

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(21) Patentansøgning nr.: 4426/82

(22) Indleveringsdag: 05 okt 1982

(41) Alm. tilgængelig: 06 apr 1984

(44) Fremlagt: 30 jul 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *UOP INC.; Ten UOP Plaza; Algonquin & MT. Prospect Roads; Des Plaines; Illinois 60016, US

(72) Opfinder: Michael Terence *Cleary; US, Santi *Kulprathipanja; US

(51) Int.Cl.⁵ C 11 C 1/08
C 07 C 51/47
B 01 D 15/08
B 01 J 20/26

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til adskillelse af stearinsyre hhv. oliesyre fra en blanding med palmitinsyre hhv. linolsyre under anvendelse af et fast lag af adsorptionsmiddel

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4426-82

Fremgangsmåde til adskillelse af stearinsyre fra palmitinsyre eller oliesyre fra linolsyre, når disse syrer findes i blanding, ved at blandingen bringes i kontakt med et adsorptionsmiddel, som ved adsorptionsbetingelser, specielt ved 20-200°C og et overtryk på 0-35 kg/cm², selektivt adsorberer stearinsyre eller oliesyre fra blandingen. Som adsorptionsmiddel anvendes en ikke-ionisk, hydrofob, opløselig, tværbundet polystyrenpolymer. Efter adsorption udvindes den adsorbere syre fortrinsvis ved desorption med et desorptionsmiddel ved desorptionsbetingelser.

Da desorptionsbetingelserne for temperatur og tryk svarer til adsorptionsbetingelserne gennemføres fremgangsmåden fortrinsvis som en kontinuerlig proces, ved hvilken der i en søjle opretholdes en adsorptionszone, en rensningszone og en desorptionszone samt tillige fortrinsvis en pufferzone mellem adsorptions- og desorp-

tionszonen, og den blanding, der skal behandles strømmer gennem adsorptionszonen, den eventuelle pufferzone, desorptionszonen og rensningszonen. Ved denne udførelsesform skiftes zonerne periodisk i medstrøm i forhold til væskestrømmen.

DK 158910 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til adskillelse af fedtsyrer ved anvendelse af et fast lag af adsorptionsmiddel.

Inden for fedtsyreadskillelsen er det kendt, at visse
5 krystallinske aluminiumsilicater kan anvendes til adskillelse af visse estere af fedtsyrer fra blandinger deraf. I US-PS nr. 4.048.205, nr. 4.049.688 og nr. 4.066.677 er f.eks. beskrevet fremgangsmåder til adskillelse af estere af fedtsyrer af forskellig grad af umætning fra blandinger af estere
10 af mættede og umættede fedtsyrer. Ved disse fremgangsmåder anvendes adsorptionsmidler, der udgøres af en X- eller en Y-zeolit, der indeholder en udvalgt kation ved de ombyttelige kationiske centre.

Det har nu vist sig, at adsorptionsmidler, der udgøres
15 af ikke-ioniske, hydrofobe, uopløselige, tværbundne polystyrenpolymere udviser adsorptiv selektivitet for én fedtsyre med hensyn til en anden fedtsyre, hvorved adskillelse af sådanne fedtsyrer muliggøres ved hjælp af selektiv adsorption i et fast lag.

20 Væsentlige anvendelser af fedtsyrer er i blødgøringsmidler og overfladeaktive midler. Derivater af fedtsyrer er af betydning ved sammensætningen af smøreolie, som et smøremiddel inden for tekstil- og støbningsområdet, i særlige lakker, som vandskyende imprægneringsmiddel, på det kosmetiske og pharmaceutiske område og i bionedbrydelige deter-
25 genter.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til adskillelse af stearinsyre hhv. oliesyre fra en blanding af stearinsyre og palmitinsyre hhv. en blanding af oliesyre
30 og linolsyre, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at blandingen bringes i kontakt med et adsorptionsmiddel, der udgøres af en ikke-ionisk, hydrofob, uopløslig, tværbundet polystyrenpolymer, ved adsorptionsbetingelser valgt til selektivt at adsorbere stearinsyre hhv. oliesyre.

35 En udførelsesform for denne fremgangsmåde er ejendommelig ved, at den omfatter trinene:

- (a) opretholdelse af en nettovæskestrøm gennem en søjle af adsorptionsmidlet i en enkelt retning, hvilken søjle indeholder i det mindste tre zoner, som har separate driftsfunktioner deri og er forbundet med hinanden i serie, idet endezonerne af søjlen er forbundet til tilvejebringelse af en kontinuerlig forbindelse af zonerne,
- (b) opretholdelse af en adsorptionszone i søjlen, idet zonen er afgrænset af det adsorptionsmiddel, der er beliggende mellem en fødematerialetilgangsstrøm ved en modstrømsgrænse for zonen og en raffinatafgangsstrøm ved en medstrømsgrænse for zonen,
- (c) opretholdelse af en rensningszone umiddelbart imod strømmen fra adsorptionszonen, idet rensningszonen er afgrænset af det adsorptionsmiddel, der befinder sig mellem en ekstraktafgangsstrøm ved en modstrømsgrænse for rensningszonen og fødematerialetilgangsstrømmen ved en medstrømsgrænse for rensningszonen,
- (d) opretholdelse af en desorptionszone umiddelbart imod strømmen fra rensningszonen, idet desorptionszonen er afgrænset af det adsorptionsmiddel, der befinder sig mellem en desorptionsmiddeltilgangsstrøm ved en modstrømsgrænse for zonen og ekstraktafgangsstrømmen ved en medstrømsgrænse for zonen,
- (e) tilledning af fødematerialeblandingen ind i adsorptionszonen ved adsorptionsbetingelser til fremkaldelse af selektiv adsorption af stearinsyre hhv. oliesyre fra blandingen ved hjælp af adsorptionsmidlet i adsorptionszonen og udtagning af en raffinatafgangsstrøm, der indeholder palmitinsyre hhv. linolsyre, fra adsorptionszonen,
- (f) tilledning af et desorptionsmateriale ind i desorptionszonen ved desorptionsbetingelser til tilvejebringelse af fortrængning af den adsorberede syre fra adsorptionsmidlet ind i desorptionszonen,
- (g) udtagning af en ekstraktafgangsstrøm, der indeholder

den fortrængte syre og desorptionsmaterialet, fra desorptionszonen,

- (h) ledning af mindst en del af ekstraktafgangsstrømmen til et adskillelsesorgan og deri fraskillelse ved adskillelsesbetingelser af i det mindste en del af desorptionsmaterialet, og
- (i) periodisk fremadføring gennem søjlen af adsorptionsmiddel i medstrømsretning i forhold til væskestrømmen i adsorptionszonen, fødematerialetilgangsstrømmen, raffinatafgangsstrømmen, desorptionsmiddeltilgangsstrømmen og ekstraktafgangsstrømmen til tilvejebringelse af en forskydning af adsorptions-, rense- og desorptionszonen gennem adsorptionsmidlet.

De efterfølgende definitioner af forskellige udtryk, der anvendes i den foreliggende tekst, vil være værdifulde til tydeliggørelse af anvendelsen, formålet og fordelene ved den her omhandlede fremgangsmåde.

En "fødematerialeblanding" er en blanding, der indeholder en eller flere ekstraktkomponenter og en eller flere raffinatkomponenter, der skal adskilles ved hjælp af den her omhandlede fremgangsmåde. Udtrykket "fødestrøm" angiver en strøm af en fødematerialeblanding, som ledes til det ved den her omhandlede fremgangsmåde anvendte adsorptionsmiddel.

En "ekstraktkomponent" er en forbindelse eller en type forbindelse, som adsorberes mere selektivt ved hjælp af adsorptionsmidlet, medens en "raffinatkomponent" er en forbindelse eller en type forbindelse, som adsorberes mindre selektivt. Ved den her omhandlede fremgangsmåde er en første fedtsyre en ekstraktkomponent, og en anden fedtsyre er en raffinatkomponent. Udtrykket "desorptionsmateriale" betyder generelt et materiale, der er i stand til at desorbere en ekstraktkomponent. Udtrykket "desorptionsmiddelstrøm" eller "desorptionsmiddeltilgangsstrøm" angiver den strøm, gennem hvilken desorptionsmaterialet ledes til adsorptionsmidlet. Udtrykket "raffinatsstrøm" eller "raffinatafgangsstrøm" betyder en strøm, gennem hvilken en raffinatkomponent fjernes

0 fra adsorptionsmidlet. Sammensætningen af raffinatstrømmen
kan variere fra praktisk talt 100% desorptionsmateriale til
praktisk talt 100% raffinatkomponenter. Udtrykket "ekstrakt-
strøm" eller "ekstraktafgangsstrøm" betyder en strøm, gennem
5 hvilken
et ekstraktmateriale, som er blevet desorberet ved
hjælp af et desorptionsmateriale, fjernes fra adsorptions-
midlet. Sammensætningen af ekstraktstrømmen kan ligeledes
variere fra praktisk talt 100% desorptionsmateriale til
10 praktisk talt 100% ekstraktkomponenter. I det mindste
en del af ekstraktstrømmen og fortrinsvis i det mindste
en del af raffinatstrømmen fra adskilleelsesprocessen
ledes til adskilleelsesorganer, typisk fraktionatorer,
hvor i det mindste en del af desorptionsmaterialet
15 skilles fra til tilvejebringelse af et ekstraktprodukt
og et raffinatprodukt. Udtrykkene "ekstraktprodukt"
og "raffinatprodukt" betyder produkter, der er fremstillet
ved hjælp af fremgangsmåden og indeholder en ekstrakt-
komponent henholdsvis en raffinatkomponent i større
20 koncentrationer, end de koncentrationer, der er i ekstrakt-
strømmen og raffinatstrømmen. Selv om det ved den her
omhandlede fremgangsmåde er muligt i store udbytter at
fremstille et første fedtsyreprodukt eller et andet fedtsyre-
produkt (eller begge) af stor renhed, skal
25 det forstås, at en ekstraktkomponent aldrig fuldstæn-
digt adsorberes af adsorptionsmidlet, en raffinatkomponent
adsorberes heller aldrig fuldstændigt af adsorptionsmidlet.
Derfor kan forskellige mængder af en raffinatkomponent
være til stede i ekstraktstrømmen, og ligeledes kan for-
30 skellige mængder af en ekstraktkomponent være til stede
i raffinatstrømmen. Ekstrakt- og raffinatstrømmene skelnes
derpå yderligere fra hinanden og fra fødematerialeblandingen
ved hjælp af forholdet mellem koncentrationerne af en
ekstraktkomponent og en raffinatkomponent, der er til stede
35 i den specielle strøm. Mere specifikt vil forholdet mellem
koncentrationen af en første fedtsyre og koncentrationen

0

af en mindre selektivt adsorberet anden fedtsyre være lavest i raffinatstrømmen, næsthøjest i fødematerialeblandingen og højest i ekstraktstrømmen. Ligeledes vil forholdet mellem koncentrationen af en mindre selektivt adsorberet første fedtsyre og koncentrationen af en mere selektivt adsorberet anden fedtsyre være højest i raffinatstrømmen, næsthøjest i fødematerialeblandingen og lavest i ekstraktstrømmen.

Udtrykket "selektivt porevolumen" af adsorptionsmidlet defineres som volumen af det adsorptionsmiddel, der selektivt adsorberer en ekstraktkomponent fra fødematerialeblandingen. Udtrykket "ikke-selektiv hulrumsvolumen" af adsorptionsmidlet er volumen af det adsorptionsmiddel, som ikke selektivt holder en ekstraktkomponent tilbage fra fødematerialeblandingen. Dette volumen omfatter hulrummene af adsorptionsmidlet, som ikke indeholder nogle adsorptive steder og de interstitielle hulrumsmellemrum mellem adsorptionspartiklerne. Det selektive porevolumen og det ikke-selektive hulrumsvolumen udtrykkes almindeligvis i volumetriske mængder og er vigtige ved bestemmelsen af de rigtige strømningshastigheder af væske, som skal ledes ind i en driftszone, for at effektive processer kan gennemføres for en given mængde adsorptionsmiddel. Når adsorptionsmiddel "ledes" ind i en driftszone (defineret og beskrevet i det følgende) anvendt i en udførelsesform for den her omhandlede fremgangsmåde, fører dets ikke-selektive hulrumsvolumen sammen med dets selektive porevolumen væske med sig ind i denne zone. Det ikke-selektive hulrumsvolumen anvendes til bestemmelse af den mængde væske, som skal ledes ind i samme zone i en modstrømsretning for adsorptionsmidlet for at fortrænge den væske, der er til stede i det ikke-selektive hulrumsvolumen. Hvis den væskestrømsmængde, der ledes ind i en zone, er mindre end den ikke-selektive hulrumsvolumenmængde af adsorptionsmaterialet, der ledes ind i denne zone, har adsorptionsmidlet en nettoindeslutning af væske ind i zonen. Da denne nettoindeslutning er en væske, der er til stede

0

i ikke-selektivt hulrumsvolumen af adsorptionsmidlet, omfatter den i de fleste tilfælde mindre selektivt tilbageholdte fødekomponenter. Det selektive porevolumen af et adsorptionsmiddel kan i visse tilfælde adsorbere dele af raffinatmateriale fra den væske, der omgiver adsorptionsmidlet, idet der i visse tilfælde er konkurrence mellem ekstrakt- og raffinatmaterialet om adsorptive pladser inde i det selektive porevolumen. Hvis en stor mængde raffinatmateriale i forhold til ekstraktmateriale omgiver adsorptionsmaterialet, kan raffinatmaterialet være konkurrencedygtigt nok til at blive adsorberet af adsorptionsmaterialet.

Før der skal ses på de fødematerialeblandinger, der kan anvendes ifølge den her omhandlede fremgangsmåde, skal der først kort henvises til terminologien og til den almene produktion af fedtsyrer. Fedtsyrerne er en stor gruppe aliphatiske monocarboxylsyrer, hvoraf mange optræder som glycerider (estere af glycerol) i naturlige fedtstoffer og olier. Selv om udtrykket "fedtsyrer" af nogle er blevet begrænset til de mættede syrer af eddikesyrerækken, både normal og forgrenet kæde, anvendes det nu almindeligvis, og også i den foreliggende tekst, til også at omfatte beslægtede umættede syrer, visse substituerede syrer og endog aliphatiske syrer, der indeholder alicycliske substituent. De naturligt forekomne fedtsyrer er med få undtagelser højere, ligekædede, usubstituerede syrer, der indeholder et lige antal carbonatomer. De umættede fedtsyrer kan, på basis af antallet af dobbeltbindinger i carbonhydridkæden, opdeles i monoethanoid, diethanoid, triethanoid, etc. (eller monoethyleniske, etc.) syrer. Således er udtrykket "umættet fedtsyre" et generisk udtryk for en fedtsyre med mindst én dobbeltbinding, og udtrykket "polyethanoid fedtsyre" betyder en fedtsyre med mere end én dobbeltbinding pr. molekyle. Fedtsyrer fremstilles typisk ud fra glyceridfedtstoffer eller olier ved en af flere "spaltnings-" eller hydrolysemetoder. I alle tilfælde kan hydrolysereaktionen opsummeres som omsætningen af et fedtstof eller en olie med vand til opnåelse af fedtsyrer plus

0 glycerol. I moderne fedtsyreanlæg gennemføres den her om-
handlede fremgangsmåde ved kontinuerligt højtryk, hydrolyse
af fedtstoffet ved høj temperatur. De mest anvendelige
udgangsmaterialer til produktionen af fedtsyrer omfatter
5 kokosnøddolie, palmeolie, uspiselige animalske fedtstoffer
og alment anvendte vegetabiliske olier, sojabønneolie,
bomuldsfrøolie og majsolie. Sammensætningen af de fedt-
syrer, der opnås fra "spaltningen" afhænger af fedtstoffet
eller olien, hvorfra de fremstilles. Da detaljerede data
10 for fedtsyresammensætningen af fedtstoffer er samlet for
mange materialer, er det blevet stadigt mere indlysende,
at naturligt forekommende fedtstoffer har en tendens til
som følge af deres komponentsyrer at samle sig i grupper
ifølge deres biologiske oprindelse. Desuden har det vist
15 sig, at fedtstofferne fra de mest simple og mest primitive
organismer almindeligvis udgøres af en meget kompleks
blanding af fedtsyrer, hvorimod, efterhånden som den
biologiske udvikling er skredet frem, hovedkomponentsyrerne i
fedtstofferne fra de højere organismer er blevet færre i
20 antal. I dyreriget er denne ændring i type bemærkelsesværdigt
ensartet og kulminerer, i fedtstofferne fra højere land-
dyr, i fedtstoffer, hvori olie-, palmitin- og stearinsyre
er de eneste hovedkomponenter. Alle fedtstoffer fra dyr, der
lever i vandet, indeholder mange kombinerede fedtsyrer,
25 hovedsageligt af den umættede gruppe. Ved sammenligning
mellem fedtstoffer fra dyr, der lever i vandet, og fedt-
stoffer fra landdyr, er der også en udpræget forenkling
i sammensætningen af de blandede fedtsyrer. De fleste
umættede syrer, undtagen oliesyre, forsvinder. Slutre-
30 sultatet er, at hovedkomponentsyrerne i fedtstofferne i de
fleste højerestående landdyr er begrænset til olie-, pal-
mitin- og stearinsyre, og desuden at ca. 60-65% af syrerne
hører til C_{18} -gruppen, mættede eller umættede. Således kan
sammensætningen af fedtsyrer, opnået fra "spaltningen",
35 variere meget afhængigt af det fedtstof eller den olie, der
er anvendt ved "spaltningen". Sammensætningen af fedtsyre-
blandingen opnået fra "spaltningen" vil sjældent være

0 ideel eller tilfredsstillende til de fleste anvendelser. Der-
for anvendes fraktionering i næsten alle tilfælde til
fremstilling af produkter, der er mere ønskelige til spe-
cifikke slutanvendelser end de blandinger, der er opnået fra
5 "spaltningen". Fraktionering ifølge molekylvægt gennemføres
sædvanligvis ved fraktioneret destillation. Der er i nogen
grad forskel i flygtigheden af en hvilken som helst af to
fedtsyrer af forskellig kædelængde, og i praksis forstærkes
anvendelsen af fraktioneret destillation ved fraværelsen
10 af syrer med et ulige antal carbonatomer i naturligt fore-
kommende fedtstoffer, således at 2 carbonatomer næsten al-
tid er den minimale forskel i kædelængde af fedtsyrer,
der er til stede i en blanding. Fraktioneringskolonner
i en sådan proces er undertiden i stand til at producere
15 fedtsyrer af 95%'s renhed eller derover ud fra et kædelængde-
synspunkt afhængigt af den pågældende kædelængde. Det er
imidlertid ikke muligt at skille umættede fedtsyrer fra
hinanden eller fra mættede fedtsyrer eller at skille
visse mættede fedtsyrer fra hinanden ved kommerciel frak-
20 tioneret destillation, når alle har den samme kædelængde eller
en minimal forskel i kædelængde.

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse angår
adskillelse af visse blandinger af disse fedtsyrer. Mere
specifikt angår den adskillelse af en første fedtsyre fra
25 en blanding, der udgøres af en første fedtsyre og en an-
den fedtsyre, hvorhos, når den første fedtsyre er stea-
rinsyre, den anden fedtsyre er palmitinsyre, og hvorhos, når
den første fedtsyre er oliesyre, den anden fedtsyre er li-
nolsyre.

30 Et eksempel på en typisk fødematerialeblanding er
kendt som "talloliefedtsyrer" og består af ca. 1 volumenpro-
cent palmitinsyre, 2 volumenprocent stearinsyre, 51
volumenprocent oliesyre, 45 volumenprocent linolsyre og
4 volumenprocent andre syrer. Fødematerialeblandinger, som
35 kan anvendes ifølge den her omhandlede fremgangsmåde, kan,
foruden fedtsyrer, indeholde et fortyndingsmateriale,
som ikke adsorberes af adsorptionsmaterialet, og som for-

0 trinsvis kan adskilles fra ekstrakt- og raffinatafgangs-
strømmene ved fraktioneret destillering. Når der anvendes
et fortyndingsmiddel, kan koncentrationen af fortyndings-
middel i blandingen af fortyndingsmiddel og fedtsyrer være
5 fra få volumenprocent indtil ca. 90 volumenprocent.

Desorptionsmaterialer anvendt i forskellige kendte
adsorptive adskillelsesprocesser varierer afhængigt af
sådanne faktorer såsom den anvendte driftstype. I et
system med omskiftende masse, hvori den selektivt adsorberede
10 fødematerialekomponent fjernes fra adsorptionsmidlet ved
hjælp af en gennemskylningsstrøm, er desorptionsmaterialeudvælgelse ikke
så kritisk, og desorptionsmaterialer, der indeholder gasfor-
mige carbonhydrider, såsom methan, ethan osv., eller andre
typer gasarter, såsom nitrogen eller hydrogen, kan anvendes
15 ved forhøjede temperaturer eller reducerede tryk eller
begge til effektiv udskylning af den adsorberede fødemate-
rialekomponent fra adsorptionsmidlet. I adsorptive adskil-
lelsesprocesser, som almindeligvis gennemføres kontinuer-
ligt ved praktisk taget konstante tryk og temperaturer til
20 sikring af en flydende fase, skal desorptionsmaterialet
imidlertid udvælges omhyggeligt til opfyldelse af mange
kriterier. For det første skal desorptionsmaterialet for-
trænge en ekstraktkomponent fra adsorptionsmaterialet med
rimelige massegennemstrømningshastigheder uden selv at
25 blive så stærkt adsorberet, at det i overdreven udstrækning forhindrer er
ekstraktkomponent i at fortrænge desorptionsmaterialet
i en efterfølgende adsorptionscyklus. Udtrykt i
selektivitet (i det følgende angivet mere præcist)
foretrækkes det, at adsorptionsmidlet er mere selektivt for
30 alle ekstraktkomponenter i forhold til en raffinatkomponent
end for desorptionsmaterialet i forhold til en raffinat-
komponent. For det andet skal desorptionsmaterialerne være
forenelige med det særlige adsorptionsmiddel og den
særlige fødematerialeblanding. Mere specifikt må de ikke
35 formindske eller ødelægge den kritiske selektivitet af
adsorptionsmidlet for en ekstraktkomponent i forhold til en
raffinatkompnent. Desorptionsmaterialer skal desuden være

0 stoffer, som let kan adskilles fra den fødematerialeblan-
ding, der ledes ind i processen. Både raffinatstrømmen og
ekstraktstrømmen fjernes fra adsorptionsmidlet i blanding med
desorptionsmateriale, og uden en metode til fraskillelse
5 af i det mindste en del af desorptionsmaterialet, vil ren-
heden af ekstraktproduktet og raffinatproduktet ikke
være særlig høj, og desorptionsmaterialet ville heller ikke
være tilgængeligt til genanvendelse i processen. Det er
derfor hensigten, at et hvilket som helst desorptions-
10 materiale, der anvendes ved den her omhandlede fremgangsmåde,
fortrinsvis skal have et gennemsnitskogepunkt, der er
væsentligt forskelligt fra fødematerialeblandings gennem-
snitskogepunkt, således at det tillades, at i det mindste
en del af desorptionsmaterialet skilles fra fødematerialekompo-
15 nenterne i ekstrakt- og raffinatstrømmene ved simpel
fraktioneret destillation, hvorved det tillades, at de-
sorptionsmaterialet genanvendes i processen.
Udtrykket "væsentligt forskellig" som anvendt i den
foreliggende tekst betyder, at forskellen mellem gennem-
20 snitskogepunkterne for desorptionsmaterialet og føde-
materialeblandingen skal være mindst ca. 5°C. Kogepunkts-
området for desorptionsmaterialet kan være højere eller lavere
end for fødematerialeblandingen. Endelig skal desorptions-
materialer også være materialer, som er umiddelbart tilgæn-
25 gelige og derfor rimelige i omkostninger. Ved en foretrukket
isotermisk, isobarisk væskefasedrift af den her
omhandlede fremgangsmåde har man fundet frem til særligt
effektive desorptionsmaterialer, der udgøres af en af
blandingerne i gruppen af blandinger bestående af ace-
30 tonitril og methanol, acetonitril, tetrahydrofuran og vand,
acetone og vand, dimethylacetamid og vand, methanol og
vand, dimethylformamid og vand, kvaternært methyllummonium-
hydroxid, vand og methanol samt kvaternært propylammonium-
hydroxid.

35 Det er også kendt, at visse egenskaber af adsorp-
tionsmidler i høj grad er ønskelige, om end ikke absolut
nødvendige, til en vellykket drift af en selektiv
adsorptionsproces. Sådanne egenskaber er ligeledes vigtige

0 for den her omhandlede fremgangsmåde. Blandt sådanne egen-
skaber skal nævnes: adsorptiv kapacitet for et vist volumen
af en ekstraktkomponent pr. volumen adsorptionsmiddel,
selektiv adsorption af en ekstraktkomponent i forhold til
5 en raffinatkomponent og desorptionsmaterialet og tilstræk-
kelige hurtige adsorptions- og desorptionshastigheder af en
ekstraktkomponent til og fra adsorptionsmidlet. Adsorp-
tionsmidlets kapacitet til at adsorbere et specifikt vo-
lumen af en ekstraktkomponent er naturligvis en nødvendig-
10 hed. Uden en sådan kapacitet er adsorptionsmidlet uan-
vendeligt til adsorptiv adskillelse. Desuden, jo højere
adsorptionsmidlets kapacitet for en ekstraktkomponent er, jo
bedre er adsorptionsmidlet. Forøget kapacitet af et
særligt adsorptionsmiddel gør det muligt at nedsætte den
15 mængde adsorptionsmiddel, der er nødvendig for at fraskille
en ekstraktkomponent af kendt koncentration indeholdt
i en særlig chargemængde af fødematerialeblanding. En ned-
sættelse af den mængde adsorptionsmiddel, der er nødvendig
til en specifik adsorptiv adskillelse, formindsker om-
20 kostningerne ved adskillelsesprocessen. Det er vigtigt, at en
god begyndelseskapacitet af adsorptionsmidlet bibeholdes
under den faktiske anvendelse i adskillelsesprocessen i
en vis økonomisk ønskelig levetid. Den anden nødvendige
adsorptionsmidelegenskab er adsorptionsmidlets evne til at
25 adskille komponenterne i fødematerialet, eller med andre
ord, at adsorptionsmidlet er i besiddelse af adsorptiv
selektivitet, (B), for én komponent sammenlignet med
en anden komponent. Relativ selektivitet kan udtrykkes
ikke kun for én fødekomponent sammenlignet med en anden,
30 men kan også udtrykkes mellem en hvilken som helst føde-
materialeblandingskomponent og desorptionsmaterialet.
Selektiviteten, (B), som anvendt i den foreliggende tekst,
defineres som forholdet mellem de to komponenter i den
adsorberede fase og forholdet mellem de samme to kompo-
35 nenter i den ikke-adsorberede fase ved ligevægtsbetingelser.
Den relative selektivitet er vist nedenfor som ligning 1:

0

Ligning 1

$$\text{Selektivitet} = (B) = \frac{[\text{volumenprocent C/volumenprocent D}]_A}{[\text{volumenprocent C/volumenprocent D}]_U}$$

hvor C og D er to komponenter i fødematerialet angivet i
 volumenprocent, og indekserne A og U angiver den adsor-
 berede henholdsvis den uadsorberede fase. Ligevægtsbetingelser-
 ne er bestemt, når det fødemateriale, der ledes over
 en masse af adsorptionsmiddel, ikke ændrer sammensætning,
 efter at det er kommet i berøring med massen af adsorptions-
 middel. Med andre ord, der opstår ikke nogen nettoover-
 føring af materiale mellem de uadsorberede og adsorberede
 faser. Hvor selektiviteten af to komponenter nærmer sig 1,0,
 er der ikke nogen præferenceadsorption af én komponent af
 adsorptionsmidlet i forhold til den anden. De adsorberes
 (eller adsorberes ikke) i omtrent samme grad i forhold til
 hinanden. Når (B) bliver mindre end eller større end 1,0, er der
 en præferenceadsorption for adsorptionsmidlet for én kom-
 ponent i forhold til den anden. Ved sammenligning af
 selektiviteten af adsorptionsmidlet for én komponent C i forhold til
 komponent D, angiver en (B) større end 1,0 præferenceadsorption
 af komponent C inden i adsorptionsmidlet. En (B) mindre end 1,0
 angiver, at komponent D fortrinsvis adsorberes og efterlader
 en uadsorberet fase, der er rigere på komponent C og en
 adsorberet fase, der er rigere på komponent D. Ideelt set
 bør desorptionsmaterialer have en selektivitet, der er lig
 med ca. 1 eller en smule mindre end 1 for alle
 ekstraktkomponenter, således at alle ekstraktkomponenter
 kan desorberes som en klasse med rimelige gennemstrømnings-
 hastigheder for desorptionsmaterialet, og således at
 ekstraktkomponenter kan fortrænge desorptionsmateriale i et
 efterfølgende adsorptionstrin. Medens adskillelse af en
 ekstraktkomponent fra en raffinatkomponent er teoretisk
 mulig, når selektiviteten af adsorptionsmidlet for ekstrakt-
 komponenten i forhold til raffinatkomponenten er større
 end 1, foretrækkes det, at en sådan selektivitet nærmer
 sig en værdi på 2. Som ved relativ flygtighed, er

0

adskillelsen lettere at gennemføre, jo højere selektiviteten er. Højere selektiviteter gør det muligt at anvende en mindre mængde adsorptionsmiddel. Den tredje vigtige egenskab er udskiftningshastigheden af fødematerialets ekstraktkomponent, eller, med andre ord, ekstraktkomponentens relative desorptionshastighed. Denne egenskab vedrører direkte den mængde desorptionsmateriale, der skal anvendes ved den her omhandlede fremgangsmåde til udvinding af ekstraktkomponenten fra adsorptionsmidlet. Hurtigere udskiftningshastigheder formindsker den mængde desorptionsmateriale, der er nødvendig til fjernelse af ekstraktkomponenten, og tillader derfor en formindskelse i fremgangsmådens driftsomkostninger. Med hurtigere udskiftningshastigheder skal mindre desorptionsmateriale pumpes gennem processen og adskilles fra ekstraktstrømmen til genanvendelse i processen.

Et dynamisk forsøgsapparat anvendes til undersøgelse af forskellige adsorptionsmidler med en særlig fødematerialeblanding og desorptionsmateriale til måling af adsorptionsmidelegenskaberne adsorptiv kapacitet, selektivitet og udskiftningshastighed. Apparatet består af et adsorptionsmiddelkammer, der udgøres af en spiralformet søjle på ca. 70 cm³ volumen med tilgangs- og afgangsele ved modsatte ender af kammeret. Kammeret er anbragt inde i et temperaturkontrolorgan, og desuden anvendes et trykkontrolapparat til at drive kammeret ved et konstant forudbestemt tryk. Kvantitative og kvalitative analyseapparater, såsom refraktometre, polarimetre og chromatografer, kan være forbundet til afgangsledningen fra kammeret og kan anvendes til kvantitativt at detektere eller til kvalitativt at bestemme en eller flere komponenter i den afgangsstrøm, der forlader adsorptionskammeret. Et impulsforsøg, gennemført under anvendelse af dette apparat og den følgende almene metode, anvendes til bestemmelse af selektiviteter og andre data for forskellige adsorptionsmiddelsystemer. Adsorptionsmidlet fyldes til ligevægt med et særligt desorptionsmateriale ved at lede desorp-

35

0 tionsmaterialet gennem adsorptionsmiddelkammeret. På et
hensigtsmæssigt tidspunkt injiceres en impulsmængde af føde-
materiale indeholdende kendte koncentrationer af et spor-
stof og af en særlig ekstraktkomponent eller af en
5 raffinatkomponent eller begge, alle fortyndet i desorp-
tionsmiddel, i flere minutter. Desorptionsmiddelstrømmen
genoptages, og sporstoffet og ekstraktkomponenten eller
raffinatkomponenten (eller begge) elueres som ved væske-
-faststof-chromatografi. Afgangsstrømmen kan analyseres,
10 medens apparatet kører, eller prøver af afgangsstrømmen
kan alternativt opsamles periodisk og senere analyseres
separat ved hjælp af analyseapparater, og spor af ind-
hylninger af tilsvarende komponentspidser kan fremkaldes.

Af oplysninger afledt af forsøget kan adsorptionsmid-
15 lets ydeevne vurderes udtrykt som hulrumsvolumen, re-
tentionsvolumen for en ekstrakt- eller en raffinatkom-
ponent, selektivitet for én komponent i forhold til den
anden og hastighed af desorption for en ekstraktkomponent
ved hjælp af desorptionsmidlet. Retentionsvolumenet af en
20 ekstrakt- eller en raffinatkomponent kan karakteriseres
ved hjælp af afstanden mellem midtpunktet af spidsind-
hylningen af en ekstrakt- eller en raffinatkomponent og
spidsindhylningen af sporstofkomponenten eller et andet
kendt referencepunkt. Det udtrykkes som volumen i cm^3 af
25 desorptionsmiddel, der pumpes i det tidsinterval, som er
repræsenteret ved afstanden mellem spidsindhylningen.
Selektivitet (B) for en ekstraktkomponent i forhold til
en raffinatkomponent kan karakteriseres ved forholdet mellem
afstanden mellem midtpunktet af ekstraktkomponentspids-
30 indhylningen og sporstofspidsindhylningen (eller et andet
referencepunkt) og den tilsvarende afstand mellem midt-
punktet af raffinatkomponentindhylningen og sporstofspids-
indhylningen. Hastigheden for udskiftning af en ekstrakt-
komponent med desorptionsmidlet kan almindeligvis karak-
35 teriseres ved bredden af spidsindhylningerne ved halv
intensitet. Jo smallere spidsbredden er, jo hurtigere
er desorptionshastigheden. Desorptionshastigheden kan

0

også kendetegnes ved afstanden mellem midtpunktet for
sporstofspidsindhylningen og forsvindingen af en ekstrakt-
komponent, som lige er desorberet. Denne afstand er igen
volumenet af desorptionsmiddel, der pumpes i dette tidsin-
terval.

5

Til yderligere bedømmelse af lovende adsorptions-
middelsystemer og til overføring af denne type data til
en praktisk adskillellesproces, kræves afprøvning i prak-
sis af det bedste system i et kontaktorgan med kontinuerlig
modstrømsmellemvæske og faststof. De almene driftsprin-
cipper for et sådant organ er tidligere blevet beskrevet i
f.eks. US-PS nr. 2.985.589. Et specifikt apparat af la-
boratoriestørrelse, der anvender disse principper, er be-
skrevet i US-PS nr. 3.706.812. Apparatet består af flere
adsorptionsmiddelmasser med et antal tilgangsledninger knyttet
til fordelere inde i masserne og endende ved en roterende
fordelingsventil. Ved en given ventilstilling indføres føde-
materiale og desorptionsmiddel gennem to af ledningerne,
medens raffinat- og ekstraktstrømmene udtages gennem
yderligere to ledninger. Alle andre adgangsledninger er
inaktive, og når indstillingen af fordelingsventilen føres
en stilling frem, vil alle aktive stillinger blive ført
én masse frem. Dette simulerer betingelser, hvor adsorp-
tionsmidlet fysisk bevæger sig en retning i modstrøm til
væskestrømmen. Yderligere detaljer om ovennævnte ikke-
-ioniske adsorptionsmiddelforsøgsapparat og adsorptions-
middelbedømmelsesmetoder er angivet i "Separation of C₈
Aromatics by Adsorption" af A.J. deRosset, R.W. Neuzil, D.J.
Korous og D.H. Rosback præsenteret for the American Chemical
Society, Los Angeles, Californien i perioden 28. marts til
2. april 1971.

25

30

35

De adsorptionsmidler, der skal anvendes ved frem-
gangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, vil bestå
af ikke-ioniske, hydrofobe, uopløselige, tværbundne poly-
styrenpolymere, fortrinsvis sådanne, der er fremstillet
af Rohm and Haas Company og tilgængelige i handlen under
varemærket "Amberlite"[®]. De typer "Amberlite"-polymere,

0 der er kendte for at være effektive til anvendelse i den foreliggende opfindelse, er i Rohm and Haas Company litteraturen betegnet som "Amberlite XAD-2" og "Amberlite XAD-4" og beskrevet i litteraturen som "hårde, uopløselige sfærer af
5 en porøs polymer med stor overflade". De forskellige typer "Amberlite"-polymeradsorptionsmidler varierer i fysiske egenskaber, såsom porøsitetsvolumen, overfladeareal, gennemsnitlig porediameter, skeletvægtfylde og nominelle sigtestørrelser. Anvendelser for "Amberlite"-polymeradsorp-
10 tionsmidler foreslået i Rohm and Haas Company-litteraturen omfatter affarvning af pulpmølleblegemiddelafgangsstrøm, affarvning af farvestofaffaldsstoffer og pesticidfjernelse fra spildevandsstrømme. Der er naturligvis i litteraturen ingen hentydning til den her omhandlede overraskende effek-
15 tivitet af "Amberlite"-polymeradsorptionsmidler ved adskillelsen af monoethanoide fedtsyrer fra dethanoide fedtsyrer.

En fundamental overlegenhed af "Amberlite"-polymeradsorptionsmidlerne i forhold til krystallinske aluminiumsilicater er, at førstnævnte, i modsætning til sidstnævnte,
20 kan anvendes til direkte adskillelse af fedtsyrer uden først at omdanne fedtsyrerne til deres tilsvarende estere. De fremgangsmåder, som er kendte fra ovennævnte patentskrifter, er kun anvendelige til estere af fedtsyrer, fordi den
25 frie carboxylgruppe i en fedtsyre kemisk reagerer med de krystallinske aluminiumsilicater, der anvendes ved disse fremgangsmåder. Det her omhandlede adsorptionsmiddel udviser ikke en sådan reaktionsevne, og derfor er den her omhandlede fremgangsmåde i enestående grad egnet til ad-
30 skillelse af fedtsyrer.

Adsorptionsmidlet kan anvendes i form af en tæt, kompakt, fikseret masse, som alternativt bringes i kontakt med
fødematerialeblandingen og desorptionsmaterialerne. I den mest enkle udførelsesform for opfindelsen anvendes adsorp-
35 tionsmidlet i form af en enkelt, statisk masse, i hvilket tilfælde fremgangsmåden kun er halv-kontinuerlig. I en anden udførelsesform kan et sæt af to eller flere

0 statiske masser anvendes i fikseret masse i berøring med
hensigtsmæssige ventiler, således at fødematerialeblandingen
ledes gennem en eller flere adsorptionsmiddelmasser, medens
desorptionsmaterialerne kan ledes gennem en eller flere af
5 de andre masser i sættet. Strømningen af fødemateriale-
blanding og desorptionsmaterialer kan være enten imod
eller med strømmen gennem desorptionsmidlet. Et hvilket
som helst gængs apparat anvendt i statisk masse-væske-
-faststofberøring kan anvendes.

10 Strømningssystemer med masse med bevægelse i modstrøm
eller med masse med simuleret bevægelse i modstrøm har imid-
lertid en meget større adskilleleseffektivitet end fik-
serede adsorptionsmiddelmassesystemer og foretrakkes derfor.
I fremgangsmåder med masse i bevægelse eller simuleret bevæ-
15 gelse sker adsorptionen og desorptionen kontinuerligt,
hvilket tillader både kontinuerlig produktion af en
ekstrakt- og en raffinatstrøm og den kontinuerlige an-
vendelse af føde- og desorptionsmiddelstrømme. Ved en
foretrukken udførelsesform for den her omhandlede fremgangs-
20 måde anvendes, hvad der inden for området er kendt som et
strømningssystem med masse i simuleret bevægelse i mod-
strøm. Driftsprincipperne og sekvensen af et sådant strøm-
ningssystem er beskrevet i US-PS nr. 2.985.589. I et
sådant system er det den progressive bevægelse af flere
25 væsketilgangspunkter med strømmen i et adsorptionskammer,
der simulerer modstrømsbevægelsen af adsorptionsmiddel in-
deholdt i kammeret. Kun fire tilgangsledninger er aktive
på et hvilket som helst tidspunkt, nemlig tilgangslednin-
gerne for fødetilgangsstrøm, desorptionsmiddeltilgangs-
30 strøm, raffinatafgangsstrøm og ekstraktafgangsstrøm. Sam-
menfaldende med denne simulerede modstrømsbevægelse af det
faste adsorptionsmiddel er den bevægelse af væske, der op-
tager hulrumsvolumenet i den kompakte masse af adsorptions-
middel. For at modstrømskontakt bibeholdes, kan en væske-
35 strøm med strømmen i adsorptionsmiddelkammeret tilveje-
bringes ved hjælp af en pumpe. Eftersom et aktivt væske-
tilgangspunkt bevæger sig gennem en cyklus, dvs. fra

0

toppen af kammeret til bunden, bevæger kammercirkulationspumpen sig gennem forskellige zoner, som kræver forskellige strømningshastigheder. Et programmeret strømningskontrolorgan kan tilsluttes apparatet til regulering af disse strømningshastigheder.

5

De aktive væsketilgangspunkter opdeler effektivt adsorptionsmiddelkammeret i separate zoner, som hver især har en forskellig funktion. I den foreliggende udførelsesform er det almindeligvis nødvendigt, at tre separate driftszoner er til stede til gennemførelse af fremgangsmåden, selv om en eventuel fjerde zone kan anvendes i nogle tilfælde.

10

Adsorptionszonen, zone 1, defineres som det adsorptionsmiddel, der befinder sig mellem fødetilgangsstrømmen og raffinatafgangsstrømmen. I denne zone er fødematerialet i berøring med adsorptionsmidlet, en ekstraktkomponent adsorberes, og en raffinatstrøm udtages. Da den almene strømning gennem zone 1 er fra fødestrømmen, som ledes ind i zonen til raffinatstrømmen, der ledes ud af zonen, anses strømningen i denne zone for at være i medstrømsretning, når man går fra fødetilgangs- til raffinatafgangsstrømmen.

15

20

Umiddelbart imod strømmen i forhold til væskestrømningen i zone 1 er rensningszonen, zone 2. Rensningszonen defineres som adsorptionsmidlet mellem ekstrakt-afgangsstrømmen og fødetilgangsstrømmen. De grundliggende handlinger, der sker i zone 2, er fortrængningen fra det ikke-selektive hulrumsvolumen i adsorptionsmidlet af et hvilket som helst raffinatmateriale, der er ført ind i zone 2 ved omskiftningen af adsorptionsmiddel ind i denne zone, og desorption af et hvilket som helst raffinatmateriale, der er adsorberet inde i det selektive porevolumen af adsorptionsmidlet eller adsorberet på overfladerne af adsorptionsmiddelpartiklerne. Rensning opnås ved at lede en del af ekstraktstrømmaterialet, der forlader zone 3, ind i zone 2 ved zone 2's modstrømsgrænse, ekstraktafgangsstrømmen, til tilvejebringelse af fortrængning af raffinatmateriale. Strømningen af materiale i zone 2 er med strømmen fra ekstraktafgangsstrømmen til føde-

25

30

35

0 tilgangsstrømmen.

Umiddelbart imod strømmen fra zone 2 i forhold
til væskestrømningen i zone 2 er desorptionszonen eller
zone 3. Desorptionszonen defineres som adsorptionsmidlet
5 mellem desorptionsmiddeltilgangs- og ekstraktafgangsstrømmen.
Desorptionszonens funktion er at gøre det muligt for et
desorptionsmateriale, som ledes ind i denne zone, at
fortrænge ekstraktkomponenten, som er adsorberet på ad-
sorptionsmidlet under en tidligere kontakt med fødemateria-
10 let i zone 1 i en forudgående operationscyklus. Strømningen
af væske i zone 3 er praktisk taget i samme retning som i
zone 1 og zone 2.

I nogle tilfælde kan en eventuel pufferzone, zone 4,
benyttes. Denne zone, defineret som adsorptionsmidlet mellem
15 raffinatafgangsstrømmen og desorptionsmiddeltilgangsstrømmen,
befinder sig, hvis en sådan anvendes, umiddelbart imod
strømmen i forhold til væskestrømningen til zone 3.
Zone 4 ville blive benyttet til at bevare den mængde
desorptionsmiddel, der anvendes i desorptionstrinet,
20 idet en del af raffinatstrømmen, som fjernes fra zone 1,
kan ledes ind i zone 4 for at fortrænge det desorptions-
materiale, der er til stede i denne zone, ud af zonen ind
i desorptionszonen. Zone 4 vil indeholde tilstrække-
ligt adsorptionsmiddel, således at det raffinatmateriale,
25 der er til stede i raffinatstrømmen, der føres ud af zone 1
og ind i zone 4, kan forhindres i at blive ført ind i zone
3 og derved forurene ekstraktstrømmen, der er fjernet fra
zone 3. I de tilfælde, hvor den fjerde driftszone ikke be-
nyttes, skal den raffinatstrøm, der fjernes fra
30 zone 4, overvåges omhyggeligt, for at strømningen direkte
fra zone 1 til zone 3 kan stoppes, når der er en
væsentlig mængde raffinatmateriale til stede i raffinat-
strømmen, der ledes fra zone 1 ind i zone 3, således at
ekstraktafgangsstrømmen ikke forurenes.

35 En cyklisk fremadføring af tilgangs- og afgangs-
strømmene gennem den fikserede masse af adsorptionsmiddel
kan gennemføres ved at benytte et system med forgreningsrør,

0

hvor i ventilerne i forgreningsrøret betjenes sekventiel til tilvejebringelse af forskydning af tilgangs- og afgangsstrømmene, hvorved der tilvejebringes en strømning af væske i forhold til det faste adsorptionsmiddel i modstrømsretning. En anden driftsmåde, som kan tilvejebringe modstrømsstrømningen af fast adsorptionsmiddel i forhold til væske, indebærer anvendelse af en ventil med roterende talkerken, hvor i tilgangs- og afgangsstrømmene er forbundet til ventilen og ledningerne, gennem hvilke fødetilgangs-, ekstraktafgangs-, desorptionsmiddeltilgangs- og raffinat- afgangsstrømme føres frem i samme retning gennem adsorptionsmiddelmassen. Både forgreningsrørsystemet og tallerken-ventilen er kendte. Specifikke ventiler med roterende tallerken, som kan anvendes ved den her omhandlede fremgangsmåde, er beskrevet i US-PS nr. 3.040.777 og 3.422.848. De to ovennævnte patentskrifter beskriver en samleventil af rotationstypen, hvor i en hensigtsmæssig fremadføring af de forskellige tilgangs- og afgangsstrømme fra faste kilder kan opnås uden vanskeligheder.

20 I mange tilfælde vil én driftszone indeholde en meget større mængde adsorptionsmiddel end en anden driftszone. Ved nogle fremgangsmåder kan pufferzonen f.eks. indeholde en minimal mængde adsorptionsmiddel i sammenligning med det adsorptionsmiddel, der er nødvendigt for adsorptions- og rensningszonerne. Det kan også ses, at i tilfælde, hvor desorptionsmiddel anvendes, som let kan desorbere ekstraktmaterialet fra adsorptionsmidlet, vil en relativ lille mængde adsorptionsmiddel være nødvendig i en desorptionszone i sammenligning med det adsorptionsmiddel, der er nødvendigt i pufferzonen eller adsorptionszonen eller rensningszonen eller i alle disse zoner. Da det ikke er nødvendigt, at adsorptionsmidlet befinder sig i en enkelt søjle, falder anvendelsen af flere kamre eller en række søjler inden for omfanget af den foreliggende opfindelse.

35 Det er ikke nødvendigt, at alle tilgangs- eller afgangsstrømme anvendes samtidigt, og i virkeligheden kan nogle af strømmene i mange tilfælde afbrydes, medens andre

0 tilvejebringer en tilgang eller afgang af materiale. Det
apparat, der kan benyttes til gennemførelse af den her
omhandlede fremgangsmåde, kan også indeholde en række
individuele masser, der er forbundet ved hjælp af samleledninger,
5 hvorpå der er anbragt tilgangs- eller afgangshaner, hvortil
de forskellige tilgangs- eller afgangsstrømme kan forbindes
og alternativt og periodisk skiftes til gennemførelse af
en kontinuerlig drift. I nogle tilfælde kan samleledningerne
være forbundet med overføringshaner, som under normale operationer
10 ikke fungerer som en ledning, gennem hvilken materiale passerer
ind i eller ud af processen.

Det skal understreges, at i det mindste en del af
ekstraktafgangsstrømmen vil blive ført ind i et adskillel-
sesorgan, hvori i det mindste en del af desorptionsmaterialet
15 kan skilles fra til fremstilling af et ekstraktprodukt,
der indeholder en formindsket koncentration af desorptions-
materiale. Fortrinsvis, men ikke nødvendigt for gennem-
førelsen af den her omhandlede fremgangsmåde, vil i
det mindste en del af raffinatafgangsstrømmen også
20 led til et adskillelsesorgan, hvori i det mindste en del
af desorptionsmaterialet kan skilles fra til fremstilling
af en desorptionsmiddelstrøm, som kan genanvendes i
processen og et raffinatprodukt, der indeholder en for-
mindsket koncentration af desorptionsmateriale. Adskillel-
25 sesorganet vil typisk være en fraktioneringssøjle, hvis
udformning og drift er velkendt inden for fedtsyread-
skillelse.

Til yderligere forklaring af strømningsprocessen med mas-
se i simuleret bevægelse i modstrøm henvises til US-PS
30 nr. 2.985.589 og til en den 2. april 1969, i Tokyo, Japan,
ved det 34. årlige møde i the Society of Chemical Engineers
af D.B. Broughton fremlagt afhandling med titlen
"Continuous Adsorptive Processing--A New Separation Technique".

Selv om både væske- og dampfasefremgangsmåder
35 kan anvendes i mange adsorptive adskillelsesprocesser, fore-
trækkes væskefasedrift til den her omhandlede fremgangsmåde
på grund af de lavere temperaturkrav og på grund af de

0

større udbytter af ekstraktprodukt, som kan opnås med væskefasedrift i forhold til dem, der kan opnås med dampfasedrift. Adsorptionsbetingelser vil omfatte et temperaturområde på fra ca. 20°C til ca. 200°C, især

5

ca. 20°C til ca. 100°C og et tryk i området fra ca. atmosfærisk tryk til ca. 35 kg/cm² overtryk, især fra ca. atmosfærisk tryk til ca. 18 kg/cm² overtryk til sikring af væskefase. Desorptionsbetingelser vil omfatte de samme temperatur- og trykområder, som er anvendt til adsorptionsbetingelser.

10

Størrelsen af de enheder, som kan udnytte den her omhandlede fremgangsmåde, kan variere fra forsøgsanlægsstørrelse, se f.eks. US-PS nr. 3.706.812, til kommerciel størrelse og kan variere i strømningshastigheder fra få cm³ pr. time indtil mange tusinde liter pr. time.

15

Nedenstående eksempler skal illustrere det selektivitetsforhold, der gør den her omhandlede fremgangsmåde mulig.

20

Eksempel 1

Dette eksempel angiver selektiviteterne for to "Amberlite"-polymeradsorptionsmidler, der udgøres af "Amberlite XAD-2" og "Amberlite XAD-4", for oliesyre i forhold til en linolsyre.

25

Fødematerialeblandingen indeholder de i det pågældende impulsforsøg anvendte desorptionsmiddel og talloliefedtsyrer i et forhold mellem desorptionsmiddel og talloliefedtsyrer på 90:10. Talloliefedtsyrerne har følgende sammensætning:

30

Fedtsyrer

	Palmitinsyre (C ₁₆ O)	1
	Stearinsyre (C ₁₈ O)	2
35	Oliesyre (C ₁₈ ¹)	51
	Linolsyre (C ₁₈ ²)	45
	Alle andre	4

0

Retentionsvolumener og selektiviteter opnås under anvendelse af det tidligere beskrevne impulsforsøgsapparat og den tidligere beskrevne metode. Adsorptionsmidlerne undersøges specielt i en 70 cm^3 spiralformet, spiralrullet søjle under anvendelse af følgende fremgangsmådesekvens for hvert impulsforsøg. Desorptionsmateriale ledes kontinuerligt gennem søjlen, der indeholder adsorptionsmidlet, med en nominel væskerumhastighed pr. time (LHSV) på ca. 1,0. Et hulrumsvolumen bestemmes ved at iagttage det volumen af desorptionsmateriale, der er nødvendigt til at fylde den pakkede tørre søjle. På et hensigtsmæssigt tidspunkt stoppes strømmen af desorptionsmaterialet, og en 10 cm^3 prøve af fødematerialeblanding injiceres i søjlen via en prøvekreds, og strømmingen af desorptionsmateriale genoptages. Prøver af afgangsstrømmen opsamles automatisk i et automatisk prøveopsamlingsorgan og analyseres senere ved hjælp af chromatografisk analyse. Fra denne analyse af disse prøver fremkaldes spidsindhylningskoncentrationer for fødematerialeblandingskomponenterne. Retentionsvolumenet for fedtsyrerne beregnes ved at måle afstandene fra tidspunktet nul på referencepunktet til de respektive midtpunkter for fedtsyrerne og subtrahere afstanden, der repræsenterer adsorptionsmidlets hulrumsvolumen. Selektiviteterne af et adsorptionsmiddel for oliesyre i forhold til linolsyre i nærværelse af et desorptionsmateriale er de kvotienter, der opnås ved at dividere retentionsvolumenet for oliesyre med retentionsvolumenet for linolsyre. Resultaterne af disse impulsforsøg fremgår af tabel I.

30

35

Tabel I

Adskillelse af individuelle fedtsyrer

Adsorptionsmiddel	Desorptionsmiddel	Temp., °C	Nettoretentions- volumener, ml		Selektivitet
			$C_{18}^1(a)$	$C_{18}^2(b)$	C_{18}^1/C_{18}^2
"Amberlite XAD-2"	50% CH ₃ CN-30% THF-20% H ₂ O	60	30,7	23,7	1,29
"Amberlite XAD-2"	85% CH ₃ CN-15% MeOH	60	17,4	15,0	1,16
"Amberlite XAD-2"	75% Acetone-25% H ₂ O	60	82,2	69,6	1,18
"Amberlite XAD-2"	85% DiMeacetamid-15% H ₂ O	60	167,2	110,5	1,36
"Amberlite XAD-2"	90% MeOH-10% H ₂ O	60	41,2	25,6	1,21
"Amberlite XAD-2"	85% DiMeformamid-15% H ₂ O	60	185,5	105,6	1,52
"Amberlite XAD-2"	85% DiMeformamid-15% H ₂ O	90	70,0	37,6	1,38
"Amberlite XAD-2"	85% DiMeformamid-15% H ₂ O	120	49,6	36,4	1,16
"Amberlite XAD-2"	4% Me ₄ NOH(c)-10% H ₂ O-86% MeOH	60	36,7	31,1	1,18
"Amberlite XAD-2"	2% Pr ₄ NOH(d)-28% H ₂ O-70% MeOH	60	40,2	28,2	1,43
"Amberlite XAD-4"	50% CH ₃ CN-30% THF-20% H ₂ O	60	99,4	75,4	1,20
"Amberlite XAD-4"	50% CH ₃ CN-30% THF-20% H ₂ O	90	50,1	40,3	1,11

(a) oliesyre

(b) linolsyre

(c) kvaternært methylammoniumhydroxid

(d) kvaternært propylammoniumhydroxid

0

Fig. 1 er et eksempel på en grafisk præsentation af resultaterne af et af impulsforsøgene, hvis data også er angivet i tabel I. Dette impulsforsøg gennemføres ved 90°C med "Amberlite XAD-2"-adsorptionsmiddel og 85% dimethylformamid-15% vand-desorptionsmiddel. Som vist i fig. 1 elueres linolsyre først og derpå oliesyre.

Tabel I og fig. 1 viser, at oliesyre adsorberes stærkere end linolsyre, især for visse desorptionsmiddelblandingskombinationer, når de anvendes til adskillelse af fedtsyrer med 18 carbonatomer pr. molekyle. Desuden er de adskillelser, der opnås for mange af disse kombinationer, væsentlige, som belyst i fig. 1, og klart kommercielt mulige.

Eksempel 2

15 Dette eksempel angiver resultaterne ved anvendelse af "Amberlite XAD-2" til adskillelse af stearinsyre fra en ca. 50:50-blanding af stearin- og palmitinsyre fortyndet i desorptionsmiddel i et forhold mellem desorptionsmiddel og syreblanding på 90:10. Det anvendte
20 desorptionsmiddel er 85 vægtprocent dimethylformamid og 15 vægtprocent vand.

Data opnås ved at anvende det tidligere beskrevne impulsforsøgsapparat og -metode ved en temperatur på 90°C. Adsorptionsmidlet anbringes nærmere betegnet i en 70 cm³ spiralformet, spiralslullet søjle, og den følgende operationssekvens anvendes. Desorptionsmateriale ledes opad gennem søjlen, der indeholder adsorptionsmidlet, med en strømningshastighed på 1,2 ml/minut. På et hensigtsmæssigt tidspunkt afbrydes strømmen af desorptionsmateriale, og en
30 10 cm³ prøve af fødematerialeblanding injiceres i søjlen via en prøvekreds, og strømmen af desorptionsmateriale genoptages. Prøver af afgangsstrøm opsamles automatisk i et automatisk opsamlingsorgan og analyseres senere ved hjælp af chromatografisk analyse.

35

0

Fig. 2 er en grafisk præsentation af resultaterne af impulsforsøgene. Fig. 2 viser, at stearinsyre adsorberes stærkere end palmitinsyre, især for den anvendte desorptionsmiddelblanding. Desuden er den adskillelse, der opnås for denne kombination, væsentlig og klart kommercielt mulig.

10

15

20

25

30

35

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til adskillelse af stearinsyre hhv. oliesyre fra en blanding af stearinsyre og palmitinsyre hhv. en blanding af oliesyre og linolsyre, k e n d e t e g n e t
5 ved, at blandingen bringes i kontakt med et adsorptionsmiddel, der udgøres af en ikke-ionisk, hydrofob, uopløselig, tværbundet polystyrenpolymer, ved adsorptionsbetingelser valgt til selektivt at adsorbere stearinsyre hhv. oliesyre.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
10 ved, at stearinsyre hhv. oliesyre udvindes ved desorption med et desorptionsmiddel under desorptionsbetingelser.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t
ved, at adsorptionen og desorptionen gennemføres ved en temperatur fra 20°C til 200°C og et tryk fra atmosfærisk tryk
15 til 35 kg/cm² overtryk.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t
ved, at den gennemføres i væskefase.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at desorptionsmidlet består af en af blandingene i
20 gruppen af blandinger, der omfatter acetonitril og methanol; acetonitril, tetrahydrofuran og vand; acetone og vand; dimethylacetamid og vand; methanol og vand; dimethylformamid og vand; kvaternært methylammoniumhydroxid, vand og methanol.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 2-5, k e n d e t e g n e t
25 ved, at den omfatter trinene:

(a) opretholdelse af en nettovæskestrøm gennem en søjle af adsorptionsmidlet i en enkelt retning, hvilken søjle indeholder i det mindste tre zoner, som har separate driftsfunktioner deri og er forbundet med hinanden i
30 serie, idet endezonerne af søjlen er forbundet til tilvejebringelse af en kontinuerlig forbindelse af zonerne,

(b) opretholdelse af en adsorptionszone i søjlen, idet zonen er afgrænset af det adsorptionsmiddel, der er beliggende
35 mellem en fødematerialetilgangsstrøm ved en modstrømsgrænse for zonen og en raffinatafgangsstrøm ved en

- medstrømsgrænse for zonen,
- (c) opretholdelse af en rensningszone umiddelbart imod strømmen fra adsorptionszonen, idet rensningszonen er afgrænset af det adsorptionsmiddel, der befinder sig mellem en ekstraktafgangsstrøm ved en modstrømsgrænse for rensningszonen og fødematerialetilgangsstrømmen ved en medstrømsgrænse for rensningszonen,
- (d) opretholdelse af en desorptionszone umiddelbart imod strømmen fra rensningszonen, idet desorptionszonen er afgrænset af det adsorptionsmiddel, der befinder sig mellem en desorptionsmiddeltilgangsstrøm ved en modstrømsgrænse for zonen og ekstraktafgangsstrømmen ved en medstrømsgrænse for zonen,
- (e) tilledning af fødematerialeblandingen ind i adsorptionszonen ved adsorptionsbetingelser til fremkaldelse af selektiv adsorption af stearinsyre hhv. oliesyre fra blandingen ved hjælp af adsorptionsmidlet i adsorptionszonen og udtagning af en raffinatafgangsstrøm, der indeholder palmitinsyre hhv. linolsyre, fra adsorptionszonen,
- (f) tilledning af et desorptionsmateriale ind i desorptionszonen ved desorptionsbetingelser til tilvejebringelse af fortrængning af den adsorberede syre fra adsorptionsmidlet ind i desorptionszonen,
- (g) udtagning af en ekstraktafgangsstrøm, der indeholder den fortrængte syre og desorptionsmaterialet, fra desorptionszonen,
- (h) ledning af mindst en del af ekstraktafgangsstrømmen til et adskillelsesorgan og deri fraskillelse ved adskillelsesbetingelser af i det mindste en del af desorptionsmaterialet, og
- (i) periodisk fremadføring gennem søjlen af adsorptionsmiddel i medstrømsretning i forhold til væskestrømmen i adsorptionszonen, fødematerialetilgangsstrømmen, raffinatafgangsstrømmen, desorptionsmiddeltilgangsstrømmen og ekstraktafgangsstrømmen til tilvejebring-

else af en forskydning af adsorptions-, rense- og desorptionszonen gennem adsorptionsmidlet.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at en pufferzone opretholdes umiddelbart imod strømmen
5 fra desorptionszonen, idet pufferzonen er afgrænset af det adsorptionsmiddel, der befinder sig mellem desorptionsmiddeltilgangsstrømmen ved en medstrømsgrænse for pufferzonen og raffinatafgangsstrømmen ved en modstrømsgrænse for pufferzonen.

Fig 1 112

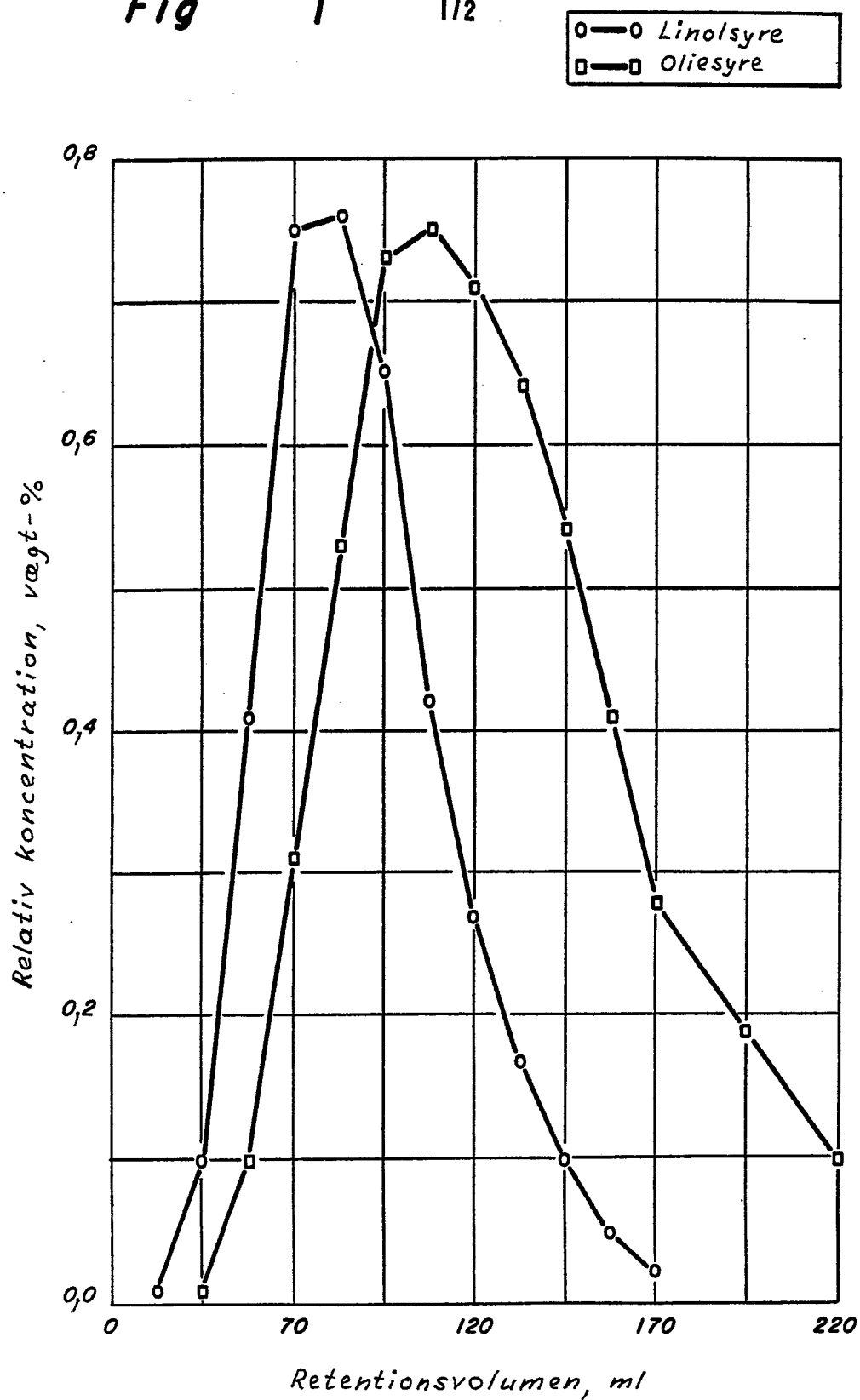


Fig 2 212

