



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **314574**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

B 01 D 15/08

Patentstyret

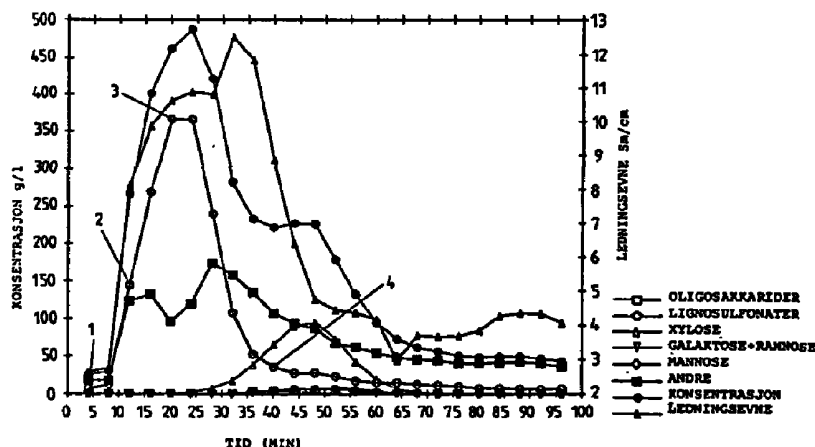
(21) Søknadsnr	19954508	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1994.05.09, PCT/FI94/00179
(22) Inng. dag	1995.11.09	(85) Videreføringsdag	1995.11.09
(24) Løpedag	1994.05.09	(30) Prioritet	1993.05.10, FI, 932108
(41) Alm. tilgj.	1995.11.09		
(45) Meddelt dato	2003.04.14		
(71) Patenthaver	Xyrofin OY, Kyllikinportti 2, SF-00240 Helsingfors, FI		
(72) Oppfinner	Heikki Heikkilä, SF-02320 Esbo, FI Göran Hyöky, SF-02460 Kantvik, FI Jarmo Kuisma, SF-02460 Kantvik, FI		
(74) Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, 0306 Oslo		

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte ved fraksjonering av sulfittkokevæske**

(56) Anførte publikasjoner NO C 174849, US 5198120, US 5084104

(57) Sammendrag

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte ved fraksjonering av sulfittkokevæske ved kromatografisk simulert bevegelig sjiktsystem, hvori væskestrømmen effektueres i et system omfattende minst to kromatografiske delpakkematerialsjiikt. Ved fremgangsmåten blir minst én fraksjon anrikt med hensyn til mono-sakkarider og én fraksjon anrikt med lignosulfonater og gjenvinnes under en flertrinns sekvens omfattende de følgende faser: matefase av sulfitt-kokevæske, elueringsfase og resirkuleringsfase. Væsken tilstede i delpakkematerialsjiiktene med sin tørrstoffprofil resirkuleres i resirkuleringsfasen i en eller flere løkker omfattende et eller flere delpakkematerialsjiikt.



Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte av den art som er angitt i krav 1s ingress for fraksjonering av sulfittkokevæske ved et kromatografisk simulert bevegende sjiktsystem, i hvilken væskestrømmen effektueres i et system omfattende minst to delsjikt av kromatografisk pakkemateriale. Ved foreliggende fremgangsmåte kan sulfittkokevæsken fraksjoneres til å gi minst to fraksjoner. Oppfinnelsen vedrører spesielt fraksjonering av sulfittkokevæske til minst tre fraksjoner, hvor xylose konsentreres i en av fraksjonene, og lignosulfonater konsentreres i en annen av fraksjonene. Foreliggende oppfinnelse byr på en fordelaktig fremgangsmåte spesielt for gjenvinning av xylose fra løvtresulfittkokevæske i en kontinuerlig prosess. Typisk vil ved denne fremgangsmåte lignosulfonatene gjenvinnes som den raskest eluerte produktfraksjon og xylose, som eluerer langsomt, gjenvinnes som den tredje produktfraksjon.

Med sulfittkokevæske menes i denne forbindelse væske som anvendes ved koking av sulfittcellulose, væske som avgår fra denne koking, eller en del derav.

Ved foreliggende fremgangsmåte blir produktet eller produktene gjenvunnet under anvendelse av en flertrinns sekvens omfattende de følgende faser: matefase av sulfittkokevæske, elueringsfase og resirkuleringsfase.

Ved matefasen blir sulfittkokevæske innført i det oppdelte pakkematerialsjikt, og samtidig blir en tilsvarende mengde av produktfraksjonen avtrukket fra et senere punkt nedstrøms i det samme oppdelte pakkematerialsjikt eller fra et nedstrøms delpakkematerialsjikt (muligens via et eller flere andre delpakkematerialsjikt) forbundet i serie med sjiktet. Matfasen kan også innbefatte alle delpakkematerialsjiktene i systemet.

I resirkuleringsfasen blir væske tilstede i delpakkematerialsjiktene med sin tørrstoffprofil resirkulert i en

løkke omfattende en, to eller flere delpakkematerialsjikt, dette kan også innbefatte alle delpakkematerialsjiktene i systemet. Elueringsfasen omfatter innmatning av et elueringsmiddel i delpakkematerialsjiktet og henholdvis avtrekke en produktfraksjon eller fraksjoner fra et nedstrømspunkt i pakkematerialsjiktet fra det samme delpakkematerialsjikt eller fra et nedstrøms delpakkematerialsjikt. Et prosessstrinn omfatter en eller flere av de ovenfor nevnte simultane identiske forskjellige faser. Et trinn kan eksempelvis bestå av bare en innmatningsfase, resirkuleringsfase eller elueringsfase, en innmatningsfase og (a) samtidig resirkulering og/eller elueringsfase eller faser, en elueringsfase og (a) samtidig resirkuleringsfase eller faser, en resirkuleringsfase og (a) samtidig en eller flere elueringsfaser etc., og disse trinn gjentas en til fire ganger under sekvensen.

Fasene anvendes for å danne sekvenser omfattende flere på hverandre følgende prosessstrinn. I henhold til oppfinnelsen vil en sekvens fortrinnsvis omfatte 4-10 trinn.

En sekvens omfattende de nevnte trinn repeteres 5-7 ganger for å bringe systemet i likevekt, hvorefter prosessen fortsettes i en likevektstilstand. Typisk vil 2-12, fortrinnsvis 2-6 kromatografiske delpakkematerialsjikt kombineres til en eller flere løkker som anvendes ved foreliggende fremgangsmåte. En løkke kan omfatte en, to eller flere delpakkematerialsjikt, pakket inn i en eller flere kolonner.

Sulfittkokevæsken omfatter, i tillegg til kokekjemikaliene, eksempelvis ikke-oppløst trematerialer, lignosulfonater, organiske syrer, heksose og pentosesukre avledet som hydrolyseprodukter av hemicellulose, samt små mengder oligosakkarider hvis hydrolysen til monosakkaridet har vært ufullstendig. Normalt vil en lav pH i massekokingen bidra til hydrolyse av hemicellulose til monosakkarider. Når massen produseres fra løvtre, vil hoveddelen av monosakkaridene

inneholdt i kokevæsken bestå av xylose, som kan anvendes som råmateriale ved fremstilling av eksempelvis krystallinsk xylose, xylitol og furfural. Når massen fremstilles fra nåltre, vil det fremherskende monosakkarid i kokevæsken
5 være mannose.

Økonomisk anvendelse av sulfittkokevæske krever at den fraksjonerer til dens bestanddeler. Fraksjoneringsfremgangsmåter egnet for dette formål er vist i US Patent Nr. 4.631.129. I henhold til US Patent Nr. 4.631.129 kan sukkere
10 ret og lignosulfonatet separeres fra sulfittavlut ved en fremgangsmåte som omfatter to kromatografiske behandlinger: i den første behandling blir sulfittavluten innført i en kromatografisk kolonne som omfatter en sterk sur harpiks i saltform anvendt som kolonnepakkemateriale og fra hvilken
15 en i det vesentlige sukkerfri fraksjon, rik på lignosulfonater, og en fraksjon rik på sukker erholdes ved eluering, i den andre kromatografiske behandling blir fraksjonen som er rik på sukker hvor pH er justert til 5,5-6,5 innført i en andre kromatografisk kolonne omfattende en
20 harpiks i eneverdig saltform, og eluering derav gir en andre fraksjon rik på sukker og en andre fraksjon inneholdene lignosulfonater og salter. Det er angitt at ved fremgangsmåten oppnås gjenvinning av sukkeret, eksempelvis xylose fra nåltresulfittavlut, med høy renhet og høye
25 utbytter. Imidlertid er fraksjoneringsmåtene for sulfittkokevæske i henhold til US Patent Nr. 4.631.129 og annen kjent teknikk beheftet med den ulempe at de er typiske satsmetoder og ikke fordelaktige ved storskalafraksjonering av kokevæske.

30 Det er også kjent fremgangsmåte for fraksjonering av sulfittkokevæske ved ultrafiltrering [cf. e.g. Trivedi, M.K., Fung, D.P.C. og Shen, K.C., Tappi 61 (1978) No. 11, s. 119-120]. Ved disse fremgangsmåter oppnås kun to produkt-fraksjoner, nemlig ved at lignosulfonater med store molekyler
35 kan gjenvinnes mens sukrene gjenvinnes i den samme fraksjon som saltene.

- US Patent Nr. 4.008.285 og 4.075.406 viser gjenvinning av xylose ved en kromatografisk fremgangsmåte. Ved denne fremgangsmåte blir en pentosan-inneholdende biomasse, eksempelvis treråmateriale, hydrolysert, og hydrolysatet
5 blir rensset ved ioneutelukkelse og farvefjerning, og den resulterende oppløsning fraksjonerer kromatografisk til å gi en oppløsning rik på xylose. Fraksjoneringsfremgangsmåter vist i disse patenter er også satsvisesprosesser, og det er kun vist erholdelse av to produktfraksjoner.
- 10 DE Patent 1.692.889 viser gjenvinning av xylose fra sulfittavlut ved en fremgangsmåte hvor avluten ekstraheres med alifatiske alkoholer inneholdende 1-5 karbonatomer, de dannede vann og alkohol-lag separeres, alkoholen gjenvinnes fra sistnevnte ved destillasjon, og den resulterende sirup-
15 lignende rest, i hvilken forholdet mellom xylose til lignosulfonater ikke er mer enn 1:2,5, holdes ved en temperatur under romtemperatur inntil xylosen er krystallisert. Den krystalliserte xylose males med etanol, filtreres og tørkes. Ved denne fremgangsmåte vil lignosulfonatene forbli i
20 moderluten sammen med saltene.

Det er hensikten med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en kromatografisk fremgangsmåte for kontinuerlig fraksjonering av sulfittkokevæske, spesielt for kontinuerlig fraksjonering av løvtresulfittkokevæske, som muliggjør
25 gjenvinning av xylose og lignosulfonat fra kokevæskan.

Kontinuerlig kromatografiske separasjonsprosesser har i de senere år anvendt det som er kjent som simulert bevegelig sjiktsystem. Det ble utviklet og innført i USA i begynnelsen av 1960-årene, initialt for petrokjemisk anvendelse (US
30 Patent 2.985.589). Idag er det kjent et antall simulert bevegelige sjiktmetoder for et antall forskjellige anvendelser (US Patentene 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 og
35 5.127.957 og publisert av europeisk patentsøknad

0.279.946).

Den simulerte bevegelige sjiktmetode muliggjør separasjons-
effekter som er mange ganger høyere, samt vesentlig lavere
uttynning av produktene (forbruk av eluent), enn satsme-
5 todene.

Den simulerte bevegelige sjiktmetode kan enten være konti-
nuerlig eller sekvensiell.

I en kontinuerlig simulert bevegelig sjiktmetode er typisk
alle strømmene kontinuerlige. Disse strømmer er: tilførsel
10 av innmatningsoppløsning og eluent, resirkulering av væske-
blanding og avtrekking av produkter (vanligvis kun to).
Strømningshastighetene for disse strømmer kan justeres i
henhold til den tilsiktede separasjon (utbytte, renhet,
kapasitet). Normalt er 8-20 delpakkematerialsjik kombinert
15 i en enkelt løkke. I henhold til den ovenfor nevnte US
Patent 4.402.832 har resirkuleringsfasene blitt anvendt for
å resirkulere fortynnede fraksjoner. Innmatningen og pro-
duktavtrekningspunktene skiftes cyklisk i nedstrømsretnin-
gen i pakkematerialsjiktet.

20 Pga. tilførselen av eluent og innmatningsoppløsningen (og
pga. avtrekning av produkter) og strømmen gjennom pakke-
materials-jiktet, vil en tørrstoffprofil dannes i pakke-
materials-jiktet. Bestanddelene med en lavere migrerings-
hastighet i pakkesjiktet blir konsentrert i den bakre
25 helling av tørrstoffprofilen og henholdsvis bestanddelene
med en høyere migreringshastighet ved fronthellingen.
Innmatningspunktene for matoppløsningen og eluenten og
avtrekningspunkter for produktet eller produktene skiftes
gradvis og i det vesentlige med den samme hastighet som
30 tørrstoffprofilen beveger seg i pakkematerialsjiktet.
Produktet eller produktene avtrekkes i det vesentlige fra
front og bakhellingene for tørrstoffprofilen. Innmatnings-
oppløsningen innføres tilnærmet ved det maksimale punkt for
tørrstoffprofilen og eluenten tilnærmet minimumspunktet for

tørrstoffprofilen. Deler av de separerte produkter resirkuleres pga. den kontinuerlig cykliske strøm, og kun en del av tørrstoffprofilen avtrekkes fra pakkematerialsjiktet under en sekvens.

- 5 Innmatning og uttrekningspunktene skiftes cyklisk ved å anvende innmatnings- og produktventiler og innmatnings og oppsamlingsanordninger lokalisert langs pakkematerialsjiktet, typisk ved oppstrøms og nedstrøms enden av hvert pakkematerialsjikt. Hvis det er ønskelig å fjerne produktfraksjonene med høy renhet, må det anvendes korte fasetider
10 og et antall oppdelte pakkematerialsjikt (apparaturen har tilsvarende ventiler og innmatnings og uttrekningsutstyr).

I et sekvensielt simulert bevegelig sjiktsystem er ikke alle strømmene kontinuerlige. I en sekvensiell simulert
15 bevegelig sjiktmetode er strømmene: tilførsel av innmatningsoppløsning og eluent, resirkulering av væskeblanding og avtrekking av produkter (elueringsstrinn, 2-4 eller flere produkter). Strømningshastigheten og volumene av forskjellige innmatninger og produktfraksjoner kan
20 justeres i henhold til ønsket separasjon (utbytte, renhet, kapasitet). Fremgangsmåten omfatter tre grunnfaser: innmatning, eluering og resirkulering. Under innmatningsfasen blir innmatningsoppløsningen, og muligens også en eluent under en samtidig elueringsfase, innført i forhåndsbestemte
25 delpakkematerialsjikt, og samtidig blir to, tre eller også fire produktfraksjoner avtrukket. Under elueringsfasen blir elueringsmiddelet innført i ett eller flere forhåndsbestemte delpakkematerialsjikt, og under denne fase blir to, tre eller også fire produktfraksjoner trukket av. Under
30 resirkuleringsfasen blir ingen innmatningsoppløsning eller elueringsmiddel tilført delpakkematerialsjiktene og ingen produkter trukket av. En slik sekvensiell simulert bevegelig sjiktmetode anvendt for gjenvinning av betain og sukrose fra rosemolasse er beskrevet i finsk patentsøknad nr.
35 882740 (US Patent 5.127.957). Også søkers svevende finske søknad 930321 (innlevert 26. januar 1993) vedrører frak-

sjonering av molasse ved en sekvensiell simulert bevegelig sjiktmetode.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en sekvensiell simulert bevegelig sjiktfremgangsmåte, spesielt egnet for fraksjonering av sulfittkokevæske til minst tre fraksjoner. Ved denne fremgangsmåte blir væskestrømmen anordnet i et system omfattende minst to delpakkematerialsjikt, og produktene gjenvinnes under en flertrinns-sekvens. Delpakkematerialsjiktet kan omfatte en kolonne, det er imidlertid mulig å pakke flere på hverandre følgende delpakkematerialsjikt i en kolonne, avhengig av kolonnestrukturen. På den annen side kan flere på hverandre følgende kolonner danne en eller flere løkker.

Fremgangsmåten er særpreget ved det som er angitt i krav 1s karakteristiske del, ytterligere trekke fremgår av kravene 2-23.

En sekvens omfatter innmatnings-, eluerings- og resirkuleringsfaser. Under innmatningsfasen blir sulfittkokelut innført i et delpakkematerialsjikt, og en tilsvarende mengde av produktfraksjonen avtrekkes fra et punkt som kan være lokalisert enten i det samme delpakkematerialsjikt som innmatningspunktet (i hvilket tilfelle det andre delpakkematerialsjiktet i systemet kan være lokalisert eksempelvis i eluerings- eller resirkuleringstrinnet) eller i et annet delpakkematerialsjikt i forhold til innmatningspunktet, hvilket sjikt er forbundet i serie (evt. gjennom andre delpakkematerialsjikt) med delpakkematerialsjiktet til hvilken innmatningen effektueres. Under resirkuleringsfasen blir væsken i delpakkematerialsjiktet resirkulert sammen med dens tørrstoffprofil i en løkke omfattende en, to eller flere delpakkematerialsjikter. I den eluerende fase blir eluenten innført i delpakkematerialsjiktet, og en tilsvarende mengde av produktfraksjonen (er) avtrekkes fra den samme eller et nedstrøms delpakkematerialsjikt.

I henhold til foreliggende fremgangsmåte blir resirkulering anvendt slik at en, to, tre eller flere adskilte på hverandre løkker er dannet i resirkuleringsfasen, f.eks. kan antallet av delpakkematerialsjikt være tre og disse kan

5 danne en løkke (i hvilket tilfelle fremgangsmåten kalles en enkelt-fase fremgangsmåte) eller fortrinnsvis to løkker (i hvilket tilfelle fremgangsmåten kalles en to-fase fremgangsmåte), hvorav en av de nevnte løkker omfatter en og de andre to omfatter delpakkematerialsjikt. Når systemet

10 omfatter flere på hverandre følgende adskilte løkker, kan hver av disse være lukket eller åpne, dvs. når væsken resirkuleres i en løkke, kan eluenten innføres i en annen løkke og produktfraksjonen kan avtrekkes derfra. Under innmatning og eluering kan strømmen gjennom pakkematerial-

15 sjiktene effektueres mellom på hverandre følgende løkker, idet strømmene overfører materialet fra en løkke til en annen. Under resirkuleringsfasen er løkken lukket og isolert fra de andre løkker. Typisk vil en separat tørrstoffprofil resirkuleres i hver av de adskilte løkker. Hvert

20 delpakkematerialsjikt kan danne en adskilt løkke.

Det er nå funnet at den sekvensielle simulerte bevegelige sjiktmetode ifølge oppfinnelsen er egnet for samtidig gjenvinning av xylose og lignosulfonater fra sulfittkokevæske i industriell skala, med høye utbytter og med fordel-

25 aktig renhet for ytterligere bearbeiding eller anvendelse. Ytterligere kan salter, oligosakkarider såsom xylobiose, samt andre bestanddeler i sulfittkokevæsken, som er skadelige ved fremstilling av xylose, med fordel fjernes fra xylosefraksjonen ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte.

30 Hvis nåltresulfittkokevæsken var råmaterialet, ville det fremherskende monosakkarid være mannose og en mannoserik fraksjon ville erholdes ved foreliggende fremgangsmåte.

Hvis kun en xylosefraksjon og en restfraksjon ble separert ved foreliggende fremgangsmåte, ville lignosulfonatene

35 elueres sammen med organiske og uorganiske salter inn i restfraksjonen. Imidlertid gir foreliggende fremgangsmåte

en tørrstoffprofil i hvilken lignosulfonatene konsentreres i forhold til saltene, og de kan således gjenvinnes ved passende valg av produktavtrekkingspunkt.

- Måten i henhold til hvilken foreliggende fremgangsmåte
5 (enkelt fase eller flerfase) utføres og anvendte prosessparametre, velges eksempelvis i henhold til sammensetningen av sulfittkokevæsken som anvendes som råmaterialet og for å oppnå et optimalt resultat med hensyn til renhet og utbyttet av produktet og pakkematerialets kapasitet.
- 10 Fortrinnsvis anvendes en sterkt sur geltypekation-bytterharpiks (f.eks. "Zerolit 225", "Finex" eller "Purolite") som pakkemateriale, og det er foretrukket å anvende kokevæsken i baseform. Den ioniske form av pakkematerialet utlignes i henhold til baseformen av kokevæsken under
15 prosessen, hvis kokevæsken ikke på forhånd er underkastet noen forutgående ionebytting.

En kokevæske fra et sulfittkok av nåltre eller annen pentosanrik biomasse anvendes som innmatningsoppløsning. Før separasjonen blir faststoffene som er tilstede i sulfittkokevæsken fjernet derfra ved filtering, og væsken innmatet
20 i separasjonsprosessen ved en temperatur i området 20-95EC og mer foretrukket 40-85EC og mest foretrukket 50-75EC.

Vann ved 20-95EC, mer foretrukket 40-85EC og mest foretrukket 50-75EC anvendes for eluering.

- 25 Den lineære strømningshastighet for væsken i kolonnene er 0,5-12 m³/h/m², t.o.m. 20³/h/m², fortrinnsvis 2-10 m³/h/m².

De følgende eksempler illustrerer den sekvensielle simulerte sjiktmetode ifølge oppfinnelsen for fraksjonering av en sulfittkokevæske. Disse eksempler skal ikke betraktes som
30 begrensende for oppfinnelsens omfang idet de kun er eksempler på spesielle utførelsesformer av oppfinnelsen.

Tørrstoffinnholdene indikert er bestemt ved Karl Fischer-metoden hvis intet annet er angitt. Lignosulfonatinnholdet ble bestemt ved hjelp av UV-absorbsjonsbestemmelse (absorpsjon $14,25 \text{ l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

- 5 I eksemplene ble forskjellige typer av filtrerte sulfitt-avluter anvendt som innmatningsoppløsninger: oppløsning A hadde et lavt xylose-innhold, oppløsning B hadde et høyt xylose-innhold og oppløsning C et midlere xylose-innhold. Innmatningsoppløsningene var løvtresulfittavluter hvis
10 sammensetning ble analysert med HPLC. Alle avlutene hadde kalsium som base. Analyseresultatene er vist i tabell 1, idet prosentandelene for de forskjellige bestanddeler er gitt som vekt% regnet på tørrstoff.

TABELL 1

15 **Analyse av innmatningsoppløsning**

	Oppløsning A	Oppløsning B	Oppløsning C
Glukose, %	1,3	+	1,7
Xylose, %	11,5	21,5	19,6
Galaktose+			
20 rhamnose, %	1,0	1,4	1,5
Arabinose, %	0,3	0,4	0,4
Mannose, %	1,3	1,2	1,5
Monosakkarider			
tot., %	15,4	24,5	24,7
25 Oligosakkarider, %	0,6	1,8	0,9

Lignosulfonater, %	46,3	43,3	46,5
Andre, %	37,7	30,4	27,9
pH	3,4	3,8	2,1
Ledningsevne, mS/cm	9,8	3,6	11,0
5 Farve, ICUMSA	246000	71000	233000
Tørrstoffinnhold,			
vekt%	47,3	54,7	33,6

EKSEMPEL 1

Enkelfase separasjonsfremgangsmåte.

- 10 Prøveapparatet innbefattet to kolonner forbundet i serier, matepumper, resirkuleringspumper, pumper for elueringsvann, strømnings-, og trykkregulatorer, samt innløp og produkt-ventiler for forskjellige prosesstrømmer. Hver kolonne om-
- 15 fattet fire delpakkematerialsjikt hver med en høyde på ca. 1,39 m.

Kolonnene var pakket med en sterk sur kationbytteharpiks (Finex V 09 CTM). Harpiksen hadde et polystyren/divinylbenzen-skjelett og var aktivert med sulfonsyregrupper, den midlere perlestørrelse (i Na⁺-form) var ca. 0,36 mm. Har-

20 piksen hadde et DVB-innhold på 5,5%. Før forsøket ble harpiksen regenerert til kalsiumform.

PRØVEBETINGELSER:

Kolonnediametre 0,2 m

Total høyde av harpikssjikt 11,1 m

Temperatur 70EC

Strømningshastighet 130 og 170 l/t

Innmatningsoppløsningen var den ovenfornevnte oppløsning C.

Fraksjoneringen ble utført med en firetrinns sekvens.

- 5 Varigheten av sekvensen var 110 min, og sekvensen omfattet de følgende trinn:

Trinn 1: 60 l av innmatningsoppløsningen ble innført (mate-fase) til kolonne 1 med en strømningshastighet på 130 l/t og 60 l restfraksjon 1 ble eluert fra nedstrømsenden av den
10 samme kolonne. Samtidig ble vann tilført (elueringsfase) til kolonne 2 med en strømningshastighet på 170 l/t og en xylose-fraksjon (45,0 l) av en restfraksjon 2/1 (35 l) ble eluert fra den samme kolonne.

Trinn 2: 64,0 l ble resirkulert (resirkuleringsfase) i en
15 løkke dannet av de to kolonner med en hastighet på 130 l/t.

Trinn 3: Vann ble innført i kolonne 1 med en hastighet på 130 l/t, og samtidig ble en restfraksjon 2/2 (70 l) eluert fra kolonne 2.

Trinn 4: 45 l ble resirkulert (resirkuleringsfase) i løkken
20 dannet av de to kolonner, med en hastighet på 130 l/t.

Etter at sekvensen var fullstendig ble prosessens kontroll-program fortsatt og returnert til trinn 1.

Ved å gjenta denne sekvens 5-7 ganger kom systemet i likevekt. Fremgangsmåten ble fortsatt i en likevektstilstand,
25 og forløpet for separasjonsprosessen ble overvåket med et densitetsmeter, et meter for optisk aktivitet og et ledningsevne-meter, og separasjonen ble kontrollert av en mikroprosessor hvorved presis definerte volumer og strømningshastigheter av innmatninger, resirkulert væske, og

produktfraksjoner ble kontrollert ved å anvende kvantitet/-volumbestemmelse, ventiler og pumper.

Ved denne fremgangsmåte ble fire produktfraksjoner trukket ut: en xylosefraksjon fra kolonne 2, en restfraksjon fra kolonne 1, samt to restfraksjoner fra kolonne 2. Analyser av produktfraksjonene trukket av i løpet av en sekvens etter likevekt er vist i tabell 2, hvor prosentandeler for de forskjellige bestanddeler er gitt som vekt% regnet på tørrstoff. Xyloseutbyttet ved denne fraksjonering var 75,6%, regnet på produktfraksjonene.

Tabell 2

Produktfraksjoner

	Xylose	Rest 1	Rest 2/1	Rest 2/2
Volum, l	45	60	70	35
Tørrstoffinnhold, g/100 ml	14,0	5,1	22,8	4,0
Xylose, %	51,5	3,3	5,3	7,1
Monosakkarider, %	65,3	5,8	6,8	12,9
Oligosakkarider, %	1,2	0,7	0,4	0,0
Lignosulfonater, %		ikke analysert		
Farve, ICUMSA	25000	ikke analysert		

EKSEMPEL 2

Enkelfase separasjonsfremgangsmåte

Prøveapparatet innbefattet tre kolonner forbundet i serier, matepumper, resirkuleringspumper, elueringsvannpumper, strømnings-, og trykkregulatorer og innløp og produktventiler for de forskjellige prosesstrømmer. Hver kolonne omfattet et delpakkematerialsjikt.

Kolonnene ble pakket med en sterk sur kationbytteharpiks ("Finex V 09 CTM"). Harpiksen hadde et polystyren/divinylbenzenskjelett og var aktivert med sulfonsyregrupper, den midlere perlestørrelse (i Na⁺-form) var ca. 0,39 mm. Harpiksen hadde et DVB-innhold på 5,5%. Før forsøket ble harpiksen regenerert til kalsiumform.

PRØVEBETINGELSER:

Kolonnediametere	0,11 m
Total høyde av harpikssjikt	12,0 m
10 Temperatur	70°C
Strømningshastighet	40 og 60 l/t

Innmatningsoppløsningen var den ovenfornevnte oppløsning A.

Fraksjoneringen ble utført med en sekstrinns sekvens. Varigheten av sekvensen var 96 min, og sekvensen omfattet de følgende trinn:

Trinn 1: 15,5 l innmatningsoppløsning ble innført (matefase) inn i kolonne 1 med en strømningshastighet på 40 l/t, og en 15,5 l restfraksjon 1 ble eluert fra nedstrømsenden av den samme kolonnen. Samtidig ble vann tilført (elueringsfase) til kolonne 2 med en strømningshastighet på 60 l/t og en xylosefraksjon (8,0 l), og en restfraksjon 3/1 (18,0 l) inneholdende hovedsakelig salter ble eluert fra kolonne 3.

Trinn 2: 16,0 l ble resirkulert (resirkuleringsfase) i løkken som ble dannet av alle kolonner ved en strømningshastighet på 40 l/t.

Trinn 3: Vann ble innført i kolonne 3 ved en strømningshastighet på 40 l/t, og samtidig ble en lignosulfonatrik fraksjon (16 l) eluert fra kolonne 2.

5 **Trinn 4:** 13, 0 l ble resirkulert (resirkuleringsfase) i løkken dannet av alle kolonner ved en strømningshastighet på 40 l/t.

Trinn 5: Vann ble innført i kolonne 1 ved en strømningshastighet på 40 l/t, og samtidig ble en restfraksjon 3/2 (6,0 l) eluert fra kolonne 3.

10 **Trinn 6:** 13,0 l ble resirkulert (resirkuleringstrinn) i løkken dannet av alle kolonner ved en strømningshastighet på 40 l/t.

Etter at sekvensen var fullstendig fortsatte kontrollprogramprosessen og førte den tilbake til trinn 1. Ved å
15 gjenta denne sekvens 4-7 ganger kom systemet i likevekt. Fremgangsmåten forløp i en likevektstilstand, og forløpet av separasjonsprosessen ble overvåket med et densitetsmeter, et meter for optisk aktivitet og et ledningsevne-
meter, og separasjonen ble kontrollert av en mikroprosessor
20 hvorved presis definerte volumer og strømningshastigheter av innmatningene, resirkulert væske og produktfraksjonene ble kontrollert ved å anvende kvantitet/volummåling, ventiler og pumper.

Ved denne fremgangsmåte ble fem produktfraksjoner trukket
25 av: en xylosefraksjon fra kolonne 3, en restfraksjon fra kolonne 1, to restfraksjoner fra kolonne 3 og en lignosulfonatrik fraksjon fra kolonne 2. Analyser av produktfraksjonene trukket av under en sekvens etter likevekt er vist i tabell 3, hvor prosentandeler av de forskjellige
30 bestanddeler er gitt som vekt% regnet på tørrstoff.

Tabell 3

Produktfraksjoner

	Xylose	Rest 1	Lignosul- fonatrik fraksjon	Rester 3/1+3/2
Volum, l	8,0	15,5	16,0	24,0
Tørrstoffinnhold, g/100 ml	14,9	8,5	37,3	7,3
Xylose, %	53,1	0,9	0,7	2,1
Monosakkarider, %	69,4	2,0	0,9	4,2
Oligosakkarider, %	0,1	1,0	0	0
Lignosulfonater, %	9,1	33,8	64,5	42,5
Farve, ICUMSA	25000	148000	298000	53000

Xyloseutbyttet i denne fraksjonering var 87,4%, regnet på produktfraksjonene.

- 5 Fig 1. viser separasjonskurver for kolonne 2 for denne fraksjonering. Som det fremgår av fig. 1 og tabell 3 avtrekkes den lignosulfonatrike fraksjon fra kolonne 2. I prøvene tatt fra bunnen av kolonne 2 ved lignosulfonat-
toppen i intervaller på 4 min var lignosulfonatinnholdene
10 67,0%, 79,2% og 75,0% regnet som tørrstoffer. Fig. 2 viser separasjonskurver for kolonne 3 for denne fraksjonering.

EKSEMPEL 3

Fraksjoneringen ifølge eksempel 2 ble gjentatt, men ytterligere ble separasjonen av lignosulfonater med forskjellige
15 molekylvekter analysert.

Begynnende ved start av separasjonsprofilen ble prøver tatt (fire prøver pr. kolonne) hvorfra molvektfordelingen av lignosulfonatene ble analysert. Molvektområdet ble delt i fem deler: mer enn 100.000 g/mol, 100.000-40.000 g/mol,
20 40.000-10.000 g/mol, 10.000-4.400 g/mol og mindre enn 4.400 g/mol. For kolonne 2 indikerer tallene 1-4 punktene ved hvilke prøvene ble tatt. De erholdte resultater er vist i

tabell 4 som også viser sammenligning av tilsvarende analyseresultater for innmatningsoppøsningen.

Høymolekylære lignosulfonater er konsentret i den lignosulfonatrike fraksjon (prøvene 2 og 3).

5 Tabell 4

Prosent molvektfordeling for lignosulfonater

Molvekt, g/mol

		>100.000	>40.000	>10.000	>4.400	
			<100.000	<40.000	<10.000	<4.400
Innmatnings-	2	2	10	76	10	
oppløsning						
Prøve 1	0	0	0	47	53	
Prøve 2	3	4	13	77	3	
Prøve 3	2	3	12	79	4	
Prøve 4	0	0	0	70	30	

EKSEMPEL 4

10 To-fase separasjonsfremgangsmåte

En kromatografisk prøveapparat omfattende tre kolonner, matepumper, resirkuleringspumper, pumper for elueringsvann, strømnings-, og trykkregulator og innløp og produktventiler for tre foreskjellige prosesstrømmer, ble anvendt. Separasjonsapparatet omfattet to løkker hvorav en ble utgjort av kolonnene 1 og 2 i serier og den andre av kolonne 3.

Matoppløsningene og pakkematerialene for kolonnene var de samme som i eksempel 2.

PRØVEBETINGELSER:

Kolonnediametere 0,11 m

Total høyde av harpikssjikt 12,0 m

Temperatur 75EC

Strømningshastighet 25-75 l/t

- 5 Fraksjoneringen ble utført ved en firetrinns sekvens. Varigheten av sekvensen var 76 min, og sekvensen omfattet følgende trinn:

Trinn 1: 15,0 l matoppløsning ble innført (matefase) til kolonne 1 med en strømningshastighet på 30 l/t, og en 15,0
10 l restfraksjon 1 ble eluert fra nedstrømsenden av den samme kolonne. Samtidig ble 18,0 l vann tilført (elueringsfase) til kolonne 2 ved en strømningshastighet på 35 l/t, og en restfraksjon 3 (18,0 l) ble eluert fra kolonne 3.

Trinn 2: Resirkulering (resirkuleringsfase) i løkken dannet
15 av kolonnene 1 og 2 (13,0 l; 50 l/t), samtidig ble vann tilført til kolonne 3, og en resirkulert fraksjon (3,0 l, 35 l/t) ble eluert fra kolonne 3.

Trinn 3: Vann ble innført i kolonne 1, og samtidig ble en lignosulfonatrik fraksjon (20,0 l, 75 l/t) eluert fra
20 kolonne 2, vann ble tilført til kolonne 3, og en xylose-fraksjon (18,0 l, 35 l/t) ble eluert fra kolonne 3.

Trinn 4: Resirkulering (resirkuleringsfase) i løkken dannet av kolonnene 1 og 2 (5,8 l, 75 l/t), og i den separate løkke dannet av kolonne 3 (3,4 l, 25 l/t).

- 25 Etter at sekvensen var fullstendig ble prosesskontroll-programmet fortsatt og returnert til trinn 1. Ved å gjenta denne sekvens 5-7 ganger kom systemet i likevekt, hvorefter fremgangsmåten forløp i en likevektstilstand.

Ved denne fremgangsmåte ble fire produktfraksjoner trukket av: en restfraksjon fra kolonnene 1 og 3, en lignosulfonatrik fraksjon fra kolonne 2 og en xylosefraksjon fra kolonne 3. Resirkuleringsfraksjonen tatt fra kolonne 3 ble tilsatt til matoppløsningen. Analyser av produktfraksjonene trukket av under en sekvens etter likevekt og resirkuleringsfraksjonen er vist i tabell 5, hvor prosentandelene av de forskjellige bestanddeler er gitt som vekt% regnet på tørrstoff.

10 Xyloseutbyttet ved denne fraksjonering var 92,2%.

Tabell 5

Produktfraksjoner og resirkuleringsfraksjon

	Xylose	Rest 1	Lignosulfonatrik fraksjon	Rest 3	Resirk.
Volum 1	18,0	15,0	20,0	18,0	3,0
Tørrstoffinnhold, g/100 ml	11,2	10,1	31,6	1,6	4,8
Xylose %	44,2	1,8	0,7	1,4	12,4
Monosakkarider %	56,7	2,2	0,8	4,1	19,7
Oligosakkarider %	0,1	0,0	0,0	0,0	0,4
Lignosulfonater %	10,8	46,1	62,4	37,9	4,7
Farve, ICUMSA	25000	167000	270000	111000	63000

EKSEMPEL 5

15 To-fase separasjonsfremgangsmåte

Fraksjonering ble utført ved anvendelse av et separasjonsapparat som beskrevet i eksempel 4, omfattende to løkker, samt fremgangsmåten ifølge eksempel 4, bortsett fra at volumparametrene og strømningshastighetene for innmatningene

■

5

PRØVEBETINGELSER:

Kolonnendiametre 0,11 m

Total høyde av harpikssjikt 12,0 m

10 Temperatur 75EC

Strømningshastighet 9-75 l/t

Fraksjoneringen ble utført ved en firetrinns sekvens. Varigheten av sekvensen var 84 min, og sekvensen omfattet følgende trinn:

15 **Trinn 1:** Som trinn 1 i eksempel 4.

Trinn 2: Resirkulering (resirkuleringsfase) i løkken dannet av kolonnene 1 og 2 (13,0 l; 50 l/t), samtidig ble vann tilført til kolonne 3, og en resirkuleringsfraksjon (5,0 l, 35 l/t) ble eluert fra kolonne 3.

20 **Trinn 3:** Vann ble innført i kolonne 1, og samtidig ble en
lignosulfonatrik fraksjon (20,0 l, 75 l/t) eluert fra
kolonne 2, vann ble tilført til kolonne 3, og en xylose-
fraksjon (17,0 l, 35 l/t) ble eluert fra kolonne 3.

Trinn 4: Resirkulering (resirkuleringsfase) i løkken dannet av kolonnene 1 og 2 (5,8 l, 75 l/t) og i den separate løkken dannet av kolonne 3 (2,2 l, 9 l/t).

Denne sekvens ble gjentatt 5-7 ganger hvorefter systemet var i likevekt, og fremgangsmåten forløp i en likevekts-tilstand.

5 Ved denne fremgangsmåte ble fire produktfraksjoner trukket av: en restfraksjon fra kolonnene 1 og 3, en lignosulfonat-rik fraksjon fra kolonne 2 og en xylosefraksjon fra kolonne 3. Resirkuleringsfraksjonen tatt fra kolonne 3 ble tilsatt til matoppløsningen.

10 Analyser av produktfraksjonene og resirkuleringsfraksjonen trukket av under en sekvens etter likevekt er vist i tabell 6. Prosentandeler er gitt som vekt% regnet på tørrstoff.

Xyloseutbyttet ved denne fraksjonering var 90,7%. Separasjonsgrunnen for denne fraksjonering av kolonne 2 er vist i fig. 3 av kolonne 3 i fig. 4.

15 Tabell 6 viser at oligosakkaridinnholdet i cellulosefraksjonen var det minste av alle avtrukne fraksjoner og mindre enn den for innmatningsoppløsningen (oppløsning B).

Tabell 6

Produktfraksjoner og restfraksjon

	Xylose	Rest 1	Lignosul- fonatrik fraksjon	Rest 3	Resirk.
Volum 1	17,0	15,0	20,0	18,0	5,0
Tørrstoff- innhold, g/100 ml	17,9	10,9	33,0	2,8	13,6
Xylose %	59,2	3,7	1,6	3,8	42,9
Monosakkarider %	71,2	4,2	2,2	4,1	54,3
Oligosakkarider %	1,3	1,5	1,5	1,9	4,3
Lignosulfonater %	10,4	39,1	53,0	27,4	13,6
Farve, ICUMSA	25000	66000	95000	42000	63000

EKSEMPEL 6

To-fase separasjonsfremgangsmåte

Fraksjonering ble utført ved anvendelse av et separasjons-
 5 apparatet som beskrevet i eksempel 5, omfattende to løkker,
 samt det samme pakkematerialet og innmatningsoppløsning som
 i eksempel 5. Prøvebetingelsene var også de samme som i
 eksempel 5 bortsett fra strømningshastighetene, imidlertid
 ble ingen resirkuleringsfraksjon trukket av.

- 10 Varigheten av sekvensen var 84 min, og sekvensen omfattet
 de følgende fire trinn:

Trinn 1: 15,0 l matoppløsning ble innført (matetrinn) til
 kolonne 1 med en strømningshastighet på 37 l/t, og en 15,0
 l restfraksjon 1 ble eluert fra nedstrømsenden av den samme
 15 kolonne. Samtidig ble 18,5 l vann tilført (elueringstrinn)
 til kolonne 2 ved en strømningshastighet på 30 l/t, og en
 xylosefraksjon (18,5 l) ble eluert fra kolonne 3.

Trinn 2: Resirkulering (resirkuleringsfase) i løkken dannet
 av kolonnene 1 og 2 (13,0 l, 50 l/t) og i den separate
 20 løkke dannet av kolonne 3 (0,5 l, 9 l/t).

Trinn 3: Vann ble innført i kolonne 1, og samtidig ble en restfraksjon 2 (20,0 l, 75 l/t) eluert fra kolonne 2, vann ble tilført til kolonne 3, og en restfraksjon 3 (8 l, 35 l/t) ble eluert fra kolonne 3.

- 5 **Trinn 4:** Resirkulering (resirkuleringsfase) i løkken dannet av kolonnene 1 og 2 (5,8 l, 75 l/t) og i den separate løkke dannet av kolonne 3 (0,6 l, 9 l/t).

Ved denne fremgangsmåte ble fire produktfraksjoner trukket av: en restfraksjon fra hver kolonne og en xylosefraksjon
 10 fra kolonne 3. Analyser av produktfraksjonene og resirkuleringsfraksjonen trukket av under en sekvens etter likevekt er vist i tabell 7, hvor prosentandeler av de forskjellige bestanddeler er gitt som prosent regnet som tørrstoff. Tørrstoffinnholdet ble bestemt ved refraktrometrisk bestem-
 15 melse.

Xyloseutbyttet ved denne fraksjonering var 89,2%.

Tabell 7

Produktfraksjoner

	Xylose	Rest 1	Rest 2	Rest 3
Volum, l	18,5	15,0	20,0	8,0
Tørrstoffinnhold, g/100 ml	13,7	10,5	33,1	10,9
Xylose, %	53,2	3,9	1,3	1,8
Monosakkarider, %	62,5	4,5	1,6	2,1
Oligosakkarider, %	1,1	1,6	1,2	1,1
Lignosulfonater, %		ikke analysert		
Farve, ICUMSA		ikke analysert		

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved kromatografisk fraksjonering av sulfittavlut med et sekvensielt, kromatografisk simulert bevegelig sjiktsystem med minst to delpakkematerialsjikt, 5 hvor fraksjoneringen utføres med en flertrinns sekvensiell kromatografisk prosedyre,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t en sekvens omfatter flere trinn og hvert trinn omfatter en eller flere av de følgende faser, som utføres simultant under ett trinn: 10 a) en innmatningsfase hvor sulfittavluten innføres i minst ett delpakkematerialsjikt, og en tilsvarende mengde væske avtrekkes som en eller flere fraksjoner fra den samme og/eller et annet delpakkematerialsjikt i systemet ved et punkt medstrøms derfor, b) en resirkulerende fase, hvori 15 det minste en del av tilstedeværende væske i det simulerte bevegelige sjiktsystem sirkuleres uten tilsetning eller avtrekning av væske, hvor sirkulasjonen utføres slik at væsken forbindes til å danne en eller flere lukkede løkker som hver utgjøres av en eller flere dekkmaterialsjikt og 20 derved bevege tørrstoffprofilen eller profilene i væsken(ene) tilstede i løkken(ene), og c) en elueringsfase hvori et elueringsmiddel innmates til et delpakkematerialsjikt og en tilsvarende mengde væske avtrekkes som en eller flere fraksjoner fra det samme og/eller delpakkematerialsjikt i systemet nedstrøms derfor i det tilfelle hvor ett 25 trinn omfatter to eller flere faser kan disse være identiske eller forskjellige fra hverandre, og

under flertrinnssekvensen gjenvinnes minst en fraksjon anriket med hensyn til monosakkarider og minst en fraksjon 30 anriket med lignosulfonater.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at alle delpakkematerialsjiktene i systemet danner en løkke.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at del-pakkematerialsjiktene i systemet danner to eller tre separate løkker, hver omfattende en eller flere delpakke-material-sjikt.
- 5 4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, karakterisert ved at et trinn omfatter en eller flere resirkuleringsfaser og/eller elueringsfaser og avtrekning av en produktfraksjon.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 3, karakterisert ved at et trinn omfatter to eller flere resirkuleringsfaser.
- 10 6. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-4, karakterisert ved at et trinn omfatter et matetrinn for sulfittkokevæske og et eller flere elueringstrinn og avtrekning av en produktfraksjon eller -fraksjoner.
- 15 7. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-6, karakterisert ved at sulfittkokevæskene er en væske anvendt ved koking av sulfittcellulose, lut fra koking eller en del derav.
- 20 8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, karakterisert ved at produktfraksjonene er en xylosefraksjon og/eller en lignosulfonatrik fraksjon og/eller restfraksjon.
9. Fremgangsmåte ifølge krav 8, karakterisert ved at oligosakkaridene i det vesentlige separeres fra restfraksjonene.
10. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-9, karakterisert ved at minst tre fraksjoner gjenvinnes.
- 25 11. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-10, karakterisert ved at en sekvens omfatter 4-10 trinn.
12. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-11, karakterisert ved at en sekvens omfattende trinnene gjentas

5-7 ganger for å bringe systemet i likevekt, og fremgangsmåten fortsettes i den erholdte likevektstilstand.

13. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-12, karakterisert ved at det anvendes et system omfattende 2-
5 12, fortrinnsvis 3-6 kromatografiske delpakkematerialsjikt.

14. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-13, karakterisert ved at delpakkematerialsjiktet er en kolonne.

15. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-13, karakterisert ved at to eller flere delpakkematerialsjikt
10 er anordnet i en kolonne.

16. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-15, karakterisert ved at pakkematerialet som utgjør delpakkematerialsjiktet, er sterk sur kationbyttedharpiks.

17. Fremgangsmåte ifølge krav 16, karakterisert ved at
15 vinylbenzeninnholdet i den kationiske byttedharpiks er 4-8%.

18. Fremgangsmåte ifølge krav 16 eller 17, karakterisert ved at den sterkt sure kationiske byttedharpisk har baseformen for kokevæsken.

19. Fremgangsmåte ifølge krav 18, karakterisert ved at den
20 sterkt sure kationiske byttedharpiks er i Ca^{2+} -formen.

20. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-19, karakterisert ved at temperaturen for matopløsningen og elueringsvannet er 20-90°C, fortrinnsvis 50-75°C.

21. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-20,
25 karakterisert ved at tørrstoffinnholdet i innmatningsoppløsningen er 20-75 vekt%, fortrinnsvis 35-65 vekt%.

22. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-21, karakterisert ved at den lineære strømningshastighet av væsken er $0,5-20 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$, fortrinnsvis $2-10 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$.

23. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-22, karakterisert ved at lignosulfonater med høy molekylvekt konsentreres i den lignosulfonatrike fraksjon.

FIG. 1

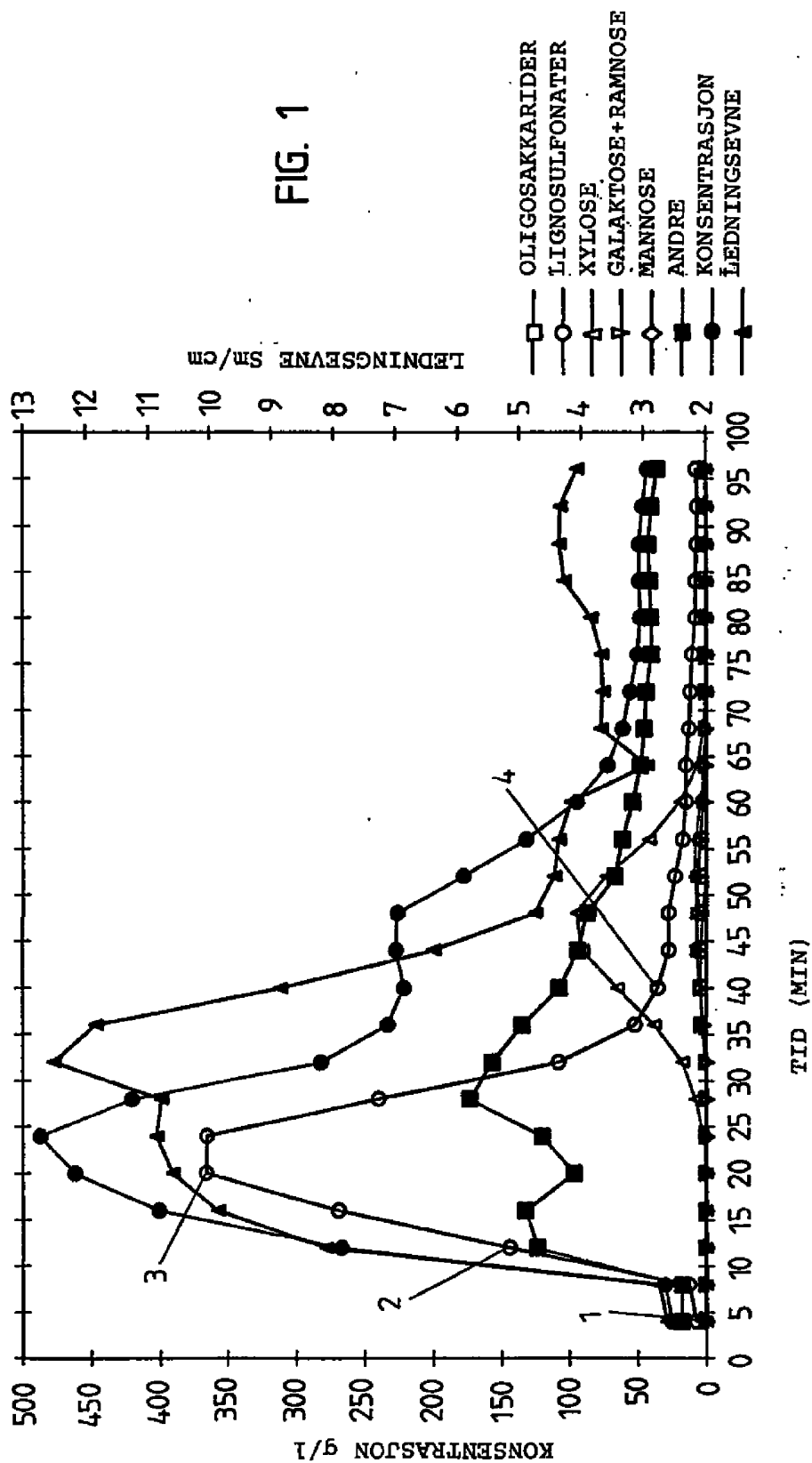
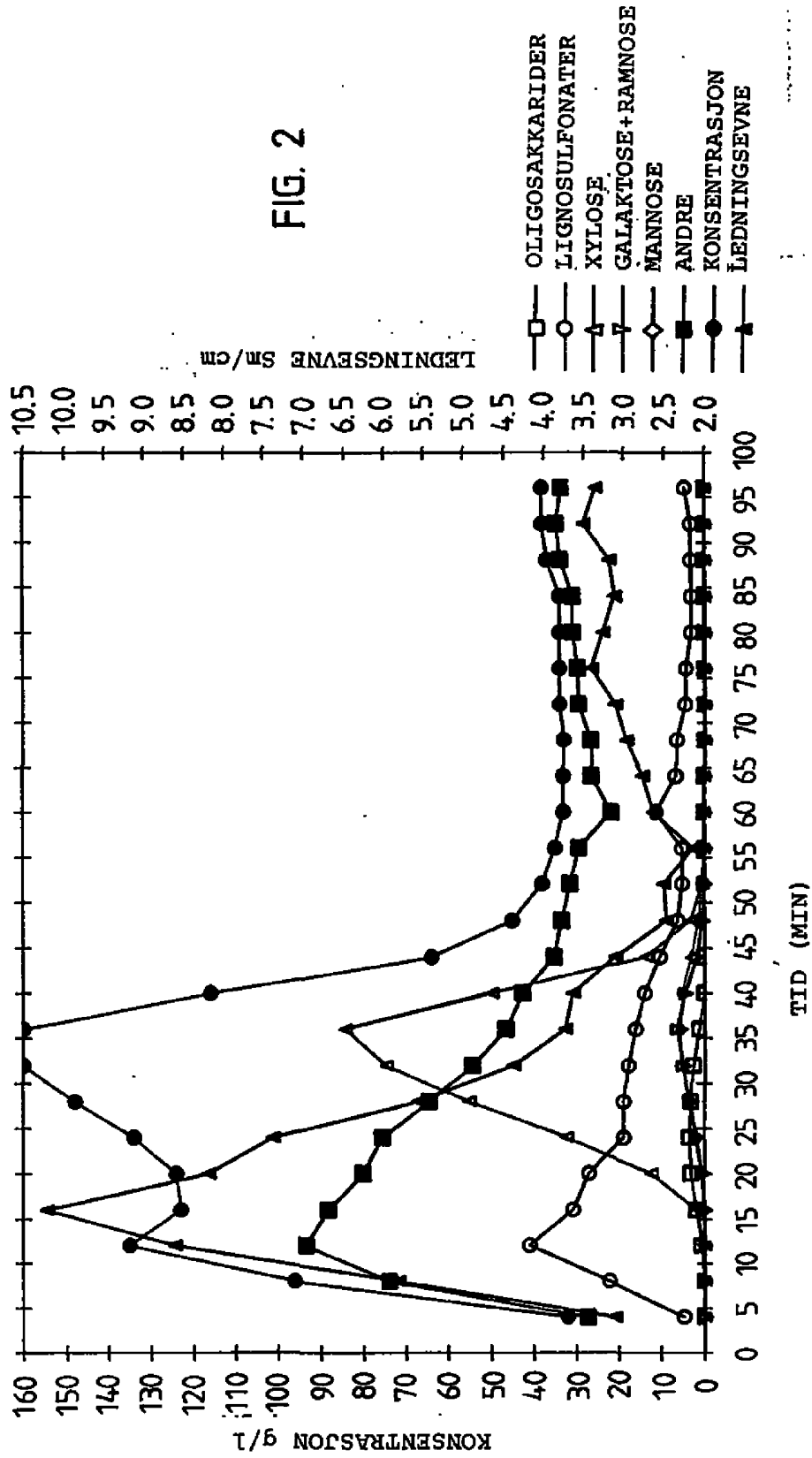


FIG. 2



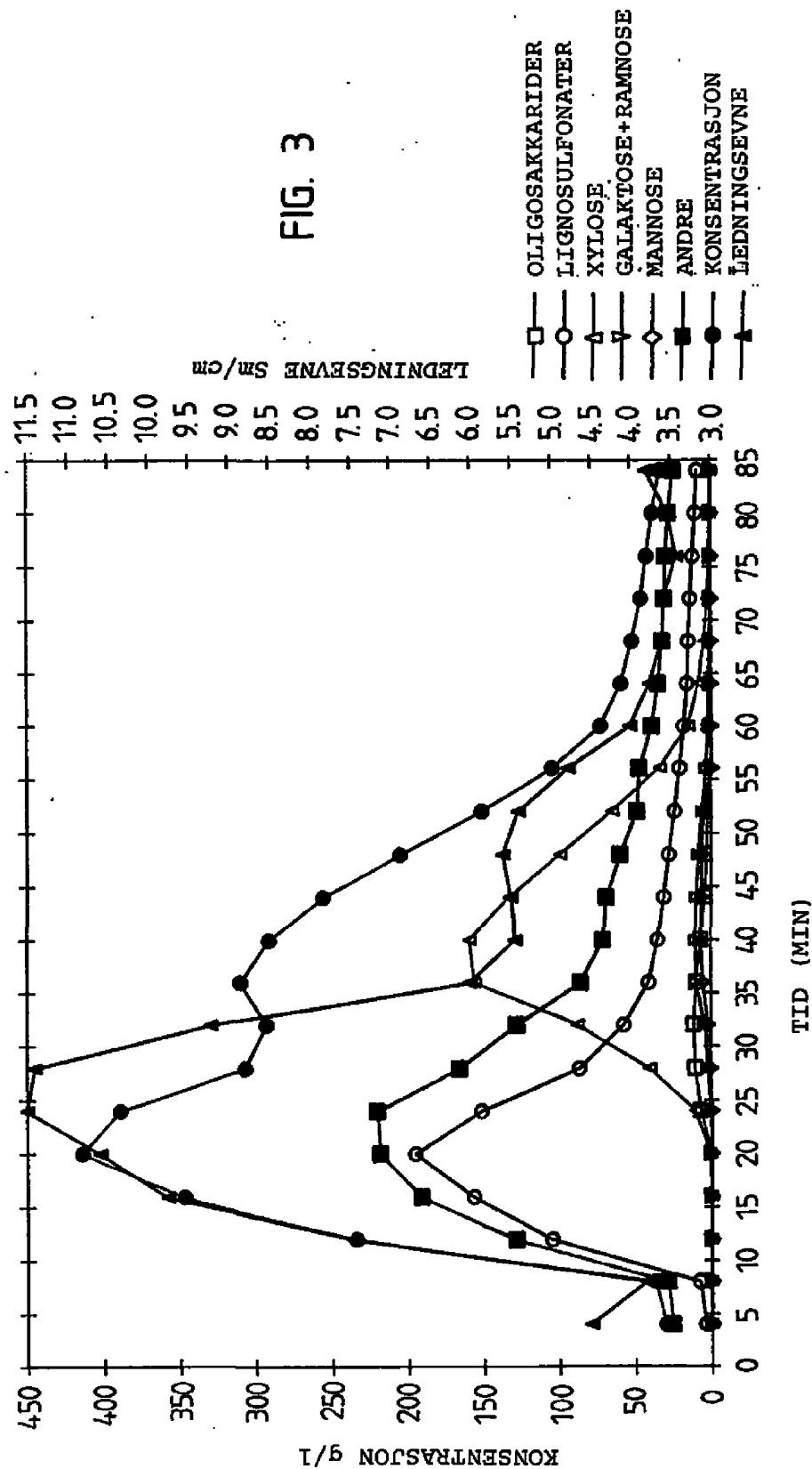


FIG. 3

