

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 760360 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 760360

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B01J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 13.02.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 13.02.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 15.08.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

14.02.1975 US 550026

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Suomen Sokeri Oy, Mannerheimintie 15, 00250 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Melaja, Asko J., Kantvik, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 • Hämäläinen, Lauri, Kantvik, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 • Rantanen, Lasse, Kantvik, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Suuressa mittakaavassa suoritettava kromatografinen menetelmä

Kromatografiskt förfarande som utföres i stor skala

Suomen Sokeri Osakeyhtiö, Mannerheimintie 15, 00250 Helsinki 25

000000 000000

Suuressa mittakaavassa suoritettava kromatografinen menetelmä - Kromatografiskt förfarande som utförs i stor skala

Orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden kromatografisia erotuksia ja fraktiointeja ioninvaihtohartseilla on laajalti käsitelty kirjallisuudessa. Selostetut menetelmät ovat useimmissa tapauksissa pienissä laboratoriokolonneissa suoritettuja analyyttisiä menetelmiä. Kun erotusmenetelmiä on ehdotettu kaupalliseen käyttöön, useimmat kokeet, joihin ehdotukset ovat perustuneet, on suoritettu pienet mitat omaavissa kolonneissa.

Kromatografisten erotusten teoreettisia näkökohtia selostetaan esim. John Wileyn, Lontoo, 1974 äsken julkaisemassa, Snyderin ja Kirklandin kirjoittamassa teoksessa "Introduction to Modern Liquid Chromatography". Tässä teoksessa esitetyt teoriat perustuvat enimmäkseen pienissä laboratoriokolonneissa suoritettuihin kokeisiin.

Tekniikassa on yleisesti tunnettua, että laboratoriotulosten ekstrapolointi on vaikeaa, varsinkin kromatografisissa menetelmissä, joissa teoreettiset mallit ovat riittämättömiä. Tällä alalla on osoittautunut suureksi ongelmaksi rakentaa kaupallisia laitoksia laboratoriokokeista

saatujen tietojen perusteella. On tunnettua, ettei voida käyttää suuria hartsikolonneja, esim. sellaisia, joiden halkaisija on suurempi kuin 1 metri ja korkeus yli noin 2,5 metriä, koska niillä saatava erotustulos on huono ja eluoidut komponentit laimenevat liian paljon, joten tällainen menetelmä ei ole taloudellinen. Vaikka nestettä onkin syötetty tasaisesti kolonnin yläosaan, voi nesterintaman osa liikkua alaspäin muun nesteen nopeudesta poikkeavalla nopeudella, jolloin virtaus tapahtuu vinosti ja pylväässä esiintyy "hännän- ja sormenmuodostusta". Näiden ongelmien välttämiseksi on toivottavaa, että kolonnin yläosaan syötetyn nesteen ja eluointiaineen rintama liikkuu alaspäin tasaisella nopeudella, jolloin nesterintama muodostaa olennaisesti kapean nauhan vaakatasossa.

Näitä aikaisempia ongelmia käsittelee esim. Baddour US-patentissa no: 3 250 058. Hyviä erotuksia on saatu aikaan käyttämällä kapeita laboratoriolonneja, mutta kun erotusta on yritetty soveltaa tekniseen tai kaupalliseen mittakaavaan käyttämällä kolonneja, joiden halkaisija on 5 cm tai suurempi, esiintyy kolonnissa "hännän- ja sormenmuodostusta", jotka molemmat aiheuttavat laimentumista ja huonoja erotustuloksia. Baddour on yrittänyt ratkaista nämä ongelmat käyttämällä kolonnissa poikkiväliseiniä, jotta neste saataisiin virtaamaan sivuttain kolonnin läpi. Lisäksi Baddourin mielestä on välttämätöntä käyttää näitä väliseiniä yhdessä sivuväliseinien kanssa.

Pystysuoran pakko-ohjatun virtauksen ajatusta suurimittaisissa kolonneissa on kehittänyt edelleen US-patentissa no: 3 539 505 Lauer et al., joka otti käyttöön yksiköt säteen suunnassa kolonniin tapahtuvaa sekoitusta varten tai jakoi kolonnin useaan lyhyeen osaan, kuten saksalaisessa hakemusjulkaisussa DOS 2 036 525 selostetaan. Vielä erästä ongelman ratkaisua on selostettu saksalaisessa hakemusjulkaisussa DOS 2 224 794 ja japanilaisessa patentissa no: 73-68752, joiden mukaan kolonni kyllästetään erotettavalla liuoksella. Kyllästettyjen kolonnien ja vastavirtavirtauksen avulla vältetään tiheysgradienttien kolonnissa aiheuttamat häiriöt.

Yllä selostetut melko monimutkaiset menetelmät mahdollistavat kromatografisten erotusten suorittamisen suuressa mittakaavassa kaupallisella pohjalla. Nämä menetelmät johtavat kuitenkin monimutkaisiin kolonnirakenteisiin ja menetelmiin, joita on vaikea suorittaa kaupallisessa mittakaavassa. Jos kolonnissa on sisään rakennettuja rakenteita, syntyy huomattavia ongelmia, kun hartsi vastavirtapestäään tai kun on muutettava hartsin ionimuotoa. Vastavirtapesu on tarpeen näissä menetelmissä tietyn jaksomäärän jälkeen, koska hartsipatjaan kertyy mekaanisia epäpuhtauksia syötöstä tai eluointiaineesta, niin että kolonnin suorituskyky asteittain heikkenee.

Kun hartsin ionimuotoa muutetaan, muuttuu yleensä hartsihiukkasten tilavuus, mikä aiheuttaa hartsipylvään paisumisen tai kutistumisen. On ilmeistä, että sisään rakennetut rakenteet kolonnissa ovat haitaksi tällaisissa tilanteissa. Kyllästetyt hartsipylväät ja vastavirtavirtaus johtavat myös monimutkaisiin rakenteisiin, kuten saksalaisessa patenttihakemuksessa DCS 2 224 794 selostetaan, tai monimutkaiseen menetelmään järjestelmää sovellettaessa. Ranskalainen patentti no: 2 190 918 esittää, että kolonneja, joiden halkaisija on 3 metriä ja korkeus 7 metriä, on käytetty menetelmässä sokerin saamiseksi melassista ionierotuksen avulla; patentista ei käy ilmi, onko väliseiniä käytetty. Ranskalainen patentti kohdistuu kuitenkin ioninpoistomenetelmiin, kun taas esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä ja laite kohdistuu kromatografisiin erotuksiin.

Nyt on havaittu, että kromatografisia erotuksia voidaan suorittaa suurissa kolonneissa ilman tunnettuja sisään rakennettuja rakenteita ja käyttämättä aikaisemmin tunnettuja kyllästysjärjestelmiä kromatografisen kolonnin avulla, joka käsittää väliseinättömän sylinterimäisen säiliön, ioninvaihtomassan, joka täyttää säiliön ainakin osittain ja joka muodostaa ainoastaan säiliön pohjan ja sen seinien tukeman hartsikerroksen, laitteen, joka syöttää liuosta tasaisesti pylvään yläosaan, ja laitteen, joka kerää liuoksen pylvään pohjalla. Ioninvaihtomassa koostuu homogeenisista, isotrooppisista, pallomaisista ioninvaihtopalloista tai -rakeista, joilla on olennaisesti yhtä suuri halkaisija ja riittävä puristuslujuus pysyvän muodonmuutoksen estämiseksi käyttöolosuhteissa. Lisäksi ioninvaihtomassan läpäisevyyskerroin k on noin $1 \times 10^{10} - 4 \times 10^{10} \text{ l/m}^2$. Ioninvaihtomassa koostuu edullisesti polystyreenisulfonaattikationinvaihtohartsin palloista, joka on verkkoutettu divinyylibentseenin kanssa ja jonka keskihiukkaskoko on noin 0,5 mm - 0,20 mm, jolloin 95 % hartsihiukkasista on alueella $\pm 25 \%$ hartsin keskihiukkaskoosta. Sylinterimäisen säiliön halkaisija on suurempi kuin 1 metri, ja se on hieman korkeampi kuin haluttu vaihtokolonnin korkeus. US-patentissa 3 814 253 on selostettu sopivaa laitetta liuoksen tasaiseksi syöttämiseksi täytteen yläosaan.

Esillä olevan keksinnön menetelmän mukaisesti saadaan aikaan yksinkertainen alavirtaussyöttö kromatografisesti erotettavan nesteen ja vastaavasti eluointiaineen omapaineen avulla. Tasainen virtaus saadaan aikaan käyttämällä tasakokoisia hartsihiukkasia, varmistamalla homogeeninen hartsihiukkasten seos, valitsemalla hartsi, jonka keskihiukkaskoko aiheuttaa mahdollisimman pienen virtausvastuksen ottaen huomioon erotettavien aineiden jakaantumiskertoimet, saamalla aikaan tasainen, pyörteetön omapainesyöttö kolonnin yläosasta ja poistamalla liuos tasaisesti ja pyörteettömästi

kolonnin pohjalta painovoiman vaikutuksesta. Lisäksi on nesteen virtausnopeuden järjestelmässä oltava 0,5 - 2 kertaa kriittinen nopeus.

Suurien kolonnien, joihin esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä kohdistuu, läpimitta on yli noin 1 metri ja korkeus yli noin 3 metriä. Tämänkokoiset tai suuremmat kolonnit ovat suotavia sellaisen menetelmän aikaansaamiseksi, joka tekee prosessista käyttökelpoisen kaupallisella pohjalla.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät ioninvaihtohartsit voivat olla mitä tahansa hartseja, joita on aikaisemmin tavallisesti käytetty orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden kromatografiseen erotukseen ioninvaihtohartsitäytteissä. Sopivia hartseja ovat divinylibentseenin kanssa verkkoutetun polystyreenisulfonaattikationinvaihtohartsin maa-alkalimetallin ja alkalimetallin suolat. Valmistaja toimittaa näitä hartseja yleensä tietyissä laaduissa ja hiukkaskokoissa. On käynyt ilmi, että jos hartsihiukkasten koko täytteessä vaihtelee suuresti, on nesteen oikean tasaisen virtauksen aikaansaaminen vaikeaa. Sen tähden on esillä olevan keksinnön mukaan välttämätöntä luokitella edelleen useimmat hartsit, jotta saataisiin hartseja, joiden hiukkaskoko on mahdollisimman tasainen. Keskihiukkaskoko on edullisesti alueella noin 0,5 mm - 0,20 mm.

Toinen tekijä, joka on osoittautunut tärkeäksi tasaisen virtauksen aikaansaamisessa, on hartsihiukkasten homogeenisuus pylväässä. Kuten on hyvin tunnettua tekniikassa, on erikokoisilla hiukkasilla hiukkasainekolonneissa taipumuksena luokitua, esim. keskittyä eri kerroksiin kolonnissa. Esillä olevan keksinnön mukaisesti on tärkeää, että kerrostuminen kolonnissa on mahdollisimman vähäistä ja että hartsihiukkaset jakautuvat tasaisesti hiukkaskoon mukaan kolonnin yli ja läpi koko sen pituuden. Tätä tulosta kutsutaan tasaiseksi täytöksi. Eräs tapa saada tämä aikaan esillä olevan keksinnön mukaisesti on hartsitäytteen perusteellinen ja voimakas vastavirtapesu.

Vielä eräs huomioon otettava tekijä on käytetyn hartsin mekaaninen lujuus. Tämä on tärkeää sen tähden, että kun tiettyjä heikkolaatuisia hartseja käytetään pitkissä kolonneissa, aiheuttaa kolonnin sisällön paino hiukkasten muodonmuutoksen täytteessä, mikä vuorostaan aiheuttaa häiriöitä virtauksessa. Käytettäessä polystyreenihartseja hartsin lujuus on riippuvainen hartsin divinylibentseenipitoisuudesta. Hyviä sokerien kromatografisia erotuksia on saatu aikaan 2 - 6 % divinylibentseeniä sisältävillä hartseilla, jolloin hartsitäytteen syvyys on ollut noin 3,5 metriä.

Toinen tärkeä tekijä tasaisen virtauksen aikaansaamisessa on sopivan keskihartsihiukkaskoon valinta. Paras suoritus kolonnissa saadaan aikaan,

kun virtausnopeus ja lämpötila sekä syötön kuiva-ainepitoisuus valitaan siten, että viskositeetti ja tiheysgradientit kolonnissa eivät aiheuta hännänmuodostusta eikä sormia, vaan pyrkivät tasapainottamaan olosuhteita fraktioiden välisillä rajoilla. Tämän on todettu vaihtelevan nesteessä olevien erotettavien aineosien jakaantumiskertoimen mukaan. Keskihiukkaskoko valitaan erotettavien aineosien jakaantumiskertoimen mukaisesti, niin että virtausvastus kolonnissa on mahdollisimman pieni ja niin ettei hartsihiukkasiin ja hartsihiukkasista tapahtuvasta diffuusiosta tule erotusprosessin nopeutta säätelevä vaihe. Jos kertoimet ovat suuret, voidaan käyttää kärkeä hartsia. Yllä käsiteltyjen tekijöiden ohella, jotka koskevat tasaista virtausta ja paksujuoksuista nestettä, on tärkeää, että käytetään optimaalista kolonnin läpäisevyyttä ja että liuos virtaa kolonnin läpi suunnilleen järjestelmän kriittisellä nopeudella.

Kromatografisessa erotuksessa on erotettavien aineosien erotusterävyys riippuvainen virtauksen lineaarisesta nopeudesta kolonnin läpi, ja yleensä se pienenee nopeuden laskiessa. Järjestelmän läpäisevyys kasvaa hartsin hiukkaskoon kasvaessa. Mahdollisimman suuren läpäisevyyden saavuttaminen on toivottavaa, jotta päästäisiin kaupallisesti käyttökelpoiseen tuotantonopeuteen. Virtausnopeuden on toisaalta oltava kyllin alhainen, jotta varmistettaisiin aineosien kohtuullinen liukeneminen tai erotus liuoksessa. Liukeneminen asettaa ylärajan läpäisevyydelle ja virtausnopeudelle järjestelmän läpi. Esillä olevassa keksinnössä käytetty kolonnien läpäisevyys voidaan määrittää läpäisevyyskerroimen avulla, ja se on todettava empiirisesti jokaista järjestelmää varten. Läpäisevyyskerroin voidaan määrittää seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$(1) \quad k = \frac{\Delta p}{\mu v L}$$

jossa

Δp = paineen vähennys hartsitäytteessä (N/m^2)

v = liuoksen lineaarinen virtausnopeus (m/s)

L = hartsitäytteen korkeus (m)

μ = liuoksen viskositeetti (Ns/m^2)

k = läpäisevyyskerroin ($1/m^2$)

Kaava (1) on muunnos niin sanotusta Darcyn laista huokoisessa väliaineessa tapahtuvaa virtausta varten Reynoldsin luvun ollessa alle 1.

On todettu, että sormen- ja hännänmuodostus, jota esiintyy myös hyvin tasaisesti pakatuissa täytteissä ja joka johtuu liuoksen tiheys- ja viskositeettieroista, vältetään tai saadaan mahdollisimman pieneksi, jos virtausnopeus on yhtä suuri kuin järjestelmän parametreista riippuvainen

kriittinen nopeus (v_c) tai 0,5 - 2,0 kertaa kriittinen nopeus.

Kromatografisen järjestelmän kriittinen nopeus on määritettävä ko-
keellisesti, ja se on riippuvainen liuoksen viskositeetti- ja tiheyseroista.
S.Hill käsittelee täytettyjen kolonnien kriittistä nopeutta julkaisussa
Chem.Eng.Sci.Vol. 1, sivu 247 (1952).

Kriittinen nopeus voidaan ilmaista seuraavan yhtälön avulla:

$$(2) \quad v_c = \frac{g(S_2 - S_1)}{k(\mu_2 - \mu_1)}$$

jossa

v_c = kriittinen nopeus (m/s)

S = ominaispaino (kg/m^3)

μ = viskositeetti (Ns/m^2)

k = täytteen läpäisevyyskerroin ($1/\text{m}^2$)

g = painovoimavakio $9,81 \text{ m/s}^2$

Jos viskositeetin μ_2 ja tiheyden S_2 omaavan nesteen ajatellaan kor-
vaavan viskositeetin μ_1 ja tiheyden S_1 omaavan nesteen, joka virtaa alas-
päin, viittaavat indeksit 1 ja 2 (2):ssa ylempään ja vastaavasti alempaan
nestekerrokseen.

Teollisissa sokerien ja polyolien erotuksissa käytettävillä pitoi-
suusalueilla tiheys ja viskositeetti korreloivat suunnilleen lineaarisesti
pitoisuuden kanssa. Siten saadaan seuraavat yhtälöt:

$$(3) \quad S = S_0 + \alpha c$$

$$(4) \quad \mu = \mu_0 + \beta c$$

joissa α ja β ovat empiirisiä vakioita ja c on liuoksen pitoisuus paino-%:ina,
ja S_0 on veden tiheys ja μ_0 veden viskositeetti.

Sijoittamalla yhtälöt 3 ja 4 yhtälöön 2 saadaan kriittiselle nopeu-
delle yhtälö:

$$(5) \quad v_c = \frac{g\alpha}{k\beta}$$

On havaittu, että teollisen kromatografian avulla tapahtuvissa
sokerien ja polyolien erotuksissa kolonneissa, joiden halkaisija on yli
1 metri ja korkeus yli 3 metriä ja jotka on täytetty maa-alkalimetallin
muodossa olevalla polystyreenidivinylibentseenihartsilla, jonka hiukkas-
koko on 0,25 - 0,50 mm, on läpäisevyyskerroin k noin

$$1 \times 10^{10} \text{ 1/m}^2 - 4 \times 10^{10} \text{ 1/m}^2.$$

Läpäisevyyskerroin on riippuvainen seuraavista järjestelmäparametreista:
hartsitäytteen poikkileikkaus ja korkeus, hartsin hiukkaskoko ja koon
jakaantuminen sekä hartsityyppi.

Lisäksi on todettu, että erotettaessa monosakkarideja ja polyoleja
 50°C :ssa ovat vakiot α ja β :

$$\alpha = 4 \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

$$\beta = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ (Ns/m}^2\text{)}$$

Miin ollen esimerkeissä 2 ja 3 selostettujen erotusten kriittinen nopeus voidaan laskea seuraavasti:

$$v_{c2} = 0,5 \text{ m/h}$$

$$v_{c3} = 0,3 \text{ m/h}$$

Paineen vähennys kolonnissa, P/L, oli tällöin 2000 N/m^2 täytteen hartsisvyysmetriä kohti.

Yllä selostettu kriittinen nopeus ja läpäisevyyskerroin tarkoittavat stabilisoituja kromatografisia järjestelmiä. Vastavirtapesuvaiheen jälkeen kolonnin on saatava stabiloitua. Tämä saadaan aikaan syöttämällä kolonniin vettä, kunnes kolonni on saavuttanut stabiilin tilan.

Syöttövälit valitaan mahdollisimman lyhyiksi, mutta kuitenkin niin, etteivät fraktoidut aineosat ulotu syötöstä toiseen. Syötön kuiva-ainepitoisuus valitaan niin, että saavutetaan erotuksen tehon ja laadun samoin kuin haihtumisen ja rakennuskustannusten kannalta parhaat mahdolliset olosuhteet.

Esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa suuressa mittakaavassa tapahtuvien kromatografisten erotusten suorittamisen erotusteholla, joka on yhtä hyvä kuin pienillä laboratoriokolonneilla saatu. Tämä saadaan aikaan käyttämällä yksinkertaisia ja suhteellisen huokeita rakenteita, jotka on helpompi täyttää hartsilla ja helpompi vastavirtapestä sekä joiden virtausvastus on pienempi. Lisäksi ei hartsin paisuminen eikä kutistuminen aiheuta merkittäviä ongelmia erotusjakson eikä regeneroinnin aikana. Verrattuna sarjaan pieniä kolonneja saman tehon aikaansaamiseksi on esillä olevan keksinnön mukaisen, käytännössä käytetyn laitteen rakentaminen ja ylläpitäminen halvempaa, minkä lisäksi se vaatii vähemmän apulaitteita, kuten putkijohtoja, venttiilejä ja pumppuja, joten käyttökustannukset ovat huomattavasti pienemmät.

Esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan yksinkertaisena alavirtauskromatografiana, jossa syöttö tapahtuu omapaineella, jolloin syöttöliuosta ja eluointiainetta syötetään peräkkäin kolonnin yläosaan. Seuraavat esimerkit valaisevat lähemmin teollisen kolonnin suoritusta. Jokaisessa esimerkissä selostetaan ainoastaan yhtä erotusjaksoa. On kuitenkin selvää, että käytännössä erotusvaiheessa käytettyä eluointiainetta seuraa syöttöliuos, jota vuorostaan seuraa eluointiaine. Esimerkissä 1 erotusvaihe kestää 120 minuuttia, minkä jälkeen seuraava syöttö lisätään kolonnin yläosaan. Esimerkeissä 2 ja 3 kukin erotusvaihe kestää 160 minuuttia.

Edelleen on huomattava, että jokainen seuraavista esimerkeistä suoritettiin kolonnissa, joka on varustettu US-patentin no: 3 814 253 mukaisella nesteensäätölaitteella. Hartsikolonnissa kannattaa tiheäsilmainen suodatin kolonnin pohjalla, jota vuorostaan kannattaa tasaisesti rei'itetty levy. Levyn alla on vapaa alue kolonnin läpäisseen liuoksen keräämistä varten. Kolonnin pohjalle on sovitettu apulaitteet liuoksen pyörteetöntä poistoa varten painovoiman avulla.

Esimerkki 1

Orgaaniset (sokeri-) ja epäorgaaniset (ei-sokeri-) aineosat erotettiin koivupuuhydrolysaatista kromatografisilla prosesseilla käyttämällä seuraavia laitteita ja olosuhteita:

Kolonne:	halkaisija 260 cm, hartsitäytteen korkeus 350 cm
Hartsi:	vahva sulfonoitu polystyreenikationinvaihtaja, jossa 3,5 % divinyylibentseeniä; keskihiukkaskoko 0,43 mm; Na ⁺ -muoto; hartsihiukkasista 95 % oli alueella ± 25 % keskihiukkaskoosta.

Lineaarinen

syöttönopeus:	1 metri/tunti
Lämpötila:	+ 50°C
Syöttö:	540 kg kuiva-ainetta 18 %:na vesiliuoksena; syöttö sisälsi 59 % sokeria kuivapainosta.

Kolonne täytettiin hartseilla 350 cm:n korkeudelle, ja hartsi vastavirtapestiin perusteellisesti tasaisen hartsihiukkaskoon varmistamiseksi koko kolonnissa. Hartsin keskihiukkaskoko 0,43 mm valittiin arvostelemalla useita hartsihiukkaskokoja. Valittu hartsihiukkaskoko aiheutti hyvin pienen virtausvastuksen syötettäessä koivupuuhydrolysaattiliuosta.

Sekä syöttöliuos että eluointiaine (vesi) syötettiin kolonnin yläosaan käyttämällä US-patentin no: 3 814 253 mukaista nesteensäätölaitetta suihkuttamalla nämä pieninä pisaroina hartsitäytteen päällä olevan, nestettä läpäisevän levymäisen laitteen yli. Tasainen virtaus saatiin aikaan koko kolonnissa, ja sitä pidettiin yllä koko menetelmän aikana. Fraktiot poistettiin kolonnin pohjalta häiritsemättä tasaista virtausta.

Kolonne eluoiitiin vedellä ja aineosat erotettiin seuraavasti:

Fraktio (10 minuuttia)	Kiinteitä aineita yht. g/100 ml	Ei-sokereja g/100 ml	Sokereja g/100 ml
1	0.3	0.3	-
2	0.7	0.7	-
3	1.1	1.1	-
4	2.3	2.3	-
5	3.2	3.2	-
6	4.2	4.2	-
7	5.2	5.2	-
8	4.3	2.9	1.4
9	8.0	0.1	7.9
10	13.3	-	13.3
11	6.8	-	6.8
12	0.7	-	0.7

Yllä mainitun erotusmenetelmän vertailu laboratoriokolonnissa suoritettuun samanlaiseen erotukseen, jota selostetaan länsisaksalaisessa hakemusjulkaisussa DOS 2 224 794, osoittaa, että suuren kolonnin suoritus tämän esimerkin mukaisessa menetelmässä on yhtä hyvä tai parempi kuin aikaisemmin tunnetun pienen kolonnin suoritus.

Esimerkki 2

Glukoosi ja fruktoosi erotettiin molempia sisältävästä vesipitoisesta liuoksesta kromatografisilla menetelmillä käyttämällä seuraavia laitteita ja seuraavissa olosuhteissa:

Kolonne: halkaisija 260 cm, hartsikäytteen korkeus 350 cm
Hartsi: vahva polystyreenisulfonaattikationinvaihtaja, jossa 3,5 % divinyylibentseeniä; keskihiukkaskoko 0,38 mm; Ca⁺⁺-muoto; hartsihiukkasista 95 % oli alueella ± 25 % keskihiukkaskoosta.

Lineaarinen

syöttönopeus: 0,42 metriä/tunti

Lämpötila: + 55°C

Syöttö: 750 kg kuiva-ainetta 37,5 %:ena vesiliuoksena.

Syöttö sisälsi 60,5 % fruktoosia ja 39,5 % glukosia kuivapainosta.

Läpäisevyyskerroin: $k = 2,2 \times 10^{10} \text{ l/m}^2$

Kriittinen nopeus: $v_c = 0,5 \text{ m/h}$

Kolonne täytettiin hartseilla 350 cm:n korkeudelle, ja hartsi vastavirtapestiin perusteellisesti tasaisen hartsihiukkaskoon varmistamiseksi koko kolonnissa. Hartsin keskihiukkaskoko 0,38 mm valittiin useiden keskihiukkaskokojen arvostelun jälkeen. Valittu hartsihiukkaskoko aiheutti hyvin pienen virtausvastuksen syöttöliukselle.

Sekä syöttöliuos että eluointiaine (vesi) syötettiin kolonnin yläosaan käyttämällä US-patentin no: 3 814 253 mukaista nesteensäätölaitetta, jolloin nämä suihkutettiin hienoina pisaroina hartsitäytteen päällä olevan, nestettä läpäisevän laitteen yli. Tasainen virtaus saatiin aikaan koko kolonnissa, ja sitä pidettiin yllä koko menetelmän aikana. Fraktiot poistettiin kolonnin pohjalta häiritsemättä tasaista virtausta.

Kolonne eluoiitiin vedellä ja sokerit erotettiin seuraavasti:

Fraktio (10 minuuttia)	Kuiva-aine g/100 ml	Fruktoosi g/100 ml	Glukoosi g/100 ml
1	0.5	-	0.5
2	2.7	-	2.7
3	7.2	-	7.2
4	11.5	-	11.5
5	13.4	-	13.4
6	13.7	0.1	13.6
7	11.0	0.3	10.7
8	7.5	3.0	4.5
9	10.8	8.7	2.1
10	15.6	14.7	0.9
11	18.6	18.3	0.3
12	19.3	19.3	-
13	18.0	18.0	-
14	12.9	12.9	-
15	7.0	7.0	-
16	2.5	2.5	-

Verrattuna laboratoriokokeeseen, jossa käytetään US-patentissa no: 3 044 904 selostettua kolonnia, jonka halkaisija on 9,5 m, ovat saannot yhtä hyvät tai paremmat, vaikka mittakaava on paljon suurempi.

Esimerkki 3

Eri polyolit erotettiin vesipitoisesta liuoksesta, joka sisälsi poly-
olien seoksen, käyttämällä esimerkeissä 1 ja 2 selostettua laitteistoa.

Olosuhteet olivat seuraavat:

Kolonne: kuten esimerkeissä 1 ja 2

Läpäisevyyskerroin: $k = 2,6 \times 10^{10} \text{ l/m}^2$

Kriittinen nopeus: $v_c = 0,3 \text{ m/h}$

Harts: polystyreenisulfonaattikationinvaihtaja, jossa 3,5 %
divinyylibentseeniä; keskihiukkaskoko 0,27 mm;
 Sr^{++} -muoto; hartsihiukkasista 95 % oli alueella
 $\pm 25 \%$ keskihiukkaskoosta.

Lineaarinen

syöttönopeus: 0,50 metriä/tunti

Lämpötila: $+ 55^\circ\text{C}$

Syöttö: 420 kg kuiva-ainetta 28 %:na vesiliuoksena.

Koostumus: arabinitolia 4,5 paino-%, ksylitolia

77,9 paino-%, mannitolia 3,7 paino-%, galaktitolia

3,6 paino-%, sorbitolia 8,1 paino-%, muut 2,2 paino-%.

Kolonne täytettiin hartsilla 350 cm:n korkeudelle, ja hartsi vasta-
virtapestiin perusteellisesti tasaisen hartsihiukkaskoon varmistamiseksi
koko kolonnissa. Hartsin keskihiukkaskoko 0,27 mm valittiin, kun oli ar-
vosteltu useita keskihiukkaskokoja. Kävi ilmi, että valitun hiukkaskoon
omaava hartsi aiheutti varsin pienen virtausvastuksen syöttöliuokselle.

Sekä syöttöliuos että eluointiaine (vesi) syötettiin kolonnin ylä-
osaan käyttämällä US-patentin no: 3 814 253 mukaista nesteensäätölaitetta,
jolloin nämä suihkutettiin hienoina pisaroina hartsitäytteen päällä olevan,
nestettä läpäisevän levymäisen laitteen yli. Tasainen virtaus saatiin
aikaan koko kolonnissa, ja sitä ylläpidettiin koko menetelmän aikana.
Fraktiot poistettiin kolonnin pohjalta häiritsemättä tasaista virtausta.

Kolonne eluointiin vedellä ja aine-osat erotettiin seuraavasti:

Fraktio (10 minuuttia)	Kuiva-aine g/100 ml	Mannitoli g/100	Arabi- nitoli g/100	Galak- titoli g/100	Muu g/100	Ksylitoli g/100	Sorbitoli g/100 ml
1	0.6	0.25	0.25	-	0.1	-	-
2	1.65	1.00	0.55	-	0.1	-	-
3	2.4	1.4	0.8	-	0.2	-	-
4	3.1	1.3	1.15	0.15	0.4	0.1	-
5	3.65	0.7	0.9	0.75	0.45	0.8	0.05
6	5.05	0.3	0.5	1.1	0.35	2.6	0.2
7	7.3	0.1	0.2	0.9	0.2	5.4	0.5
8	9.4	-	0.1	0.55	0.05	8.0	0.7
9	12.25	-	-	0.3	-	11.0	0.95
10	12.4	-	-	0.15	-	11.3	0.95
11	9.3	-	-	-	-	8.5	0.8
12	6.9	-	-	-	-	6.3	0.6
13	4.85	-	-	-	-	4.4	0.45
14	2.95	-	-	-	-	2.6	0.35
15	1.95	-	-	-	-	1.7	0.25
16	0.65	-	-	-	-	0.5	0.15

Nämä suurella kolonnilla saadut tulokset ovat yhtä hyvät tai paremmat kuin tulokset, jotka saatiin pienillä laboratoriokolonneilla, joiden halkaisija oli 22,5 cm.

Patenttivaatimukset

1. Kromatografinen erotusmenetelmä polyolien erottamiseksi käyttämällä ioninvaihtohartia sylinterimäisissä, välipohjattomissa kromatografisissa kolonneissa, joiden halkaisija on yli noin 1 metri ja korkeus noin 2,5 - 6 metriä, t u n n e t t u siitä, että

(1) ioninvaihtohiukkaset ovat sulfonoitua polystyreeni-kationinvaihtohartsia, joka on verkkoutettu 3,5%:lla divinyylibentseeniä ja jonka keskihiukkaskoko on 0,20 mm - 0,50 mm, jolloin 95% hartsihiukkasista on alueella $\pm$ 25% hartsin keskihiukkaskoosta, ja joka hartsi on maa-alkaalimuodossa,

(2) kolonni täytetään siten, että saadaan täyte, jonka läpäisevyyskerroin k on noin $1 \times 10^{10} - 4 \times 10^{10} \text{ l/m}^2$,

(3) kolonni kyllästetään vedellä ja vastavirtapestään hartsin tasaisen täytön aikaansaamiseksi,

(4) kromatografisesti erotettava neste syötetään tasaisesti kolonniin, samalla kun mainittu neste saatetaan virtaamaan tasaisesti alaspäin kolonnin läpi virtausnopeudella, joka on 0,5 - 2 kertaa järjestelmän kriittinen virtausnopeus, ja

(5) eluoidaan vedellä ja peräkkäiset fraktiot otetaan talteen kolonnin pohjalta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolonni muodostuu sulfonoitua polystyreeniä olevasta kationinvaihtohartsista, joka on verkkoutettu 3,5%:lla divinyylibentseeniä, Sr^{++} -muodossa, jolloin hartsin keskihiukkaskoko on noin 0,27 mm ja 95% hiukkasista on alueella $\pm$ 25% keskihiukkaskoosta, sellaisen täytteen aikaansaamiseksi, jonka läpäisevyyskerroin k on noin $2,6 \times 10^{10} \text{ l/m}^2$, ja että vesipitoista polyoliliuosta syötetään kolonnin läpi nopeudella 0,15 - 0,60 m/h polyolien erottamiseksi siitä.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

H 1282/74 (= P 59085, 0070 3/24)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland P 75017 (C13 K 1/00) P 57609 (C13 K 3/00)

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 3044 907 (127-46)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

1/9-83 AM

Allekirjoitus