wasserkonzentration im anfänglichen Einsatzstrom **51**, der Trocknungsrate des nassen Einsatzmaterials, der wirksamen Membranoberfläche der Module, der Zielproduktzusammensetzung, etc, ab. Es kann auch eine geringere oder eine höhere Anzahl von Modulen verwendet werden. Bei noch einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung wird in Betracht gezogen, dass das

Pervaporationsverfahren zum Trocknen eines nassen Alkohols, vorzugsweise Ethanol, in einer Rohrleitung angewendet werden kann. Dies kann erreicht werden, indem lang gestreckte Membranmodule, wie Hohlfasermembranmodule, die in Reihe verbunden sind, verwendet werden, um die Trennungen durchzuführen. Die Heizaufgaben können von elektrischen Tauchelementen oder Mantelheizungen an den Rohrabschnitten stromaufwärts und stromabwärts der Module oder von Mantelheizungen an den Modulen selbst übernommen werden. Eine elektrische Heizung empfiehlt sich, da sie an abgelegenen Orten eingesetzt werden kann, an denen andere Heizungsformen nicht verfügbar sind. Jedoch kann jede Art von Heizung, wie eine Dampfkondensatheizung, eingesetzt werden, wenn solche Dienste verfügbar und für das Trocknungssystem zweckmäßig sind. Gleichermaßen kann eine elektrische Kühlung eingesetzt werden, um das akkumulierte Permeat zu kondensieren, das von Zeit zu Zeit aus dem Sammelgefäß abgeleitet und einer zentralen Nachbehandlungsanlage zur Wiederverwendung oder zur Entsorgung zugeführt wird. Ein solches System bietet nun eine Transportmöglichkeit für feuchtes Ethanol von einer zentralen Produktionsanlage zu einer entfernten Kraftstoff-Zubereitung, Misch oder Verteilungsanlage direkt über eine Rohrleitung, die mit einer Pervaporationstrenneinheit, wie oben beschrieben, versehen ist. Überschüssiges Wasser, das von dem Ethanol aufgenommen wird, kann beim Durchleiten des Ethanols durch die Pervaporationseinheit entfernt werden.

[0081] Alle Membrane in den Modulen der Ausführungsformen der [Fig. 1–Fig. 5](#) umfassen vorzugsweise eine aktive Schicht aus einem amorphen Perfluorpolymer oder einem amorphen Perfluor-Copolymer. Dadurch kann das Trocknen der anfänglichen, nassen Ethanollösung mit einer hohen und sehr wirksamen Rate erfolgen, insbesondere in den späteren Stufen der Trennung, in denen das mit der Membran in Kontakt stehende Fluid deutlich weniger als etwa 10 Gew.-% Wasser enthält.

[0082] In einem weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein besonders wirksames Verfahren zum Ausführen bestimmter, reversibler chemischer Reaktionen bereit, um eine hohe Umwandlung von Reaktanden zu brauchbaren und erwünschten Reaktionsprodukten zu erreichen. Bei reversiblen Reaktionen, für welche die folgende Gleichung (I) typisch ist:



worin A und B jeweils für eine Reaktandenspezies und R und S jeweils für eine Produktspezies stehen, wird die Gleichung für die Produktbildungsrate r aus den Reaktanden durch die folgende Gleichung (II) bestimmt:

$$r = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S \quad (II)$$

worin k_1 und k_2 Konstanten sind und C_A , C_B , C_R und C_S jeweils für die Konzentrationen in der Reaktionsmasse der Komponenten A, B, R und S stehen. Mit zunehmenden Produktkonzentrationen nimmt die Umkehrreaktionsrate $k_2 C_R C_S$ zu und die Gesamtreaktionsrate r ab. Die Reaktion (I) kann noch mehr zu einem Gleichgewichtszustand hin verschoben werden, der die Bildung von Produkten begünstigt, indem die Konzentrationen der Produkte in der Reaktionsmasse gesenkt werden. Dies wird durch Entfernen eines oder mehrerer der Produkte erreicht.

[0083] In vielen reversiblen Reaktionssystemen ist Wasser oder Methanol ein Nebenprodukt. Damit kann je nach Gegebenheit durch Entfernen von Wasser oder Methanol aus der Reaktionsmasse das Gleichgewicht zur Produktbildung hin verschoben werden, und die Produktionsrate der gewünschten Produktspezies steigt. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Nebenprodukt entfernt, indem eine Seite einer selektiv permeablen Membran, die mit einer aktiven Schicht aus amorphem Perfluorpolymer versehen ist, mit der Reaktionsmasse unter Bedingungen in Kontakt gebracht wird, die den Durchlass des Nebenproduktes durch die Membran begünstigen. Wenn die Reaktionsmasse in gasförmigem Zustand vorliegt, kann diese Membranabscheidung durch Dampfpermeation erreicht werden. Liegt die Reaktionsmasse in flüssigem Zustand vor, erfolgt die Membranabscheidung durch Pervaporation.

[0084] Einige allgemeine Kategorien reversibler Reaktionen, bei denen die neue Trennung von Wasser oder Methanol durch Pervaporation oder Dampfpermeation unter Verwendung einer selektiven Membran mit einer Perfluorpolymer-Aktivschicht erfolgt, sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Reaktant A	Reaktant B	Produkt	Produktbeispiele
Säure	Alkohol	Ester	$C_6H_5COOC_2H_5$
Keton	Alkohol	Ketal	$CH_3CH_2CH(OC_2H_5)_2$
Aldehyd	Amin	Imin	$CH_3CH=NCH_3$
Keton	Amin	Imin	$(CH_3)_2C=NCH_3$

[0085] Das Entfernen von Nebenprodukt aus Reaktionsmassen von Reaktionen, wie sie in Tabelle 1 beispielhaft angegeben sind, ist bei dem neuen Membrantrennverfahren allgemein deutlich energieeffizienter als in herkömmlichen Trennverfahren. Die Energie für solche Membrantrennungen wird genutzt, um das Wasser oder Methanol, das durch die Membran permeiert, zu verdampfen und eine treibende Kraft für die Permeation durch die Membran zu erzeugen. Eine treibende Kraft durch ein Druckgefälle kann erhalten werden, indem die Masse auf der Einsatzseite der Membran mit Druck beaufschlagt wird, und/oder auf der Permeatseite ein Vakuum angelegt wird. Bestehende Grundverfahren können ohne merkliche zusätzliche Modifikation mit dem neuen Trennverfahren nachgerüstet werden. Es ist nicht unüblich, die Reaktionsmasse in reversiblen Reaktionssystemen mit Druck zu beaufschlagen, weshalb die Notwendigkeit, den Zulauf zur Membran zu komprimieren, vernachlässigbar sein kann.

[0086] Neben Energieeinsparungen beseitigt das neue Membranverfahren zum Entfernen von Wasser/Methanol vorteilhafterweise die Nachteile herkömmlicher Entfernungungsverfahren. Die Azeotropdestillation ist ein herkömmliches Dehydratisierungsverfahren. Dabei wird die Reaktionsmasse mit einer Schlepperverbindung vermischt, die eine azeotrope Zusammensetzung mit Wasser bildet. Die azeotrope Zusammensetzung wird typischerweise durch Destillation aus der Reaktionsmasse entfernt, und man lässt die Reaktion zu einer höheren Umwandlung von Reaktanden übergehen. Dann wird das Azeotrop behandelt, um die Schlepperverbindung zurückzugewinnen. Der Betrieb der Azeotropdestillationseinheit ist energieintensiv und aufgrund der Notwendigkeit zur Handhabung großer Mengen von Materialien, die nicht direkt am Synthesevorgang beteiligt sind, nämlich des Schleppmittels, auch unzuverlässig. Die neue Membran-Wassertrennung beseitigt die Notwendigkeit zur Behandlung und Entsorgung von verbrauchten Schleppmitteln.

[0087] Die erfindungsgemäße Membrantrennung weist auch Vorteile gegenüber der Molekularsieb-Wasserentfernung auf, die üblicherweise in vielen reversiblen Reaktionsprodukt-Synthesystemen verwendet wird. Beim Molekularsiebverfahren sind feine Teilchen von Molekularsiebmaterial in der Reaktionsmasse dispergiert. Die Siebteilchen adsorbieren Wasser und werden dann aus der Reaktionsmasse entfernt. Die physikalische Trennung der feuchten Siebteilchen und das Desorbieren des Wassers, um sie zu regenerieren, machen die Molekularsieb-Wasserentfernung unzuverlässig und unproduktiv.

[0088] Das vorliegende Membrantrennverfahren zum Entfernen von Wasser aus einer reversiblen Reaktionsmasse kann auf dem Gebiet von pharmazeutischen Synthesen angewendet werden, die Kondensations- oder Dehydratisierungsschritte umfassen. Repräsentative Beispiele für Arzneimittel in dieser Klasse sind Sildenafil, Celecoxib, Sertraline und Aprepitant, wie dies aus **Fig. 6** ersichtlich ist. Der Kondensationsschritt, der ein Mol Wasser pro Mol des Produktes im Verfahren zum Synthetisieren des Arzneimittels Sildenafil ergibt, ist in **Fig. 7** gezeigt.

[0089] Bei einer anderen, besonders bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung kann eine Pervaporationsstrennung, die eine selektiv permeable Perfluorpolymer-Membran einsetzt, angewendet werden, um überschüssiges Wasser zu entfernen, das bei Enzym-katalysierten Reaktionen in nicht-wässrigen Medien vorhanden ist. Obwohl das Vorliegen von etwas Wasser die Enzymaktivität in bestimmten Systemen erhöhen kann, können erhöhte Wasserkonzentrationen der Enzymaktivität abträglich sein. Bekanntlich verursacht Wasser ungünstiger Weise eine Enzymagglomeration und eine Verringerung der Enzymstabilität, wenn Wasser auch ein Nebenprodukt von Enzym-katalysierten Reaktionen in organischen Medien ist. Das Vorliegen von Wasser als Nebenprodukt in großer Menge kann auch das Gleichgewicht in ungünstiger Weise von der Bildung von Produkten weg verschieben, wie dies oben erwähnt ist. Daher ist es oft erwünscht, die Wasserkonzentration in nicht-wässrigen, Enzym-katalysierten Reaktionen innerhalb eines optimierten Bereiches zu kontrollieren.

[0090] Das Entfernen von überschüssigem Wasser kann erreicht werden, indem die Enzymkatalysierte Reaktionsmasse unter Pervaporationsbedingungen mit der Perfluorpolymermembran in Kontakt gebracht wird. Aufgrund ihres hohen Fluorgehaltes sind diese Membranen allgemein sehr beständig gegen einen Abbau

durch organische Lösungsmittel, die häufig in Enzym-katalysierten Reaktionen verwendet werden, und weisen auch eine hohe Permeabilität für Wasser auf. Ein Beispiel für eine Enzym-katalysierte Reaktion in nicht-wässrigem Medium, bei der die vorliegende Erfindung gut angewendet werden kann, ist die Lipase-katalysierte Veresterung von n-Caprylsäure und n-Butanol, die in Cyclohexan durchgeführt wird, wie dies in Enzymatic esterification reaction in organic media with continuous water stripping; effect of water content an reactor performance and enzyme agglomeration, von J. C. Jeong und S. B. Lee, Biotechnology Techniques Vol. 11, No. 12, Chapman and Hall, 1997, S. 853–858, beschrieben ist.

[0091] Im Zusammenhang mit der Abtrennung von Nebenprodukt aus reversiblen Reaktionen konzentrierten sich die obigen Erörterungen auf die Beschreibung von Wasser als dem zu entfernenden Nebenprodukt. Das neue Verfahren, das vorzugsweise nicht-poröse aktive Schichten aus amorphem Perfluorpolymer für die Pervaporations- und Dampfpermeationsmembran einsetzt, kann auch zum Abtrennen des Methanol-Nebenproduktes aus höhere Alkohole enthaltenden Reaktionsmassen verwendet werden.

[0092] Neben Pervaporations- und Dampfpermeationsmembranen können in den neuen Membranverfahren zum Entfernen von Wasser und Methanol durch osmotische Destillation auch Perfluorpolymermembranen verwendet werden. Bei der osmotischen Destillation wird die treibende Kraft für die Permeation durch die Membran über ein Konzentrationsgefälle der durchlaufenden Komponente, d. h. Wasser oder Methanol, bereitgestellt. Dieses Gefälle wird durch Versorgen der Permeatseite der Membran mit einer Verdünnungsmittelzusammensetzung erzeugt, welche die migrierende Komponente bei deren Austritt aus der Membran aufnimmt und fortträgt, wodurch die Konzentration der migrierenden Komponente sehr niedrig gehalten wird. Die osmotische Destillation ist in den US-Patenten 6299777 und 6569341 von J. Bowser erörtert, die an die CMS Technology Holdings, Inc., übertragen wurden und deren vollständige Offenbarung hiermit durch Bezugnahme hierin aufgenommen wird.

BEISPIELE

[0093] Die vorliegende Erfindung wird nun anhand von Beispielen bestimmter bevorzugter Ausführungsformen derselben veranschaulicht, in denen alle Teile, Anteile und Prozentangaben gewichtsbezogen sind, sofern nichts anderes angegeben ist.

Vergleichsbeispiel 1: Säurebildung in feuchtem Phosphatester-Hydrauliköl

[0094] Der Wassergehalt von Phosphatester-Hydrauliköl (Fyrquel® 220, Supresta, Ardsley, New York) wurde mit einem Karl Fisher-Titrator Modell DLI 8 unter Verwendung von Aquastar® CombiSolvent Oils & Fats und CombiTitrant 2 als Lösungsmittel- und Titrans-Analysereagenzien analysiert. Dann wurde Wasser bis zu einer Wasserkonzentration von 2000 ppm zugegeben. Ein verschlossener Kolben, der 200 ml dieses Hydrauliköls enthielt, wurde in einen Ofen gestellt, der bei 85°C gehalten wurde, und von dem Öl wurden über den Folgezeitraum von 23 Tagen an verschiedenen Tagen Proben genommen. Die Proben wurden hinsichtlich ihrer Gesamtsäurezahl („TAN“-Einheiten in mg KOH/g) analysiert, indem 2–10 g in 60 ml eines 500:495:5 Toluol/2-Propanol/Wasser-Lösungsmittels gelöst und gegen KOH in 2-Propanol titriert wurden. Ein Mettler Toledo-Titrator, Modell DL12, mit DG113-SC-Elektrode wurde für die TAN-Titrationen verwendet. Die resultierenden Daten sind als TAN gegen die Gesamtzahl der Alterungstage „D“ in [Fig. 8](#) aufgetragen und als „CE 1“ bezeichnet.

Beispiel 2: Säurebildung in feuchtem Phosphatester-Hydrauliköl, getrocknet durch Membrantrennung

[0095] Ein Membranmodul mit einer Flachfolien-Kompositmembran aus einem Copolymer von 87 Mol-% Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol und 13 Mol-% Tetrafluorethylen („TAF-2400“) auf einem porösen Substrat aus expandiertem Polytetrafluorethylen („ePTFE“) wurde verwendet. Die Dicke der TAF-2400-Schicht der Membran betrug etwa 6 µm, und die wirksame Fläche der Membranoberfläche betrug 1300 cm².

[0096] Das Membranmodul wurde in einer Testvorrichtung installiert, die in [Fig. 11](#) schematisch dargestellt ist und wie folgt betrieben wurde. Ein Kolben **121**, der 1250 ml Fyrquel 220-Öl 126 enthielt, wurde in ein beheiztes Wasserbad **122** gegeben, das bei 90°C gehalten wurde und eine Regelung der Temperatur des Öls auf 85°C bewirkte. Ein nicht gezeigter Rührer wurde verwendet, um das Öl in dem Kolben zu bewegen. Das Öl wurde von einer Zahnradpumpe **123** kontinuierlich durch die Transferleitung **128**, das Membranmodul **129** und die Rückführleitung **131** umgewälzt. Somit befand sich das flüssige Öl, das bei 64 ml/Min. und einem Druck von 1,56 kg/cm² zirkulierte, in Kontakt mit einer Seite der Membran **130** innerhalb des Moduls. Auf der Permeatseite der Membran **130** wurde über eine Leitung **137** und eine Vakuumpumpe **133** ein Sog angelegt. Die Kühlfalle **132** mit flüssigem Stickstoff sammelte Wasserdampf. Gegenläufig zur Richtung des Ölflusses durch das Modul

fließendes Stickstoffgas **134** wurde auf der Permeatseite eingelassen, um das Spülen über die Membranoberfläche zu fördern. Aus der zirkulierenden Flüssigkeit wurden beim Entladen der Pumpe **123** während des Experimentes Proben des Hydrauliköls entnommen.

[0097] Das folgende „halbkontinuierliche“ Protokoll zum Behandeln des zu trocknenden Öls wurde eingesetzt. Zu Beginn jedes Tages, an dem eine Probe genommen wurde, gab man Wasser zu dem Öl in dem Kolben, um die Wasserkonzentration auf 3000 ppm zu erhöhen. Dann ließ man das Öl 4 Stunden durch die Membran zirkulieren. Aufgrund der Wasserentfernungswirkung der Membran fiel die Wasserkonzentration deutlich ab. Dann wurde Wasser zugegeben, um die Konzentration wieder auf 3000 ppm zurückzusetzen, und die Zirkulation wurde weitere 2–4 Stunden fortgesetzt. Dann wurde die Zirkulationspumpe **123** abgeschaltet. Immer dann, wenn die Rezirkulation durch das Membranmodul innerhalb 24 Stunden fortgesetzt werden sollte, wurde erneut Wasser in einer Menge zugegeben, die eine Erhöhung der Wasserkonzentration des getrockneten Öls im Kolben auf bis 1000 ppm bewirkte. Dieses Öl wurde bis zum nächsten Tag der Probennahme in einem Ofen bei 85°C gehalten, wobei der Wassergehalt zu diesem Zeitpunkt auf eine Konzentration von 3000 ppm erhöht und die oben beschriebene Rezirkulation durch die Membran wiederholt wurde. Immer dann, wenn die Rezirkulation durch die Membran mehr als 24 Stunden später fortgesetzt werden sollte, wurde nach Anhalten der Zirkulationspumpe **123** Wasser zum Öl gegeben, um die Wasserkonzentration auf 500 ppm zu erhöhen, und dieses Öl bis zum nächsten Tag der Probennahme in einem Ofen bei 85°C gehalten, wobei der Wassergehalt zu diesem Zeitpunkt auf 3000 ppm erhöht wurde, bevor erneut mit der Zirkulation begonnen wurde. Während des Tests genommene Proben wurden – wie in Vergleichsbeispiel 1 – hinsichtlich der TAN analysiert, und die Ergebnisse („EX2“) sind in [Fig. 8](#) dargestellt.

[0098] Hydraulikfluide auf Esterbasis werden typischerweise durch Reaktion einer organischen Säure mit einem Alkohol gebildet. Die Reaktion ist reversibel, so dass sich das Öl in Gegenwart von Wasser in Stammsäure und in Alkohol zurückverwandeln kann. Wärme beschleunigt diese Hydrolyse zur Bildung von Säure und die durch Hydrolyse gebildete Säure die weitere Hydrolyse katalysiert und so eine noch stärkere Säurebildung.

[0099] [Fig. 8](#) zeigt, dass das Hydrauliköl, das unbehandelt blieb, degradierte, wie anhand des allmählichen Säureaufbaus bis zum 18. Tag ersichtlich ist, ab dem die Degradation rasch zunahm. Das durch die Membran behandelte Hydrauliköl zeigte ebenfalls während der ersten 18 Tage eine allmähliche Säureentwicklung mit einer Rate, die etwa der des unbehandelten Öls entsprach. Allerdings stiegen die TAN-Werte des behandelten Öls ab dem 18. Tag und bis zum Ende des Tests am 23. Tag nur mit derselben allmählichen Rate wie vorher an und endeten mit einer deutlich geringeren augenscheinlichen Degradation als CE1.

Vergleichsbeispiel 3: Säurebildung in nassem, biologisch abbaubarem Hydrauliköl

[0100] Die Prozedur des Vergleichsbeispiels 1 wurde wiederholt, wobei jedoch das verwendete Öl ein biologisch abbaubares Hydrauliköl war (Carelube HTG, BP Lubricants, Wayne, NJ), dem Wasser bis zu einer Konzentration von 5000 ppm zugegeben wurde. Man ließ das nasse Öl in einem verschlossenen Kolben in einem Ofen bei 80°C altern. Während des Alterungszeitraums genommene Proben wurden hinsichtlich ihrer Gesamtsäurezahl analysiert, und die mit „CE 3“ bezeichneten Ergebnisse sind in [Fig. 14](#) als TAN gegen die Gesamtzahl der Alterungstage „D“ aufgetragen.

Beispiel 4: Säurebildung in nassem, biologisch abbaubarem Hydrauliköl, getrocknet durch Membrantrennung

[0101] Unter Verwendung der oben beschriebenen Vorrichtung von [Fig. 11](#) wurden zunächst 12 Liter des biologisch abbaubaren Hydrauliköls aus Vergleichsbeispiel 3 mit einer Wassermenge, mit welcher eine Wasserkonzentration von 5000 ppm erreicht wurde, in den beheizten Kolben **121** gegeben. Das Öl wurde 26 Tage kontinuierlich durch das Membranmodul rezirkuliert, während die Temperatur bei 80°C gehalten wurde. An den Tagen 3, 7, 9, 15 und 21 wurde je einmal Wasser zugegeben, um die Wasserkonzentration von 5000 ppm wiederherzustellen, da die Wasserkonzentration durch die Permeation gesunken war. Proben für die Gesamtsäurezahl wurden während des Testzeitraums genommen, und die mit „EX 4“ bezeichneten Ergebnisse sind in [Fig. 14](#) als Funktion der Dauer „D“ in Tagen aufgetragen.

[0102] Die Daten von [Fig. 14](#) zeigen, dass sich ohne Entfernen von Wasser durch die Membran über die ersten 14 Tage allmählich Säure bildete und dann rasch bis zu einem hohen TAN-Wert am 26. Tag anstieg. Im Gegensatz dazu erfolgte bei dem Membran-behandelten Öl über denselben Zeitraum von 14 Tagen weiterhin eine allmähliche Säurebildung, die nur bis zu einem TAN-Wert von etwa 1,5 mg KOH/g am 26. Tag anstieg.

Beispiel 5: Wasserentfernung aus nassem Hydrauliköl durch Membrantrennung

[0103] Die Prozedur von Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch das anfänglich nasse Hydrauliköl mit einer Wasserkonzentration von bis zu etwa 3000 ppm 2 h durch das Membranmodul rezirkuliert wurde und periodisch Proben entnommen wurden, deren Wassergehalt analysiert wurde. Die resultierenden Daten sind in [Fig. 15](#) als graphische Darstellung der Wasserkonzentration „W“ in ppm gegen die Rezirkulationszeit „T“ in Stunden aufgetragen. Die Figur zeigt, dass die Membran in einer weniger als 2 Stunden dauernden Permeation sehr wirksam mehr als 95% der anfänglichen 2982 ppm Wasser aus dem Öl entfernte, bis die Wasserkonzentration 138 ppm betrug.

Beispiele 6–10: Pervaporation einer Ethanol-Wasser-Lösung

[0104] Eine Pervaporationsvorrichtung wurde eingerichtet, wie dies in [Fig. 9](#) gezeigt ist. Für Beispiel 6 wurden 250 ml einer Lösung **92** von 85% Ethanol/15% destilliertem Wasser in einen Glastank **91** gegeben. Die Lösung wurde mit einem magnetischen Rührstab leicht gerührt. Von einer Pumpe **93** wurde Flüssigkeit kontinuierlich aus dem Tank durch einen Erhitzer **94** in eine Zulauföffnung eines Hohlfaser-Membranmoduls **95** gepumpt. Der Erhitzer erhöhte die Flüssigkeitstemperatur auf eine kontrollierte Temperatur für die Trennung. Das Modul wurde in ein Heizbad gestellt, um sicherzustellen, dass die Permeation bei der entsprechenden Temperatur erfolgte. Das Modul enthielt drei 12 Inch lange Hohlfasern **96** aus Polyvinylidenfluorid, die jeweils auf der Innenseite mit einer 4 µm dicken, nicht-porösen Schicht eines Copolymers aus 65 Mol-% Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol und 35 Mol-% Tetrafluorethylen („TAF-1600“) beschichtet waren. Die Fasern hatten einen Innendurchmesser von 0,7 mm und einen Außendurchmesser von 1,3 mm. Die wirksame Membrantransferfläche betrug 20,1 cm². Das Einsatzmaterial strömte parallel durch die Lumina der Fasern in eine Retentatöffnung des Moduls an dem der Zulauföffnung gegenüberliegenden Ende der Fasern. Aus der Retentatöffnung strömte die Flüssigkeit zurück in den Tank **91**. Auf der Gehäuseseite des Membranmoduls wurde über eine Vakuumpumpe **98** ein Sog durch eine zwischengeschaltete, mit Flüssigstickstoff gekühlte Kühlfalle **97** angelegt. Permeierende Komponenten strömten aufgrund des Saugdrucks im dampfförmigen Zustand durch die Fasern zur Gehäuseseite. Die Permeatdämpfe kondensierten in der Kühlfalle. Ein Heliumgasstrom **99** wurde durch die Gehäuseseite des Moduls gespült und von der Vakuumpumpe mit anderen nicht kondensierbaren Stoffen in die Atmosphäre abgeben.

[0105] Die Flüssigkeit wurde 180 Minuten durch das Modul rezirkuliert. In 30 Minuten-Intervallen wurde jeweils eine 0,5 ml Probe der Einsatzflüssigkeit entnommen. Nach Abschluss des Tests wurde die Kühlfalle abgetaut, und das Gewicht und die Zusammensetzung des Permeates wurden bestimmt.

[0106] In den Beispielen 7–10 wurde die Prozedur von Beispiel 6 wiederholt, wobei jedoch die anfängliche Einsatzzusammensetzung der Lösung und das Spülgas verändert wurden, wie dies in Tabelle 2 angegeben ist. Die Daten zeigen, dass die Wasserpermeabilität im Bereich von etwa 3500–5000 Barrer über den Bereich von 4–85% Wasser in der Einsatzlösung stabil blieb. Für das Vergleichsbeispiel 11 wurde der Pervaporationsprozess mit einem Zufluss von 100% destilliertem Wasser wiederholt.

Tabelle 2

	Bsp. 6	Bsp. 7	Bsp. 8	Bsp. 9	Bsp. 10	Vergl. bsp. 11
Ethanol im Zulauf, Gew.-%	15	55	74	95	96	0
Wasser im Zulauf, Gew.-%	85	45	26	5	4	100
Einsatztemperatur, °C	60	56,5	60	54,9	60	60
Einsatzdruck, psia	23,7	34	23,7	18,2	22,2	24,7
Einsatzfluss, ml/Min.	52	50	60	53	60	60
Retentatdruck, psia	14,7	15,2	15,2	15,5	14,7	14,7
Retentattemperatur, °C	60	63,2	60	62	60	60
Permeatdruck, in Hg abs.	Null	3,01	0,91	0,41	1,91	Null
Spüldruck, in Hg abs.	Null	3,84	0,91	1,58	1,91	Null
Spülkomponente	He	N ₂	He	N ₂	He	He
Spülstrom, Std. cm ³ /Min.	50	50	50	50	50	50
Ethanol im Permeat, Gew.-%	5	25	20	45	54	0
Wasser im Permeat, Gew.-%	95	75	80	55	46	100
Permeatmasse, g	2,67	2,3	2,48	1,24	1,07	2,42
Wasserpermeabilität, Barrer	4018	3875	4268	4977	3517	3613
Wasserflux [mol/(cm ² – sec)]/10 ⁻⁷	6,51	4,43	5,16	1,75	1,26	6,19
Ethanolflux [mol/(cm ² – sec)]/10 ⁻⁷	0,126	0,569	0,454	0,557	0,579	n/a

Beispiele 12–14: Dampfpermeation einer Ethanol-Wasser-Lösung

[0107] Eine Vorrichtung zum Testen der Dampfpermeation wurde eingerichtet, wie dies in [Fig. 10](#) gezeigt ist. Für das Beispiel 12 wurden 400 ml einer Lösung **102** von 96% Ethanol/4% destilliertem Wasser in einen Glastank **101** gegeben, der in einem Heizbad **111** aus Ethylenglykol und Wasser angeordnet war. Die Lösung wurde leicht mit einem magnetischen Rührstab gerührt. Von einer Pumpe **103** wurde Flüssigkeit kontinuierlich aus dem Tank durch einen Erhitzer **104** in eine Zulauföffnung eines Hohlfaser-Membranmoduls **105** gepumpt. Der Erhitzer erhöhte die Temperatur der erwärmten Flüssigkeit aus dem Tank auf eine kontrollierte Temperatur, durch die das Einsatzmaterial vor dem Eintreten in das Modul verdampft wurde. Das Modul wurde in dem Heizbad angeordnet, um sicherzustellen, dass die Permeation bei der entsprechenden Temperatur erfolgte. Das Modul enthielt drei 12 Inch lange Hohlfasern **106** aus Polyvinylidenfluorid, die jeweils auf der Innenseite mit einer 1,8 µm dicken, nicht-porösen TAF-1600-Copolymer-Schicht beschichtet waren. Die Fasern hatten einen Innendurchmesser von 0,7 mm und einen Außendurchmesser von 1,3 mm. Die wirksame Membrantransferfläche betrug 20,1 cm². Der Einsatzdampf strömte parallel durch die Lumina der Fasern zu einer Retentatöffnung **112** des Moduls am der Zulauföffnung **111** gegenüberliegenden Ende der Fasern. Von der Retentatöffnung strömte der Dampf durch einen Kühler **113**, kondensierte zu einer Flüssigkeit **115** und wurde in einem Glas-Aufnahmegefäß **114** gesammelt. Auf der Gehäusesseite des Membranmoduls wurde über eine Vakuumpumpe **108** ein Sog durch eine zwischengeschaltete, mit Flüssigstickstoff gekühlte Kühlfalle **107** angelegt. Permeierende Komponenten strömten durch die Fasern zur Gehäusesseite. Die Permeatdämpfe kondensierten in der Kühlfalle. Ein Heliumgasstrom **109** wurde durch die Gehäusesseite des Moduls gespült und von der Vakuumpumpe mit anderen nicht kondensierbaren Stoffen in die Atmosphäre abgegeben.

[0108] Die Flüssigkeit wurde 60 Minuten durch das Modul geführt. Nach Abschluss des Tests wurde die Kühlfalle abgetaut, und das Gewicht und die Zusammensetzung des Permeates wurden bestimmt.

[0109] In den Beispielen 13 und 14 wurde die Prozedur von Beispiel 12 wiederholt, wobei jedoch die anfängliche Einsatzzusammensetzung der Lösung verändert wurde, wie dies in Tabelle 3 angegeben ist. Für das Vergleichsbeispiel 15 wurde der Dampfpermeationsprozess mit einem Zufluss von 100% destilliertem Wasser wiederholt.

Tabelle 3

	Bsp. 12	Bsp. 13	Bsp. 14	Vergl. bsp. 15
Ethanol in Einsatzflüssigkeit, Gew.-%		74	85	960
Wasser in Einsatzflüssigkeit, Gew.-%		26	15	4 100
Einsatztemperatur, °C	97,5	89,8	100	104
Einsatzdruck, psia	15,7	17,7	5	15,7
Einsatzfluss, ml/Min.	5	5	6,5	5
Retentatdruck, psia	15,2	15,2	0,5	14,7
Permeatdruck, in Hg abs.	3,91	0,91	1,91	0,91
Spülkomponente	He	He	He	He
Spülstrom, Std. cm ³ /Min.	50	50	50	50
Ethanol im Permeat, Gew.-%	15	16	65	0
Wasser im Permeat, Gew.-%	85	84	35	100
Permeatmasse, g	3,38	1,96	2,15	5,68
Wasserpermeabilität, Barrer	2572	2117	2196	2273
Wasser/Ethanol-Selektivität	17,4	33	10	
Wasserflux [mol/(cm ² – sec)]/10 ⁻⁷	22,0	12,6	5,72	43,6
Ethanolflux [mol/(cm ² – sec)]/10 ⁻⁷	1,55	0,95	4,22	keine Angabe

Beispiele 16–17: Pervaporation einer Methanol-Wasser-Lösung

[0110] Für Beispiel 16 wurde die Prozedur von Beispiel 6 wiederholt, wobei jedoch die anfänglich in den Tank gegebene Flüssigkeit aus 5 Gew.-% Wasser und 95% Methanol bestand und die Dicke der TAF-1600-Beschichtung der Hohlfasern 2,4 µm betrug. Die Prozedur von Beispiel 16 wurde in Beispiel 17 wiederholt. Die Bedingungen und Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

	Bsp. 16	Bsp. 17
Methanol in Einsatzflüssigkeit, Gew.-%	95	95
Wasser in Einsatzflüssigkeit, Gew.-%	5	5
Einsatztemperatur, °C	61	61
Einsatzdruck, psia	22,6	22,7
Einsatzfluss, ml/Min.	29	29
Retentatdruck, psia	15,7	15,2
Permeatdruck, in Hg abs.	5,97	7,74
Spüldruck, in Hg abs.	5,91	7,91
Spülkomponente	He	He
Spülstrom, Std. cm ³ /Min.	50	50
Permeat-Methanol, Gew.-%	91	89
Permeat-Wasser, Gew.-%	9	11
Permeatmasse, g	5,3	4,82
Wasserpermeabilität, Barrer	3665	4663
Wasserflux [mol/(cm ² – sec)]/10 ⁻⁷	1,18	1,33
Ethanolflux [mol/(cm ² – sec)]/10 ⁻⁷	6,96	6,18

Beispiel 18: Dampfermeation einer Isopropylalkohol-Wasser-Lösung

[0111] Die Prozedur von Beispiel 12 wurde wiederholt, wobei jedoch an Stelle der Hohlfasermembran eine Flachfolien-Membran mit einer aktiven Schicht aus TAF-1600-Copolymer verwendet wurde und die anfängliche flüssige Lösung **102** sich aus 34 Gew.-% Wasser und 66 Gew.-% Isopropylalkohol zusammensetzte. Die Membran hatte eine Oberfläche von 464 cm². Nach Abschluss dieses Experimentes wurde eine Wasser/Isopropylalkohol-Selektivität von 41 festgestellt.

Beispiel 19: Dampfermeation einer Methanol-Wasser-Lösung

[0112] Die Prozedur von Beispiel 12 wurde wiederholt, wobei jedoch eine Flachfolien-Membran mit einer aktiven Schicht aus TAF-1600-Copolymer an Stelle der Hohlfasermembran verwendet wurde und die anfängliche flüssige Lösung **92** sich aus 5 Gew.-% Wasser und 95 Gew.-% Methanol zusammensetzte. Die Membran hatte eine Oberfläche von 464 cm². Nach Abschluss dieses Experimentes wurde eine Wasser/Methanol-Selektivität von 6 festgestellt.

Beispiele 20–24 und Vergleichsbeispiel 25: Dünnmembran-Dampfermeation von Ethanol-Wasser-Lösungen

[0113] Die Prozedur von Beispiel 12 wurde mehrere Male mit unterschiedlichen anfänglichen Ethanol-Wasser-Konzentrationen wiederholt. Die Beschichtungsdicke der selektiv permeablen Membranschicht aus der TAF-1600-Zusammensetzung auf den Hohlfasern betrug 0,23 oder 0,30 µm.

[0114] Die Bedingungen und Ergebnisse für diese Beispiele sind in der nachfolgenden Tabelle 5 dargestellt.

[0115] Ein Vergleich der Daten aus Tabelle 5 mit denen aus Tabelle 3 (Beispiele 12–14) zeigt, dass die Wasserpermeabilität durch die Membranen mit einer dünnen selektiven Schicht nur leicht höher war als bei den dickeren Membranen. Der Wasser- und der Ethanolflux der dünnen Membranen waren jedoch deutlich höher und oft um ganze Größenordnungen größer als bei den Membranen mit einer dicken selektiven Schicht.

Tabelle 5

	Bsp. 20	Bsp. 21	Bsp. 22	Bsp. 23	Bsp. 24	Vergl. bsp. 25
TAF-1600-Schichtdicke	0,23	0,23	0,23	0,23	0,30	0,30
Ethanol in Einsatzflüssigkeit, Gew.-%		96	95	81	87	65 0
Wasser in Einsatzflüssigkeit, Gew.-%		4	5	19	13	35 100
Einsatztemperatur, °C	103	102	105	106	104	106
Einsatzdruck, psia	14,7	14,7	14,7	16,7	18,7	14,7
Einsatzfluss, ml/Min.	5	5	5	5	5	5
Retentatdruck, psia	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
Permeatdruck, in Hg abs.	1,91	2,91	2,91	1,91	2,91	3,91
Spülkomponente	He	He	He	He	He	He
Spülstrom, Std. cm ³ /Min.	50	50	50	50	50	50
Ethanol im Permeat, Gew.-%	71	68	35	38	34	0
Wasser im Permeat, Gew.-%	29	32	65	62	66	100
Permeatmasse, g	15	12	22	20	40	52
Wasserpermeabilität, Barrer	2727	2585	2582	2346	3883	3709
Wasserflux [mol/(cm ² -sec)]/10 ⁻⁷	33	29	109	94	220	398
Ethanolflux [mol/(cm ² -sec)]/10 ⁻⁷	32	24	23	23	19	0

Vergleichsbeispiel 26: Enzym-katalysierte Bildung von Geranylacetat ohne Entfernung von Wasser als Nebenprodukt

[0116] In einen gereinigten 500 ml Glasrundkolben wurden ein Katalysator, ein n-Hexan-Lösungsmittel und Reaktanden mit einem Reaktionsvolumen von insgesamt 220 ml gegeben, um Geranylacetat durch Reaktion von Geraniol mit Essigsäure herzustellen. Der Katalysator war das Enzym Novozyme® 435 (Novozymes A. S., Dänemark), eine nicht-spezifische, thermostabile Lipase von *Candida Antarctica*, die als eine Triacylglycerolhydrolase (E. C. 3.1.1.3) klassifiziert ist. Das Enzym war an sphärischen, makroporösen Acrylharzpartikeln mit einem Durchmesser im Bereich von 0,3 bis 0,9 mm (Rohdichte: 430 kg/m³ und Wassergehalt < 3% w/w) immobilisiert und wurde bis zur Verwendung bei 4°C gelagert. Geraniol (98%) und Eisessig (> 99,7%) waren in stöchiometrischem Verhältnis bei einer Molkonzentration von 0,1 vorhanden. Die Enzymkonzentration in der Reaktionsmasse betrug 10 Gew.-%. Die Materialien wurden in der Reihenfolge Katalysator, Geraniol, Lösungsmittel und Essigsäure in den Kolben gefüllt. Die Reaktion wurde bei 30°C unter Verwendung eines Heizmantels mit einem Rührer durchgeführt, der die Masse mit 200 Umdrehungen pro Minute rührte. Ein Rückflusskondensator wurde verwendet, um Dampf in die Reaktionsmasse zurückzuführen.

[0117] Die Reaktion lief etwa 12 h weiter, wobei periodisch 1 ml-Proben genommen wurden. Von den Proben wurden 1 µl-Aliquots einer quantitativen chromatographischen Analyse unterzogen. Es wurden ein Model 3800 (Varian, Inc.) Chromatograph mit Flammenionisationsdetektor und eine 30 m lange DB-WAX-Kapillarsäule mit einer Temperaturrampe von 30°C pro Min. von 56–200°C verwendet. Unter diesen Bedingungen hatten Essigsäure, Geranylacetat und Geraniol jeweils Verweildauern von 13,4 Min., 15,4 Min. und 15,7 Min. Die Umwandlungswerte wurden anhand des in der Probe vorhandenen Geraniols relativ zur anfänglichen Geraniolmenge berechnet. In den [Fig. 12](#) und [Fig. 13](#) sind die Umwandlungswerte als Funktion der Reaktionsdauer aufgetragen und mit „CE26“ bezeichnet. Die Umwandlung stieg bei fortschreitender Reaktion monoton an und näherte sich asymptotisch einem Gleichgewichtswert von 94%.

Beispiel 27: Enzym-katalysierte Bildung von Geranylacetat mit Entfernung von Wasser als Nebenprodukt unter Verwendung einer flachen Membran

[0118] Die in Vergleichsbeispiel 26 beschriebene chemische Reaktion wurde wiederholt, wobei der Reaktionskolben **121** mit der in [Fig. 11](#) schematisch dargestellten Testvorrichtung so verbunden war, dass die Reaktionsmasse kontinuierlich in Kontakt mit einer Perfluorpolymermembran zirkulierte. Der Heizmantel ist durch das Element **122** dargestellt. Der Rührer und der Rückflusskondensator sind nicht gezeigt. Die Reaktionsmasse **126** wurde von der Pumpe **123** durch einen Schlauch **128** mit einem Durchmesser von 1/8 Inch zu einem Membranhalter **129** gepumpt. Der Membranhalter enthielt eine flache Membran **130**, die aus einer TAF-1600-Copolymer-Schicht auf einem porösen Substrat aus expandiertem Polytetrafluorethylen („e-PTFE“) bestand. Die Membran war eine kreisförmige Folie mit einem Durchmesser von 47 mm und einer wirksamen Permeationsfläche von 13,8 cm² sowie einer Dicke im Bereich von 3–6 µm. Vor der Durchführung des Experimentes wurde die Membran Gaspermeationstests mit reinem Stickstoff, Sauerstoff und Helium unterzogen, mit denen eine Sauerstoff/Stickstoff- und Helium/Stickstoff-Selektivität nahe den Idealwerten gemessen wurden, was bestätigte, dass die TAF-1600-Schicht nicht-porös war. In die Pumpensaugleitung wurde ein Filterelement eingesetzt, um ein Fouling des Rezirkulationssystems mit den Katalysatorteilchen zu verhindern. Nach dem Kontaktieren der Membran lief die flüssige Reaktionsmasse durch den Schlauch **131** zum Kolben **121** zurück.

[0119] Auf der Permeatseite einer Membran **130** wurde ein Unterdruck von weniger als 250 mTorr durch eine Vakuumpumpe **133** und einen Schlauch **137** angelegt, um eine treibende Kraft für die Pervaporation von Reaktionsmassekomponenten durch die Membran zu erzeugen. Eine Kühlfalle **132** wurde verwendet, um Permeat für Massenbilanzzwecke einzufangen. Ein Stickstoffgasstrom **134** wurde über die Permeatseite der Membran gespült. Aufgrund der Pervaporation permeierte Wasser bevorzugt durch die Membran und wurde dadurch während der Herstellung durch die Veresterung aus der Reaktionsmasse entfernt.

[0120] Die Reaktion lief etwa 9 Stunden weiter, während Proben genommen und wie in Vergleichsbeispiel 26 analysiert wurden. Die prozentuale Umwandlung „C“ von Geraniol wurde bestimmt und ist in [Fig. 12](#) als Funktion der Reaktionsdauer „T“ in Stunden als Punkte mit der Bezeichnung „EX. 27“ aufgetragen. Die Daten dieser Figur zeigen, dass die Gleichgewichtsumwandlung von 96% höher als die in Vergleichsbeispiel 26 (94%) erreichte war, in dem das Wasser-Nebenprodukt nicht entfernt wurde.

Beispiel 28: Enzym-katalysierte Bildung von Geranylacetat mit Entfernung von Wasser als Nebenprodukt unter Verwendung eines Hohlfaser-Membranmoduls

[0121] Für das Beispiel 28 wurde die Prozedur von Beispiel 27 wiederholt, wobei jedoch ein Hohlfaser-Membranmodul des allgemeinen Typs als Element **95** ([Fig. 9](#)) den Membranhalter und die flache Membran ersetzte. Das Hohlfasermodul enthielt 15 mikroporöse Polysulfonfasern mit einer aktiven Länge von 30,5 cm, einem Innendurchmesser von 305 µm und einem Außendurchmesser von 488 µm, was eine wirksame Fläche von 70 cm² für die Permeation ergab. Die Innenseite der Fasern war mit einer TAF-1600-Copolymer-Schicht mit etwa gleicher Dicke wie in Beispiel 16 beschichtet. Zusätzlich zum Ersetzen der Flachfolienmembran durch ein Hohlfasermembranmodul wurde das Molverhältnis von Essigsäure/Geraniol von 1 auf 2 erhöht. Die Ergebnisse der prozentualen Umwandlung „C“ sind in [Fig. 13](#) gegen die Reaktionszeit „T“ in Stunden als Punkte Ex. 28 aufgetragen. Diese Daten zeigen, dass die erreichte Gleichgewichtsumwandlung 98% beträgt, was deutlich höher als die in Vergleichsbeispiel 26 erreichte maximale Umwandlung von 94% ist.

[0122] Wenngleich spezifische Formen der Erfindung in der vorstehenden Beschreibung zur spezifischen Veranschaulichung zum Zweck der vollständigen und umfassenden Beschreibung dieser Formen der Erfindung für einen Durchschnittsfachmann beschrieben wurden, versteht sich doch, dass verschiedene Ergänzungen und Modifikationen, die im wesentlichen äquivalente oder bessere Ergebnisse und/oder Leistung ergeben, als unter den Umfang und den Gedanken der nachfolgenden Ansprüche fallend betrachtet werden.

Zusammenfassung

[0123] Verfahren zum Entfernen von Wasser und/oder Methanol aus flüssigen Zusammensetzungen, welches die Dampfpermeation oder Pervaporation von Wasser oder Methanol aus der Zusammensetzung durch eine Membran nutzt, welche eine amorphe selektiv permeable perfluorpolymer Schicht aufweist. Das neue Verfahren kann in exemplarischen Ausführungsformen angewendet werden, wie:

- (a) Entfernen von Wasser oder Methanol aus Zusammensetzungen von Verbindungen mit einer relativen Volatilität von etwa 1–1.1 oder aus azeotropischen Zusammensetzungen aus Wasser oder Methanol,
- (b) Dehydration von Kohlenstofföl, wie z. B. Hydraulikflüssigkeiten, zu einer Konzentrationen von Wasser von weniger als 50 ppm,
- (c) Entfernen von Wasser und Methanol Nebenprodukten aus reversiblen chemischen Reaktionen, dabei Verschieben des Gleichgewicht zu hoher Umsetzung der Reaktanten zu den gewünschten Produkten,
- (d) Trocknen von Ethanol auf weniger als 0,5 Gew.-% Wasser, damit es als Kraftstoff für Verbrennungsmaschinen verwendet werden kann, und
- (e) Kontrollieren der optimalen Konzentration des Wasserinhalts in enzym-katalysierten Reaktionen, welche in organischen Medien ausgeführt werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 3308107 [\[0044\]](#)
- US 3488335 [\[0044\]](#)
- US 3865845 [\[0044\]](#)
- US 4399264 [\[0044\]](#)
- US 4,431,786 [\[0044\]](#)
- US 4,865,855 [\[0044\]](#)
- US 4,594,399 [\[0044\]](#)
- US 4,754,009 [\[0044\]](#)
- US 4,897,457 [\[0044\]](#)
- US 4,910,276 [\[0044\]](#)
- US 5,021,602 [\[0044\]](#)
- US 5,117,272 [\[0044\]](#)
- US 5,268,411 [\[0044\]](#)
- US 5,498,682 [\[0044\]](#)
- US 5,510,406 [\[0044\]](#)
- US 5,710,345 [\[0044\]](#)
- US 5,883,177 [\[0044\]](#)
- US 5,962,612 [\[0044\]](#)
- US 6,040,419 [\[0044\]](#)
- US 5051114 [\[0046, 0053\]](#)
- US 4754009 [\[0047, 0048\]](#)
- US 4,530,569 [\[0047\]](#)
- US 4565855 [\[0047\]](#)
- US 6221247 [\[0053\]](#)
- US 5914154 [\[0053\]](#)
- US 5565166 [\[0054\]](#)
- US 3499062 [\[0055\]](#)
- US 3536611 [\[0055\]](#)
- US 6299777 [\[0092\]](#)
- US 6569341 [\[0092\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- "Pervaporation Comes of Age", N. Wynn, Chemical Engineering Progress, S. 66–72, Oktober 2001 [\[0005\]](#)
- D. Shah, D. Bhattacharyya, A. Ghorpade und W. Mangum, „Pervaporation of pharmaceutical waste streams and synthetic mixtures using water selective membranes“, Environmental Progress, 18(1), S. 21–29, 1999 [\[0007\]](#)
- M. S. Schehlmann, E. Wiedemann und R. N. Lichtenthaler, „Pervaporation and vapor permeation at the azeotropic point or in the vicinity of the LLE boundary phases of organic/aqueous mixtures“, Journal of Membrane Science, 107(3), S. 277-282, 1995 [\[0007\]](#)
- Schehlmann et al. *ibid.* [\[0007\]](#)
- M. Wesslein, A. Heintz und R. N. Lichtenthaler, „Pervaporation of liquid mixtures through poly (vinyl alcohol) (pva) membranes. I. study of water containing binary systems with complete and partial miscibility“, Journal of Membrane Science, 51(1–2) S. 169–179, 1990 [\[0007\]](#)
- Artikel von Wynn [\[0015\]](#)
- Enzymatic esterification reaction in organic media with continuous water stripping; effect of water content an reactor performance and enzyme agglomeration, von J. C. Jeong und S. B. Lee, Biotechnology Techniques Vol. 11, No. 12, Chapman and Hall, 1997, S. 853–858 [\[0090\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen einer Kontaminante, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Methanol und einem Gemisch davon, aus einer Einsatzzusammensetzung, die eine Produktkomponente und die Kontaminante aufweist, wobei das Verfahren die Schritte umfasst: (i) Bereitstellen eines Membrantrennsystems mit mindestens einer Membran, die eine selektiv permeable Schicht mit einem Perfluorpolymer umfasst, (ii) Einbringen der Einsatzzusammensetzung in das Membrantrennsystem und Kontaktieren der Einsatzzusammensetzung, in der die Kontaminante in einer Anfangskonzentration vorliegt, mit der Membran, (iii) Aufbringen einer treibenden Kraft über die Membran hinweg, um eine Permeation der Einsatzzusammensetzung durch die Membran zu verursachen, wobei die Kontaminante gegenüber der Produktkomponente bevorzugt durch die Membran läuft, wodurch die Kontaminante selektiv aus der Einsatzzusammensetzung entfernt wird, und (iv) Gewinnen einer Produktzusammensetzung aus dem Membrantrennsystem, welche die Kontaminante in einer Endkonzentration enthält, die deutlich niedriger als die Anfangskonzentration ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Einsatzzusammensetzung im wesentlichen aus etwa 0,5–98 Gew.-% Wasser und einer komplementären Menge Ethanol besteht, wobei das Verfahren die Gewinnung einer Produktzusammensetzung von Ethanol mit einer Endkonzentration von weniger als etwa 0,5 Gew.-% Wasser aus dem Membrantrennsystem umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Wasserkonzentration der in das Membransystem eingebrachten Einsatzzusammensetzung im Bereich von etwa 3–98 Gew.-% liegt, wobei die Membranpermeation der ausschließliche Mechanismus zum Entfernen von Wasser aus der Einsatzzusammensetzung ist, und die Permeanz von Wasser durch die Membran größer als etwa 9×10^{-4} kmol/m²-hr-mm Hg ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Wasserkonzentration der Einsatzzusammensetzung 3–15 Gew.-% beträgt, wobei der Permeationsschritt eine Dampfpermeation, eine Pervaporation oder eine Kombination davon umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Einsatzzusammensetzung in den dampfförmigen Zustand versetzt und in einem einstufigen Membranseparator mit einer ersten Seite der Membran in Kontakt gebracht wird, und die Produktzusammensetzung aus dem einstufigen Membranseparator auf der ersten Seite der Membran abgezogen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, das umfasst: (A) Bereitstellen eines Membrantrennsystems mit einer Vielzahl von Membranseparatoren in einer Reihenströmungsanordnung, so dass ein Produktretentatstrom oder ein Nebenproduktpermeatstrom eines vorhergehenden Membranseparators ein Einsatzstrom für einen nachfolgenden Membranseparator ist, (B) Einspeisen eines Einsatzstroms, der die Einsatzzusammensetzung umfasst, in einen Membranseparator der Anordnung, (C) Permeieren von Ethanol und Wasser durch die Membran jedes Membranseparators, und (D) Abziehen eines Produktretentatstroms der Produktzusammensetzung aus einem Membranseparator der Anordnung.

7. Verfahren nach Anspruch 6, das umfasst: (A) Einspeisen der Einsatzzusammensetzung in einen ersten Membranseparator, (B) Permeieren von Ethanol und Wasser durch den ersten Membranseparator, um dadurch einen intermediären Retentatstrom zu erzeugen, der gegenüber der Einsatzzusammensetzung mit Ethanol angereichert ist, (C) Permeieren des intermediären Retentatstroms durch einen zweiten Membranseparator, (D) Rezyklieren eines intermediären Permeatstroms aus dem zweiten Membranseparator in die Einsatzzusammensetzung für den ersten Membranseparator, und (E) Abziehen des Produktretentatstroms der Produktzusammensetzung aus dem zweiten Separator, wobei die mit den Membranen in Kontakt stehenden Ströme alle in dampfförmigem Zustand vorliegen.

8. Verfahren nach Anspruch 6, das umfasst: (A) Einspeisen eines Gemisches, das die Einsatzzusammensetzung und eine Zusammensetzung aus einem intermediären Retentatstrom umfasst, in einen ersten Membranseparator, (B) Permeieren von Ethanol und Wasser aus dem Gemisch durch den ersten Membranseparator mit einem Druckgefälle von mindestens etwa 50 psi über die Membran hinweg, um dadurch einen intermediären Permeatstrom zu bilden, (C) Erhöhen des Drucks des intermediären Permeatstroms um mindestens etwa 50 psia auf einen erhöhten Druck, (D) Permeieren des intermediären Permeatstroms mit dem erhöhten Druck durch einen zweiten Membranseparator, um dadurch den intermediären Retentatstrom von (A) zum Mischen mit der Einsatzzusammensetzung zu bilden, wobei die mit den Membranen in Kontakt stehenden Ströme alle in dampfförmigem Zustand vorliegen.

9. Verfahren nach Anspruch 6, das umfasst: (A) Erwärmen der Einsatzzusammensetzung auf eine erhöhte Temperatur im Bereich von etwa 50–125°C, während die Einsatzzusammensetzung im flüssigen Zustand gehalten wird, (B) Einspeisen der Einsatzzusammensetzung in einen ersten Membranseparator und Permeieren von Ethanol und Wasser durch die Membran des ersten Membranseparators, um eine dampfförmige Permeatzusammensetzung bei einem niedrigen Druck von weniger als etwa 15 psia zu bilden, (C) Wiedererhitzen der intermediären Retentatzusammensetzung auf die erhöhte Temperatur, während die Retentatzusammensetzung im flüssigen Zustand gehalten wird, (D) Einspeisen der intermediären Retentatzusammensetzung in einen anderen Membranseparator und Permeieren von Ethanol und Wasser durch die Membran zu dem anderen Membranseparator, um eine dampfförmige Permeatzusammensetzung bei dem niedrigen Druck zu bilden, (E) Fortsetzen der Schritte (C) und (D) mit aufeinanderfolgenden, in Reihe angeordneten Membranseparatoren, bis ein Produkt-Retentatstrom hergestellt ist, der mehr als 99,5 Gew.-% Ethanol umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Produktkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: (i) einer Verbindung, die ein Azeotrop mit der Kontaminante bildet, und (ii) einer Verbindung, die gegenüber der Kontaminante eine relative Flüchtigkeit im Bereich von etwa 1,0–1,1 aufweist, wobei die relative Flüchtigkeit (α) als gleich $(y_a/x_a)/(y_b/x_b)$ definiert ist, wobei y_a die Gleichgewichts-Molfraktion der Produktkomponente in einem Dampfphasengemisch bei der Temperatur und dem Druck der Einsatzzusammensetzung in Kontakt mit der Membran, x_a die Gleichgewichts-Molfraktion der Produktkomponente in einem Flüssigphasengemisch bei der Temperatur und dem Druck der Einsatzzusammensetzung in Kontakt mit der Membran, y_b die Molfraktion der Kontaminante in dem Dampfphasengemisch und x_b die Molfraktion der Kontaminante in dem Flüssigphasengemisch ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die Produktkomponente aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus organischen Chemikalien, anorganischen Säuren, Verbindungen, die azeotrope Gemische mit Wasser oder Methanol bilden, und Gemischen davon.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Produktkomponente aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Butylalkohol, Ethylalkohol, Isopropylalkohol, Essigsäure, n-Propanol, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Methylethylketon, Salpetersäure, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Ethylenglykol und Gemischen davon.

13. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Produktkomponente ein Kohlenwasserstofföl und die Kontaminante Wasser ist, und das Wasser in der Einsatzzusammensetzung in Kontakt mit der Membran vorliegt als (i) eine einzige Fluidphase einer Lösung von Wasser und dem Öl oder als (ii) mehrere Fluidphasen, die eine öltreiche Phase mit einem geringeren Anteil Wasser, der in einem höheren Anteil des Öls gelöst ist, und die eine wasserreiche Phase mit einem geringeren Anteil des Öls aufweisen.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Wasser-Anfangskonzentration in der Einsatzzusammensetzung größer als etwa 1 Gew.-% und die Wasser-Endkonzentration in der Produktzusammensetzung kleiner als etwa 0,5 Gew.-% ist, und bei dem die Membranpermeation der ausschließliche Mechanismus zum Entfernen der Kontaminante aus der Einsatzzusammensetzung ist.

15. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Wasser-Anfangskonzentration mindestens etwa 1000 Teile pro Million, bezogen auf das Gewicht der Einsatzzusammensetzung, und die Wasser-Endkonzentration weniger als etwa 400 Teile pro Million, bezogen auf das Gewicht der Produktzusammensetzung, beträgt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem die Wasser-Anfangskonzentration weniger als etwa 2500 Teile pro Million, bezogen auf das Gewicht der Einsatzzusammensetzung, beträgt.

17. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das Aufbringen der treibenden Kraft das Anlegen eines Vakuums auf einer Permeatseite der Membran umfasst, wobei das Verfahren ferner das Einbringen eines Spülstroms von trockenem Inertgas in Kontakt mit der Permeatseite umfasst.

18. Verfahren zum Durchführen einer reversiblen chemischen Reaktion, um ein Reaktionsprodukt und ein Nebenprodukt herzustellen, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

(A) Bereitstellen von Reaktanden für die chemische Reaktion, bei der das Nebenprodukt aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus: Wasser, Methanol und einem Gemisch davon,

(B) Umsetzen der Reaktanden zu einer Reaktionsmasse, die das Reaktionsprodukt, das Nebenprodukt und verbleibende Reaktanden umfasst, die einen ersten Grad der Umwandlung von Reaktanden zum Produkt definieren,

- (C) Kontaktieren einer Membran, die eine selektiv permeable Schicht mit einem Perfluorpolymer umfasst, mit der Reaktionsmasse,
- (D) Aufbringen einer treibenden Kraft über die Membran hinweg, die ein selektives Permeieren des Nebenproduktes und ein Zurückhalten einer Reaktionsmasse bewirkt, die gegenüber der Reaktionsmasse von Schritt (B) am Nebenprodukt abgereichert ist,
- (E) Fortsetzen der chemischen Reaktion der an dem Nebenprodukt abgereicherten Reaktionsmasse,
- (F) Sammeln von Reaktionsmasse, die einen zweiten Grad der Umwandlung von Reaktanden zum Produkt definiert, der größer als der erste Umwandlungsgrad ist, und
- (G) wahlweises Zugeben von Reaktanden zur Reaktionsmasse von Schritt (F) und Wiederholen der Schritte (B)–(F).

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die chemische Reaktion aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus

- (i) einer Synthese von Estern durch Reaktion einer organischen Säure mit einem Alkohol,
- (ii) einer Synthese von Ethern durch Reaktion eines Aldehyds mit einem Alkohol,
- (iii) einer Synthese von Ketalen durch Reaktion eines Ketons mit einem Alkohol,
- (iv) einer Synthese von Iminen durch Reaktion eines Amins mit einem Aldehyd oder Keton,
- (v) einer Umesterung, die Methanol als Nebenprodukt erzeugt, und
- (vi) einer Synthese von Zuckerester durch Veresterung von Alkoholzucker.

20. Rohrleitungs-Ethanolrocknungssystem, umfassend

- (a) eine Fluidtransferleitung, die dazu eingerichtet ist, einen Strom aus einem flüssigen Gemisch von Ethanol und Wasser zu führen,
- (b) eine Vielzahl von Membranseparatoren, die jeweils eine Membran mit einer selektiv permeablen Schicht mit einem Perfluorpolymer umfassen, wobei die Module in einer Reihenströmungsanordnung vorliegen und so in der Transferleitung angeordnet sind, dass ein Retetatprodukt von einem der Membranseparatoren, der einem anderen der Membranseparatoren vorgeordnet ist, in den nachfolgenden Membranseparator eingespeist wird, und
- (c) eine Vielzahl von Erhitzern, die in der Rohrleitung so angeordnet sind, dass sich jeweils ein Erhitzer stromaufwärts jedes der Membranseparatoren befindet, wobei die Erhitzer dazu eingerichtet sind, den Flüssiggemischstrom auf eine vorgewählte Temperatur zu erwärmen, die eine Pervaporation von Wasser durch die Membran bewirkt.

21. Rohrleitungs-Ethanolrocknungssystem nach Anspruch 19, bei dem jeder Membranseparator ein langgestrecktes Membranmodul mit Hohlfasermembranen ist und die Transferleitung sowie das Modul koaxial ausgerichtet sind, so dass jedes Modul ein Segment der Transferleitung bildet.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

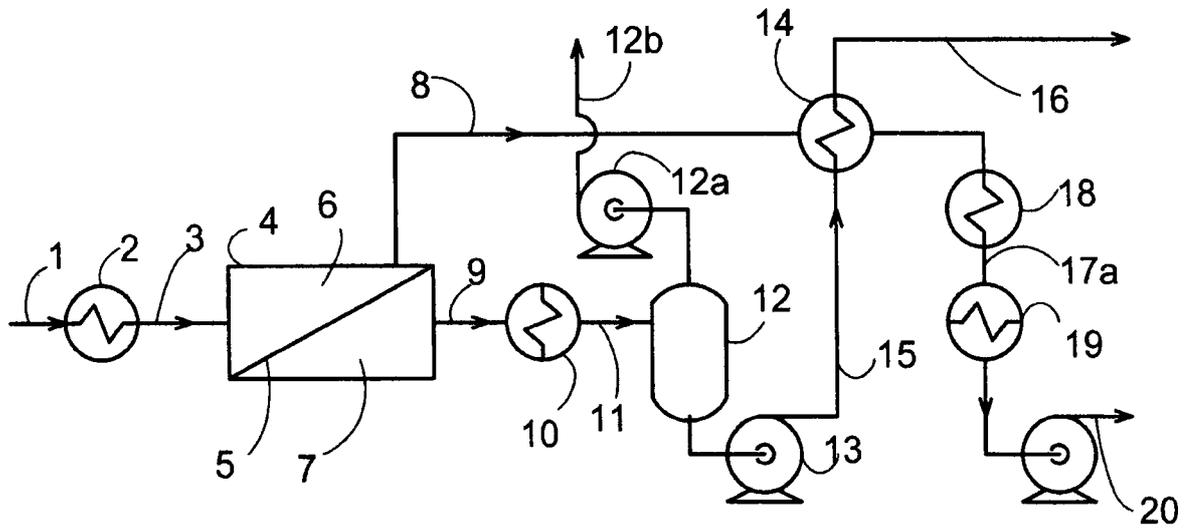


FIG. 1

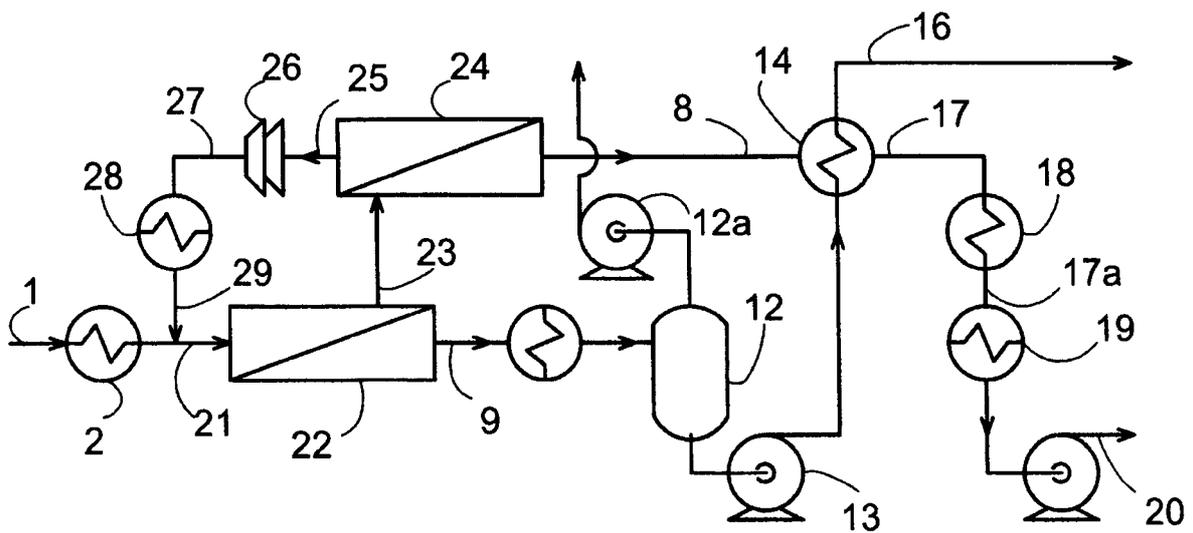


FIG. 2

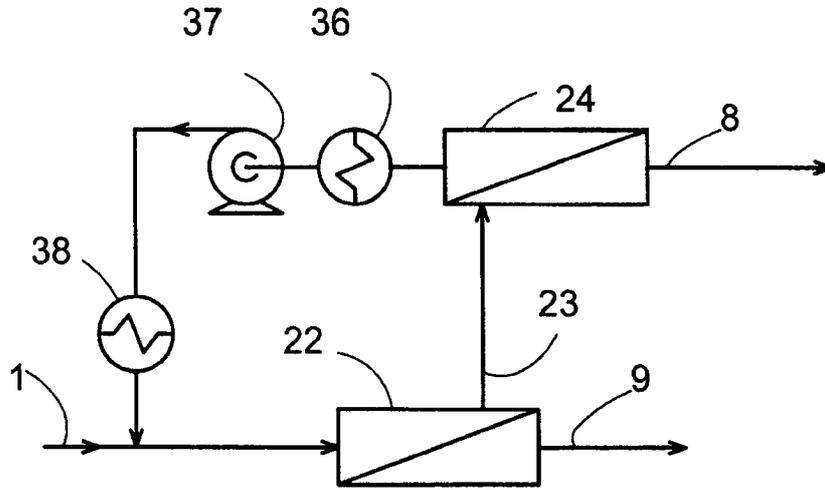


FIG. 3

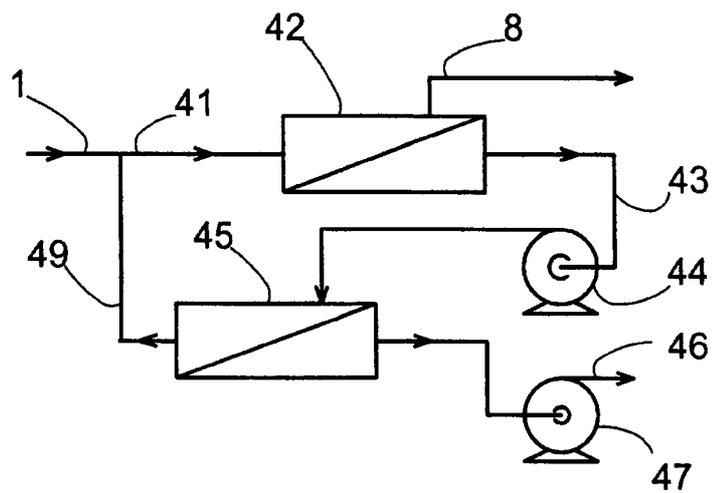


FIG. 4

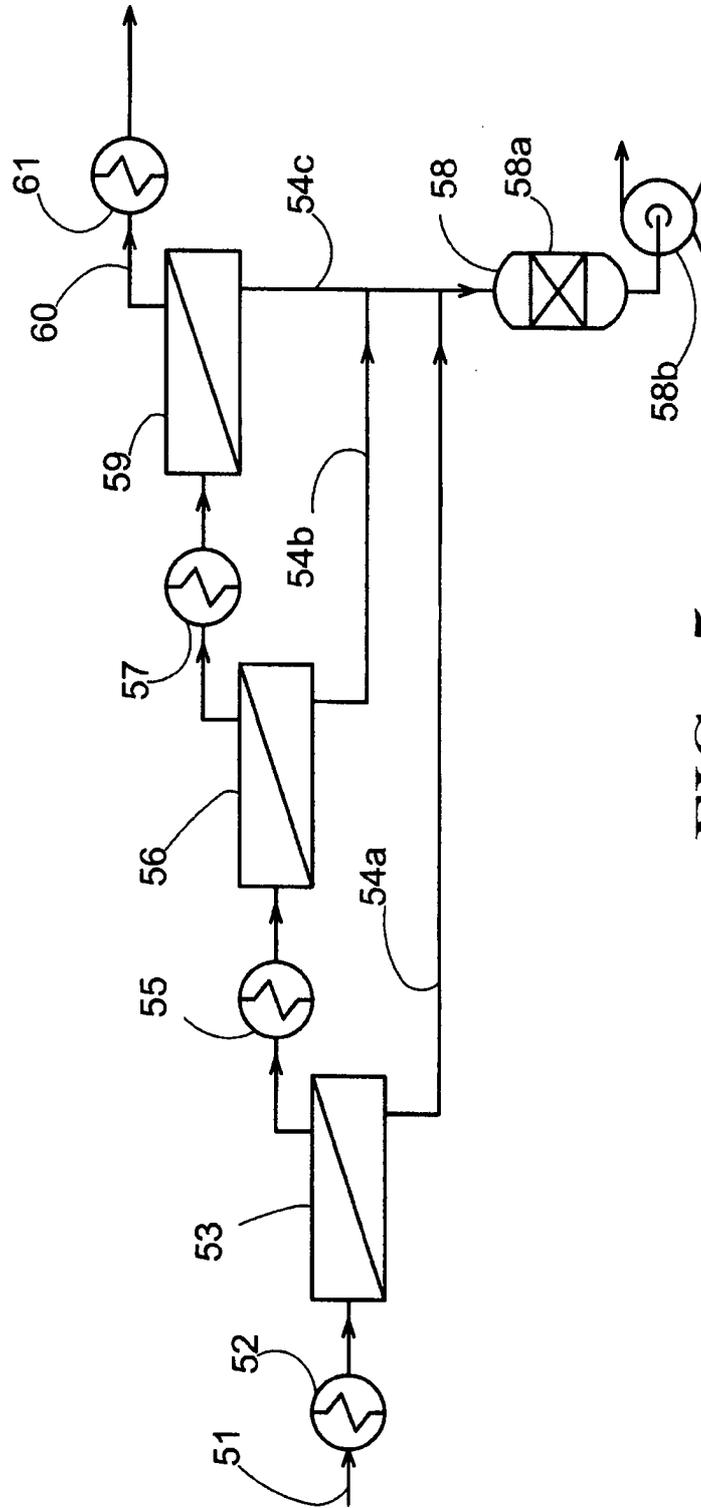


FIG. 5

Fig. 6A

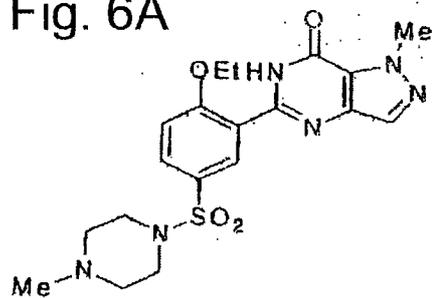


Fig. 6B

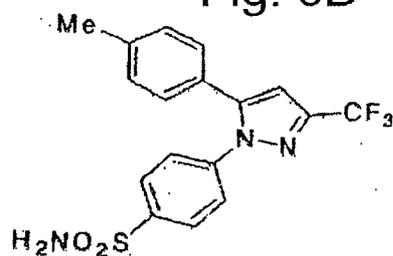


Fig. 6C

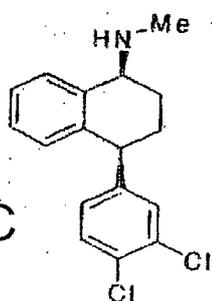


Fig. 6D

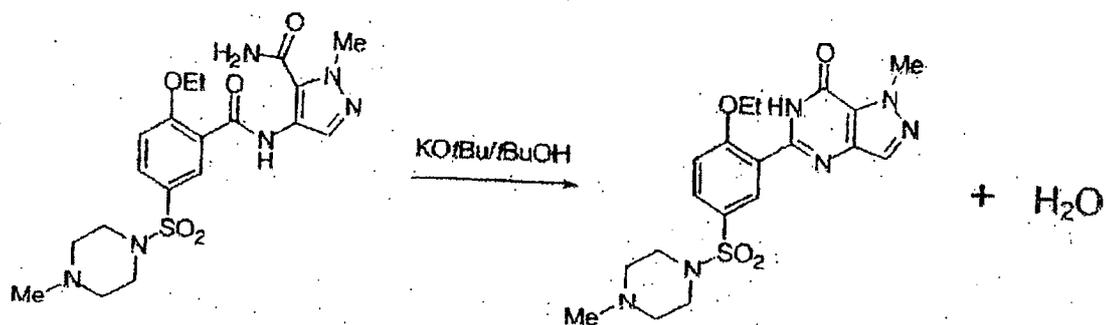
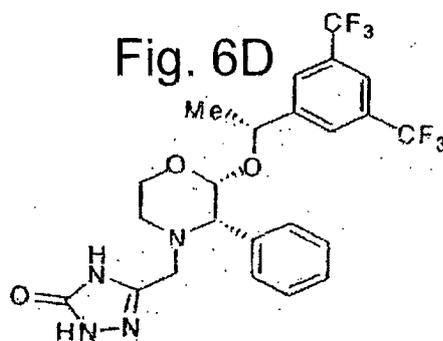


Fig. 7

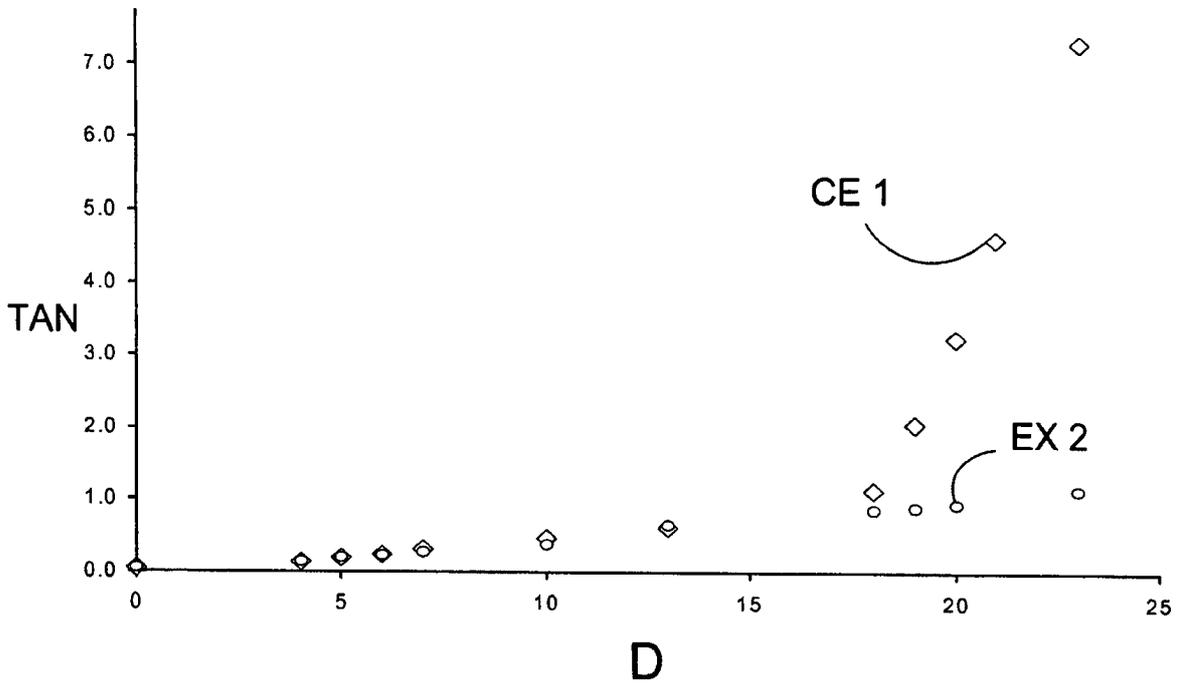


FIG. 8

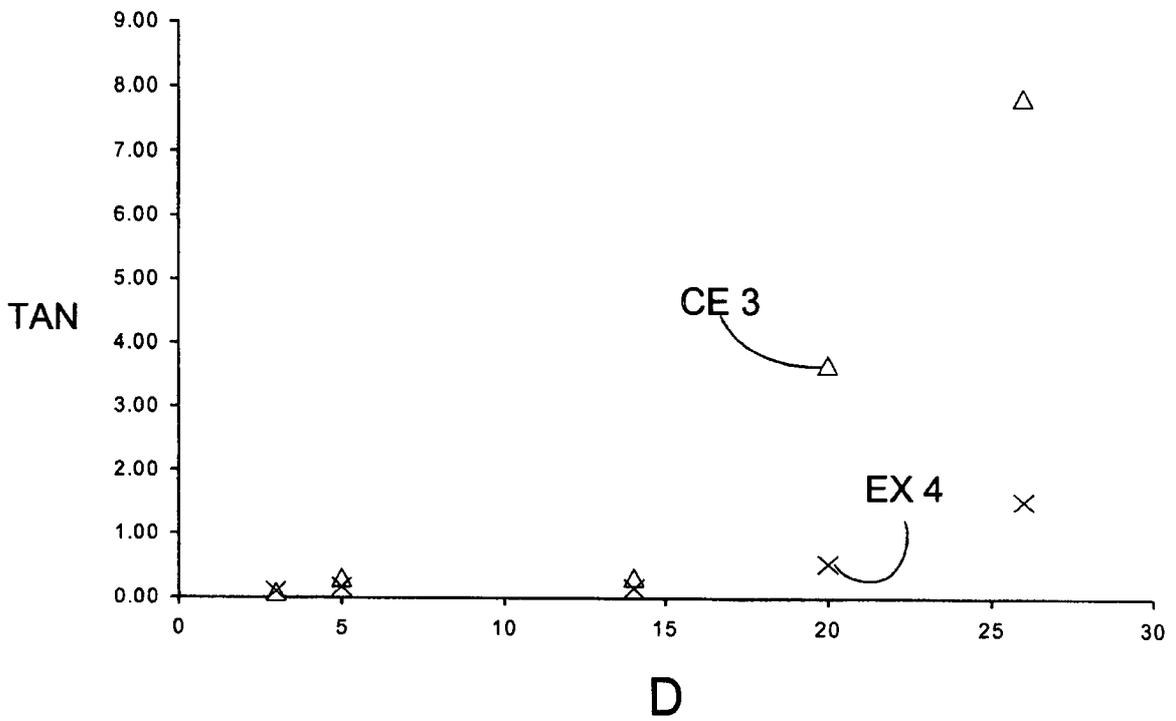


FIG. 14

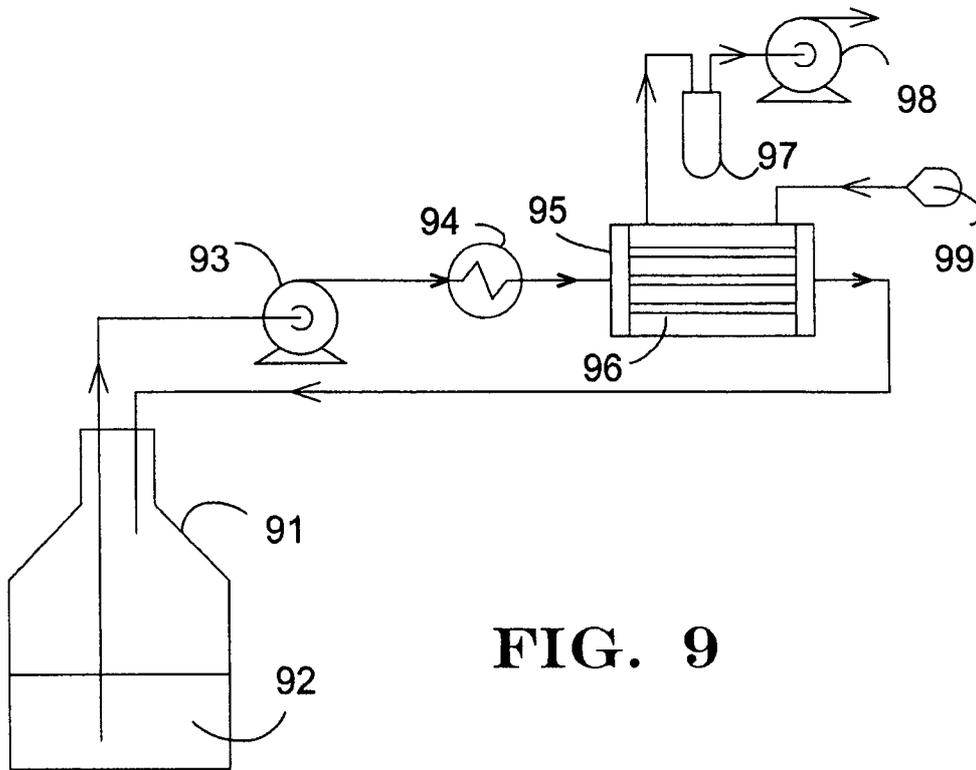


FIG. 9

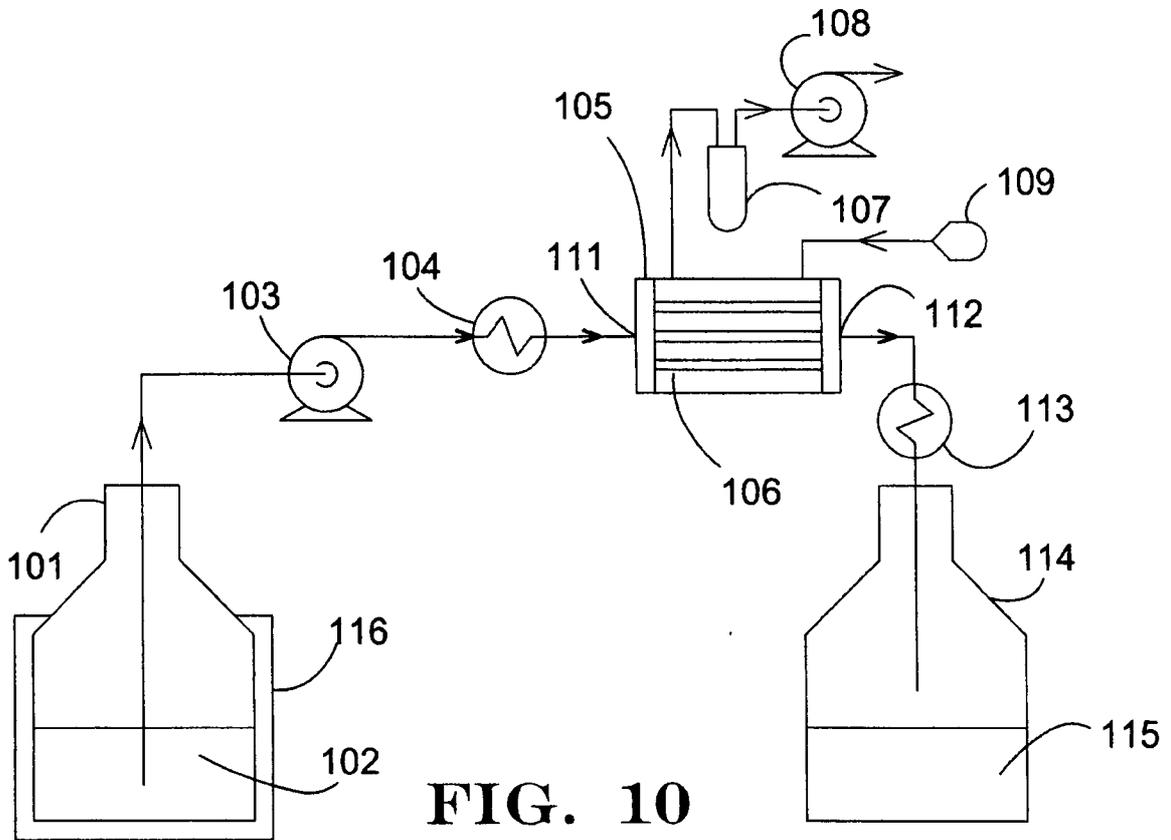


FIG. 10

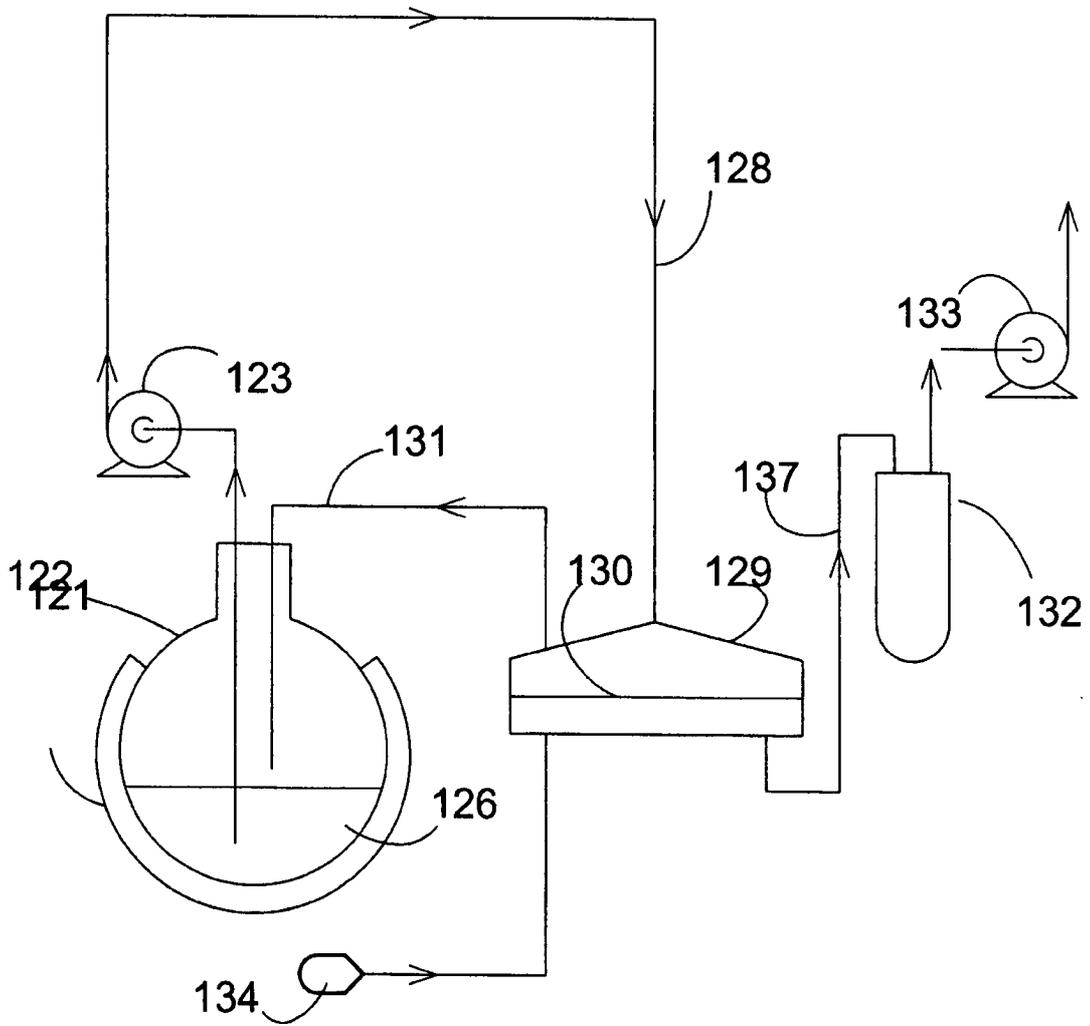


FIG. 11

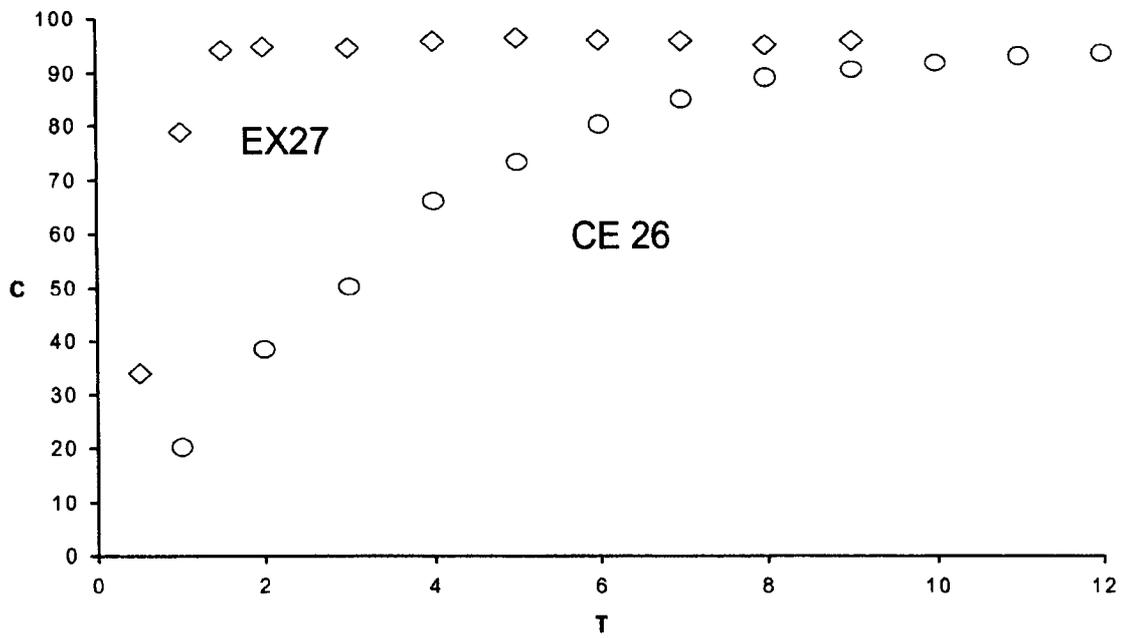


FIG. 12

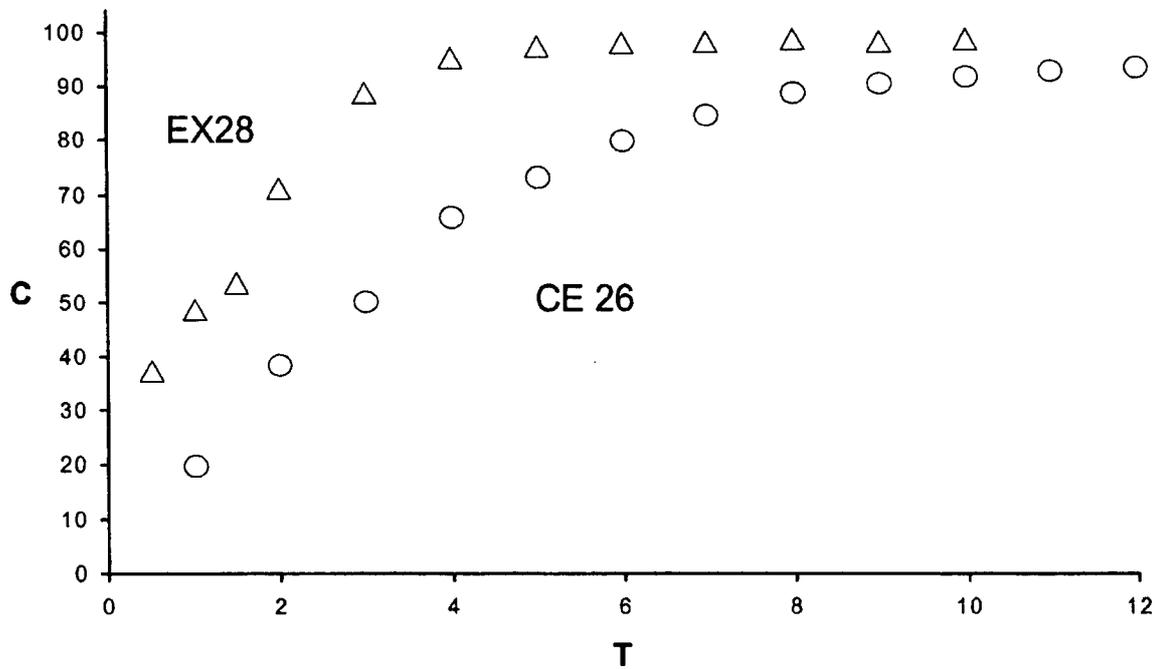


FIG. 13

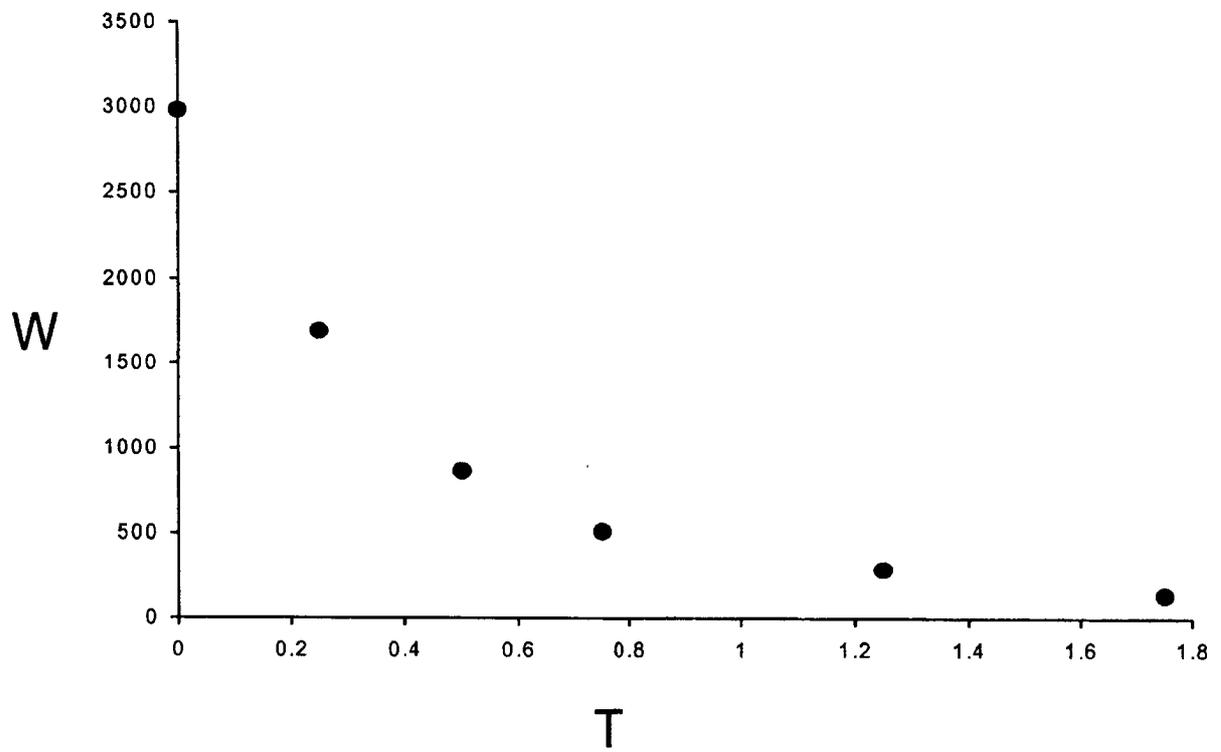


FIG. 15