



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 06 14 (P. 224967).

Pierwszeństwo: 79 06 15 dla zastrz. 3,4,9—15;
79 09 07 dla zastrz. 16—22;
79 10 27 dla zastrz. 1,2,5,6,7,8,
Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 81 03 13

Opis patentowy opublikowano: 1987 02 25

Int. Cl.⁸

C12G 3/08

C12C 11/00

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Akzo nv., Arnhem (Holandia)

Sposób redukowania zawartości alkoholu w sfermentowanych napojach i urządzenie do redukowania zawartości alkoholu w sfermentowanych napojach

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób redukowania zawartości alkoholu w sfermentowanych napojach i urządzenie do redukowania zawartości alkoholu w sfermentowanych napojach, takich jak piwo, wino, szampan i tym podobne.

Od lat podejmowane są, z różnych powodów próby otrzymywania sfermentowanych napojów takich jak piwo, wino, szampan i tym podobne ze zredukowaną zawartością alkoholu. Jednym z powodów jest dopuszczalna zawartość alkoholu we krwi kierowców, którą pozwala zachować na żądanym poziomie produkcja napojów o zredukowanej zawartości alkoholu. Innym ważnym powodem jest to, że wprawdzie prawie wszystkie sfermentowane napoje są dopuszczalne dla chorych na cukrzycę, jednak te, które w stosunku do normalnie sfermentowanych napojów mają wyższą zawartość alkoholu, są dla nich niewskazane.

Rozróżnia się trzy typy piwa o zredukowanej zawartości alkoholu:

1. piwo, w którym zawartość alkoholu zredukowana jest do 2—3% wagowych,

2. piwo, w którym zawartość alkoholu zredukowana jest do 1,5% wagowych i które określane jest jako niskoalkoholowe,

3. piwo, w którym zawartość alkoholu leży poniżej 0,5% wagowych i które określane jest jako piwo bezalkoholowe.

Piwo o zredukowanej zawartości alkoholu otrzymywane było dotychczas dwiema zasadniczo róż-

2

niącymi się drogami: przez odpowiedni wybór sposobu wytwarzania lub przez dodatkowe traktowanie otrzymanego w zwykły sposób piwa pełnego.

Do pierwszego rodzaju należą:

- 5 — redukowanie ilości brzoeczki podstawowej
- nastawianie niższego stopnia końcowej fermentacji
- stosowanie mniej sfermentowanych drożdży.

Podczas gdy nie w pełni sfermentowane piwo musi być mniej lub bardziej słodkie, w zależności od stopnia sfermentowania i dzięki niesfermentowanej ewentualnie niedofermentowanej brzoeczce zyskują szczególny smak, piwo otrzymywane z mniejszą ilością brzoeczki (tzw. piwo wyszynkowe) ma smak zbyt wodnisty.

Przy dodatkowym traktowaniu normalnie sfermentowanego piwa, alkohol oddzielany jest w żądanej ilości z gotowego piwa przez

- 15 — destylację pod ciśnieniem atmosferycznym
- 20 — destylację pod próżnią lub
- osmozę odwracalną.

Oprócz tego proponowane jest jeszcze selektywne oddzielanie alkoholu na żywicach adsorpcyjnych i metody wymrażania.

25 Podczas gdy destylacja pod ciśnieniem atmosferycznym, z powodu denaturalizacji białka, podwyższenia zawartości hydroksymetylofurfuruolu i całego szeregu nie znanych dokładnie reakcji kilku składników piwa, w podwyższonej temperaturze, prowadzi do produktu o silnie zmienionym smaku, moż-

na to zjawisko znacznie zmniejszyć przez zastosowanie destylacji próżniowej, lecz nie można go zahamować, ponieważ już przy nieznacznym podwyższeniu temperatury osiąga się niekorzystne zmiany substancji gorzkich.

Zasadniczo, w dotychczasowych próbach, także inne sfermentowane napoje, takie jak wino gronowe, wino owocowe lub szampan o zredukowanej zawartości alkoholu, otrzymywane były analogicznymi sposobami, jak te, które są znane przede wszystkim dla piwa.

Znane są sposoby redukcji zawartości alkoholu w napojach wykorzystujące zjawisko osmozy odwracalnej. Sposoby takie opisane są w opisach patentowych RFN nr nr 2 135 938, 2 243 800, 2 333 094, 2 409 609 i 2 415 917.

W opisie patentowym RFN nr 2 135 938 proponowane jest na przykład otrzymywanie piwa niskoalkoholowego lub bezalkoholowego za pomocą osmozy odwracalnej przez błony półprzepuszczalne z octanu celulozy lub nylonu, przy czym wymagane po stronie piwa ciśnienie może osiągnąć maksymalnie wartość $1,066 \cdot 10^6$ Pa i wytwarzane jest za pomocą pomp tłokowych z powietrznikiem. Wady opisanej powyżej metody są oczywiste. Po pierwsze z piwa oddziela się nie tylko alkohol, lecz również woda, tak że w ten sposób skondensowane piwo musi być następnie rozcieńczane wodą, lub musi być osiągana poprzednia lub żądana brzczełka podstawowa przez sporządzanie mieszaniny z normalnie sfermentowanym piwem. Takie postępowanie ma jednak wpływ na smak. Poza tym do przeprowadzenia opisanego sposobu konieczne jest w każdym przypadku wysokie ciśnienie w układzie i wysoka różnica ciśnień na membranie. Tłoczenie z powodu napędu z systemem powietrznikiem natępuje pulsacyjnie i w związku z tym prowadzi do uszkodzeń spowodowanych ciśnieniem w układzie i na membranie.

Dużą wadę osmozy odwracalnej stanowi więc wysokie ciśnienie w układzie po stronie piwa wynoszące około $1,03975 \cdot 10^6$ — $1,06625 \cdot 10^6$ Pa, któremu przeciwdziała ciśnienie wypływowe $4,053 \cdot 10^5$ Pa. Osiągana wysoka różnica ciśnień, większa od $25 \cdot 10^5$ Pa powoduje znaczne trudności aparaturowe, a przy tym obok alkoholu oddziela się od piwa także znaczna część wody. Jak pokazują wyżej wymienione opisy patentowe, z tego powodu potrzebne są szczególne sposoby służące do ponownego wprowadzenia wody do piwa.

Znane są też różnego rodzaju urządzenia do redukcji zawartości alkoholu w napojach sfermentowanych stosowane w znanych sposobach, lecz i one obciążone są licznymi wadami podobnie jak znane sposoby.

Zadaniem wynalazku jest dostarczenie sposobu oraz urządzenia do redukcji zawartości alkoholu do żądanej wielkości w wytwarzanych zwykłym sposobem sfermentowanych napojach takich jak piwo, wino, szampan i tym podobne, bez szczególnego wpływu na smak napojów.

Zadanie to zostało rozwiązane według wynalazku w ten sposób, że sfermentowany napój przepuszcza się wzdłuż błony dializującej, po drugiej stronie której przepływa płyn dializacyjny, przy czym

różnica ciśnień między sfermentowanym napojem i płynem dializacyjnym jest mniejsza niż $5 \cdot 10^4$ Pa. Korzystnie różnica ciśnień między sfermentowanym napojem a płynem dializacyjnym jest mniejsza niż $1 \cdot 10^5$ Pa, zwłaszcza mniejsza niż $5 \cdot 10^4$ Pa, a szczególnie mniejsza niż $1 \cdot 10^4$ Pa.

Według korzystnego wariantu sposobu sfermentowany napój poddaje się dializie i dodatkowo ultrafiltracji. Korzystnie ultrafiltrację prowadzi się jako oddzielony od dializy stopień sposobu, a zwłaszcza oddzielny stopień ultrafiltracji dołączony jest po stopniu dializy.

Korzystnie dodatkową ultrafiltrację prowadzi się przez zastosowanie błony dializującej, dla której szybkość przepływu rozpuszczalnika na jednostkę ciśnienia wynosi $0,05$ — $0,23$ ml/m² · h · Pa.

Dializę prowadzi się korzystnie przez błonę dializującą, która ma niewielką przepuszczalność dla cząsteczek o ciężarze cząsteczkowym wyższym niż 100.

Stosowany w procesie dializy płyn dializacyjny korzystnie zawiera substancje znajdujące się w ekstrakcie sfermentowanego napoju. Jako płyn dializacyjny stosuje się też otrzymany w dowolny sposób, bezalkoholowy, sfermentowany napój, odpowiadający napojowi poddawanemu dializie. Alkohol nagromadzony w płynie dializacyjnym oddziela się od niego przez adsorpcję, ekstrakcję, osmozę odwracalną i/lub destylację. Uwolniony po dializie od alkoholu płyn dializacyjny ponownie używa się jako płyn dializacyjny w procesie dializy.

Dializę sfermentowanych napoi zawierających dwutlenek węgla prowadzi się pod ciśnieniem, w obrębie którego leży ciśnienie nasycenia dwutlenkiem węgla nasyconego roztworu, przy czym płyn dializacyjny zawiera dwutlenek węgla w ilości odpowiadającej zawartości dwutlenku węgla w sfermentowanym napoju.

Urządzenie według wynalazku do redukcji zawartości alkoholu w sfermentowanych napojach zawiera błonę dializującą umieszczoną w obudowie składającej się z pierwszej komory, do której doprowadzone są pierwszy przewód doprowadzający i pierwszy przewód odprowadzający oraz z drugiej komory do której doprowadzane są drugi przewód doprowadzający i drugi przewód odprowadzający, przy czym obie komory oddzielone są od siebie błoną dializującą i zwykłymi, nieprzepuszczającymi cieczy uszczelkami i/lub ścianami działowymi; agregat napędowy połączony z pierwszą komorą i drugą komorą pracujący pod ciśnieniem statycznym; przyrządy mierzące wielkość przepływu umieszczone na pierwszym i drugim przewodzie doprowadzającym i/lub pierwszym i drugim przewodzie odprowadzającym; urządzenia regulujące stałą niewielką różnicę ciśnień między pierwszą komorą i drugą komorą; urządzenia regulujące dowolny lecz niewiele różniący się w obu komorach poziom ciśnienia oraz urządzenie wyrównujące temperaturę cieczy przepływającej przez pierwszą komorę i/lub przez drugą komorę.

Agregat tłoczący nie zawiera części ruchomych i pracuje tylko pod ciśnieniem statycznym. Korzystnie co najmniej jeden z agregatów tłoczących stanowi zbiornik cieczy zasilany gazem obojętnym.

W innym przykładzie wykonania błona dializująca występuje w postaci uszczelnionych modułów połączonych z obudową w sposób rozłączny.

Według jednego z wariantów wykonanie co najmniej na pierwszym lub drugim przewodzie doprowadzającym i/lub na pierwszym lub drugim przewodzie odprowadzającym umieszczony jest agregat dozujący dwutlenek węgla.

Urządzenie może zawierać dwa lub więcej modułów błon dializujących połączonych równolegle, korzystnie z możliwością wymiany poszczególnych modułów bez przerywania pracy urządzenia.

Szczególnie odpowiednią błoną dializującą w urządzeniu według wynalazku jest błona, którą otrzymuje się przez regenerację celulozy z celulozowych roztworów amomiedziowych.

Szczególnie dobre wyniki osiąga się w urządzeniu według wynalazku wówczas, gdy stosuje się błonę dializującą o niewielkiej przepuszczalności dla cząsteczek o ciężarze cząsteczkowym wyższym niż 100, przy czym szczególnie korzystna jest błona dializująca o możliwie wysokiej selektywności, a więc posiadająca możliwie ostrą granicę rozdzielania.

Zaletą błony dializującej z ostrą granicą rozdzielania polega na tym, że przenika przez nią prawie wyłącznie alkohol, podczas gdy inne niskocząsteczkowe składniki jak na przykład cukier, substancje gorzkie, substancje zapachowe i tym podobne, przenikają przez błonę dializującą tylko w bardzo małej ilości lub w ogóle nie przenikają.

Dalszą zaletą urządzenia według wynalazku polega na tym, że przy w zasadzie selektywnym oddzieleniu alkoholu nie występuje wysoka różnica ciśnień na błonie dializującej taka jak np. w przypadku osmozy odwracalnej.

Z powodu swej zwartej budowy, to znaczy dużej powierzchni wymiany w małej objętości, szczególnie dogodnie okazały się moduły składające się z dużej ilości pustych w środku włókien. Puste w środku włókna mogą przy tym występować w postaci prostych, przebiegających w zasadzie równolegle włókien, ale także na przykład w postaci regularnych i/lub nieregularnych pętli, zwojów rozciągających się przestrzennie i/lub spiral leżących w płaszczyźnie. Włókna mogą być ułożone w kilku warstwach w ten sposób, że włókna z jednej warstwy krzyżują się wielokrotnie z włóknami warstwy sąsiedniej, przy czym otwarte końce włókien umieszczone są w masie zalewowej, bez zakłócania wolnego przepływu przez puste w środku włókna. Moduł błony dializującej może mieć dowolny przekrój.

Obudowa mocująca błonę dializującą, występująca korzystnie w postaci modułu, uszczelki, ściany działowej, agregat tłoczący jak również występujące w urządzeniu według wynalazku przyrządy regulujące mogą być wykonane ze zwykłych materiałów metalicznych lub niemetalicznych, przy czym przy wyborze materiału przynajmniej na części stykające się z napojem, należy brać pod uwagę ustawy i normy obowiązujące dla przemysłu spożywczego.

Przy szacowaniu wielkości różnych części urządzenia według wynalazku za podstawę bierze się

na ogół rozmiary innych urządzeń stosowanych zwykle w przemyśle i technice.

Postać wykonania określona dla ciśnienia odpowiednio wysoko przekraczającego ciśnienie atmosferyczne, pozwala przeprowadzić, w korzystny sposób zmniejszenie zawartości alkoholu pod takim ciśnieniem, pod którym nie następuje nagłe oddzielenie rozpuszczonego dwutlenku węgla lub występującej przy piwie piany, przy zachowaniu korzystnej różnicy ciśnień na błonie dializującej.

Postać wykonania urządzenia, według wynalazku określona dla ciśnienia nominalnego 16 w większości przypadków obliczona jest zgodnie ze zwykłe stosowanymi w przemyśle wymaganiami. Jednakże urządzenie może być korzystnie obliczone także na wyższe ciśnienie.

Ze względu na stałą jakość traktowanych napojów i możliwość stałej wydajności rozdzielania membrany, jak również ze względu na korzystną niewielką różnicę ciśnień na membranie okazało się szczególnie korzystne, jeśli tłoczenie cieczy do traktowania, a więc napojów z jednej strony i im podobnych cieczy pochłaniających alkohol, a więc płynów dializacyjnych, z drugiej strony następuje możliwie równomiernie bez pulsacji i uderzeń. Do tłoczenia obu cieczy wzdłuż powierzchni membrany odpowiednie są na przykład pompy, które spełniają ten warunek, przy czym szczególnie odpowiedni okazał się agregat tłoczący, który pracuje bez poruszających się części tylko przy pomocy statycznego ciśnienia.

Agregat taki składa się na przykład ze zbiornika cieczy, w którym za pomocą znanych wielkości i urządzeń jest nastawiany lub utrzymywany poziom cieczy. W celu podwyższenia ciśnienia statycznego pojemnik ten może być umieszczony w zamkniętej konstrukcji, do której dodatkowo doprowadzany jest gaz powyżej lustra cieczy w celu utworzenia ciśnieniowej poduszki gazowej. Szczególnie korzystny okazał się tu gaz beztlenowy, zwłaszcza dwutlenek węgla i/lub azot. Przez zastosowanie takiego gazu w korzystny sposób unika się wywierania niekorzystnego wpływu tlenu na traktowany napój, który miał miejsce przy stykaniu się napoju z powietrzem. Zalety takiego agregatu tłoczącego można dostrzec nie tylko w uniknięciu łatwo ulegającej awariom poruszającej się części zamykającej, lecz także w tym, że cieczy mogą być tłoczone bez dostępu powietrza, bez niepożądanego działania tlenu z powietrza na pompy i uszczelki. W połączeniu ze szczególnie precyzyjnie pracującym urządzeniem nastawiającym wielkość przepływu, możliwy jest do osiągnięcia przy pomocy takiego agregatu tłoczącego szczególnie równomierny przepływ objętościowy w jednostce czasu.

Do zagwarantowania stałej w czasie wielkości przepływu szczególnie odpowiednie okazały się na przykład tak zwane przesłony otworowe. Zmiana wielkości przepływu jest możliwa przez tego rodzaju przesłony, na przykład przez zmianę ciśnienia wstępnego. Jeśli pożądana jest możliwość zmian wielkości przepływu bez zmiany wielkości ciśnienia wstępnego, mogą być zastosowane według wynalazku tak zwane zawory iglicowe jako urządzenia nastawcze dla wielkości przepływu, ponieważ

7 umożliwiają one zarówno bardzo dokładne nastawianie wielkości jak również gwarantują utrzymanie przez długi czas stałej wartości raz nastawionej wielkości przepływu. Urządzenia ustawiające wielkość przepływu mogą być umieszczone przed i/lub po obudowie zawierającej błonę półprzepuszczalną.

Poza tym mogą być stosowane także inne odpowiednio i w technice znane do tego celu urządzenia nastawiające stałą wielkość przepływu, o ile spełniają one postawione warunki, możliwie stałego w czasie przepływu. Znane urządzenia nastawcze mogą być wyposażone w elektryczne, pneumatyczne, hydrauliczne i tym podobne zespoły napędowe, które dołączone są do znanych urządzeń pomiarowych i regulujących, tak że wielkość przepływu może być automatycznie kontrolowana i ewentualnie korygowana, lub żądane zmiany wielkości przepływu mogą być zdalnie nastawiane. To samo odnosi się również do nastawiania i zmian wysokości cieczy i poduszki gazowej w wyżej opisanym agregacie tłoczącym.

Jeśli pożądanym jest na przykład stały stosunek wielkości przepływu napoju i rozpuszczania, wówczas odpowiednie urządzenia regulujące wielkość przepływu sprzęga się ze sobą w korzystny sposób tego rodzaju, że zmiana jednej wielkości przepływu powoduje zmianę drugiej wielkości przepływu i zachowanie zadanego stosunku. Może być również korzystne zadanie stosunku ilościowego obu cieczy zależnego od stosunku wielkości przepływu, który również automatycznie nastawia się przy zmianie jednej z dwóch wielkości przepływu.

Aby traktowane ciecz, na przykład gotowe napoje lub ich półprodukty, móc utrzymywać w niskich temperaturach, jakie odpowiadają temperaturze pokojowej, urządzenie według wynalazku ma zespół do wyrównywania temperatury cieczy przepływającej przez pierwszą i/lub drugą komorę. Urządzenie takie w najprostszym przypadku, mianowicie wtedy, gdy traktowana ciecz jest już wstępnie ochłodzona może stanowić izolacja cieplna wszystkich lub co najmniej części urządzeń według wynalazku. Możliwe jest również osiągnięcie odpowiedniego wyrównywania temperatur za pomocą odpowiednio ogrzanego lub ochłodzonego medium, przez zastosowanie na rurach, zbiornikach i innych częściach urządzenia płaszcza grzewczego lub chłodzącego, przy czym możliwe jest także doprowadzanie obu cieczy przed lub po traktowaniu do różnych temperatur.

Aby nie dopuścić do zmniejszenia zawartości rozpuszczonego gazu w traktowanej cieczy, przez dyfuzję gazu przez błonę dializującą, proponowany jest wariant wykonania urządzenia według wynalazku, w którym co najmniej do pierwszego lub do drugiego przewodu doprowadzającego i/lub do pierwszego lub do drugiego przewodu odprowadzającego dołączony jest zespół dozujący gaz, zwłaszcza zespół dozujący dwutlenek węgla.

Urządzenie takie pozwala na przykład rozpuścić najpierw w płynie dializacyjnym odpowiednią ilość gazu, który rozpuszczony jest w cieczy traktowanej aby w ten sposób zapobiec wyżej opisanej dyfuzji gazu przez błonę dializującą. Inna możli-

8 wość wyrównania strat gazu rozpuszczonego w traktowanym rozpuszczalniku polega na tym, żeby odpowiednią ilość gazu dodatkowo rozpuścić, tak aby ciecz po traktowaniu zawierała żadaną ilość gazu. Wreszcie możliwe jest też uzupełnienie zawartości gazu straconego przez przepuszczenie przez błonę dializującą, ponownie dopiero po obróbce. Możliwe jest też zastosowanie kombinacji tych trzech przykładowo opisanych metod. Która z opisanych metod jest ostatecznie odpowiednia, najprościej określa się przez przeprowadzenie odpowiednich prób, ewentualnie w wielu przypadkach zależy to od już określonych wzorów zarządzeń, ustaw i tym podobnych.

Rozpuszczanie gazu, zwłaszcza dwutlenku węgla w jednej z dwóch lub w obu cieczach, w szczególnie korzystny sposób przeprowadza się w wyżej opisanym, zamkniętym zbiorniku agregatu tłoczącego. W tym przypadku w urządzeniu według wynalazku unika się w korzystny sposób jakiegokolwiek kontaktu tłoczonej cieczy z tlenem powietrza, gwarantuje równomierne i oszczędne tłoczenie cieczy, zapewnia dowolnie wysoki poziom ciśnienia, tworzy poduszkę gazową i powoduje rozpuszczenie gazu w cieczy.

Zasilanie cieczą za pomocą mieszaniny gazu, składającej się na przykład z azotu i dwutlenku węgla, może być również korzystne. Do tego celu mogą być przewidziane w odpowiednich miejscach dodatkowe doprowadzenia gazu, lub może być doprowadzana mieszanina gazu o żądanym składzie. Ten sposób postępowania jest wówczas bardzo korzystny, jeśli na przykład poduszka gazowa musi mieć wysokie ciśnienie, a z drugiej strony zaś tylko ilość gazu odpowiadająca niewielkiemu ciśnieniu cząsteczkowemu powinna być rozpuszczona w cieczy. Ten sposób postępowania daje szczególnie duże korzyści w przypadku szampana, gdy musi być nastawione wyższe ciśnienie poduszki gazowej, niż ciśnienie cząstkowe odpowiadające rozpuszczonemu dwutlenkowi węgla. W tym przypadku przy poduszce gazowej składającej się wyłącznie z dwutlenku węgla rozpuszczałby się niepotrzebnie dodatkowo dwutlenek węgla. W przypadku poduszki gazowej składającej się na przykład z czystego azotu, którego ciśnienie byłoby nawet wyższe od ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla rozpuszczonego w szampanie, dwutlenek węgla dyfundowałby z szampana do atmosfery azotu.

W zależności od rodzaju i wielkości nakładu, oraz przepływu objętościowego w czasie, może być celowe stosowanie w urządzeniu według wynalazku zamiast dużych modułów błon dializujących większej ilości małych modułów błon dializujących, umieszczonych w jednej obudowie i połączonych równolegle tak, że do każdego modułu wprowadzony jest odpowiednio nastawiony za pomocą zespołu nastawczego strumień częściowy całkowitego strumienia cieczy.

Takie rozwiązanie pozwala ewentualnie także zmieniać poszczególne moduły w czasie pracy urządzenia według wynalazku, bez konieczności przerywania pracy całego urządzenia w czasie wymiany, lub pozwala na przestawianie lub w razie po-

trzeby zmniejszanie całkowitej objętości strumienia.

Szeregowe połączenie dwóch lub więcej modułów błon dializujących może być na przykład wówczas celowe, jeśli zawartość alkoholu w cieczy powinna być obniżana stopniowo coraz bardziej, ewentualnie aż do wartości bliskiej zeru.

Do kontroli i nadzorowania raz nastawionych wielkości przepływu mogą być umieszczone znane przyrządy do pomiaru przepływu w odpowiednich miejscach na wszystkich przewodach doprowadzających i/lub odprowadzających.

Przy zastosowaniu większej ilości równolegle połączonych modułów błon dializujących, okazało się szczególnie celowe zastosowanie dla każdego modułu własnych mierników przepływu i własnych zepołów nastawczych.

Odnosnie kierunku przepływu obu cieczy wzdłuż powierzchni błony dializującej mogą być one poprowadzone w zależności od rozwiązania urządzenia według wynalazku we współprądzie, przeciwprądzie lub prądzie skrzyżowanym. Możliwe są także formy pośrednie takie jak na przykład przeciwprąd skrzyżowany lub współprąd skrzyżowany. Ilość odpowiednich możliwości zależy od poszczególnych przypadków i jest najczęściej określana nie tylko w zależności od kierunku strumienia korzystnego dla wymiany substancji lecz także od warunków technicznych lub jak w niniejszym przypadku od możliwości osiągnięcia niskiej różnicy ciśnień na powierzchni membrany.

Wynalazek został bliżej objaśniony na podstawie rysunków na których fig. 1 przedstawia urządzenie według wynalazku w uproszczony, schematyczny sposób, fig. 2 przedstawia fragment postaci wykonania urządzenia według wynalazku, w której kilka modułów błon dializujących ustawionych jest równolegle.

Postać wykonania urządzenia według wynalazku przedstawiona na fig. 1 składa się przede wszystkim z błony dializującej 1 w postaci modułu, która umieszczona jest w obudowie 3, przy czym kołnierz 2 modułu błony dializującej składający się z masy zalewowej wraz z pierścieniem uszczelniającym 5 i ścianami działowymi 4 obudowy 3 tworzą przegrodę przepuszczalną dla cieczy, oddzielającą pierwszą komorę 6 od drugiej komory 7 obudowy 3. Moduł błony dializującej połączony jest przy tym z obudową 3 rozłącznie tak, że po oddzieleniu części czołowej 45 lub jednej z części czołowych, która połączona jest rozłącznie z płaszczem obudowy poprzez uszczelki 46, moduł ten może być wyjęty i wymieniony na inny moduł. Pierwsza komora 6 połączona jest z pierwszym przewodem doprowadzającym 8 i pierwszym przewodem odprowadzającym 9, druga komora 7 połączona jest z drugim przewodem doprowadzającym 10 i drugim przewodem odprowadzającym 11. Pierwszy przewód doprowadzający 8 połączony jest z pierwszym agregatem tłoczącym 12, pracującym tylko przy stałym ciśnieniu a drugi przewód doprowadzający 10 z takim samym drugim agregatem tłoczącym 22. Oba agregaty tłoczące 12 i 22 składają się każdy z zamkniętego zbiornika cieczy 14 lub 24, przewodu doprowadzającego ciecz 15 lub 25, przewodu prze-

lewowego 17 lub 27, przy czym ciśnienie w poduszce gazowej 19 lub 29 może być mierzone i nadzorowane za pomocą manometru 13 lub 23. Oba przewody doprowadzające 8 i 10 są poza tym połączone przez zawór 21 lub 31 z doprowadzającym gaz przewodem 20 lub 30. Do kontroli ilości przepływających cieczy — napoju i rozpuszczalnika dializy w czasie, na obu przewodach doprowadzających 8 lub 10 przewidziane są przyrządy do pomiaru wielkości przepływu 32 lub 35. Dla nastawiania wielkości przepływu służą zawory regulacyjne 33 i 36 połączone z tym samym regulatorem 38, a do nadzorowania możliwie niewielkiej różnicy ciśnień pomiędzy pierwszą komorą 6 i drugą komorą 7 służą mierzące ciśnienie i regulujące je przyrządy 34 lub 37. Na przewodach odprowadzających 11 lub 9 umieszczony jest jeszcze zawór regulacyjny 39 lub 41, połączony każdy z urządzeniem regulującym 43, oraz mierzący i regulujący ciśnienie przyrząd 40 lub 42. Oba urządzenia regulujące 38 i 43 mogą być ze sobą sprzężone lub mogą tworzyć razem jednostkę pomiarową. Takie rozwiązanie zapewnia w szerokich granicach zachowanie zadanych wielkości przepływu w obu komorach 6 i 7, żadanego poziomu ciśnienia i jednocześnie żądanej na ogół możliwie małej różnicy ciśnień na błonie dializującej. W razie potrzeby obudowa 3 może być jeszcze otoczona płaszczem 44 tworzącym izolację cieplną. Poza tym także przewody rurowe i/lub armatura mogą być izolowane cieplnie lub mogą być stosowane rury i armatury z wyrównywaniem temperatury. Jest jednak także możliwe umieszczenie całego urządzenia według wynalazku w odpowiednim pomieszczeniu, w którym wyrównywana jest temperatura. Na fig. 1 nie są pokazane zwykle, różniące się w zależności od zakładu urządzenia poprzedzające urządzenie według wynalazku i umieszczone za nim.

Na fig. 2 pokazany jest układ połączonych równolegle czterech modułów błon półprzepuszczalnych 1 umieszczonych w jednej obudowie 3, przy czym dalsze części tej postaci wykonania urządzenia według wynalazku, takie jak na fig. 1 nie są bliżej pokazane. Każdy moduł jest tu połączony ze swoim pierwszym przewodem doprowadzającym 8 lub 9 i ze wspólnym pierwszym głównym przewodem doprowadzającym 49 lub ze wspólnym, pierwszym, głównym przewodem odprowadzającym 50 oraz ze swoim drugim przewodem doprowadzającym i odprowadzającym 10 lub 11 i z drugim głównym przewodem doprowadzającym 47 lub drugim głównym przewodem odprowadzającym 48. Do regulowania i mierzenia przepływających przez poszczególne moduły strumieni ewentualnie także różniących się wielkością strumieni częściowych mogą być umieszczone na każdym przewodzie doprowadzającym 8 lub 10 i/lub na każdym przewodzie odprowadzającym 9 lub 11 odpowiednie urządzenia pomiarowe, regulujące lub nastawcze, na przykład takie jak pokazane na fig. 1. Główne przewody doprowadzające 47 i 49 połączone są z nie pokazanym na rysunku agregatem tłoczącym.

Sposób według wynalazku objaśniony jest bliżej na przykładzie redukcji ilości alkoholu w piwie w poniższych przykładach wykonania. W przy-

padku wina, szampana, wina owocowego, wina ryżowego i innych sfermentowanych napojów otrzymuje się odpowiednio smaczne napoje o zredukowanej zawartości alkoholu bez istotnych zmian sposobu.

Przykład I. Wychodzi się ze znanego piwa znajdującego się w sprzedaży pod nazwą „Pilsner”. Przy zawartości brzezki podstawowej 12% zawartość alkoholu w „Pilsnerze” wynosi 3,91% wagowych i zawartość ekstraktu 3,93%.

Określenie zawartości alkoholu prowadzi się metodą według instrukcji roboczej „Kontroli w przemyśle chemiczno-piwowarskim” („Chemisch-Brautechnischen Betriebskontrolle”, Bausch, Billig, Silber-Eisen; wydanie Paul Bayer 1963; str. 101) która jest zwykle stosowana w przemyśle piwowarskim.

Określenie zawartości ekstraktu następuje również według metody opisanej w „Arbeitsvorschriften zur Chemisch-Brautechnischen Betriebskontrolle” str. 101, która jest ogólnie znana w przemyśle piwowarskim.

Do dializy stosuje się dializator z błoną dializującą z wiązki pustych w środku włókien celulozowych, które przedzie się z miedziowo-amoniakalnych roztworów celulozy. Podobne błony dializujące z pustych w środku włókien są dobrze znane z hemodializy.

Powierzchnia wymiany jednostki błony półprzepuszczalnej z pustych włókien wynosi 1,3 m². W temperaturze 10°C i ciśnieniu w układzie wynoszących 4,0 · 10⁵Pa przepuszcza się przez puste w środku włókna piwo z prędkością 30 l/h · m², podczas gdy po zewnętrznej stronie włókien przepuszcza się w tej samej temperaturze 11,5 l/h · m² wody jako płynu dializacyjnego. Różnica ciśnień wynosi przy tym 5 · 10²Pa, przy czym piwo znajduje się pod nieco wyższym ciśnieniem.

Po ustaleniu równowagi otrzymuje się piwo, w którym zawartość alkoholu została zredukowana o 30%, przy czym zawartość ekstraktu obniżyła się tylko o około 10%. Badanie organoleptyczne wykazało, że otrzymano piwo o smaku w pełni porównywalnym z uprzednio zastosowanym „Pilsnerem”.

Przez zmniejszenie natężenia przepływu piwa do około jednej trzeciej, przy niezmiętej ilości płynu dializacyjnego, osiąga się zredukowanie zawartości alkoholu o 65% i w związku z tym po-

wstaje piwo, które może być określone jako niskoalkoholowe. Ma ono smak wyraźnie lepszy niż piwo o takiej samej zawartości alkoholu, otrzymywane znanymi metodami. Jeśli płyn dializacyjny zawiera substancje znajdujące się w ekstrakcie piwa, wówczas smak znow jest porównywalny z piwem wyjściowym.

Jeśli chce się otrzymywać tak zwane piwo bezalkoholowe — a więc z zawartością alkoholu około 0,5% wagowych, przy niezmiętionym natężeniu przepływu płynu dializacyjnego, natężenie przepływu piwa zmniejsza się jeszcze o połowę.

Również tu otrzymuje się piwo smakowo lepsze, gdy do płynu dializacyjnego doda się substancje znajdujące się w ekstrakcie piwa.

Przykład II. Piwo o własnościach takich samych jak podane w przykładzie I poddaje się dializie w dializatorze z włóknami pustymi w środku o powierzchni wymiany 1,3 m² z różnymi prędkościami strumieni cieczy, w temperaturze 10°C. Wychodząc z zawartości brzezki podstawowej 12%, zawartości alkoholu 3,91% i zawartości ekstraktu 3,93% po dializie otrzymuje się wyniki analizy przedstawione w tabeli 1. Ciśnienie i różnice ciśnień odpowiadają podanym w przykładzie I.

Tabela 1

Prędkość	Zawartość alkoholu w piwie	Zawartość ekstraktu w piwie
(przed dializą)	3,91%	3,93%
a) 23,0 l/h · m ² piwo 23,0 l/h · m ² woda	2,33%	3,40%
b) 11,5 l/h · m ² piwo 11,5 l/h · m ² woda	1,93%	3,07%
c) 6,9 l/h · m ² piwo 6,9 l/h · m ² woda	1,12%	2,62%
d) 4,6 l/h · m ² piwo 4,6 l/h · m ² woda	0,74%	2,29%

Przykład III. W dializatorze z włóknami pustymi w środku, o powierzchni wymiany wynoszącej 1,3 m² (odpowiednio jak w przykładach I i II) w analogiczny sposób poddaje się dializie wino. Przy ciśnieniu w układzie wynoszącym 4 · 10⁵Pa i

Tabela 2

Prędkość	Zawartość alkoholu	Zawartość ekstraktu	Zawartość kwasu
	w winie poddanym dializie		
a) 13,6 l/h · m ² wino 4,6 l/h · m ² woda	49,7 g/l	15,0 g/l	5,1 g/l
b) 18,7 l/h · m ² wino 4,6 l/h · m ² woda	49,4 g/l	16,2 g/l	5,5 g/l
c) 27,7 l/h · m ² wino 4,6 l/h · m ² woda	54,0 g/l	15,5 g/l	5,9 g/l
d) 17,9 l/h · m ² wino 4,6 l/h · m ² woda	52,9 g/l	16,6 g/l	5,6 g/l

temperaturze 10°C przez puste włókna przepuszcza się wino, podczas gdy po zewnętrznej stronie włókien przepuszcza się w tej samej temperaturze całkowicie odsoloną wodę jako płyn dializacyjny. Różnica ciśnień wynosi przy tym $5 \cdot 10^4$ Pa (ewentualnie w próbie d ($5 \cdot 10^4$ Pa), przy czym wino ma wyższe ciśnienie. Otrzymane wyniki zestawione są w tabeli 2. Wprowadzane wino miało zawartość alkoholu 67,9 g/l, zawartość ekstraktu 20,5 g/l i zawartość kwasu 6,85 g/l (w przeliczeniu na kwas winowy).

Przykład IV. Płyn dializacyjny po przejściu

jednostek z włókien pustych w środku. Połączenie jednostek odpowiada przy tym zasadzie połączeń przedstawionej na fig. 2, przy czym poszczególne jednostki mają jednakową wielkość i jednakową wielkość powierzchni wymiany (powierzchni błony półprzepuszczalnej). Każda jednostka umieszczona jest we własnej obudowie. Przepływająca przez każdą jednostkę ilość cieczy może być nastawiana indywidualnie to znaczy niezależnie od siebie za pomocą przyrządów pomiarowych, regulujących i nastawczych w jakie wyposażona jest każda jed-

Tabela 3

Prędkość przepływu	Zawartość alkoholu	Zawartość ekstraktu	Zawartość kwasów
	w winie poddanym dializie		
1) 13,9 l/h · m ² wino 4,8 l/h · m ² woda	56,9 g/l	15,7 g/l	6,03 g/l
2) 13,2 l/h · m ² wino 4,7 l/h · m ² płyn dializacyjny	60,1 g/l	18,8 g/l	7,3 g/l
3) 12,7 l/h · m ² wino 4,5 l/h · m ² płyn dializacyjny	58,1 g/l	20,1 g/l	7,7 g/l
4) 12,9 l/h · m ² wino 4,6 l/h · m ² płyn dializacyjny	55,8 g/l	20,5 g/l	8,04 g/l

przez taki sam dializator i w takich samych warunkach jak wyżej opisane, poddaje się oddestylowaniu alkoholu w próżni. Następnie uzupełnia się odsoloną wodą do poprzedniej objętości i ponownie używa się jako płyn dializacyjny. Wychodzi się przy tym z wina o zawartości 80,8 g/l alkoholu, 21,2 g/l ekstraktu i 8,2 g/l kwasu. Jako pierwszy płyn dializacyjny służyła całkowicie odsolona woda. Dane do porównania wyników z otrzymanymi w pierwszym przepuszczeniu wynikają z tabeli 3. Różnica ciśnień wynosiła w tych próbach $1,5 \cdot 10^4$ Pa.

Przykład V. Dwa dializatory o powierzchni wymiany 1,9 m² każdy w jednej obudowie stalowej zostały połączone szeregowo do dializy szampana.

Jako płyn dializujący służy szampan, z którego oddzielono alkohol przez destylację w próżni, uzupełniono do uprzedniej objętości, rozcieńczając całkowicie odsoloną wodą i który nasycono dwutlenkiem węgla.

Ciśnienie w układzie wynosi $4,7 \cdot 10^5$ Pa. Różnica ciśnień przy wylocie wynosi $2 \cdot 10^4$ Pa, a temperatura 10°C. Przez dializator przepuszcza się szampan z prędkością 1,39 l/h · m², podczas gdy z drugiej strony błony półprzepuszczalnej przepuszcza się wyżej opisany płyn dializacyjny z prędkością 1,38 l/h · m². Zawartość alkoholu w szampanie obniża się przez dializę z uprzednio wynoszącej 89,2 g/l do 51,3 g/l. Zawartość ekstraktu równa 22,3 g/l i zawartość kwasów równa 9,4 g/l nie zmieniają się przy tym. Smak w pełni odpowiada szampanowi znajdującemu się w handlu.

Do przeprowadzenia szeregu dalszych prób stosuje się urządzenie według wynalazku odpowiadające postaci wykonania przedstawionej na fig. 1, w którym może być połączone równoległe do pięciu

nostka. Wszystkie jednostki podłącza się do jednego głównego przewodu doprowadzającego traktowaną ciecz (napój) lub rozpuszczalnik. Napój przepływa przy tym przez puste w środku włókna, a rozpuszczalnik omywa je.

Próby prowadzone były dla różnych gatunków piwa, które znane są pod nazwami „Lölsch”, „Pils”, „Export” i „Diät-Bier”. Jako rozpuszczalnik dializy stosowano całkowicie odsoloną wodę.

Przykład VI. Powierzchnia wymiany każdej z pięciu jednostek z

pustych w środku włókien 1 m²
Ilość pustych w środku włókien w jednostce
około 10 000

Grubość ścianek włókien /=grubość błony
dializującej około 11 μm

Przekrój włókien ok. 200 μm

Szybkość przepływu rozpuszczalnika na jednostkę ciśnienia dla włókien 0,03 ml/h · m² · Pa

Puste w środku włókna umieszcza się w postaci pęczków w zasadzie równoległe leżących włókien w płaszczu z tworzywa sztucznego

Natężenie przepływu piwa na jednostkę 6,3 do 63 l/h

Temperatura piwa lub rozpuszczalnika ok. 10°C

Maksymalnie dające się nastawić ciśnienie po stronie piwa (absolutne) ok. $4 \cdot 10^5$ Pa

Maksymalnie dające się nastawić ciśnienie po stronie płynu dializacyjnego (absolutne) ok. $3,95 \cdot 10^5$ Pa

Różnice ciśnień $5 \cdot 10^4$ Pa

Zawartość alkoholu w piwie przed traktowaniem 3,7 do 4,7%

Zawartość alkoholu w piwie po traktowaniu 1,7 do 3,0%

Przykład VII. Powierzchnia wymiany każdej z pięciu jednostek pustych w środku włókien

ok. 6 m²

Ilość pustych w środku włókien w jednostce

ok. 40 000

Natężenie przepływu piwa na jednostkę

40 do 400 l/h

Wszystkie pozostałe dane i wartości jak w przykładzie VI. Puste w środku włókna umieszcza się przy tym rozłącznie w postaci modułów z pustych w środku włókien w obudowie ze stali nierdzewnej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób redukowania zawartości alkoholu w sfermentowanych napojach takich jak piwo, wino, szampan i tym podobne, przez usunięcie alkoholu z napojów otrzymanych w znany sposób, **znamienny tym**, że sfermentowany napój przepuszcza się wzdłuż błony dializującej, po drugiej stronie której przepływa płyn dializacyjny, przy czym różnica ciśnień między sfermentowanym napojem i płynem dializacyjnym jest mniejsza niż $5,0 \cdot 10^5$ Pa.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że różnica ciśnień między sfermentowanym napojem i płynem dializacyjnym jest mniejsza niż $1,0 \cdot 10^5$ Pa.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że różnica ciśnień między sfermentowanym napojem i płynem dializacyjnym jest mniejsza niż $5 \cdot 10^4$ Pa.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że różnica ciśnień między sfermentowanym napojem i płynem dializacyjnym jest mniejsza niż $1,0 \cdot 10^4$ Pa.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sfermentowany napój poddaje się dializie i dodatkowo ultrafiltracji.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że ultrafiltrację prowadzi się jako oddzielony od dializy stopień sposobu.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stopień ultrafiltracji dołączony jest po stopniu dializy.

8. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że dodatkową ultrafiltrację prowadzi się przez błonę dializującą, dla której szybkość przepływu rozpuszczalnika na jednostkę ciśnienia wynosi $0,05 - 0,23$ ml/m² · h · Pa.

9. Sposób według zastrz. 1 albo 5, **znamienny tym**, że dializę prowadzi się przez błonę dializującą, która ma niewielką przepuszczalność dla cząsteczek o ciężarze cząsteczkowym wyższym niż 100.

10. Sposób według zastrz. 1 albo 5, **znamienny tym**, że płyn dializacyjny zawiera substancje znajdujące się w ekstrakcie sfermentowanego napoju.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że jako płyn dializacyjny stosuje się otrzymany w dowolny sposób, bezalkoholowy, sfermentowany napój, odpowiadający napojowi poddawalnemu dializie.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że alkohol nagromadzony w płynie dializacyjnym oddziela się od niego przez adsorpcję, ekstrakcję, osmozę odwracalną i/lub destylację.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że uwolniony po dializie od alkoholu płyn dializacyj-

ny ponownie używa się jako płyn dializacyjny w procesie dializy.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dializę sfermentowanych napojów zawierających dwutlenek węgla prowadzi się pod ciśnieniem w obrębie którego leży ciśnienie nasycenia dwutlenkiem węgla nasyconego roztworu.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że płyn dializacyjny zawiera dwutlenek węgla w ilości odpowiadającej zawartości dwutlenku węgla w sfermentowanym napoju.

16. Urządzenie do redukowania zawartości alkoholu w sfermentowanych napojach zawierające dwie komory rozdzielone błoną dializującą, **znamiennie tym**, że zawiera błonę dializującą (1) umieszczoną w obudowie (3) składającej się z pierwszej komory (6) do której doprowadza się pierwszy przewód doprowadzający (8) i pierwszy przewód odprowadzający (9) oraz z drugiej komory (7) do której doprowadzone są drugi przewód doprowadzający (10) i drugi przewód odprowadzający (11), przy czym obie komory (6, 7) oddzielone są od siebie błoną dializującą (1) i zwykłymi, nie przepuszczającymi cieczy uszczelkami (5) i/lub ścianami działowymi (4); agregat napędowy (12, 22) połączony z pierwszą komorą (6) i drugą komorą (7), pracujący pod ciśnieniem statycznym; przyrządy (33, 36) mierzące wielkość przepływu umieszczone na pierwszym i drugim przewodzie doprowadzającym (8, 10), i/lub pierwszym i drugim przewodzie odprowadzającym (9, 11); urządzenia regulujące (34, 37, 38) stałą niewielką różnicę ciśnień między pierwszą komorą (6) i drugą komorą (7); urządzenia regulujące (39, 40, 41, 42, 43) dowolny lecz niewiele się różniący w obu kierunkach (6, 7) poziom ciśnienia oraz urządzenie (44) wyrównujące temperaturę cieczy przepływającej przez pierwszą komorę (6) i/lub przez drugą komorę (7).

17. Urządzenie według zastrz. 16, **znamiennie tym**, że agregat tłoczący nie zawiera części ruchomych i pracuje tylko pod ciśnieniem statycznym.

18. Urządzenie według zastrz. 17, **znamiennie tym**, że co najmniej jeden z agregatów tłoczących (12, 22) stanowi zbiornik cieczy (14, 24) zasilany gazem obojętnym.

19. Urządzenie według zastrz. 16, **znamiennie tym**, że błona dializująca (1) występuje w postaci uszczelnionych modułów (1, 2) połączonych z obudową (3) w sposób rozłączny.

20. Urządzenie według zastrz. 16, **znamiennie tym**, że co najmniej na pierwszym lub drugim przewodzie doprowadzającym (8, 10) i/lub na pierwszym lub drugim przewodzie odprowadzającym umieszczony jest agregat (20, 21, 30, 31) dozujący dwutlenek węgla.

21. Urządzenie według zastrz. 16, **znamiennie tym**, że zawiera dwa lub więcej modułów błon dializujących (1, 2) połączonych równolegle.

22. Urządzenie według zastrz. 21, **znamiennie tym**, że zawiera dwa lub więcej modułów błon dializujących (1, 2) połączonych równolegle, z możliwością wymiany poszczególnych modułów bez przerywania pracy urządzenia.

