

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **155019 B**



(21) Patentansøgning nr.: 3439/77

(51) Int.Cl.⁴ **C 13 K 13/00**

(22) Indleveringsdag: 01 aug 1977

(41) Alm. tilgængelig: 03 feb 1978

(44) Fremlagt: 23 jan 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 02 aug 1976 US 710830

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

(72) Opfinder: Richard William *Neuzil; US, James William *Priegnitz; US

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

(54) **Fremgangsmåde til fraskillelse af et monosaccharid fra en blanding af et monosaccharid og et oligo-saccharid**

(56) Fremdragne publikationer

FI freml.skrift nr. 54609

DK 155019 B

Det område inden for teknikken, hvortil den foreliggende opfindelse hører, er adsorptiv adskillelse af sukkerarter i en kolonne, nærmere betegnet adskillelse af monosaccharider og oligosaccharider.

- 5 Det er kendt fra f.eks. FI-fremlæggeskrift nr. 54.609, at en sådan adskillelse kan foretages ved adsorption gennem en ionbytterkolonne, hvor der som ionbytterharpiks anvendes et salt af en polystyrensulphonat-kationbytter tværbundet med divinylbenzen.
- 10 Det er endvidere kendt, at visse krystallinske aluminumsilicater kan anvendes til fraskillelse af forskellige carbonhydridtyper eller isomere fra blandinger af disse. Det er f.eks. kendt at anvende en type A-zeolit til fraskillelse af n-paraffiner fra forgrenede paraffiner eller at
- 15 anvende type X- eller type Y-zeoliter til fraskillelse af olefiniske carbonhydrider fra paraffiniske carbonhydrider. På samme måde anvendes adsorbenter indeholdende X- og Y-zeoliter til adskillelse af alkyltrisubstituerede benzenisomere, alkyltetrasubstituerede monocycliske aromatiske
- 20 isomere og ligeledes alkylsubstituerede naphthalener. De mest udbredt anvendte carbonhydridisomeradskillelsesfremgangsmåder er sandsynligvis sådanne, som fraskiller p-xylen fra en blanding af aromatiske forbindelser med 8 carbonatomer ved hjælp af specifikke zeoliter, der adsorberer p-xylen
- 25 selektivt.

Imidlertid er den foreliggende opfindelse baseret på den erkendelse, at adsorbenter indeholdende X- eller Y-zeoliter indeholdende en eller flere udvalgte kationer som ombyttelige kationer har adsorptiv selektivitet for et monosaccharid i forhold til et oligosaccharid. Fremgangsmåden

30 er særlig anvendelig til fraskillelse af et eller flere monosaccharider fra et eller flere oligosaccharider, der befinder sig i en stivelsessirup, såsom den majssirup, der dannes ved den delvise hydrolyse af stivelse, almindeligvis

35 i nærværelse af mineralsyrer eller enzymer, og som består af blandinger af glucose, maltose og højere saccharider. En

del af glucosen i majssirup kan isomeriseres med et isomeriseringsenzym til frembringelse af en majssirup med højt fructoseindhold, som typisk indeholder 40-45% fructose, 50-55% glucose og 5-10% højere saccharider eller oligosaccharider. Ved charging af sådanne majssirupper til den her omhandlede fremgangsmåde frembringes der en ekstraktstrøm indeholdende et monosaccharid i en højere koncentration end den, der foreligger i fødeblandingen, og en raffinatproduktstrøm indeholdende et oligosaccharid i en højere koncentration end den, der foreligger i fødeblandingen. Begge produkter kan anvendes inden for industrien ikke blot på grund af deres sødeevne, men på grund af sådanne egenskaber som deres viskositet og hygroskopicitet. Mere specifikt kan et af eller begge produkterne anvendes i konfekturprodukter, ved konservering af frugt og grøntsager og i drikkevarer.

I overensstemmelse hermed tilvejebringer den foreliggende opfindelsen en fremgangsmåde til fraskillelse af et monosaccharid fra en blanding indeholdende et monosaccharid og et oligosaccharid, idet blandingen ved adsorptionsbetingelser bringes i kontakt med en adsorbent, hvorved monosaccharidet adsorberes selektivt og dernæst udvindes, og den her omhandlede fremgangsmåde er ejendommelig ved, at adsorbenten indeholder en X- eller en Y-zeolit.

Ved en foretrukken udførelsesform for opfindelsen er en fremgangsmåde til fraskillelse af et monosaccharid fra en blanding indeholdende et monosaccharid og et oligosaccharid ejendommelig ved, at man (a) ved adsorptionsbetingelser bringer blandingen i kontakt med en adsorbent indeholdende en X- eller en Y-zeolit, der på de ombyttelige kationiske steder indeholder mindst en kation valgt blandt ammonium og kationer af metaller fra gruppe IA og IIA i det periodiske system af grundstoffer og kombinationer deraf, hvorved monosaccharidet adsorberes selektivt, (b) fjerner en raffinatstrøm indeholdende oligosaccharidet fra adsorbenten, (c) ved desorptionsbetingelser bringer adsorbenten i kontakt med et desorbentmateriale for at bevirke desorption

af monosaccharidet fra adsorbenten, og (d) fjerner en ekstraktstrøm indeholdende monosaccharidet fra adsorbenten.

Ved den her omhandlede fremgangsmåde er monosaccharidet en ekstraktkomponent, og oligosaccharidet er en raffinatkomp-
5 finatkomponent. Udtrykket "desorbentmateriale" betyder generelt et materiale, der er i stand til at desorbere en ekstraktkomponent fra adsorbenten. Selv om det ved den her omhandlede fremgangsmåde er muligt at frembringe et monosaccharidprodukt af høj renhed eller et oligosaccharidprodukt
10 af høj renhed (eller begge) i høje udbytter, må det forstås, at en ekstraktkomponent aldrig adsorberes fuldstændigt af adsorbenten, og at en raffinatkomp-
-adsorberes fuldstændigt af adsorbenten. Derfor kan der forekomme varierende mængder af en raffinatkomp-
15 nent i ekstraktstrømmen, og der kan ligeledes forekomme varierende mængder af en ekstraktkomponent i raffinatstrømmen. Ekstrakt- og raffinatstrømmene holdes dernæst yderligere ude fra hinanden og fra fødeblandingen ved forholdet mellem de kon-
centrationer af en ekstraktkomponent og en raffinatkomp-
20 nent, der forekommer i den specifikke strøm. Mere specifikt er forholdet mellem koncentrationen af et monosaccharid og koncentrationen af et mindre selektivt adsorberet oligosaccharid lavest i raffinatstrømmen, næsthøjest i fødeblandingen og højest i ekstraktstrømmen. På samme måde er forholdet
25 mellem koncentrationen af et mindre selektivt adsorberet oligosaccharid og koncentrationen af det mere selektivt adsorberede monosaccharid højest i raffinatstrømmen, næsthøjest i fødeblandingen og lavest i ekstraktstrømmen.

De såkaldte "simple sukkerarter" klassificeres som
30 monosaccharider og er de sukkerarter, der ikke nedbrydes i mindre, simple sukkerarter ved hydrolyse. Man kan endvidere klassificere monosaccharider som aldoser eller ketoser afhængigt af, om de er hydroxyaldehyder eller hydroxyketoner, og ved antallet af carbonatomer i molekylet. Mest gængse og
35 velkendte er sandsynligvis hexoserne. Gængse ketahexoser er fructose (levulose) og sorbose, gængse aldohexoser er glucose

(dextrose), mannose og galactose. Som gængs forstået inden for teknikken og anvendt her betyder udtrykket "oligosaccharider" simple polysaccharider indeholdende et kendt antal bestanddele af monosaccharidenheder. Et oligosaccharid, der
5 spaltes i to monosaccharidenheder ved hydrolyse, kaldes et disaccharid, og eksempler herpå er saccharose, maltose og lactose. Sådanne, der giver tre sådanne enheder, er trisaccharider, og raffinose og melezitose er eksempler herpå. Di-, tri- og tetrasaccharider omfatter praktisk taget alle
10 oligosacchariderne. Udtrykket "polysaccharid" indbefatter oligosaccharider, men det refererer almindeligvis til kulhydratmaterialer med en meget højere molekylvægt, nemlig sådanne, der er i stand til at bryde op i et stort antal monosaccharidenheder ved hydrolyse. Typiske polysaccharider
15 er stivelse, glycogen, cellulose og pentosaner.

Fødeblandinger, der kan chargerer til den her omhandlede fremgangsmåde, er sådanne, der indeholder et monosaccharid og et oligosaccharid, og mere specifikt og foretrukket indeholder de vandige opløsninger af et eller flere
20 monosaccharider og et eller flere oligosaccharider. Koncentrationen af faststoffer i opløsningerne kan ligge i området fra ca. 0,5 til ca. 50 vægt% eller derover, men er fortrinsvis på fra ca. 5 til ca. 35 vægt%. Monosaccharidet kan være en aldose eller en ketose eller begge. Hvis der er
25 mere end et monosaccharid til stede, kan de have samme antal carbonatomer pr. molekyle eller et forskelligt antal carbonatomer pr. molekyle. Oligosaccharidet er typisk et eller flere disaccharider, men det kan også være et eller flere højere oligosaccharider eller en blanding af et eller flere
30 disaccharider og et eller flere højere oligosaccharider. Stivelsessirupper, såsom majssirup, er eksempler på fødeblandinger, der kan chargerer til den her omhandlede fremgangsmåde. Majssirup, der er fremstillet på denne måde, indeholder typisk 25-75 vægt% faststoffer, der udgøres af
35 90-95% glucose og 5-10% maltose og højere oligosaccharider. En del af glucosen i denne majssirup kan isomeriseres med

et isomeriseringsenzym til frembringelse af en majssirup med højt fructoseindhold, typisk indeholdende 40-45% fructose, 50-55% glucose og 5-10% oligosaccharider, der også kan chargerer til den her omhandlede fremgangsmåde.

5 Ved adsorptive adskillelsesfremgangsmåder, der almindeligvis arbejder kontinuerligt ved praktisk taget konstante tryk og temperaturer til sikring af væskefase, skal desorbentmaterialet udvælges velovervejet for at tilfredsstille mange kriterier. For det første bør desorbentmate-
10 rialet fortrænge en ekstraktkomponent fra adsorbenten ved rimelige massestrømningshastigheder uden selv at blive så stærkt adsorberet, at den i for høj grad forhindrer en ekstraktkomponent i at fortrænge desorbentmaterialet ved en påfølgende adsorptionscyclus. For det andet må desorbentma-
15 terialer ikke reducere eller ødelægge adsorbentens afgørende selektivitet for en ekstraktkomponent i forhold til en raffinatkompont. Desorbentmaterialer bør let kunne adskilles fra såvel raffinatstrømmen som ekstraktstrømmen. Det tilsigtes, at i det mindste en del af desorbentmaterialet fra-
20 skilles fra ekstrakt- og raffinatstrømmene ved destillation, men andre fraskillellesmetoder kan også anvendes alene eller i kombination med destillation. Eftersom raffinat- og ekstraktprodukterne kan benyttes i fødevarer, der er tiltænkt til menneskeføde, bør desorbentmaterialer også være ikke-
25 -toksiske. Endelig bør desorbentmaterialer være lettilgængelige og derfor rimelige i omkostninger.

Det har vist sig, at vand opfylder disse kriterier og er et foretrukket desorbentmateriale til anvendelse ved den her omhandlede fremgangsmåde.

30 Der kan anvendes et dynamisk prøveapparat til afprøvning af forskellige adsorbenter ved en specifik fødeblanding og desorbentmateriale for at måle adsorbentens karakteristika med hensyn til adsorptiv kapacitet, selektivitet og bytningshastighed. Apparatet kan bestå af et
35 adsorbentkammer med et volumen på ca. 70 cm^3 og med tilgangs- og afgangsele i kammerets modstående ender. Kammeret er

indeholdt i et temperaturkontrolorgan, og der anvendes desuden trykkontroludstyr til at drive kammeret ved et konstant forudbestemt tryk. Kvantitativt og kvalitativt analytisk apparatur, såsom refraktometre, polarimetre og chromatografer, kan tilsluttes til kammerets afgangsledning og anvendes til kvantitativ påvisning eller kvalitativ bestemmelse af en eller flere komponenter i den afgangsstrøm, der forlader adsorbentkammeret. Et impulsforsøg, der gennemføres under anvendelse af dette apparat og nedenstående generelle fremgangsmåde, anvendes til bestemmelse af selektiviteter og andre data for forskellige adsorbentsystemer. Adsorbenten fyldes til ligevægt med et specifikt desorbentmateriale ved, at desorbentmaterialet ledes gennem adsorbentkammeret. På et passende tidspunkt injiceres en impuls af fødeblending indeholdende kendte koncentrationer af et sporstof og af en specifik ketose eller aldose eller begge, alle fortyndet i desorbent, i et tidsrum på adskillige minutter. Desorbentstrømningen genoptages, og sporstoffet og ketosen og aldosen elueres som ved en væske-faststof-chromatografisk operation. Afgangsstrømmen kan analyseres under driften, eller alternativt kan der periodisk opsamles prøver, der senere analyseres separat ved hjælp af analytisk apparatur og spor af de indhyllingskurver eller tilsvarende komponentspidser, der er udviklet.

Ud fra oplysninger, der stammer fra forsøget, kan adsorbentens ydeevne vurderes udtrykt som hulrumsvolumen, tilbageholdelsesvolumen for en ekstrakt- eller en raffinatkomponent, selektivitet for én komponent i forhold til den anden og desorbentens hastighed for desorption af en ekstraktkomponent. En ekstrakt- eller en raffinatkomponents tilbageholdelsesvolumen kan karakteriseres ved afstanden mellem centret af en ekstrakt- eller en raffinatkomponents spidsindhyllingskurve og spidsindhyllingskurven af sporkomponenten eller et andet kendt referencepunkt. Det udtrykkes som volumen desorbent i cm^3 , der pumpes i løbet af dette tidsinterval, der repræsenteres af afstanden mellem spids-

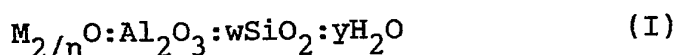
indhyllingskurverne. Selektiviteten (B) for en ekstraktkomponent i forhold til en raffinatkomponent kan karakteriseres ved forholdet mellem afstanden mellem centret af ekstraktkomponentspidsindhyllingskurven og sporstofspidsindhyllingskurven (eller et andet referencepunkt) og den tilsvarende afstand mellem centret af raffinatkomponentspidsindhyllingskurven og sporstofspidsindhyllingskurven. Hastigheden for udskiftningen af en ekstraktkomponent med desorbenten kan generelt karakteriseres ved bredden af spidsindhyllingskurverne ved halv intensitet. Jo smallere spidsbredden er, desto hurtigere er desorptionshastigheden. Desorptionshastigheden kan også karakteriseres ved afstanden mellem centret af sporstofspidsindhyllingskurven og bortfaldet af en ekstraktkomponent, der netop er blevet desorberet. Afstanden er igen det volumen desorbent, der pumpes i løbet af dette tidsinterval.

En yderligere vurdering af lovende adsorbentsystemer og en overføring af denne type data på en adskillelsesfremgangsmåde, der er gennemførlig i praksis, kræver en faktisk afprøvning af det bedste system i et kontinuerligt modstrømsvæske/faststof-kontaktorgan. De generelle driftsprincipper for et sådant organ er beskrevet tidligere og kan findes i US-PS 2.985.589. Et specifikt apparat i laboratoriemålestok, der anvender disse principper er beskrevet i US-PS 3.706.812.

Adsorbenter, der skal anvendes ved den her omhandlede fremgangsmåde, indbefatter specifikke krystallinske aluminiumsilicater eller molekylsigter. Specifikke krystallinske aluminiumsilicater, der omfattes af den foreliggende opfindelse, indbefatter krystallinsk aluminiumsilicat-gitterstrukturer, hvor aluminiumoxid- og siliciumoxid-tetraederne er intimt forbundet i et åbent, tredimensionalt netværk til dannelsen af gitteragtige strukturer med vindueslignende porer, der fortrinsvis har en fri diameter på 8 Å. Tetraederne er tværbundet ved, at de er fælles om oxygenatomer med mellemrum mellem tetraederne, hvilke mellemrum er besat af vandmolekyler forud for en delvis eller total dehydrati-

sering af denne zeolit. Dehydratiseringen af zeoliten resulterer i krystaller, der er sammenflettet med celler med molekyllære dimensioner, og derfor betegnes de krystallinske aluminiumsilicater ofte "molekylsigter".

- 5 I hydratiseret form omfatter de krystallinske aluminiumsilicater almindeligvis de zeoliter, der har nedenstående formel

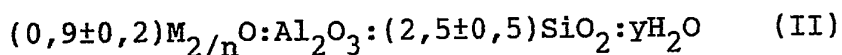


10

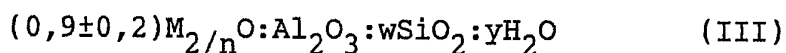
hvor M er en kation, der er i ligevægt med elektrovalensen af de aluminium-centrerede tetraeder, og som almindeligvis betegnes en ombyttelig kation, n er valensen af kationen, w er mol SiO_2 , og y er mol vand. Den generaliserede kation M
15 kan være monovalent, divalent eller trivalent eller blandede deraf.

I den hydratiserede eller delvis hydratiserede form kan X-zeoliten udtrykkes som mol oxider som vist i nedenstående formel

20



hvor M betyder mindst en kation med en valent på højst 3, n er valensen af M, og y er en værdi på op til ca. 9, afhængigt af identiteten af M og krystallens hydratiseringsgrad. Som
25 det fremgår af formel (II) er SiO_2/Al_2O_3 -molforholdet i en X-zeolit $2,5 \pm 0,5$. Kationen M kan være en eller flere af en række kationer, såsom en hydrogenkation, en alkalimetalkation eller en jordalkalimetalkation eller andre udvalgte kationer,
30 og den betegnes almindeligvis en ombyttelig kation. Ved den indledende fremstilling er kationen M sædvanligvis overvejende natrium, og zeoliten betegnes derfor en natrium-X-zeolit. I den hydratiserede eller delvis hydratiserede form kan Y-zeoliten på samme måde udtrykkes som mol oxider
35 som i nedenstående formel



hvor M er mindst en kation med en valens på højst 3, n er valensen af M, w er en værdi på fra over ca. 3 til ca. 6, og y er en værdi på op til ca. 9, afhængigt af identiteten af M og krystallens hydratiseringsgrad. SiO_2/Al_2O_3 -molforholdet for Y-zeoliter kan således være fra ca. 3 til ca. 6. Ligesom ved X-zeoliten kan kationen M være en eller flere af adskillige kationer, men således som Y-zeoliten fremstilles til at begynde med, er kationen M også sædvanligvis overvejende natrium, og den betegnes derfor en natrium-Y-zeolit.

Kationer, der optager ombyttelige kationiske steder i zeoliten, kan erstattes med andre kationer ved velkendte ionbytningsmetoder, ved hvilke de natriumkationer og eventuelle ikke-natriumkationer, der kan optage ombyttelige steder som urenheder i en natrium-X- eller natrium-Y-zeolit, kan erstattes delvis eller praktisk taget fuldstændigt med andre kationer.

Anvendt her refererer udtrykket "grundmateriale" til et materiale indeholdende en X- eller Y-zeolit, der kan anvendes til fremstilling af de adsorbenter, der skal anvendes ved den her omhandlede fremgangsmåde. Zeoliten er typisk til stede i grundmaterialet i mængder i området fra ca. 75 til ca. 98 vægt% af grundmaterialet, beregnet på kompositionen, der er fri for flygtige komponenter (kompositioner efter kalcinering ved $900^{\circ}C$). Resten af grundmaterialet er almindeligvis amorft materiale, såsom siliciumoxid, aluminiumoxid eller siliciumoxid-aluminiumoxid-blendinger eller -forbindelser, såsom lerarter. Grundmaterialet kan foreligge i form af partikler, såsom ekstrudater, aggregater, tabletter, makrosfærer eller granuler med et ønsket partikelstørrelsesområde. Den anvendte adsorbent har fortrinsvis et partikelstørrelsesområde på ca. 0,42-1,19 mm. Eksempler på egnede grundmaterialer er "Molekylsigte 13X" og "SK-40", der kan fås fra Linde Company, Tonawanda, New

York. Det første materiale indeholder en X-zeolit, medens sidstnævnte materiale indeholder en Y-zeolit.

De foretrukne adsorbenter til anvendelse ved den her omhandlede fremgangsmåde omfatter en X- eller en Y-zeolit, 5 der på ombyttelige kationiske steder indeholder mindst en kation valgt blandt ammonium og kationer af metaller fra gruppe IA og IIA i det periodiske system af grundstoffer samt kombinationer deraf. Særlig foretrukket på grund af deres højere selektiviteter for et monosaccharid i forhold 10 til et oligosaccharid er X- eller Y-zeoliter indeholdende bariumkationer på de ombyttelige kationiske steder. X- og Y-zeoliterne er fortrinsvis praktisk taget fuldstændigt byttet med den eller de selektive kationer. En zeolit bedømmes som værende praktisk taget fuldstændig byttet, når 15 det resterende indhold af begyndelseskationen er mindre end ca. 2 vægt%.

Adsorbenten kan anvendes i form af en tæt, kompakt, fikseret masse, der vekselvis bringes i kontakt med fødeblandingen og desorbentmaterialer. Ved den simpleste udførelsesform for opfindelsen anvendes adsorbenten i form af 20 en enkelt statisk masse, i hvilket tilfælde fremgangsmåden kun er semi-kontinuerlig. Ved en anden udførelsesform kan der anvendes et sæt på to eller flere statiske masser under anvendelse af en hensigtsmæssig ventilregulering, således 25 at fødeblandingen ledes gennem en eller flere adsorbentmasser, medens desorbentmaterialerne kan ledes gennem en eller flere af de andre masser i sættet. Strømningen af fødeblanding og desorbentmaterialer kan ske enten opad eller nedad, og der kan anvendes et hvilket som helst konventionelt apparat, der anvendes ved væske-faststof-kontakt i statisk 30 masse.

Der foretrækkes strømningssystemer med en masse, der bevæger sig i modstrøm, eller med en masse, der simuleret bevæger sig i modstrøm. Ved fremgangsmåder med masse, der 35 bevæger sig, eller med masse, der bevæger sig simuleret, sker adsorptions- og desorptionsoperationerne kontinuerligt,

hvilket tillader såvel kontinuerlig produktion af en ekstrakt- og raffinatstrøm som den stadige anvendelse af føde- og desorbentstrømme. En foretrukken udførelsesform for den her omhandlede fremgangsmåde anvender, hvad der inden for 5 teknikken er kendt som strømningssystemet med masse, der simuleret bevæger sig i modstrøm. Driftsprincipperne og sekvensen af et sådant strømningssystem er beskrevet i US-PS 2.985.589. Ved et sådant system er det den progressive bevægelse eller cykliske fremføring af flere forskellige væsketilgangspunkter nedad i et adsorbentkammer, der simulerer 10 den opadgående bevægelse af den adsorbent, der er indeholdt i kammeret. Sædvanligvis er kun fire af tilgangsledningerne aktive på et hvilket som helst tidspunkt, tilgangsledningerne for fødetilgangsstrømmen, desorbenttilgangsstrømmen, raffinatafgangsstrømmen og ekstraktafgangsstrømmen. Sammenfal- 15 dende med denne simulerede opadgående bevægelse af den faste adsorbent er bevægelsen af den væske, der optager hulrumsvoluminet i den tætpakkede masse af adsorbent, således at der opretholdes en modstrømskontakt. De aktive væsketilgangspunkter opdeler effektivt adsorbentkammeret i separate 20 zoner, der hver har en forskellig funktion, og det er almindeligvis nødvendigt at anvende mindst tre separate driftszoner, idet den første er en adsorptionszone (anbragt mellem fødetilgangsstrømmen og raffinatafgangsstrømmen), den anden 25 er en rensningszone, der er anbragt umiddelbart før adsorptionszonen, set i strømretningen (afgrænset som adsorbenten mellem ekstraktafgangsstrømmen og fødetilgangsstrømmen), og den tredje er desorptionszonen, der ligger umiddelbart før rensningszonen, set i strømretningen (og som omfatter adsorbenten mellem desorbenttilgangs- og ekstraktafgangsstrøm- 30 men).

I nogle tilfælde kan der anvendes en eventuelt, fjerde pufferzone, der indeholder en del af adsorbenten mellem raffinatafgangsstrømmen og desorbenttilgangsstrømmen.

35 Den cykliske fremføring af tilgangs- og afgangsstrømmene gennem den fikserede masse af adsorbent kan gennemføres

ved anvendelse af et manifoldsystem af ventiler eller en ventil med roterende skive, hvor tilgangs- og afgangsstrømmene er forbundet med ventilen, og de ledninger, hvorigennem fødetilgangs-, ekstraktafgangs-, desorbenttilgangs- og raffinatafgangsstrømmene passerer, er fremført i samme retning gennem adsorbentmassen. Såvel manifoldarrangementet som ventilen med skive er velkendte i teknikken.

Normalt passerer ekstraktafgangsstrømmen ind i en separator, hvor mindst en del af desorbentmaterialet kan fraskilles til frembringelse af et ekstraktprodukt indeholdende en reduceret koncentration af desorbentmateriale, medens raffinatafgangsstrømmen også ledes til en separator, hvor mindst en del af desorbentmaterialet fraskilles til frembringelse af en desorbentstrøm, der kan genanvendes ved fremgangsmåden, og et raffinatprodukt indeholdende en reduceret koncentration af desorbentmateriale. Separatoren er typisk en fraktioneringskolonne. I US-PS 2.985.589 gives en yderligere forklaring af strømningsskemaet ved en fremgangsmåde med en masse, der bevæger sig simuleret i modstrøm.

Væskefasedrift foretrækkes til den her omhandlede fremgangsmåde på grund af de lave temperaturkrav og på grund af de højere udbytter af ekstraktprodukt, der kan opnås i forhold til dampfasedrift. Adsorptionsbetingelser indbefatter fortrinsvis en temperatur på ca. 20-200°C, mere foretrukket ca. 20-100°C, og et tryk på fra ca. atmosfærisk tryk til ca. 35 atm., mere foretrukket fra ca. atmosfærisk tryk til ca. 18 atm. Desorptionsbetingelser indbefatter fortrinsvis samme temperatur- og trykområder.

Eksempel

Der opnås indekstal for otte adsorbenters selektivitet for glucose i forhold til maltose og for fructose i forhold til maltose under anvendelse af det ovenfor beskrevne impulsforsøgsapparat og den ovenfor beskrevne fremgangsmåde. Af de otte adsorbenter indeholder to X-zeoliter, og seks indeholder Y-zeoliter. De to adsorbenter indeholdende X-zeo-

liter fremstilles ved en praktisk taget fuldstændig ionbytning af to portioner "Linde 13X Molekylsigter" med henholdsvis K- og Ba-kationer, og de seks adsorbenter indeholdende Y-zeoliter fremstilles ved praktisk taget fuldstændig bytning af seks portioner "Linde SK-40" med henholdsvis Ba-, Sr-, Ca-, Cs-, Na- og NH_4 -kationer. Disse otte adsorbenter betegnes nedenfor K-X-, Ba-X-, Ba-Y-, Sr-Y-, Ca-Y-, Cs-Y-, Na-Y- og NH_4 -Y-zeolit-adsorbenter. Alle adsorbenterne har et partikelstørrelsesområde fra ca. 0,42 til ca. 0,84 mm. Adsorbenterne afprøves i en spiralrullet kolonne med et volumen på 70 cm^3 , der holdes ved 55°C og et tryk på 3,5 ato og under anvendelse af rent vand som desorbentmateriale. Driftssekvensen for hvert forsøg er som følger: desorbent (vand) føres kontinuerligt gennem kolonnen indeholdende adsorbenten ved en nominel væskerumhastighed på ca. 1,0 vol./vol./time. På et bekvemt tidspunkt stoppes desorbentstrømningen, en $4,7 \text{ cm}^3$ prøve af 10 vægt% fructose i vand injiceres i kolonnen via en prøve-sløjfe, og desorbentstrømningen genoptages. Det sukker, der kommer ud, påvises ved hjælp af en kontinuerlig refraktometer-detektor, og der udvikles et spidsindhyllingskurvespor. En anden impuls indeholdende 10 vægt% glucose i vand gennemføres på samme måde, og det samme gør en tredje impuls på 10 vægt% maltose i vand. For hver afprøvet adsorbent udvikles der således tre spidsspor, ét for glucose, ét for fructose og ét for maltose. Som en del af impulsforsøget for en hvilken som helst adsorbent bestemmes hulrumsvoluminet i adsorbenten almindeligvis ved injicering i adsorbentmassen af en fødeimpuls indeholdende et sporstof, såsom en paraffin, der praktisk taget slet ikke adsorberes af adsorbenten. Når der anvendes et sporstof, beregnes tilbageholdelsesvoluminet for en ekstrakt- eller en raffinatkomponent ved måling af afstanden fra tid nul eller referencepunktet til midtpunktet i ekstrakt- eller raffinatkomponentspidsen og fratrækning af den afstand, der udgør hulrumsvoluminet i adsorbenten og er opnået ved måling af afstanden fra samme referencepunkt til midtpunktet i sporstof-

spidsen. En adsorbents selektiviteter for én komponent i forhold til en anden er de kvotienter, der opnås ved division af de respektive tilbageholdelsesvoluminer, der opnås på denne måde. For dette eksempel viser det sig imidlertid, at

5 maltose faktisk er et sporstof, dvs. at det er lige så ikke-adsorberet som en hvilken som helst afprøvet sporstofkomponent. Således beregnes tilbageholdelsesvoluminerne for komponenter til forsøgene i dette eksempel ved måling af afstandene fra tid nul til midtpunkterne af de respektive

10 komponentspidser uden fratrækning af afstanden fra samme referencepunkt til en sporstofkomponent, der ville have repræsenteret adsorbenthulrumsvoluminet. Tilbageholdelsesvoluminer for forsøgene i dette eksempel betegnes derfor "bruttotilbageholdelsesvoluminer", og der beregnes selektivitetsindekstal under anvendelse af de bruttotilbageholdelsesvoluminer, der er bestemt på denne måde. Der beregnes således "tilbageholdelsesvoluminer" og "selektiviteter" ud fra impulsforsøgsdata, hvor der er anvendt en separat sporstofkomponent ved impulsforsøgsfremgangsmåden, og der be-

15 regnes "bruttotilbageholdelsesvoluminer" og "selektivitetsindekstal" ud fra impulsforsøgsdata, hvor der ikke er anvendt nogen separat sporstofkomponent ved impulsforsøgsfremgangsmåden. Bruttotilbageholdelsesvoluminer og selektivitetsindekstal for impulsforsøgene er vist i nedenstående tabel.

20

Tabel

Forskellige adsorbenters bruttotilbageholdelsesvoluminer og selektivitetsindekstal for glucose og fructose i forhold til maltose

Forsøg	Adsorbent	Bruttotilbageholdelsesvoluminer			Selektivitetsindekstal	
		glucose	fructose	maltose	glucose/maltose	fructose/maltose
1	K-X	36,7	31,0	29,9	1,23	1,04
2	Ba-X	56,4	68,3	47,6	1,19	1,43
3	Ba-Y	56,6	68,8	49,2	1,15	1,40
4	Sr-Y	55,5	68,8	51,0	1,09	1,35
5	Ca-Y	51,8	64,4	48,7	1,06	1,32
6	Cs-Y	53,9	54,7	48,8	1,10	1,12
7	Na-Y	53,2	56,8	52,8	1,01	1,08
8	NH ₄ -Y	51,8	58,9	48,6	1,06	1,21

Eftersom alle selektivitetsindekstal for alle otte forsøg er større end 1,0, illustrerer disse impulsforsøg disse adsorbenters evne til i nærværelse af vand som desorbentmateriale fortrinsvis at adsorbere et monosaccharid i forhold til et oligosaccharid, hvilket gør den her omhandlede fremgangsmåde mulig. De højeste selektivitetsindekstal opnås ved forsøg 2 og 3 med henholdsvis en Ba-X- og en Ba-Y-zeolit, hvorved det således illustreres, hvorfor disse adsorbenter foretrækkes til anvendelse ved den her omhandlede fremgangsmåde. De laveste selektivitetsindekstal opnås ved forsøg 7 med Na-Y-zeolit-adsorbenten.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fraskillelse af et monosaccharid fra en blanding af et monosaccharid og et oligosaccharid, idet blandingen ved adsorptionsbetingelser bringes i kontakt med en adsorbent, hvorved monosaccharidet adsorberes selektivt og dernæst udvindes, k e n d e t e g n e t ved, at adsorbenten indeholder en X- eller Y-zeolit.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at adsorbenten på ombyttelige kationiske steder indeholder mindst en kation valgt blandt ammonium og kationer af metaller fra gruppe IA og IIA i det periodiske system af grundstoffer samt kombinationer deraf.

3. Fremgangsmåde til fraskillelse af et monosaccharid fra en blanding indeholdende et monosaccharid og et oligosaccharid ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at man

(a) ved adsorptionsbetingelser bringer blandingen i kontakt med en adsorbent indeholdende en X- eller en Y-zeolit, der på de ombyttelige kationiske steder indeholder mindst en kation valgt blandt ammonium og kationer af metaller fra gruppe IA og IIA i det periodiske system af grundstoffer og kombinationer deraf, hvorved monosaccharidet adsorberes selektivt,

(b) fjerner en raffinatstrøm indeholdende oligosaccharidet fra adsorbenten,

(c) ved desorptionsbetingelser bringer adsorbenten i kontakt med et desorbentmateriale for at bevirke desorption af monosaccharidet fra adsorbenten, og

(d) fjerner en ekstraktstrøm indeholdende monosaccharidet fra adsorbenten.

4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at adsorbenten indeholder bariumkationer på de ombyttelige kationiske steder.

5 5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at adsorptionsbetingelserne indbefatter en temperatur i området fra ca. 20 til ca. 200°C og et tryk i området fra ca. atmosfærisk tryk til ca. 35 atm.

10

6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at den gennemføres i væskefasen.

15 7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at monosaccharidet udgøres af en ketohexose.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t
20 ved, at ketohexosen er fructose.

9. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at monosaccharidet udgøres af en aldohexose.

25

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at aldohexosen er glucose.

11. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af
30 kravene 1-10, k e n d e t e g n e t ved, at oligosaccharidet udgøres af et disaccharid.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, k e n d e t e g n e t ved, at disaccharidet er maltose.

35

13. Fremgangsmåde ifølge krav 11, k e n d e t e g-
n e t ved, at disaccharidet er saccharose.

14. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af
5 kravene 1-13, k e n d e t e g n e t ved, at monosaccharidet
udvindes fra adsorbenten ved desorption med vand.