FI0000962258

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT
96225

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 27 05 1999

(51) Kv.Ik.6 - Int.cl.6

C 13D 3/14, C 07C 229/12

SUOMI-FINLAND (21) Patenttihakemus - Patentansökning 930321

(FI) (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 26.01.93

(24) Alkupäivä - Löpdag 26.01.93

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 27.07.94

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 15.02.96

(71) Hakija - Sökande

1. **Cultor Oy**, Kyllikinportti 2, 00240 Helsinki, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Heikkilä, Heikki**, Aallonkohina 4 C 27, 02320 Espoo, (FI)
2. **Hyöky, Göran**, Linkoojanrinne 7, 02460 Kantvik, (FI)
3. **Kuisma, Jarmo**, Edis I.E. 38, 02460 Kantvik, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä melassin fraktioimiseksi
Förfarande för fraktionering av melass

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 4041414 (B 01D 15/08), US A 5122275 (B 01D 15/08), WO A 91/08815 (B 01D 15/08)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä melassin fraktioimiseksi käyttäen kromatografista simuloitu liikkuva kerros-menetelmää, jossa nestevirtaus tapahtuu yhteen suuntaan vähintään kaksi kromatografista osatäytemateriaalikerrosta käsittävässä järjestelmässä. Keksinnön mukaisesssa menetelmässä tuote tai tuotteet otetaan talteen seuraavia toimintoja eli vaiheita: melassinsyöttövaihe, eluointivaihe ja kierrätysvaihe käsittävän moniaskelisen sekvenssin aikana. Kierrätysvaiheen aikana osatäytemateriaalikerroksessa olevaa nestettä kuiva-ainepitoisuusprofiileineen kierrätetään kahdessa tai useammassa, yhden, kahden tai useamman osatäytemateriaalikerroksen käsittävässä silmukassa.

Uppfinningen avser ett förfarande för fraktionering av melass medelst ett kromatografiskt simulerat vandrande skiktförfarande, vid vilket vätskeströmningen sker i en riktning, i ett system omfattande minst två kromatografiska delfyllmaterialskikt. I förfarandet enligt uppfinningen tillvaratages produkten eller produkterna under en sekvens i flera steg och omfattande följande verksamheter eller faser: melassinmatningsfas, elueringsfas och cirkulationsfas. Under cirkulationsfasen cirkuleras den i delfyllmaterialskikten befintliga vätskan och därmed torrsubstanskoncentrationsprofilen i två eller flera kretslopp som omfattar ett, två eller flera delfyllmaterialskikt.

Menetelmä melassin fraktioimiseksi

Keksinnön kohteena on menetelmä melassin fraktioimiseksi käyttäen kromatografista simuloitu liikkuva kerros -menetelmää, jossa nestevirtaus tapahtuu vähintään kaksi kromatografista osatäytemateriaalikerrosta käsittävässä järjestelmässä. Melassin fraktioinnilla tarkoitetaan erilaisten kasvipohjaisten elintarvike- ja fermentointiteollisuuden sivutuotteiden, kuten juurikas- ja ruokomelassin, vinassin (stillage, vinasse, slop), puumelassin, maissinliotusveden, vehnä-, ohra- ja maissimelassin (hydrolyzed C-starch) fraktiointia. Keksinnön mukaisessa menetelmässä tuote tai tuotteet otetaan talteen seuraavia toimintoja eli vaiheita: melassin syöttövaihe, eluointivaihe ja kierrätysvaihe käsittävän moniaskelisen sekvenssin aikana. Keksinnölle on tunnusomaista, että kierrätysvaiheen aikana osatäytemateriaalikerroksissa olevaa nestettä kuiva-ainepitoisuusprofiileineen kierrätetään kahdessa tai usemmassa yhden, kahden tai useamman osatäytemateriaalikerroksen käsittävässä silmukassa.

Mainittuja vaiheita käytetään muodostamaan useita prosessiaskeleita sisältäviä sekvenssejä. Keksinnön mukaisesti sekvenssi käsittää edullisesti 5-10 askelta. Askel käsittää esimerkiksi

melassinsyöttövaiheen ja/tai eluenttinesteen syötön ja tuotteen tai tuotteiden talteenoton, tai

eluointivaiheen tuotteen tai tuotteiden talteenottoineen, tai

kierrätysvaiheen ja eluointivaiheen tuotteen tai tuotteiden talteenottoineen, tai

kahden tai useamman kierrätysvaiheen.

Mainittuja askeleita sisältäviä sekvenssejä toistetaan 5-7 kertaa järjestelmän tasapainottamiseksi.

Yleensä käytetään 3 - 12, edullisesti 3 - 6, kromatografista osatäytemateriaalikerrosta. Silmukka voi käsittää yhden, kahden tai useamman osatäytemateriaaliker-

roksen. Kolonnien täytemateriaalina käytetään edullisesti vahvasti hapanta kationinvaihtohartsia.

Simuloitu liikkuva kerros -menetelmän on kehittänyt ja ottanut käyttöön amerikkalainen yritys UOP (United Oil Products) 1960-luvun alussa, ensin petrokemiallisiin sovellutuksiin (US-patentti 2 985 589). Nykyään tunnetaan useita simuloitu liikkuva kerros-menetelmiä useisiin erilaisiin sovellutuksiin (US-patentit 3 706 812, 4 157 267, 4 267 054, 4 293 346, 4 312 678, 4 313 015, 4 332 623, 4 359 430, 4 379 751, 4 402 832, 4 412 866, 4 461 649, 4 533 398, ja 5 127 957, sekä EP-hakemus 0 279 946).

Simuloitu liikkuva kerros -menetelmä mahdollistaa jopa moninkertaisen erotuskapasiteetin ja tuotteiden laimeneminen (eluentin käyttö) on vähäisempi kuin panosmenetelmää käytettäessä.

Simuloitu liikkuva kerros -menetelmä on joko jatkuva tai jaksottainen.

Jatkuvassa simuloitu liikkuva kerros -menetelmässä kaikki virtaukset ovat jatkuvia. Nämä virtaukset ovat: syöttöliuoksen ja eluointinesteen syöttö, nesteseoksen kierrätys ja tuotteiden (tavallisesti vain kaksi) talteenotto. Näiden virtausten virtausnopeus voidaan säätää erotustavoitteiden mukaisesti (saanto, puhtaus, kapasiteetti). Normaalisti 8-20 osatäytemateriaalikerrosta on liitetty yhdeksi silmukaksi. Edellä mainitun US-patentin 4 402 832 mukaan kierrätysvaiheita on sovellettu laimeiden fraktioiden kierrättämiseen. Syöttö- ja tuotekeräilypisteitä siirretään vaiheittain virtauksen suunnassa. Eluenttinesteen ja syöttöliuoksen syötön vuoksi (sekä tuotteiden keräilyn vuoksi) sekä täytemateriaalikerroksen läpi tapahtuvan virtauksen vuoksi muodostuu kuiva-ainepitoisuusprofiili. Ainesosat, joilla on pienempi siirtymisnopeus täytekerroksessa, rikastuvat kuiva-ainepitoisuusprofiilin loppuosaan ja vastaavasti aineosat, joilla on suurempi siirtymisnopeus, alkuosaan. Syöttöliuoksen ja eluenttinesteen syöttöpisteitä ja tuotteen tai tuotteiden

keräilypisteitä siirretään asteittain oleellisesti samalla nopeudella kuin kuiva-ainepitoisuusprofiili liikkuu kerroksessa. Tuote tai tuotteet kerätään oleellisesti kuiva-ainepitoisuusprofiilin etu- ja loppuosasta, ja syöttöliuos syötetään suurin piirtein kuiva-ainepitoisuusprofiilin maksimikohtaan ja eluenttineste suurin piirtein kuiva-ainepitoisuusprofiilin minimikohtaan. Osaa erotetusta tuotejakeesta kierrätetään jatkuvan kiertovirtauksen vuoksi ja koska vain osa kuiva-ainepitoisuusprofiilista poistetaan täytemateriaalikerroksesta.

Syöttö- ja keräilypisteiden vaiheittainen siirtyminen tapahtuu käyttämällä syöttö- ja keräilyventtiileitä, jotka sijaitsevat pitkin täytemateriaalikerrosta kunkin osatäytemateriaalikerroksen alku- ja loppupäässä. Mikäli pyritään keräämään hyvin puhtaita tuotejakeita, on käytettävä lyhyitä vaiheaikoja ja lukuisia osatäytemateriaalikerroksia (laitteistossa on vastaavat venttiilit sekä syöttö- ja keräilylaitteet).

Jaksottaisessa simuloitu liikkuva kerros -menetelmässä kaikki virtaukset eivät ole jatkuvia. Jaksottaisessa simuloitu liikkuva kerros -menetelmässä virtaukset ovat: syöttöliuoksen ja eluointinesteen syöttö, nesteseoksen kierrätys ja tuotteiden kerääminen (2-4 tai useampia tuotteita; esimerkiksi betaiini kolmantena jakeena juurikasmelassierotuksessa ja monosakkaridit ruokosokerierotuksessa). Virtausnopeus ja eri syöttöjen ja tuotejakeiden tilavuudet voidaan säätää erotustavoitteiden mukaisiksi (saanto, puhtaus, kapasiteetti). Menetelmä käsittää kolme perusvaihetta: syötön, eluoinnin ja kierrätyksen. Syöttövaiheen aikana syötetään syöttöliuosta ja mahdollisesti myös eluenttinestettä esivalittuihin osatäytemateriaalikerroksiin, ja samanaikaisesti kerätään kaksi tai jopa kolme tuotejaetta. Eluointivaiheen aikana syötetään eluenttinestettä esivalittuun osatäytemateriaalikerrokseen, ja mainittujen vaiheiden aikana kerätään jäännöksen lisäksi yksi tai jopa kaksi tuotejaetta. Kier-

rätysvaiheen aikana osatäytemateriaalikerroksiin ei syötetä syöttöliuosta eikä eluenttinestettä, eikä kerätä tuotteita.

Suomalaisesta patentista nro 86 416 (US-patentti 5 127 957) tunnetaan menetelmä betaiinin ja sakkaroosin talteenottamiseksi juurikasmelassista käyttäen jaksottaista simuloitu liikkuva kerros -menetelmää, jolloin kromatografinen järjestelmä käsittää vähintään 3 kromatografista osatäytemateriaalikerrosta sarjassa ja nestevirtaus tapahtuu yhteen suuntaan osatäytemateriaalikerroksissa, jossa menetelmässä betaiini ja sakkaroosi erotetaan saman sekvenssin aikana, joka käsittää:

- melassinsyöttövaiheen, jolloin melassisyöttöliuosta syötetään yhteen mainituista osatäytemateriaalikerroksista ja jolloin oleellisesti samanaikaisesti syötetään eluenttivettä toiseen mainituista osatäytemateriaalikerroksista,
- eluenttiveden syöttövaiheen, ja
- kierrätysvaiheen,

joita vaiheita toistetaan joko yhteen tai useampaan kertaan ko. sekvenssin aikana.

Nyt on kehitetty uusi jaksottainen simuloitu liikkuva kerros-menetelmä, joka erityisesti soveltuu melassin fraktiointiin. Uudella menetelmällä saadaan puhtaampi sakkaroosiliuos paremmalla saannolla ja/tai kapasiteetilla.

Uudessa menetelmässä nestevirtaus tapahtuu vähintään kaksi osatäytemateriaalikerrosta käsittävässä järjestelmässä, ja tuote tai tuotteet otetaan talteen moniaskelisen sekvenssin aikana. Osatäytemateriaalikerros koostuu tavallisimmin yhdestä kolonnista. Sekvenssi käsittää syöttö-, eluointi- ja kierrätysvaiheet. Kierrätysvaiheen aikana osatäytemateriaalikerroksissa oleva neste kuiva-ainepitoisuusprofiileineen kierrätetään kahdessa tai useammassa, yhden, kahden tai useamman osatäytemateriaalikerroksen käsittävässä silmukassa.

Uudessa menetelmässä kierrätystä käytetään siten uudella tavalla. Kierrätysvaiheessa muodostetaan kaksi tai kolme tai jopa useampia erillisiä, peräkkäisiä silmukoita. Esimerkiksi kolonnien lukumäärän ollessa 4, silmukka käsittää edullisesti kaksi kolonnia. Silmukka voi olla suljettu tai "avoin", eli kun kierrätetään nestettä toisessa silmukassa, voidaan toiseen silmukkaan syöttää eluenttinestettä ja siitä voidaan kerätä tuotejae. Syötön ja eluoinnin aikana virtaus täytemateriaalikerrosten läpi voi tapahtua peräkkäisten silmukoiden välillä, jotka virtaukset kuljettavat materiaalia silmukasta toiseen. Kierrätysvaiheen aikana silmukka on suljettu ja erotettu muista silmukoista. Jokaisessa silmukassa kierrätetään yhtä erillistä kuiva-aineprofiilia.

Melassi sisältää runsaasti värillisiä komponentteja (väriaineita), joita oli vaikeaa poistaa riittävän tarkasti aikaisemmilla menetelmillä. Tarvittiin erillisiä värinpoistovaiheita tai jouduttiin käyttämään kaksivaihekiteytystä värittömän tuotteen aikaansaamiseksi. Uudella keksinnön mukaisella menetelmällä saavutetaan jopa 90 % tai suurempi värin poisto jo melassinfraktiointivaiheessa. Suurin osa väristä erotetaan jo sen silmukan kolonniryhmässä, johon syöttöliuos syötetään, eikä se oleellisesti kontaminoi toisen (tai kolmannen) silmukan kolonniryhmiä. Saavutetaan jatkuva, vakaa värin poisto. Käytettäessä esimerkiksi panosmenetelmää tai tavanomaisia simuloitu liikkuva kerros-menetelmiä (jatkuvia tai jaksottaisia) värin poisto on yleensä vain 75 - 80 % jatkuvassa pitkäaikaisessa erotuksessa.

Myös epäsokerien eli suolojen erotus on tehokasta käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää, joten erotuksessa saadun sokerijakeen sakkaroosipitoisuus voi olla hyvin korkea, yleensä edullisissa tapauksissa yli 92 - 95 % kuiva-aineesta. Suuri osa suoloista erottuu jo sen silmukan kolonniryhmässä, johon syöttöliuos syötetään, minkä takia ionisulkuvaikutus (ion exclusion) on täydel-

lisempi seuraavissa silmukoissa. Seurauksena on symmetrisempi, terävämpi ja korkeampi sakkaroosihuippu, eli saavutetaan parempi sakkaroosin erottuminen. Käytettäessä esimerkiksi panosmenetelmää tai tavanomaisia simuloitu liikkuva kerros-menetelmiä (jatkuvia tai jaksottaisia) sokerijakeen sakkaroosipitoisuus on edullisissa tapauksissa yleensä noin tai alle 90 - 92 % kuiva-aineesta.

Kolonnien täytteenä käytetään vahvasti hapanta, geelityyppistä kationinvaihtohartsia (esim. "Zerolit 225", "Finex" tai "Purolite"), ja se on edullisesti natrium- tai kaliummuodossa.

Syöttöliuos (juurikasmelassi) laimennetaan edullisesti ennen kromatografista fraktiointia vedellä 20 - 65 p-%:iseksi, pehmennetään natriumkarbonaatilla ja lopuksi suodatetaan käyttäen piimaata suodatusapuaineena. Ennen erotuskolonneihin syöttöä melassiliuos lämmitetään 40 - 85 °C:seen, ja jopa 95 °C:seen.

Eluointiin käytetään vettä, jonka lämpötila edullisesti on 40 - 85 °C.

Nesteen virtausnopeus kolonneissa on 0,5 - 10 $m^3/h/m^2$, jopa 20 $m^3/h/m^2$.

Seuraavat esimerkit kuvaavat uutta jaksottaista simuloitu liikkuva kerros-menetelmää melassin fraktioimiseksi. Näiden esimerkkien ei tule katsoa rajoittavan keksinnön aluetta, vaan ne ovat ainoastaan esimerkkejä keksinnön mukaisen menetelmän käytöstä sakkaroosin ja betaiinin talteenottamiseksi juurikasmelassista.

Esimerkki 1

Käytettiin koetehdasmittakaavaista kromatografista koelaitetta. Se muodostui 4 kolonnista, syöttöpumpuista, kiertopumpuista, eluenttivesipumpuista, virtaus- ja painesäädöistä, ja eri prosessivirtojen syöttö- ja ulostuloventtiileistä. Virtauskaavio on esitetty kuviossa 1.

Kolonnit oli täytetty vahvasti happamalla kationinvaihtohartsilla ("Purolite"). Hartsilla oli polystyreeni/divinyylibentseenirunko ja se oli aktivoitu sul-

fonihapporyhmillä; keskimääräinen palloskoko oli noin 0,36 mm. Hartsin DVB-pitoisuus oli 5,5 %. Hartsi oli elvytettu alussa natriummuotoon, ja ajon aikana se tasapainottui syöttömelassin kationeilla.

Koeolosuhteet:

Kolonnien halkaisija	200 mm
Hartsikerroksen korkeus/ kolonni	2800 mm
Lämpötila	75 °C
Virtausnopeus	40, 50, 70 ja 90 l/h

Syöttöliuos oli juurikasmelassia, josta kalsium oli poistettu lisäämällä natriumkarbonaattia (pH 9), ja suodattamalla sakka eroon käyttäen piimaata apuaineena.

Sakkaroosin ja betaiinin erotus suoritettiin 8-askeleisella sekvenssillä, jossa jokaisella kolonnilla oli oma erityinen toimintonsa. Kuten kuviossa 1 on esitetty, askeleet 5, 6 ja 7 käsittävät kukin yhden kierrätysvaiheen, ja yhden eluenttiveden syöttövaiheen, ja askel 8 kaksi kierrätysvaihetta. Sekvenssin kesto oli 79 minuuttia, ja sakkaroosin saanto 84,0 % (syötetyn sakkaroosin määrästä).

Askel 1: Melassia syötettiin (syöttövaihe) kolonniin nro 1 virtausnopeudella 50 l/h ja jäännösmelassijae eluoitiin saman kolonnin loppupäästä. Samaan aikaan vettä syötettiin (eluointivaihe) kolonniin nro 2 virtausnopeudella 90 l/h ja kolonnista nro 4 eluoitiin palautusjae ja sakkaroosia. Mainittu palautusjae käytettiin raaka-aineen (melassin) laimennukseen.

Askel 2: Jatkettiin melassin syöttämistä kolonniin 1 ja jäännösmelassin eluointia saman kolonnin loppupäästä. Samaan aikaan vettä syötettiin kolonneihin nro 2 ja 4 virtausnopeudella 90 l/h, ja jäännösmelassijae eluoitiin kolonnista nro 3, ja sakkaroosin eluointia jatkettiin kolonnista nro 4.

Askel 3: Vettä syötettiin kolonneihin nro 1 (50

l/h) ja 4 (90 l/h) ja jäännösmelassijae eluoitiin kolonneista nro 1 ja 3.

Askel 4: Vettä syötettiin kolonniin 2 nopeudella 90 l/h ja jäännösmelassijae eluoitiin kolonnista 3.

Askel 5: Kierrätettiin (kierrätysvaihe) kolonneissa nro 1 ja 2 nopeudella 90 l/h; samaan aikaan syötettiin vettä kolonniin nro 3 nopeudella 70 l/h ja betaiinijae eluoitiin kolonnista nro 4.

Askel 6: Vettä syötettiin kolonniin nro 1 nopeudella 90 l/h ja jäännösmelassijae eluoitiin kolonnista nro 2; samaan aikaan kierrätettiin kolonneissa nro 3 ja 4 nopeudella 70 l/h.

Askel 7: Kierrätettiin kolonneissa nro 1 ja 2 nopeudella 90 l/h.

Askel 8: Kierrätettiin kolonneissa nro 1 ja 2 nopeudella 90 l/h, sekä kolonneissa nro 3 ja 4 nopeudella 40 l/h.

Kun sekvenssi oli päättynyt, prosessin ohjausohjelma jatkui palaten askeleeseen 1. Toistamalla tätä sekvenssiä 5 - 7 kertaa järjestelmä tasapainottui. Ajoa jatkettiin tasapainotilassa, ja vakiokoosteiset tuotejakeet kerättiin ja analysoitiin (ks taulukot 1 ja 2).

Erotusprosessin kulkua seurattiin tiheys-, optinen aktiivisuus- ja johtokykymittareilla, ja erotusta ohjattiin mikroprosessorilla, jolla ohjattiin tarkoin määrätyt syöttöjen, kierrätetyn nesteen ja tuotejakeiden tilavuudet ja virtausnopeudet käyttäen määrä/tilavuusmittauksia, venttiilejä ja pumppuja.

Taulukosta 1 nähdään syöttöjen, kierrätetyn nesteen ja tuotejakeiden tilavuudet, ja taulukosta 2 nähdään melassin ja tuotejakeiden koostumukset. Sakkaroosi- ja betaiinijae kerättiin kolonnista 4. Taulukossa 5 on esitetty melassin, jäännösten ja tuotejakeiden värit.

Taulukko 1

Syöttöjen, kierrätetyn nesteen ja tuotejakeiden tilavuudet (l)

	Askel nro							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Melassin syöttö	18[x)]		-	-	-	-	-	-
Veden syöttö	21	5,0+8,5	4,0+8,0	5,0	26,0	25,0	0	-
Jäännösmelassijae kolonnista 1	18[x)]		4,0	-	-	-	-	-
Jäännösmelassijae kolonnista 2,3 tai 4	-	5,0	8,0	5,0	-	25,0	0	-
Betaiinijae	-	-	-	-	26,0[xx)]	-	-	
Palautusjae	7,5	-	-	-	-	-	-	-
Sakkaroosijae	13,5	8,5	-	-	-	-	-	-
Kierrätetty liuos	-	-	-	-	26,0	20,0	26,0[xxx)]	

[x)] Askelista nro 1 ja 2 yhteensä

[xx)] Askelista nro 4 ja 5 yhteensä

[xxx)] Askelista nro 7 ja 8 yhteensä

96225

Taulukko 2

Syötön ja tuotejakeiden koostumukset

	Kuiva-ainetta (kg/l)	Sakkaroosia (paino-% kuiva-aineesta	Betaiinia (paino-% kuiva-aineesta	Muita aineita (paino-% kuiva-aineesta)
Melassisyöttö	0,76	58,2	5,6	36,2
Jäännös-melassijae	0,075	21,2	7,5	71,3
Betaiinijae	0,028	10,1	41,4	48,5
Sakkaroosijae	0,279	94,8	0,7	4,5

Esimerkki 2

Käytettiin koetehdasmittakaavaista kromatografista koelaitetta. Se muodostui 3 kolonnista, sekä syöttöpumpuista, kiertopumpuista, eluenttivesipumpuista, virtaus- ja painesäädöistä, ja eri prosessivirtojen syöttö- ja ulostuloventtiileistä. Virtauskaavio on esitetty kuviossa 2.

Kolonnit oli täytetty vahvasti happamalla kationinvaihtohartsilla ("Purolite"). Hartsilla oli polystyreeni/divinyylibentseenirunko ja se oli aktivoitu sulfonihapporyhmillä; keskimääräinen palloskoko oli noin 0,36 mm. Hartsin DVB-pitoisuus oli 5,5 %. Hartsi oli elvytetty alussa natriummuotoon, ja ajon aikana se tasapainottui syöttömelassin kationeilla.

Koeolosuhteet:

Kolonnin halkaisija	200 mm
Hartsikerroksen korkeus:	
kolonnit nro 1 ja 3	4100 mm
kolonni nro 2	2800 mm
Lämpötila	75°C
Virtausnopeudet	25, 35, 45, 85 ja 110 l/h

Syöttöliuos oli juurikasmelassia, josta kalsium oli poistettu lisäämällä natriumkarbonaattia (pH 9), ja suodattamalla sakka eroon käyttäen piimaata apuaineena.

Sakkaroosin ja betaiinin erotus suoritettiin 5-askelisella sekvenssillä, jossa jokaisella kolonnilla oli oma erityinen toimintonsa. Kuten kuviossa 2 on esitetty askeleet 2 ja 3 käsittivät kukin yhden kierrätysvaiheen ja yhden eluenttivedensyöttövaiheen, ja askel 5 kaksi kierrätysvaihetta. Sekvenssin kesto oli 100 minuuttia, ja sakkaroosisaanto 87,3 % (syötetyn sakkaroosin määrästä).

Askel 1: Melassia syötettiin kolonniin nro 1 virtausnopeudella 45 l/h ja jäännösmelassia eluoitiin samasta kolonnista (kolonnin loppupäästä); samanaikaisesti vettä syötettiin kolonniin nro 2 ja palautusjae ja sakkaroosijae eluoitiin kolonnista nro 3 virtausnopeudella 85 l/h.

Askel 2: Vettä syötettiin kolonniin nro 2 nopeudella 110 l/h ja jäännösmelassijae eluotiin kolonnista nro 1; samanaikaisesti kierrätettiin kolonnissa nro 3 nopeudella 25 l/h.

Askel 3: Kierrätettiin kolonneissa nro 1 ja 2 nopeudella 110 l/h; samanaikaisesti vettä syötettiin kolonniin nro 3 nopeudella 35 l/h ja betaiinijae eluoitiin samasta kolonnista.

Askel 4: Vettä syötettiin kolonneihin nro 1 nopeudella 110 l/h ja nro 3 nopeudella 35 l/h ja jäännösmelassijae eluoitiin kolonneista 2 ja 3.

Askel 5: Kierrätettiin kolonneissa 1 ja 2 nopeudella 110 l/h ja kolonnissa 3 nopeudella 25 l/h.

Kun sekvenssi oli päättynyt, prosessin ohjausohjelma jatkui palaten askeleeseen 1. Toistamalla tätä sekvenssiä 5-7 kertaa järjestelmä tasapainottui. Ajoa jatkettiin tasapainotilassa, ja vakiokoosteiset tuotejakeet kerättiin ja analysoitiin.

Taulukosta 3 nähdään syöttöjen, kierrätetyn liuoksen ja tuotejakeiden tilavuudet ja taulukosta 4 melassin

ja tuotejakeiden koostumukset. Taulukossa 5 on esitetty melassin, jäännösten ja tuotejakeiden värit.

Taulukko 3

Syöttöjen, kierrätetyn nesteen ja tuotejakeiden tilavuudet (l)

Askel nro	1	2	3	4	5
Melassin syöttö	18	-	-	-	-
Veden syöttö	33,3	5,0	13,0	34,0+10,0	-
Jäännösmelassijae kolonnista 1	18	5,0	-	-	-
Jäännösmelassijae kolonneista 2 tai 3	-	-	-	34,0+10,0	-
Betaiinijae	-	-	13,0	-	-
Palautusjae	7,3	-	-	-	-
Sakkaroosijae	26,0	-	-	-	-
Kierrätetty liuos	-	6,0	26,0	-	44,0+5,0

Taulukko 4

Syötön ja tuotejakeiden koostumukset

	Kuiva-ainetta (kg/l)	Sakkaroosia (paino-% kuiva-aineesta)	Betaiinia (paino-% kuiva-aineesta)	Muita aineita (paino-% kuiva-aineesta)
Melassin syöttö	0,760	57,1	5,4	37,5
Jäännösmelassijae	0,069	18,7	6,8	74,5
Betaiinijae	0,048	5,3	47,5	47,2
Sakkaroosijae	0,264	89,4	1,0	9,6

Taulukko 5

Melassin ja tuotejakeiden värit

Esimerkki 1

	väri ICUMSA	jäännös 1	jäännös 2	jäännös 3	jäännös 4
Melassi	47700				
Jäännös	115400	123600	151000	43324	
Betaiini	29900				
Sakkaroosi	2100				

Esimerkki 2

	väri ICUMSA	jäännös 1	jäännös 2	jäännös 3
Melassi	38250			
Jäännös	92500	136000	240600	25900
Betaiini	21800			
Sakkaroosi	4300			

Esimerkki 3

Käytettiin koetehdasmittakaavaista kromatografista koelaitetta. Se muodostui 3 kolonnista, sekä syöttöpumpuista, kiertopumpuista, eluenttivesipumpuista, virtaus- ja painesäädöistä ja eri prosessivirtojen syöttö- ja ulostuloventtiileistä. Virtauskaavio on esitetty kuviossa 3.

Kolonnit on täytetty vahvasti happamalla kationinvaihtohartsilla (Finex). Hartsilla oli polystyreeni/divinyylibentseenirunko ja se oli aktivoitu sulfonihapporyhmillä; keskimääräinen palloskoko oli noin 0,36 mm. Hartsin DVB-pitoisuus oli 5,5 %. Hartsi oli elvytetty alussa natriummuotoon, ja ajon aikana se tasapainottui syöttömelassin kationeilla.

Koeolosuhteet:

Kolonnin halkaisija 200 mm

Hartsikerroksen korkeus:

kolonnit 1, 2 ja 3 5000 mm

Lämpötila 75 °C

Virtausnopeudet 22, 35, 40, 45, 70, 75 l/h

Syöttöliuos oli juurikasmelassia, josta kalsium oli poistettu lisäämällä natriumkarbonaattia (pH 9) ja suodattamalla sakka eroon käyttäen piimaata apuaineena.

Sakkaroosin ja betaiinin erotus suoritettiin 5-askeleisella sekvenssillä, jossa jokaisella kolonnilla oli oma erityinen toimintonsa. Kuten kuviossa 3 on esitetty askel 3 sisältää yhden ja askel 5 kolme kierrätysvaihetta, sekvenssin kesto oli 111 minuuttia ja sakkaroosin saanto oli 81,9 % (syötetyn sakkaroosin määrästä).

Askel 1: Melassia syötettiin kolonnin nro 1 virtausnopeudella 35 l/h ja palautus ja sakkaroosijaetta eluoitiin kolonnista nro 3.

Askel 2: Vettä syötettiin kolonniin nro 1 virtausnopeudella 70 l/h ja sakkaroosi- ja palautusjaetta eluoitiin kolonnista nro 3.

Askel 3: Kierrätettiin kolonnissa nro 1 virtausnopeudella 70 l/h; samanaikaisesti vettä syötettiin kolonnin nro 2 virtausnopeudella 40 l/h ja betaiinijae eluoitiin kolonnista nro 3.

Askel 4: Vettä syötettiin kolonneihin nro 1, 2 ja 3 virtausnopeuksilla 70, 75 ja 40 l/h ja jäännösmelassijakeet eluoitiin kolonneista nro 1, 2 ja 3 ja betaiinijakeen eluointia jatkettiin kolonnista nro 3.

Askel 5: Kierrätettiin kolonneissa nro 1, 2 ja 3 virtausnopeudella 22, 75 ja 45 l/h.

Kun sekvenssi oli päättynyt, prosessin ohjausohjelma jatkui palaten askeleeseen 1. Toistamalla tätä sekvenssiä 5 - 7 kertaa järjestelmä tasapainottui. Ajoa jatkettiin tasapainotilassa, ja vakiokoosteiset tuotejakeet kerättiin ja analysoitiin.

Taulukossa 6 nähdään syöttöjen, kierrätettyjen liuosten ja tuotejakeiden tilavuudet ja taulukosta 7 melassin ja tuotejakeiden koostumukset.

Taulukko 6

Syöttöjen, kierrätetyn nesteen ja tuotejakeiden tilavuudet (l)

Askel	1	2	3	4	5
Melassin syöttö	20				
Veden syöttö		20	10	20+26+20	
Jäännösmelassijae kolonnista 1				26	
kolonnista 2				26	
kolonnista 3				15	
Betaiinijae			10	5	
Palautusjae	9	4			
Sakkaroosijae	11	16			
Kierrätetty liuos			8		11+12+11

Taulukko 7

Syötön ja tuotejakeiden koostumukset

%	Kuiva-ainetta (kg/l)	Sakkaroosia (paino-% k.a.)	Betaiinia (paino-% k.a.)	Muita aineita (paino-% k.a.)
Melassin syöttö	0,754	59,6	5,6	34,8
Jäännösmelassijae	0,081	16,7	8,8	74,5
Betaiinijae	0,071	45,9	22,9	31,2
Sakkaroosijae	0,252	92,7	0,7	6,6

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä melassin fraktioimiseksi käyttäen kromatografista simuloitu liikkuva kerros -menetelmää, jossa nestevirtaus tapahtuu vähintään kaksi kromatografista osatäytemateriaalikerrosta käsittävässä järjestelmässä, ja jossa tuote tai tuotteet otetaan talteen seuraavia toimintoja eli vaiheita: melassinsyöttövaihe, eluointivaihe ja kierrätysvaihe käsittävän moniaskelisen sekvenssin aikana, t u n n e t t u siitä, että kierrätysvaiheen aikana osatäytemateriaalikerroksissa olevaa nestettä kuiva-ainepitoisuusprofiileineen kierrätetään kahdessa tai useammassa, yhden, kahden tai useamman osatäytemateriaalikerroksen käsittävässä silmukassa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kukin silmukka sisältää yhden kokonaisen kuiva-ainepitoisuusprofiilin.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että askel käsittää melassinsyöttövaiheen ja/tai yhden tai useamman eluenttinesteen syöttövaiheen, ja tuotteen tai tuotteiden talteenottovaiheen.

4. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että askel käsittää yhden tai useamman kierrätysvaiheen, sekä eluenttinesteen syöttövaiheen ja tuotteen tai tuotteiden talteenottovaiheen.

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuote tai tuotteet on jäännös ja sakkaroosi ja/tai betaiini.

6. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että askel käsittää kahden tai useamman kierrätysvaiheen.

7. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekvenssi käsittää 5-10 askelta.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittuja askeleita si-

sältävä sekvenssi toistetaan 5-7 kertaa järjestelmän tasapainottamiseksi, ja jatketaan saavutetussa tasapainotilassa.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään 3-12, edullisesti 3-6, kromatografista osatäytemateriaalikerrosta käsittävää järjestelmää.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että osatäytemateriaalikerros on yksi kolonni.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään vahvasti hapanta kationinvaihtohartsia mainittujen kolonnien täytemateriaalina.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu vahvasti hapan kationinvaihtohartsi on monovalentissa muodossa, edullisesti natrium- tai kaliummuodossa, tai näiden muotojen seoksena.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 1-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nesteen virtausnopeus kolonneissa on 0,5 - 10 $m^3/h/m^2$, jopa 20 $m^3/h/m^2$.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 1-13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syöttöliuoksen ja eluenttiveden lämpötila on noin 40 - 85 °C, jopa 95 °C.

15. Jonkin patenttivaatimuksen 1-14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syöttöliuoksen kuiva-ainepitoisuus on 20-65 paino-%, jopa 80 paino-%.

Patentkrav

1. Förfarande för fraktionering av melass medelst ett kromatografiskt simulerat vandrande skikt-förfarande, vid vilket vätskeströmningen sker i ett system omfattande minst två kromatografiska delfyllmaterialskikt, och vid vilket produkten eller produkterna tillvaratages under en sekvens i flera steg och omfattande följande verksamheter eller faser: melassinmatningsfas, elueringsfas och cirkulationsfas, k ä n n e t e c k n a t därav, att under en cirkuleringsfas den i delfyllmaterialskikten befintliga vätskan och den däri bildade torrsubstanskoncentrationsprofilen cirkuleras i två eller flera kretslopp som omfattar ett, två eller flera delfyllmaterialskikt.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att varje kretslopp innehåller en hel torrsubstanskoncentrationsprofil.

3. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett steg omfattar en melassinmatningsfas och/eller en eller flera eluentvätskeinmatningsfaser, och en fas varunder produkten eller produkterna tillvaratages.

4. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett steg omfattar ett eller flera cirkulationsfaser, samt en elueringsvätskeinmatningsfas och en fas varunder produkten eller produkterna tillvaratages.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att produkten eller produkterna är en rest och sackaros och/eller betain.

6. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett steg omfattar två eller flera cirkulationsfaser.

7. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att en sekvens omfattar 5-10 steg.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att den nämnda steg omfattande sekvensen upprepas 5-7 gånger för att uppnå jämvikt i systemet, varefter fortsättes vid det uppnådda jämviktsläget.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett system omfattande 3-12, lämpligen 3-6, kromatografiska delfyllmaterialskikt användes.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att delfyllmaterialskiktet är en kolonn.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1-10, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom kolonnfyllmaterial användes ett starkt surt katjonbytarharts.

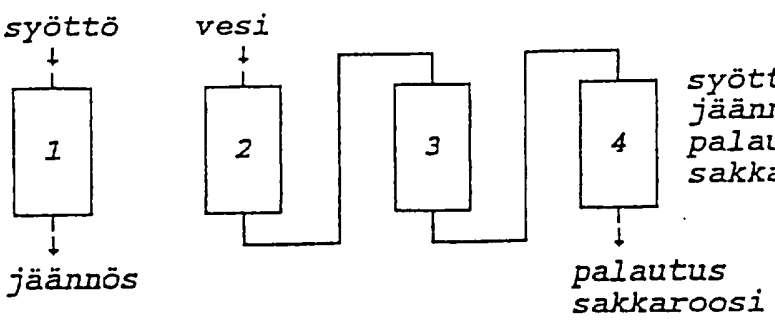
12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda starkt sura katjonbytarharts är i monovalent form, lämpligen i natrium- eller kaliumform, eller såsom en blandning av dessa former.

13. Förfarande enligt något av patentkraven 1-12, k ä n n e t e c k n a t därav, att vätskans strömningshastighet i kolonnerna är 0,5-10 $m^3/h/m^2$, och t.o.m. 20 $m^3/h/m^2$.

14. Förfarande enligt något av patentkraven 1-13, k ä n n e t e c k n a t därav, att inmatningslösningens och eluentvattnets temperatur är ca. 40-85 °C, t.o.m. 95 °C.

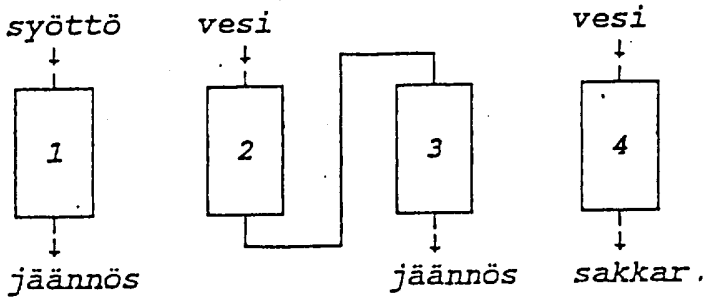
15. Förfarande enligt något av patentkraven 1-14, k ä n n e t e c k n a t därav, att inmatningslösningens torrsubstanskoncentration är 20-65 vikt-%, t.o.m. 80 vikt-%.

Kuvio 1



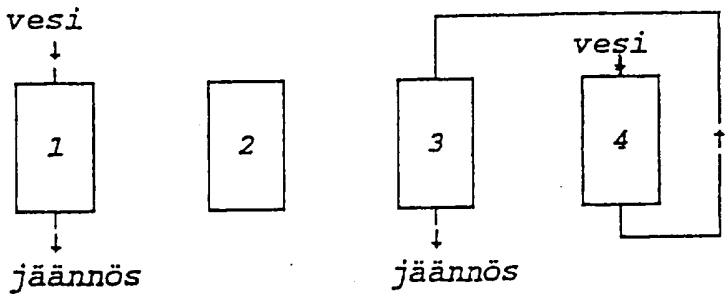
ASKEL 1

syöttö 18 l (50 l/h)
jäännös 18 l (50 l/h)
palautus 7,5 l (90 l/h)
sakkar. 13,5 l (90 l/h)



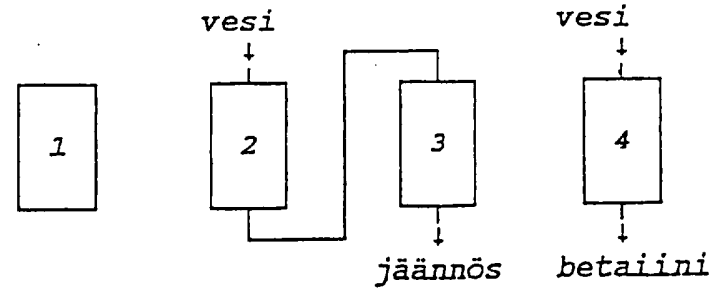
ASKEL 2

jäännös (1) (jatkuu)
(50 l/h)
jäännös (3) 5,0 l
(90 l/h)
sakkar. 8,5 l
(90 l/h)



ASKEL 3

jäännös (1) 4,0 l
(50 l/h)
jäännös (3) 8,0 l
(90 l/h)



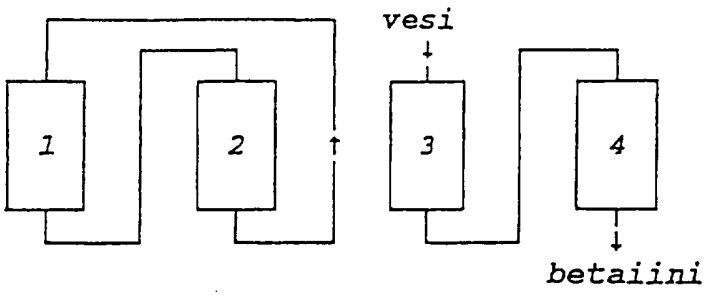
ASKEL 4

jäännös 5,0 l
(90 l/h)
betaiini 0 l

jatkuu

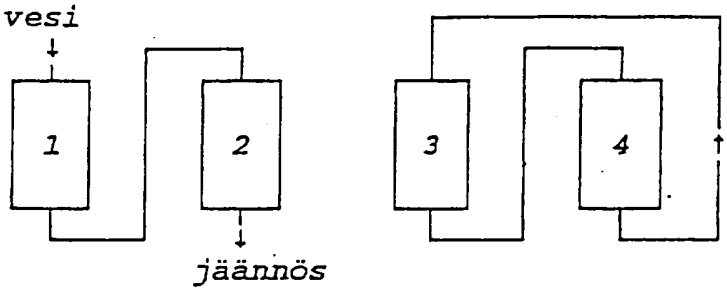
Kuvio 1 (jatk.)

Silmukka I Silmukka II



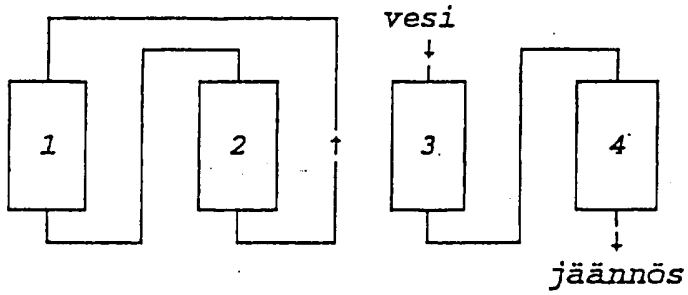
ASKEL 5

kierto (s.I) 26 l
(90 l/h)
betaiini 26 l
(70 l/h)



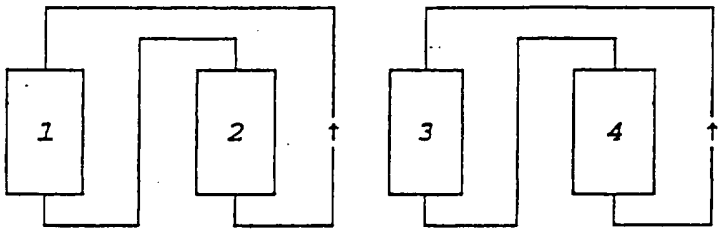
ASKEL 6

jäännös 25 l
(90 l/h)
kierto (s.II) 20 l
(70 l/h)



ASKEL 7

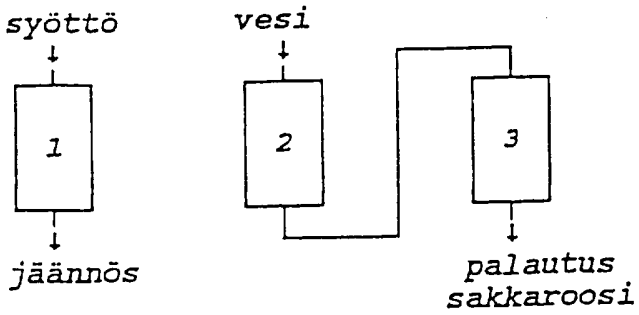
kierto (s.I) 26 l
(90 l/h)
jäännös 0 l



ASKEL 8

kierto (s.I) jatkuu
(90 l/h)
kierto (s.II) 6 l
(40 l/h)

Kuvio 2

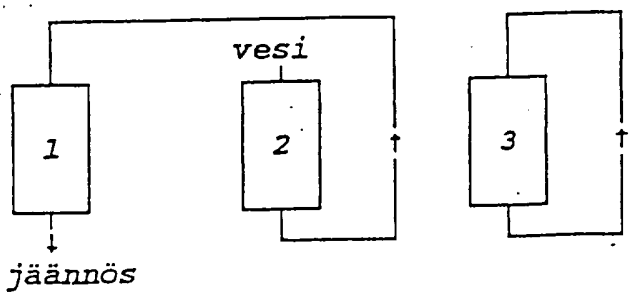


ASKEL 1

syöttö 18 l (45 l/h)
jäännös 18 l (45 l/h)
palautus 7,3 l (85 l/h)
sakkar. 26 l (85 l/h)

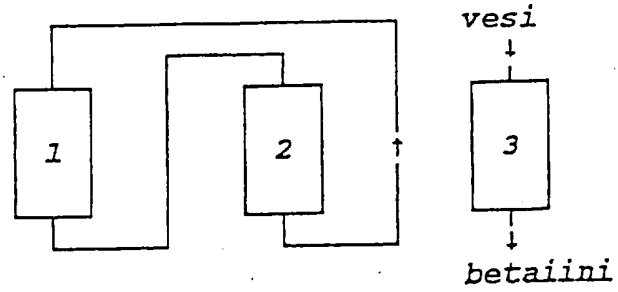
Silmukka I

Silmukka II



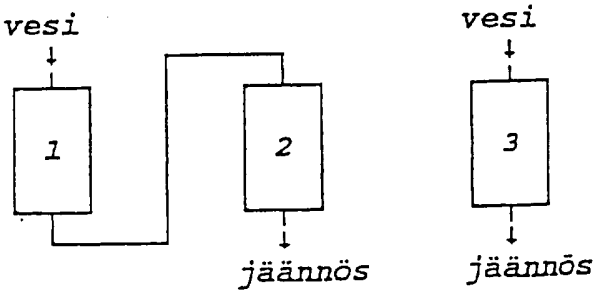
ASKEL 2

jäännös (s.I) 5 l (110 l/h)
kierto (s.II) 6 l (25 l/h)



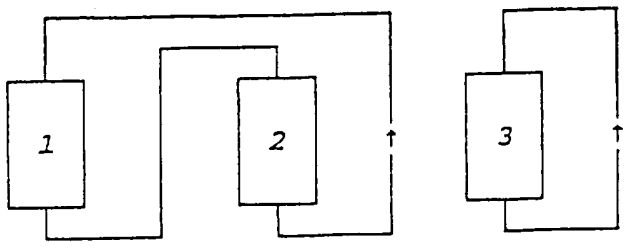
ASKEL 3

kierto (s.I) 26 l (110 l/h)
betaiini 13 l (35 l/h)



ASKEL 4

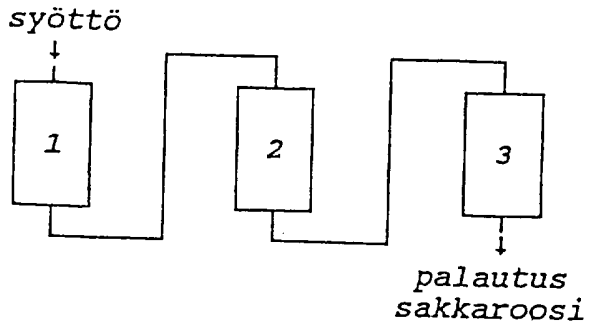
jäännös (s.I) 34 l (110 l/h)
jäännös (s.II) 10 l



ASKEL 5

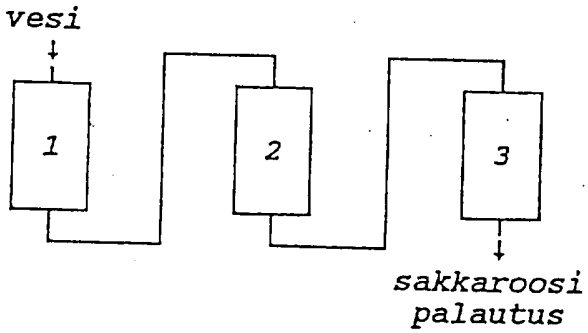
kierto (s.I) 44 l (110 l/h)
kierto (s.II) 5 l (25 l/h)

Kuvio 3



ASKEL 1

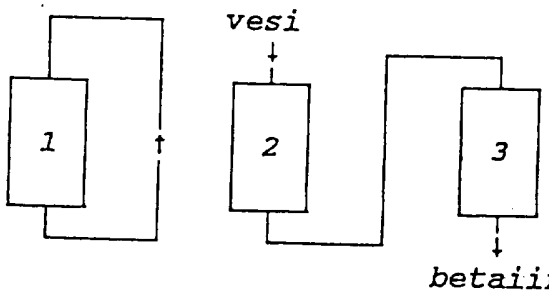
syöttö 20 l (35 l/h)
palautus 9 l (35 l/h)
sakkar. 11 l (35 l/h)



ASKEL 2

sakkar. 16 l (70 l/h)
palautus 4 l (70 l/h)

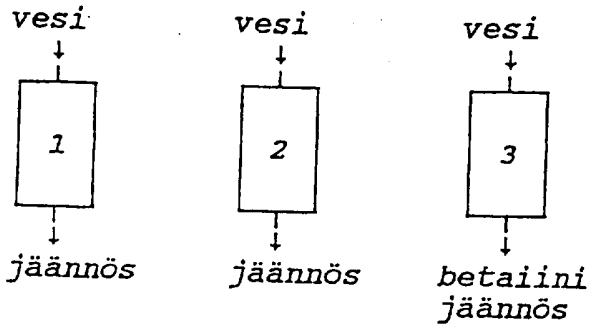
SILMUKKA I



ASKEL 3

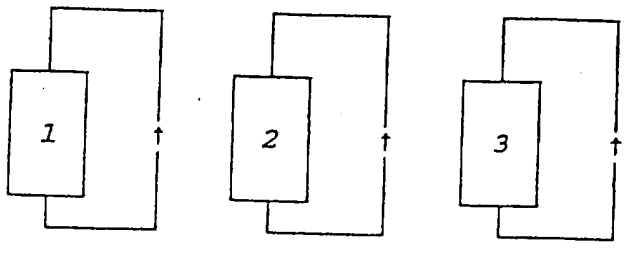
kierto (s.I) 8 l
(70 l/h)
betaiini 10 l
(40 l/h)

SILMUKKA II SILMUKKA III



ASKEL 4

1 jäännös 26 l (70 l/h)
2 jäännös 26 l (75 l/h)
betaiini 5 l (40 l/h)
3 jäännös 15 l (40 l/h)



ASKEL 5

kierto (s.I) 11 l
(22 l/h)
kierto (s.II) 12 l
(75 l/h)
kierto (s.III) 11 l
(70 l/h)