



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : B01D 61/58, C12G 3/08 B01D 61/36, C13D 3/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/14497 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1991 (03.10.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH91/00063 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. März 1991 (18.03.91) (30) Prioritätsdaten: 934/90-5 21. März 1990 (21.03.90) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BUCHER-GUYER AG MASCHINENFABRIK [CH/CH]; CH-8166 Niederweningen (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GRESCH, Walter [CH/CH]; Boletstrasse 390, CH-8166 Niederweningen (CH). (74) Gemeinsamer Vertreter: BUCHER-GUYER AG MASCHINENFABRIK; Patentabteilung, CH-8166 Niederweningen (CH).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>

(54) Title: PROCESS FOR SELECTIVE REMOVAL OF VOLATILE SUBSTANCES FROM LIQUIDS

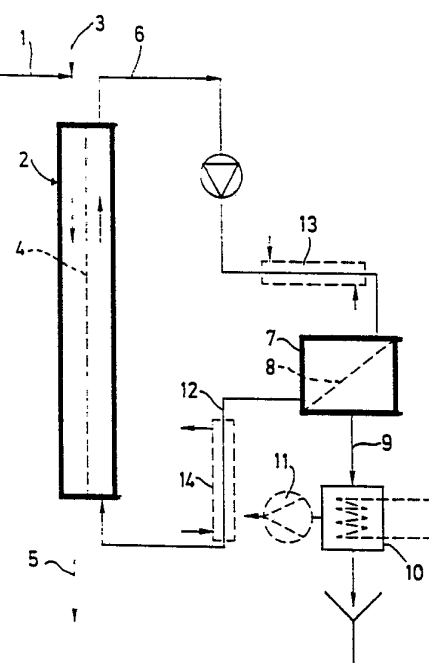
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SELEKTIVEN ENTFERNEN VON FLÜCHTIGEN STOFFEN AUS FLÜSSIGKEITEN

(57) Abstract

Volatile substances are separated as the permeate from the starting liquid in a membrane separating device (2) which operates on the reverse osmosis principle. Volatile substances are separated by a second membrane separating device in the form of a pervaporation device (7) arranged in the permeate circuit of the membrane separating device (2), whilst the non-volatile substances, e.g., flavourings, remain in the permeate circuit and are returned to the permeate side of the membrane separating device (2). As a result, the output of the second membrane separating device, which is responsible for a selective separation, can be appreciably improved without detriment to the product and therefore a better overall cost-benefit ratio is achieved.

(57) Zusammenfassung

In einer Membran-Trenneinrichtung (2), die nach dem Prinzip der Umkehr-Osmose arbeitet, werden flüchtige Stoffe als Permeat von der Ausgangsflüssigkeit abgetrennt. Im Permeatkreislauf der Membran-Trenneinrichtung (2) ist eine weitere Membran-Trenneinrichtung in Form einer Pervaporationseinrichtung (7) angeordnet, durch welche flüchtige Stoffe ausgeschieden werden, während die nichtflüchtigen Stoffe, z.B. Geschmacksstoffe, im Permeatkreislauf bleiben und zur Permeatseite der Membran-Trenneinrichtung (2) zurückgeführt werden. Dadurch kann die Leistung der weiteren für eine selektive Abtrennung verantwortliche Membran-Trenneinrichtung ohne Schädigung des Produkts erheblich verbessert werden und somit ein besseres Kosten-Nutzen-Verhältnis insgesamt erzielt werden.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

- 1 -

Verfahren zum selektiven Entfernen von flüchtigen Stoffen aus Flüssigkeiten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum selektiven Entfernen von flüchtigen Stoffen aus Flüssigkeiten, insbesondere von Alkohol aus Getränken sowie Aromastoffe und andere flüchtige Stoffe aus Säften und Extrakten durch Membran-Trennverfahren und mindestens ein weiteres Trennverfahren.

Alkoholische Getränke sind beispielsweise Wein, Bier oder fermentierte Fruchtsäfte. Bei der Entfernung des Alkohols aus diesen Getränken sollen die charakteristischen Geschmacksstoffe des Ausgangsgetränks möglichst unverändert im entalkoholisierten Getränk erhalten bleiben.

Als Ausgangsprodukt zur Entfernung von Aromastoffen kommen z.B. Säfte aus nicht vergorenem Obst, Beeren, Trauben sowie aus anderen pflanzlichen Produkten extrahierte Säfte (Extrakte) zur Gewinnung von natürlichen Aroma-Konzentraten, z.B. aus Hopfen, in Betracht. Dies gilt besonders zusammen mit der Herstellung von Konzentrat oder Trockenpulver vom entaromatisierten Saft oder Extrakt. Ferner können auch biotechnologisch hergestellte Säfte und Extrakte Ausgangsprodukt für das vorliegende Verfahren bilden.

Durch die WO 89/01965 ist ein Verfahren bekannt, bei dem die flüchtigen Stoffe der Ausgangsflüssigkeit durch ein Membranverfahren mit erhöhtem Transmembrandruck und durch Konzentrationsdifferenz abgetrennt werden. Dabei ist dem ersten Membranverfahren ein zweites Trennverfahren in Form einer Destillierkolonne nachgeschaltet,

- 2 -

durch die der Alkohol aus dem Permeat herausdestilliert wird. Das aus Aromastoffen, Salzen, Säuren und Extrakten bestehende Restpermeat wird dann wieder zum ersten Membrantrennverfahren zurückgeführt. Bei dieser bekannten Ausführung gehen in der Destillierkolonne und je nach Art des Membranverfahrens zum Teil noch flüchtige Komponenten des Getränkes verloren. Dadurch wird die geschmackliche Qualität des Getränkes beeinträchtigt.

Ferner ist es durch die EP 0332738 A1 bekannt, Alkohol durch das sogenannte Pervaporationsverfahren aus alkoholhaltigen Getränken zu entfernen. Hierbei wird das alkoholische Getränk vorgewärmt und einer Pervaporationsmembran zugeführt. Auf der Permeatseite der Membran ist der Partialdruck für den Alkohol durch Anlegen von Unterdruck oder eine niedrigere Kondensationstemperatur so weit erniedrigt, dass der Alkohol durch die Membran permeiert und als Dampf in den Permeatraum übergeht. Der Dampf wird durch eine in der Permeatleitung angeordnete Vakuumpumpe abgesaugt und in einem der Pervaporationsmembran permeatseitig nachgeschalteten Kondensator oder mehreren Kondensatorstufen wieder verflüssigt.

Nachteilig bei dieser bekannten Ausführung ist, dass zum Teil höherflüchtige Komponenten (Aromastoffe) aus dem Getränk oder aus dem Saft verlorengelangen, wodurch die Aromaqualität beeinträchtigt wird. Weitere, durch die jeweilige Betriebsart bedingte Nachteile entstehen dadurch, dass sich beispielsweise beim Betrieb der Pervaporationsanlage mit niedriger Temperatur, z.B. Raumtemperatur, eine sehr tiefe spezifische Leistung der Pervaporationsanlage ergibt und damit relativ teure Anlagen erforderlich sind. Wird dagegen die Pervaporationsanlage mit einer höheren Temperatur betrieben, so kann bei guter spezifischer Leistung mit zunehmender Temperatur eine erhöhte Produkt-Schädigung entstehen.

- 3 -

Bei der direkten Aroma-Abtrennung und Anreicherung nur mittels Pervaporation ist eine hohe Leistung (Flux) für die Aroma-Abtrennung aus Saft und gleichzeitig eine hohe Anreicherung nicht möglich. Man muss deshalb wählen zwischen hoher Leistung bei bescheidener Anreicherung, tiefer Leistung bei hoher Anreicherung und mittelmässiger Leistung bei einer mittelmässigen Anreicherung.

Für die Aroma-Abtrennung und Anreicherung werden hauptsächlich die bekannten thermischen Verfahren eingesetzt. Da hier bei höheren Temperaturen, z.B. 70° C, gearbeitet werden muss, um wirtschaftlich eine Konzentrierung von z.B. 150 bis 200-fach zu erzielen, entstehen Temperaturschädigungen am Produkt. Ferner ist der Anreicherungsfaktor bei ca. 150 bis 200-fach limitiert, obwohl wesentlich höhere Konzentrationsfaktoren erwünscht sind, um z.B. wirtschaftlich bei tieferen Temperaturen zur Erhaltung der Qualität einzulagern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs erwähnte Verfahren weiter zu verbessern und die Verluste von flüchtigen Stoffen und Komponenten bei guter Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu verringern.

Gemäss der Erfindung wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass das vorwiegend aus Wasser und flüchtigen Stoffen bestehende, flüssige Permeat durch mindestens ein Membran-Trennverfahren von der Ausgangsflüssigkeit abgetrennt, anschliessend flüchtige Stoffe durch mindestens ein weiteres Membran-Trennverfahren, welches zumindest die nicht-flüchtigen Stoffe praktisch nicht abtrennt, entfernt werden und danach der entstehende Rückstand mindestens teilweise zur Permeatseite des ersten Membrantrennverfahrens zurückgeführt wird.

- 4 -

Praktisch nichtflüchtige Stoffe in Getränken und Säften sind z.B. reine Geschmacksstoffe, insbesondere aus Salze, Extrakte und anorganische Säuren. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird der Verlust von Geschmacksstoffen aus dem Getränk bzw. dem entaromatisierten Saft verhindert, weil diese Stoffe nicht aus dem Gesamtsystem austreten können.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind den Patentansprüchen zu entnehmen.

Die Erfindung ist in der folgenden Beschreibung und der Zeichnung, die ein Ausführungsbeispiel darstellt, näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung des erfindungsgemässen Verfahrens zur Entalkoholisierung von Getränken und

Fig. 2 eine schematische Darstellung des erfindungsgemässen Verfahrens zur Entaromtisierung von Säften und Extrakten.

Beim Verfahren nach Fig. 1 wird das alkoholische Getränk über eine Leitung 1 der Retentatseite einer ersten Membran-Trenneinrichtung 2 zugeführt. Ueber eine Leitung 3 wird zusätzlich Wasser in die Retentatseite der Membran-Trenneinrichtung 2 eingeleitet. Die Membran-Trenneinrichtung 2 wird vorzugsweise im Umkehr-Osmose-Verfahren bei einem Druck von ca. 5 bis 60 bar und mehr betrieben. Das mit Wasser vermischte Getränk durchströmt in Pfeilrichtung die durch eine Membran 4 von der Permeatseite getrennte Retentatseite der Membran-Trenneinrichtung 2 und verlässt diese nach Abtrennung der flüchtigen Stoffe, die durch die Membran 4 zur Permeatseite diffundieren, als entalkoholisiertes Getränk über die Abfluss-

- 5 -

leitung 5. Dem Retentat wird soviel Wasser zugefügt, wie durch die Membran 4 hindurchdringen kann, so dass der Wassergehalt im entalkoholisierten Getränk wieder stimmt. Diese Wasserzufuhr gemäss Fig. 1 entspricht einer sogenannten Diafiltration, die bei mehrstufigem Betrieb in jeder Stufe erfolgen kann. Das Umkehr-Osmose-Verfahren respektive die Membran-Trenneinrichtung 2 wird vorzugsweise unterhalb der Schädigungsgrenze für das Getränk, z.B. bei höchstens 20° C, betrieben.

Neben der Umkehr-Osmose können im Prinzip für das erste Membran-Trennverfahren auch die bekannten Verfahren der Dialyse oder der Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt werden. Im Vergleich zu Dialyse-Verfahren wird mit dem Umkehr-Osmose-Verfahren eine wesentlich höhere Leistung (Flux) erzielt. Bei Verwendung von Ultra- und Mikrofiltration, die sich besonders für saubere Flüssigkeiten eignet, ist aufgrund von Druckanwendung und Porengrösse gegenüber der Dialyse eine relativ hohe Leistung möglich. Die Selektivität der Abtrennung ist aber weniger durch die Membran als durch die osmotischen Drucke auf beiden Membranseiten bestimmt.

Das aus Wasser, Ethanol (Alkohol), etwas Aromastoffen und nichtflüchtigen Stoffen (Geschmacksstoffe) bestehende Permeat durchströmt die Membran-Trenneinrichtung 2 vorzugsweise im Gegenstrom zum Retentatfluss und verlässt über eine Leitung 6 die Membrantrenneinrichtung 2. Vorzugsweise bei mehrstufigem Betrieb kann auch eine Anlage verwendet werden, bei der das Permeat die einzelnen Stufen im Kreuzstrom relativ zum Retentatfluss die Permeatseite durchströmt. Die Leitung 6 führt zu einer weiteren Membran-Trenneinrichtung, die vorzugsweise aus einer Pervaporationseinrichtung 7 besteht. Diese enthält eine Membran 8, die sich speziell zum Abtrennen von Etha-

- 6 -

nol aus Flüssigkeiten, die relativ wenig Ethanol enthalten, eignet. Dabei soll die Membran 8 möglichst wenig flüchtige Aromastoffe durchlassen.

Das dampfförmige Permeat enthält in erster Linie Ethanol und Spuren von Aromastoffen, aber praktisch keine nichtflüchtigen Stoffe (Geschmacksstoffe). Ueber eine Leitung 9, in der ein Kondensator 10 und eine Vakuumpumpe 11 angeordnet sind, verlässt das vorwiegend aus Alkohol bestehende Permeat die Pervaporationseinrichtung 7. Nach der Pervaporation wird der Alkohol entweder aufkonzentriert, wobei unerwünschte Komponenten entfernt werden, oder zu Essig fermentiert. Der Alkohol kann auch verdünnt, je nach Konzentration und Vorschriften, ins Abwasser geleitet werden.

Auf der Retentatseite der Pervaporationseinrichtung 7 wird die aus Wasser, Spuren von Alkohol, Aroma und nichtflüchtigen Stoffen bestehende Flüssigkeit über eine Leitung 12 wieder zurück in die Permeatseite der ersten Membran-Trenneinrichtung 2 geführt. Das Pervaporationsverfahren wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur betrieben, um eine gute Leistung zu erzielen. Hierzu ist der Pervaporationseinrichtung 7 ein Erhitzer 13 vorgeschaltet, in dem das aus der Membran-Trenneinrichtung 2 kommende Permeat auf z.B. 35° bis 60° C erhitzt und in die Pervaporationseinrichtung 7 eingeleitet wird. Um bei der Rückführung zur ersten Membrantrenneinrichtung die Flüssigkeit wieder auf ca. 20° abzukühlen, ist in der Leitung 12, falls noch notwendig (Verdampfungskühlung bei der Pervaporation), ein Kühler 14 angeordnet. Sollten aufgrund der zur Leistungsverbesserung relativ stark erhöhten Temperatur leichte Schädigungen der Wertstoffe im Kreislauf zwischen der ersten Membran-Trenneinrichtung 2 und dem weiteren Membrantrennverfahren (Pervaporationseinrichtung 7) entstehen, dann werden die geschädigten Komponenten weitgehend an einer Rückdiffusion ins Reten-

- 7 -

tat der ersten Membran-Trenneinrichtung 2 gehindert, wenn diese wie im Ausführungsbeispiel nach dem Umkehr-Osmose-Verfahren arbeitet.

Zur Abführung von geschädigten Komponenten im Dauerbetrieb kann, wenn diese nicht durch die Pervaporation entfernt werden, der Zirkulationskreislauf zwischen der ersten Membran-Trenneinrichtung 2 und der Pervaporations-einrichtung 7 zeitweise oder dauernd leicht geöffnet werden. Normalerweise ist dieser Kreislauf geschlossen, um zu verhindern, dass nicht flüchtige Stoffe aus dem Gesamtsystem in unerwünschtem Ausmasse austreten und somit verloren gehen. Vorzugsweise ist jedoch der Kreislauf zu mehr als 75 % der Umwälzmenge, gemessen nach dem weiteren Membran-Trennverfahren, geschlossen. Dies lässt sich z.B. durch Steuerung der Leistung des weiteren Membran-Trennverfahrens realisieren.

Das Pervaporationsverfahren hat den Vorteil, dass keine nichtflüchtigen Stoffe durch die Membran hindurchgehen, weil das Permeat dampfförmig ist. Ausserdem ist die Pervaporation für die selektive Anreicherung von flüchtigen Stoffen besonders geeignet.

Für sehr hohe qualitative Ansprüche hinsichtlich Selektivität wird vorzugsweise ein Pervaporations-Verfahren gewählt, nach dem auf der Permeatseite in bekannter Weise die flüchtigen Stoffe mittels einem nicht kondensierbaren wasserfeuchten Trägergas (z.B. wasserfeuchte Luft mit über 80 % Luftfeuchtigkeit) entfernt wird. Dabei verhindert der Wasserdampf im Trägergas bei hoher relativer Feuchtigkeit weitgehend eine Wasserpermeation durch die Pervaporations-Membrane, was die Selektivität, z.B. hinsichtlich Permeation von Alkohol gegenüber Aromastoffen, wesentlich verbessert. Um einen Druckanstieg im Permeat-Kreislauf des Umkehr-Osmose-Verfahrens aufgrund der stark verminderten Wasserpermeation durch die

- 8 -

Pervaporationsmembrane zu vermeiden, wird insbesondere bei dieser Verfahrensweise aus dem Permeatkreislauf des Umkehr-Osmose-Verfahrens ständig Flüssigkeit entzogen. Falls diese nicht durch eventuelle Anwendung höherer Temperaturen beim Pervaporations-Verfahren degeneriert wird, wird diese vorzugsweise flussabwärts zum Pervaporations-Verfahren abgezogen (nach Entfernung flüchtiger Stoffe) und je nach Gehalt an nicht flüchtigen zu entfernenden Stoffen, z.B. Alkohol, retentatseitig des Umkehr-Osmose-Verfahrens (Zufuhrleitung 15, 17, und/oder innerhalb der Membran-Trenneinrichtung 2) wieder zugefügt.

Ein Durckanstieg im Kreislauf zwischen dem ersten Membran-Trennverfahren und dem weiteren Trennverfahren, insbesondere bei einer Pervaporation mit sehr hoher Anreicherung, lässt sich auch dadurch vermeiden, indem der Retentat-Druck beim ersten Membran-Trennverfahren aufgrund des Druckes und/oder Volumens im oben erwähnten Kreislauf verändert wird. Zweckmässigerweise erfolgt dies durch eine automatische Regelung je nach Strömungsverhältnissen. Im Retentatstrom vom ersten Membran-Trennverfahren kann somit die Umwälzmenge und/oder der Systemdruck verändert werden.

In gewissen Fällen, z.B., wenn das weitere Trennverfahren mit Temperaturen über 20° C bis z.B. 60° C gefahren wird, was besonders bei der Pervaporation, betrieben mit wasserfeuchten Trägergas wegen Leistungssteigerung, wichtig ist, kann es auch sinnvoll sein, ständig eine relativ geringe, zeitlich ungefähr konstante Menge an Kreislauf-Flüssigkeit aus dem System direkt (nicht via Membranen) zu entfernen. Dadurch wird eine Anreicherung von Hitze degenerierter Komponenten vermieden und gleichzeitig werden zeitlich stabile Verhältnisse in der Zusammensetzung der Kreislauf-Flüssigkeit geschaffen, was wichtig ist für ein zeitlich stabiles hochqualitatives

- 9 -

Endprodukt.

Aufgrund des auf obige Art und Weise geregelten Druckes im Retentatstrom des ersten Membran-Trennverfahrens lässt sich auch bei relativ niedrigen Drücken eine Rückdiffusion von hitzdegenerierten Komponenten, welche das Endprodukt in der Qualität herabsetzen könnten, vermeiden.

Gegenüber einer direkten Entalkoholisierung mittels Pervaporation allein, entstehen mit dem erfindungsgemässen Verfahren, bei dem die Pervaporation im Permeat-Kreislauf eines ersten Membran-Trennverfahrens angeordnet ist, folgende wesentlichen Vorteile:

Durch die erfindungsgemässe Anordnung der Pervaporations-einrichtung 7 im Permeat-Kreislauf des Umkehr-Osmose-Verfahrens kann die Pervaporation bei höheren Temperaturen und somit mit besseren Leistungen praktisch ohne merkliche Schäden für das Produkt, das durch das Retentat des

Umkehr-Osmose-Verfahrens gebildet wird, betrieben werden. Es entstehen auch wesentlich geringere Verluste an Aromastoffen, da diese durch das System Umkehr-Osmose und Permeat-Kreislauf bei selektiver Alkohol-Abtrennung bei der Pervaporation weitgehend zurückgehalten werden. Trotz der relativ niedrigen Betriebstemperatur von ca. 20° C in der ersten Membran-Trenneinrichtung ist im Vergleich zur direkten Pervaporation oder Dialyse eine relativ hohe Leistung realisierbar.

Anstelle der Pervaporation kann als weiteres Membran-Trennverfahren auch die Membran-Destillation verwendet werden. Bei sorgfältigem Betrieb gehen auch bei diesem Verfahren keine nichtflüchtigen Stoffe durch die Membran hindurch. Ausserdem ist der thermodynamische Betrieb sehr wirtschaftlich. Als weiteres Membran-Trennverfahren

- 10 -

kann auch ein Umkehr-Osmose-Verfahren mit einem hohen Salz-Rückhalt, der vorzugsweise bei über 98 % liegt; resp. ein osmotisches Destillations-Verfahren mittels semipermeablen Membranen verwendet werden.

Je höher die Anreicherung beim weiteren Membran-Trennverfahren ist, desto weniger Wasser tritt aus dem Gesamtsystem aus. Das bedeutet auch, dass um so weniger Wasser durch die Membranen des ersten Membran-Trennverfahrens dringen kann. Die Folge davon ist, dass weniger Wertstoffe, auch flüchtige Stoffe, die man nicht abtrennen möchte, z.B. Aromastoffe, bei der Entalkoholisierung mitgerissen werden. Aus diesem Grund wird für das weitere Membran-Trennverfahren vorzugsweise ein solches gewählt, bei dem der Anreicherungsfaktor für anzureichernde flüchtige Stoffe wenigstens 6 ist, bezogen auf die Konzentration im Kreislauf des weiteren Membran-Trennverfahrens.

In Fig. 2 ist ein Ausführungsbeispiel für die Entaromatisierung und Aromaanreicherung von Säften und Extrakten mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Vor dem Entaromatisierungsprozess wird der Saft resp. das Extrakt über eine Leitung 15 mit einer Temperatur von weniger als 25° C einer Anlage 16 zur Kalt-Vorkonzentrierung zugeführt. In der Anlage 16 wird der Saft oder Extrakt vorzugsweise auf wenigstens das 2-fache, respektive 20° Bx kalt vorkonzentriert, um die Effizienz der Entaromatisierung zu verbessern. Zur Kalt-Vorkonzentrierung eignen sich z.B. Umkehr-Osmose, osmotische Destillation mittels semipermeablen Membranen, wobei die Membrane so gewählt wird, dass praktisch nur Wasser (resp. Wasser plus Alkohol bei Anwendung für Entalkoholisierung) hindurchgeht.

Nach der Kalt-Vorkonzentrierung wird das Retentat aus der Anlage 16 über eine Leitung 17 mit einer Temperatur von höchstens 25° C der Membran-Trennvorrichtung 2 zuge-

- 11 -

führt. Das aus Wasser und aufgrund entsprechender Wahl der Membrane aus möglichst wenig Aroma bestehende Permeat der Anlage 16 wird über eine Leitung 18 abgeführt. Neben der Vorkonzentrierung ist mit Ausnahme der Membranen der übrige Aufbau der Anlage gleich wie beim Entalkoholisierungsprozess gemäss Fig. 1. Sowohl für die Membran-Trenneinrichtung 2 als auch für die Pervaporations-einrichtung 7 werden für die Entaromatisierung Membranen verwendet, die sich für eine möglichst selektive Abtrennung und eine entsprechend hohe Anreicherung von Aromastoffen eignen. Dabei liegt bei der Umkehr-Osmose (Membran-Trenneinrichtung 2) das Schwergewicht auf der Leistung (Flux) und bei der Pervaporation das Schwergewicht auf der Anreicherung und dessen Selektivität. Solche Membranen sind im Handel sowohl für die Umkehr-Osmose als auch für die Pervaporation erhältlich.

Nach dem Durchlaufen der Membran-Trenneinrichtung 2 wird gemäss Fig. 2 das Retentat als entaromatisiertes Saft-Vorkonzentrat über die Leitung 5 abgeführt. Die nachfolgende Konzentrierung erfolgt vorzugsweise ebenfalls temperaturschonend z.B. mittels Umkehr-Osmose oder bei niedriger Temperatur arbeitender Verdampfung, z.B. Vakuum-Verdampfer mit Wärmepumpe oder Dünnschicht-Verdampfer. In einem integrierten System bildet der vorliegende Gesamtprozess z.B. gleichzeitig die erste Konzentrierstufe für die Konzentrierung insgesamt. Besonders interessant ist ein solcher Prozess für die Herstellung von sog. Kalt-Saft, welcher sich trotz Konzentrierung durch hohe Naturbelassenheit auszeichnet.

Das Permeat der Membran-Trenneinrichtung 2 wird wie beim Entalkoholisierungsprozess über die Leitung 6 der Pervaporationseinrichtung 7 zugeführt und verlässt diese als Aroma-Konzentrat über die Leitung 9. Die Rückstände werden wie beim Entalkoholisierungsprozess über die Leitung 12 zur Permeatseite der Membrantrenneinrichtung 2 zurück-

- 12 -

geführt.

Aufgrund des Verfahrens nach Fig. 2 ist der erfindungsgemäße Entaromatisierungsprozess auch in alle entsprechende Konzentrierprozesse integrierbar, wie dies bei der konventionellen thermischen Entaromatisierung üblich ist.

Die erfindungsgemäße Vorkonzentrierung ist nicht nur bei der Entaromatisierung, sondern auch bei der Entalkoholisierung anwendbar, insbesondere dann, wenn auf sehr niedrige Restalkoholgehalte entalkoholisiert werden soll, z.B. < 0,1 %. Dabei sollte die Vorkonzentrierung mindestens das 3-fache betragen. Bei der Entalkoholisierung ergeben sich durch thermische Vorkonzentrier-Verfahren, welche bei niedrigen Temperaturen arbeiten (z.B. Vakuum-Verdampfer mit oder ohne Wärmepumpe) besonders kostengünstige Lösungen. Vorzugsweise werden Membran-Vorkonzentrierung und thermische Vorkonzentrierung kombiniert angewendet, um die Qualität noch zu verbessern.

Obwohl die Pervaporation aus Qualitätsgründen für die abzutrennenden und anzureichernden Aromastoffe vorzugsweise bei einer Temperatur unter 40° C betrieben wird, ist aufgrund unterschiedlicher Membranprozesse und des beide Prozesse verbindenden Kreislaufes eine wirtschaftlich interessante Gesamtlösung möglich, so dass gegenüber z.B. der Pervaporation alleine z.B. ein wesentlich besserer Kosten-Nutzen-Effekt entsteht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch in Spezial-Fällen sinnvoll anzuwenden, wenn nur die gewonnenen und an gereicherten flüchtigen Stoffe genutzt werden und das Retentat weitgehend ungenutzt bleibt. Besonders interessant sind hier Fälle, wo eine erhöhte Reinheit der flüchtigen Stoffe gefordert wird. Beispiele dafür sind Produkte und Zwischenprodukte für die Pharmazie, Riechstoffe

- 13 -

etc.

Dem Kreislauf des erfindungsgemässen Verfahrens können auch Stoffe von aussen zugesetzt werden, z.B. entalkoholisierte Wein, Aroma etc., insbesondere damit rascher ein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

P A T E N T A N S P R U E C H E

1. Verfahren zum selektiven Entfernen von flüchtigen Stoffen aus Flüssigkeiten, insbesondere von Alkohol aus Getränken sowie Aromastoffe und andere flüchtige Stoffe aus Säften und Extrakten durch Membrantrennverfahren und mindestens ein weiteres Trennverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das vorwiegend aus Wasser und flüchtigen Stoffen bestehende, flüssige Permeat durch mindestens ein Membran-Trennverfahren von der Ausgangsflüssigkeit abgetrennt, anschließend flüchtige Stoffe durch mindestens ein weiteres Membran-Trennverfahren, das zumindest die nichtflüchtigen Stoffe praktisch nicht abtrennt, entfernt werden und danach der entstehende Rückstand mindestens teilweise zur Permeatseite des ersten Membran-Trennverfahrens zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wahl der Membran-Trennverfahren und der Membranen so erfolgt, dass das erste Membran-Trennverfahren für eine Abtrennung der flüchtigen Stoffe mit relativ hoher Leistung von der Ausgangsflüssigkeit und das weitere Membran-Trennverfahren für hohe und selektive Anreicherung von flüchtigen Stoffe geeignet ist.

- 15 -

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Membran-Trennverfahren nach dem Umkehr-Osmose-Prinzip arbeitet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Membran-Trennverfahren nach dem Prinzip der Dialyse oder Ultra- und Mikrofiltration arbeitet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Membran-Trennverfahren nach dem Prinzip der Pervaporation arbeitet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass im Permeat-Kreislauf (6, 12) der ersten Membran-Trenneinrichtung (2) eine Pervaporationseinrichtung (7) angeordnet ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pervaporationseinrichtung (7) bei einer Temperatur von ca. 30° bis 60° C betrieben wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Kreislauf zwischen dem ersten Membran-Trennverfahren und dem weiteren Mem

- 16 -

bran-Trennverfahren vorwiegend geschlossen oder leicht geöffnet ist.

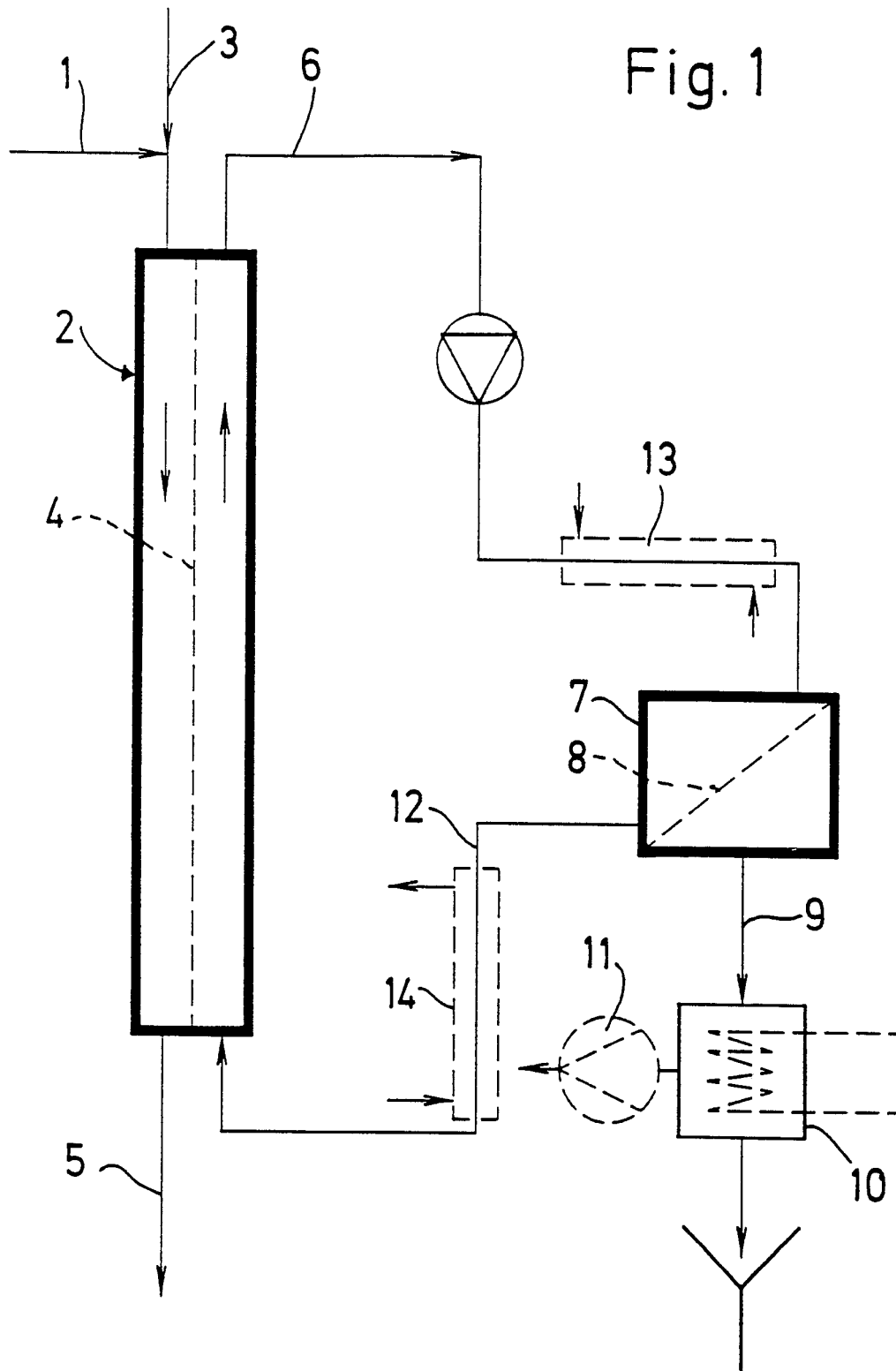
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anreicherungsfaktor des weiteren Membran-Trennverfahrens für anzureichernde flüchtige Stoffe wenigstens 6 beträgt, bezogen auf die Eingangs-Konzentration des weiteren Membran-Trennverfahrens.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Membran-Trennverfahren und/oder das weitere Membran-Trennverfahren einstufig oder mehrstufig betrieben wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für das weitere Membran-Trennverfahren das Membran-Destillations-Verfahren verwendet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für das weitere Membran-Trennverfahren ein Umkehr-Osmose-Verfahren mit einem hohen Salz-Rückhalt verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Salz-Rückhalt vorzugsweise über 98 % liegt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass für das weitere Trennverfahren ein osmotisches Destillations-Verfahren mit semipermeablen Membranen verwendet wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zur Entaromatisierung der Saft resp. Extrakt vorzugsweise auf wenigstens das 2-fache, respektive 25° Bx kalt vorkonzentriert wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Membran-Trenneinrichtung (2) eine nach dem Umkehr-Osmose-Verfahren und/oder osmotische Destillations-Verfahren mittels semipermeablen Membranen arbeitende Anlage (16) zur Kalt-Vorkonzentrierung des Saftes resp. Extraktes vorgeschaltet ist.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Membrane des Umkehr-Osmose- resp. des osmotischen Destillations-Verfahrens so gewählt wird, dass praktisch nur Wasser bei Entaromatisierung und Wasser und Alkohol bei Entalkoholisierung hindurchgeht.

18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine Anlage zur Tieftemperatur-Vorkonzentrierung für eine nachfolgende Entalkoholisierung aus einem thermischen Verfahren besteht.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Entaromatisierungsprozess in einen üblichen Konzentrier-Prozess integriert ist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14 und 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass zur Entalkoholisierung die Ausgangsflüssigkeit auf mindestens das 3-fache kalt vorkonzentriert wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Anlage zur Entalkoholisierung und Entaromatisierung mit zwei unterschiedlichen Membranprozessen, die durch den Kreislauf (6, 12) miteinander verbunden sind, betrieben wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass nur die gewonnenen und angereicherten flüchtigen Stoffe als Produkt genutzt werden, während das Retentat weitgehend ungenutzt bleibt.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck und/oder das Volumen im Kreislauf zwischen dem ersten und dem weiteren Trennverfahren durch Veränderung des Druckes im Retentatstrom vom ersten Membran-Trennverfahren automatisch konstant gehalten wird.

Fig. 1



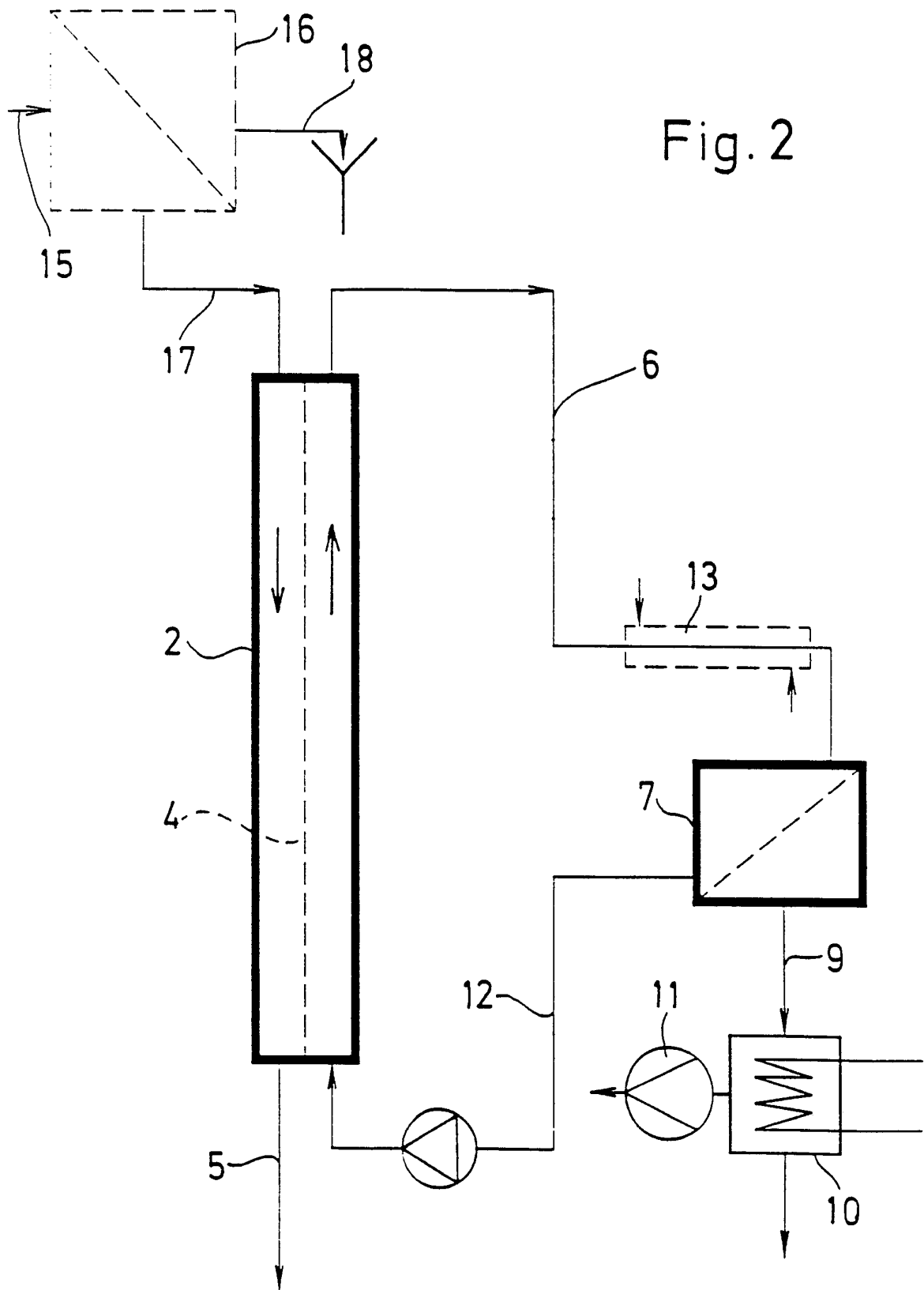


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/CH 91/00063**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl. ⁵ : B 01 D 61/58, C 12 G 3/08, B 01 D 61/36, C 13 D 3/16				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
Int.Cl. ⁵ : B 01 D 61/00, C 12 G 3/00, C 13 D 3/00				
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
A	WO, A, 89/01965 (BUCHER-GUYER AG) 9 March 1989 (cited in the application)			
A	Journal of Membrane Science, vol. 16, No: 1/3, December 1983, Elsevier Science Publishers B.V., (Amsterdam, NL) M.H.V. Mulder et al.: "Ethanol-water separation by pervaporation", pages 269-284 see in particular figure 1, page 270			
A	WO, A, 89/10703 (BUCHER-GUYER AG) 16 November 1989			
A	EP, A, 0258884 (MITSUBISHI RAYON ENGINEERING) 9 March 1988			
A	WO, A, 82/02405 (M. BONNEAU) 22 July 1982			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
6 June 1991 (06.06.91)	19 July 1991 (19.07.91)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
European Patent Office				

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

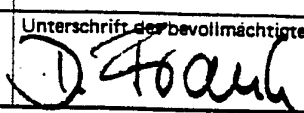
CH 910063
SA 45367

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 16/07/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A- 8901965	09-03-89	CH-A- 676676	28-02-91
		EP-A- 0328596	23-08-89
		US-A- 4988525	29-01-91
-----	-----	-----	-----
WO-A- 8910703	16-11-89	EP-A- 0377685	18-07-90
-----	-----	-----	-----
EP-A- 0258884	09-03-88	JP-A- 63062504	18-03-88
		US-A- 4875980	24-10-89
-----	-----	-----	-----
WO-A- 8202405	22-07-82	FR-A- 2497825	16-07-82
		AU-A- 8000782	02-08-82
		EP-A, B 0069137	12-01-83
		US-A- 4499117	12-02-85
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/CH 91/00063**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁵		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ B 01 D 61/58, C 12 G 3/08, B 01 D 61/36, C 13 D 3/16		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	B 01 D 61/00, C 12 G 3/00, C 13 D 3/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	WO, A, 89/01965 (BUCHER-GUYER AG) 9. März 1989 (in der Anmeldung erwähnt) --	
A	Journal of Membrane Science, Band 16, Nr. 1/3, Dezember 1983, Elsevier Science Publishers B.V., (Amsterdam, NL) M.H.V. Mulder et al.: "Ethanol-water separation by pervaporation", Seiten 269-284 siehe insbesondere Figur 1, Seite 270 --	
A	WO, A, 89/10703 (BUCHER-GUYER AG) 16. November 1989 --	
A	EP, A, 0258884 (MITSUBISHI RAYON ENGINEERING) 9. März 1988 --	./...
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
6. Juni 1991	19. 07. 91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift der bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	 Mme Dagmar FRANK	

III.EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO, A, 82/02405 (M. BONNEAU) 22. Juli 1982 -----	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

CH 9100063
 SA 45367

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 16/07/91
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A- 8901965	09-03-89	CH-A- 676676	28-02-91
		EP-A- 0328596	23-08-89
		US-A- 4988525	29-01-91
WO-A- 8910703	16-11-89	EP-A- 0377685	18-07-90
EP-A- 0258884	09-03-88	JP-A- 63062504	18-03-88
		US-A- 4875980	24-10-89
WO-A- 8202405	22-07-82	FR-A- 2497825	16-07-82
		AU-A- 8000782	02-08-82
		EP-A, B 0069137	12-01-83
		US-A- 4499117	12-02-85

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82