(19) DANMARK

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **147815 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **5601/75**

(51) Int.Cl.[3]: **B 01 D 15/04**

(22) Indleveringsdag: **10 dec 1975**

(41) Alm. tilgængelig: **15 aug 1976**

(44) Fremlagt: **17 dec 1984**

(86) International ansøgning nr.: --

(30) Prioritet: **14 feb 1975 US 550026**

(71) Ansøger: ***SUOMEN SOKERI OSAKEYHTIOE; 00260 Helsinki 26, FI**

(72) Opfinder: **Asko J. *Melaja; FI, Lauri *Haemaelaeinen; FI, Lasse *Rantanen; FI.**

(74) Fuldmægtig: **Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard**

(54) **Fremgangsmåde til chromatografisk separering af sukkerarter eller sukkeralkoholer i vandholdige systemer under anvendelse af tværbundet sulfoneret polystyrenharpiks i store cylindriske kolonner**

DK 147815 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til chromatografisk separering af sukkerarter eller sukkeralkoholer i vandholdige systemer under anvendelse af en med 2-6 % divinylbenzen tværbundet sulfoneret polystyrenharpiks i cylindriske kolonner uden mellemvægge og med en diameter på mindst 1,2 m og en højde på 2,5 - 6 m.

Chromatografiske separeringer og fraktioneringer af organiske og uorganiske stoffer på ionbytterharpikser er vidt diskuteret i litteraturen. De beskrevne fremgangsmåder er i de fleste tilfælde analytiske processer gennemført i små laboratoriekolonner. Selv om separeringsfremgangsmåder foreslås til kommerciel brug, er de

fleste forsøg, på hvilke forslagene er baseret, blevet udført i kolonner med små dimensioner.

De teoretiske synspunkter på chromatografiske separeringer beskrives for eksempel i den af John Wiley, London, 1974 nyligt udgivne bog "Introduction To Modern Liquid Chromatography", skrevet af Snyder og Kirkland. De i denne bog fremførte teorier er for det meste baseret på forsøg med små laboratoriekolonner.

Det er velkendt inden for teknikken, at ekstrapolering af laboratorieresultater er svært. Især ved chromatografiske processer, hvor teoretiske modeller er utilstrækkelige, kan kommercielle anlæg ikke konstrueres på basis af data, som er opnået ved laboratorieforsøg. Det er velkendt, at det ikke er ønskeligt at anvende store harpikskolonner, f.eks. sådanne hvis diameter er større end 1 meter og højde over cirka 2,5 meter, på grund af dårlige separeringsresultater og på grund af for stor fortynding af de eluerede komponenter, hvilke to faktorer gør processen uøkonomisk. Selv om den indførte væske er tilført jævnt ved kolonnens øvre del, så kan en del af fronten bevæge sig nedad med en hastighed, som afviger fra den øvrige væskes hastighed, hvorved strømningen sker skævt i laget, og der forekommer "hale- og fingerdannelse". For at undgå disse problemer er det ønskeligt, at væskefronten både ved indføring af fraktionerbar opløsning og elueringsvæske bevæger sig videre nedad med ensartet hastighed, hvorved væskefronten danner et i det væsentlige smalt bånd i horisontalplanet.

Disse tidligere problemer diskuteres for eksempel af Baddour i US patentskrift nr. 3 250 058. Gode separeringer er gennemført ved anvendelse af tynde laboratoriekolonner, men ved forsøg på at tilpasse separeringen i en teknisk eller kommerciel målestok ved anvendelse af kolonner med en diameter på 5 cm eller mere, forekommer "hale- og fingerdannelse" i kolonnnen, som både forårsager fortynding og dårlige separeringsresultater. Baddour har forsøgt at overvinde disse problemer ved at anvende en indretning med tværgående mellemvægge indeni kolonnen for at få den gennem kolonnen strømmende væske til at strømme sideværts. Endvidere anser Baddour det for nødvendigt at anvende disse mellemvægge i kombination med sidemellemvægge.

Ideen om vertikal tvangsstyret strømning i kolonner i stor målestok udvikledes videre af Lauer et al. i US patentskrift nr. 3 539 505, som indførte enheder til radial blanding i kolonnen eller inddelte kolonnen i flere korte sektioner, som beskrevet i DE offentliggørelsesskrift nr. 2 036 525. Yderligere en anden løsning er beskrevet i DE offentliggørelsesskrift nr. 2 224 794 og det japanske patentskrift nr. 73-68752, ifølge hvilke kolonnen mættes med opløsningen, som skal separeres. Ved hjælp af de mættede kolonner og modstrømsstrømning undgås de af tæthedsgradienter i kolonnen forårsagede forstyrrelser.

De ovenfor beskrevne, temmelig komplicerede fremgangsmåder gør det muligt at udføre chromatografiske separeringer i stor målestok på kommerciel basis. Disse fremgangsmåder leder dog til indviklede kolonnekonstruktioner og til fremgangsmåder, som er svære at gennemføre i kommerciel målestok. Hvis kolonnen indeholder indbyggede konstruktioner, opstår der væsentlige problemer, når harpiksen modstrømsvaskes, eller når harpiksens ionform må ændres. Modstrømsvaskning kræves i disse fremgangsmåder efter et vist antal kredsløb, fordi mekaniske forureninger fra tilførselen eller elueringsmidlet akkumuleres på harpikslaget, således at kolonnens præstationsevne gradvis forringes. Når harpiksens ionform ændres, ændres sædvanligvis harpikspartiklernes volumen, hvilket medfører kvældning eller krympning af harpikslaget. Det er åbenbart, at indbyggede konstruktioner i kolonnen udgør en ulempe i sådanne situationer. Mættede harpikslag og modstrømsstrømning leder også til indviklede konstruktioner, som beskrevet i DE offentliggørelsesskrift nr. 2 224 794, eller til en kompliceret fremgangsmåde ved anvendelse af systemet. I det franske patentskrift nr. 2 190 918 anføres, at kolonner med en diameter på 3 meter og med en højde på 7 meter er blevet anvendt ved en fremgangsmåde til udvinding af sukker fra melasse ved ionseparering; det fremgår ikke af patentskriftet, hvorvidt der er anvendt mellemvægge. Fremgangsmåden ifølge det franske patentskrift angår dog ioneksklusionssepareringsprocesser, hvorimod fremgangsmåden og indretningen ifølge den foreliggende opfindelse vedrører chromatografiske separeringer.

Det har nu vist sig, at chromatografiske separeringer kan gennemføres i store cylindriske kolonner uden tidligere kendte indbyggede

konstruktioner i form af mellemvægge og uden anvendelse af tidligere kendte mætningssystemer ved hjælp af en med 2 - 6 % divinylbenzen tværbundet sulfoneret polystyrenharpiks under opretholdelse af bestemte parametre for harpikspartiklerne og for selve separationsprocessen.

Dette opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved, at klassificerede ionbytterpartikler med en middelpartikelstørrelse på 0,2 - 0,5 mm, hvorved 95 % af partiklerne er inden for $\pm$ 25 % af middelpartikelstørrelsen, under modstrømsvaskning med vand pakkes til et lag med en gennemslippelighedskoefficient k på fra 1 x 10^{10} til 4 x 10^{10} $1/m^2$, hvorefter den opløsning, som skal separeres, såvel tilføres som elueres med en strømningshastighed på 0,5 - 2 gange systemets kritiske hastighed.

Den chromatografiske kolonne omfatter en indretning til jævn tilførsel af en opløsning til toppen af laget og en indretning til opsamling af opløsningen ved lagets bund. En passende anordning til jævn tilførsel af opløsning til toppen af laget er beskrevet i US patentskrift nr. 3 814 253. Ionbyttermassen omfatter homogene, isotrope, sfæriske ionbytterkugler eller -granuler med i det væsentlige ens diameter og tilstrækkelig trykstyrke til at forhindre permanent deformation under brugsforholdene. Den cylindriske beholders diameter er mindst 1,2 meter, og dens højde er 2,5 - 6 meter, noget højere end den ønskede ionbytterkolonnehøjde. Kolonner med disse dimensioner er ønskelige for at kunne gennemføre en fremgangsmåde med tilstrækkelig ydeevne til at gøre processen anvendelig i kommerciel målestok.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen frembringes en enkel modstrømstilførsel ved hjælp af den separerbare væskes henholdsvis elueringsmidlets eget tryk. En jævn strømning frembringes ved anvendelse af harpikspartikler af ensartet størrelse, ved sikring af en homogen blanding af harpikspartikler, ved udvælgelse af en harpiks med en middelpartikelstørrelse, som opviser minimal gennemstrømningsmodstand under hensyntagen til fordelingskoefficienterne af materialet, som skal separeres, ved frembringelse af en jævn, turbulensfri tilførsel ved selvtryk fra toppen af kolonnen og ved jævn, turbulensfri

aftagning af opløsningen fra kolonnens bund gennem indvirkning af tyngdekraften. Dertil skal væskens strømningshastighed i systemet være 0,5 - 2 gange den kritiske hastighed.

Ionbytterharpikserne, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er sulfonerede polystyrenharpikser tværbundet med 2 - 6 % divinylbenzen. Passende harpikser omfatter alkalimetal- eller jordalkalimetalsalte af polystyren-sulfonat-kationbytterharpikser tværbundet med divinylbenzen. Disse harpikser leveres i almindelighed af producenten i visse kvaliteter og kornstørrelser. Det har vist sig, at hvis harpikspartiklerne er af betydeligt varierende størrelse, bliver det svært at frembringe den rette jævne strømning. Følgelig er det ifølge den foreliggende opfindelse nødvendigt at klassificere de kommercielle harpikser videre for at opnå harpikser med så jævn partikelstørrelse som muligt. Det har vist sig, at opfindelsens formål, inklusive god separering af komponenterne, opnås, hvis middelpartikelstørrelsen er i området 0,2 - 0,5 mm og 95 % af harpikspartiklerne er inden for $\pm$ 25 % af middelpartikelstørrelsen.

En anden faktor, som har vist sig at være af betydning for frembringelse af en jævn strømning, er homogeniteten af harpikspartikelmassen. Som det er velkendt inden for teknikken, har partikler af forskellig størrelse i partikelmaterialekolonner tilbøjelighed til at klassificere, dvs. at partikler af forskellig størrelse koncentreres i forskellige lag i kolonnen. Det er ifølge den foreliggende opfindelse vigtigt, at lagdeling i kolonnen minimeres, og at harpikspartiklerne fordeles homogent efter partikelstørrelsen over kolonnen og gennem hele dens længde. Dette resultat kaldes jævn pakning. En måde at frembringe dette ifølge den foreliggende opfindelse er at modstrømsvaske harpikslaget grundigt og kraftigt.

Endnu en faktor, som bør iagttages, er den anvendte harpiks' mekaniske styrke. Dette er vigtigt, fordi kolonneindholdets vægt, når visse harpikser af svag beskaffenhed anvendes i lange kolonner, forårsager deformation af partiklerne i laget, hvilket på sin side medfører forstyrrelser i strømningen. Når der anvendes polystyrenharpikser, er harpiksens styrke afhængig af divinylbenzenindholdet i harpiksen. Tilfredsstillende chromatografiske separeringer af sukker er opnået med harpikser indeholdende 2 - 6 % divinylbenzen, hvorved harpikslagets dybde har været cirka 3,5 meter.

En anden vigtig faktor for oprettelsen af en jævn strømning er udvælgelsen af en passende gennemsnitlig harpikskornstørrelse. Optimal præstation i kolonnen frembringes, når strømningshastigheden og temperaturen såvel som tørstofindholdet i tilførslen udvælges således, at viskositeten og tæthedsgradienterne i kolonnen ikke forårsager haledannelse eller fingre, men tenderer til at stabilisere forholdene ved grænserne mellem fraktionerne. Dette har vist sig at variere ifølge fordelingskoefficienten af komponenterne i væsken, som skal separeres. Den gennemsnitlige partikelstørrelse vælges ifølge fordelingskoefficienten af komponenterne, som skal separeres, således at strømningsmodstanden i kolonnen er så lille som muligt, og således at diffusionen ind i og ud af harpikspartiklerne ikke kommer til at være det hastighedsregulerende trin i separeringsprocessen. Hvis koefficienterne er store, kan der anvendes en grovkornet harpiks. Udover de ovenfor diskuterede faktorer, som berører jævn strømning af den trægt flydende væske, er det vigtigt, at der anvendes optimal kolonnegennemslippelighed, og at opløsningen strømmer gennem kolonnen med systemets tilnærmelsesvis kritiske hastighed.

Ved en chromatografisk separation er separeringen mellem komponenterne, som skal separeres, afhængig af den lineære hastighed af strømningen gennem kolonnen og aftager i almindelighed med mindskende hastighed. Systemets gennemslippelighed øges med forøgelse af harpiksens partikelstørrelse. Det er ønskeligt at opnå en så høj

gennemslippelighed som muligt for at opnå en kommercielt anvendelig produktionshastighed. På den anden side må strømningshastigheden være tilstrækkeligt lav til at sikre en målelig separering af komponenterne i opløsningen. Separeringen sætter en øvre grænse for gennemslippeligheden og strømningshastigheden gennem systemet. Den ifølge den foreliggende opfindelse anvendte gennemslippelighed kan bestemmes ved hjælp af gennemslippelighedskoefficienten og må fastlægges empirisk for hvert system. Gennemslippelighedskoefficienten kan bestemmes efter følgende ligning:

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

hvori

Δp = trykformindskelse i harpikslaget (N/m^2)
v = opløsningens lineære strømningshastighed (m/s)
L = harpikslagets højde (m)
μ = opløsningens viskositet (Ns/m^2)
k = gennemslippelighedskoefficient ($1/m^2$)

Formel (1) er en modificering af den såkaldte Darcys lov for strømning i et porøst medium i tilfælde af, at Reynolds tal er under 1.

Det har vist sig, at finger- og haledannelsen, som forekommer endog i meget jævnt pakkede lag, og som forårsages af tætheds- og viskositetsforskelle i opløsningen, undgås eller elimineres, hvis strømningshastigheden er den kritiske, af systemparametrene berogende hastighed (v_c) eller 0,5 - 2,0 gange denne.

Den kritiske hastighed må fastlås empirisk for det chromatografiske system og er afhængig af viskositets- og tæthedsforskellene i opløsningen. S. Hill diskuterer den kritiske hastighed for pakkede kolonner i Chem. Eng. Sci., Vol. 1, side 247 (1952).

Den kritiske hastighed kan udtrykkes ved følgende formel:

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

hvori

v_c = kritisk hastighed (m/s)
S = massefylde (kg/m^3)
μ = viskositet (Ns/m^2)
k = lagets gennemslippelighedskoefficient ($1/m^2$)
g = tyngdekraftkonstanten (9,81 m/s^2)

Hvis en væske med viskositeten μ_2 og massefylden S_2 tænkes erstatte en væske med viskositeten μ_1 og massefylden S_1 med strømning nedad, henviser indekserne 1 og 2 i ligning (2) til det øvre henholdsvis nedre væskelag. Inden for de koncentrationsområder, som anvendes ved industrielle separeringer af sukker og polyoler, korrelerer massefylden og viskositeten tilnærmelsesvis lineært med koncentrationen. Således fås følgende ligninger:

$$(3) \qquad S = S_o + \alpha c$$

$$(4) \qquad \mu = \mu_o + \beta c$$

hvori α og β er empiriske konstanter, c er opløsningens koncentration i vægtprocent, S_o er vandets massefylde, og μ_o er vandets viskositet.

Ved at indsætte ligningerne (3) og (4) i ligning (2) fås for den kritiske hastighed ligningen:

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

Det har vist sig, at for separeringer ved industriel chromatografi af sukker og polyoler i kolonner med en diameter på over 1 meter og en højde på over 3 meter, hvilke kolonner er fyldt med en polystyren-divinylbenzen-harpiks med en partikelstørrelse på 0,25 - 0,50 mm og præpareret med ioner af et jordalkalimetal, er gennemslippelighedskoefficienten k fra omkring 1 x 10^{10} til omkring 4 x 10^{10} l/m^2.

Gennemslippelighedskoefficienten er afhængig af systemparametrene harpikslagtværsnit og harpikslaghøjde, harpiksens partikelstørrelse og størrelsesfordeling og harpikstypen. Det har endvidere vist sig, at når monosaccharider eller polyoler separeres ved 50° C, er konstanterne α og β:

$\alpha = 4$ (kg/m^3)
$\beta = 1,3 \times 10^{-5}$ (Ns/m^2).

Således kan den kritiske hastighed for de i den nedenstående eksempler 2 og 3 beskrevne separeringer udregnes som følger:

$v_{c2} = 0,5$ m/h
$v_{c3} = 0,3$ m/h.

Trykfaldet i kolonnen, P/L, var herved 2000 N/m^2 pr. meter harpiksdybde.

Den ovenfor beskrevne kritiske hastighed og gennemslippelighedskoefficient angår stabiliserede chromatografiske systemer. Efter et modstrømsvaskningstrin bør kolonnen få lov at stabilisere sig. Dette opnås ved at tilføre kolonnen vand, indtil laget har opnået en stabil tilstand.

Tilførselsintervallerne vælges så korte som muligt, men dog således. at de fraktionerede komponenter ikke overlapper fra en tilførsel til den følgende. Tørstofindholdet i tilførslen vælges således,

at der opnås optimale forhold med hensyn til separationens effekt og kvalitet såvel som afdampning og byggeomkostninger.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen muliggør gennemførelsen af chromatografiske separationer i stor målestok med en separeringseffekt, som er lige så god som ved anvendelse af små laboratoriekolonner. Dette opnås ved anvendelse af enkle og relativt billige konstruktioner, som er lettere at fylde med harpiks og lettere at modstrømsvaske, og som opviser ringe strømningsmodstand. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen bereder hverken kvældning eller krympning af harpiksen nogen større problemer, hverken under separeringscyklussen eller under regenereringen. Sammenlignet med en serie små kolonner til frembringelse af samme virkning er den i praksis anvendte indretning ifølge opfindelsen billigere at bygge og vedligeholde, samtidig med at den kræver færre hjælpeanordninger, såsom rørledninger, ventiler og pumper, hvorved driftsomkostningerne er betydeligt lavere.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen gennemføres som en enkel nedstrømningschromatografi med tilførsel ved hjælp af selvtryk, hvorved fødeopløsningen og elueringsmidlet tilføres successivt til den øvre ende af kolonnen. Følgende eksempler belyser nærmere udførelsen af en industriel kolonne. I hvert eksempel beskrives kun én separeringscyklus. Det er dog indlysende, at det i separeringstrinnet anvendte elueringsmiddel i praksis efterfølges af en næste omgang af fødeopløsning, som på sin side efterfølges af elueringsmiddel. I eksempel 1 varer separeringstrinnet 120 minutter, hvorefter næste fødemængde tilføres kolonnen. I eksempel 2 og 3 varer begge separeringstrin 160 minutter.

Endvidere bør bemærkes, at hvert og et af de følgende eksempler udførtes i en kolonne, som var forsynet med en væskereguleringsanordning ifølge US patentskrift nr. 3 814 253. Harpikskolonnen bæres på et finmasket filter på kolonnens bund, som på sin side bæres af en jævnt perforeret plade. Under pladen findes et frit område til opsamling af opløsningen, som har passeret kolonnen. Hjælpeanordninger er anbragt på kolonnens bund til hvirvelfri aftagning af opløsningen ved hjælp af tyngdekraften.

EKSEMPEL 1

Organiske (sukker-) og uorganiske (ikke-sukker-) komponenter separeredes fra et birketræhydrolysat ved hjælp af chromatografiske processer ved anvendelse af følgende apparatur og følgende forhold:

Kolonne:	Indre diameter 260 cm, harpikslaghøjde 350 cm.
Harpiks:	Stærk kationbytter af polystyrensulfonat med 3,5 % divinylbenzen; middelpartikelstørrelse 0,43 mm; Na^+-form; af harpikspartiklerne var 95 % inden for $\pm$ 25 % af middelpartikelstørrelsen.
Lineær tilførselshastighed:	1 m/h.
Tilførselstemperatur:	50° C.
Fraktionerbar opløsning:	18 procents opløsning i vand af 540 kg tørstof, hvoraf 59 % var sukker.

Kolonnen fyldtes med harpiksen til en højde af 350 cm og harpiksen blev grundigt modstrømsvasket for at sikre en homogen harpikskornstørrelse gennem hele kolonnen. Den gennemsnitlige harpikskornstørrelse 0,43 mm valgtes efter bedømmelse af flere harpikskornstørrelser. Den valgte harpikskornstørrelse gav en særlig ringe strømningsmodstand ved indfødning af birketræhydrolysatopløsning.

Både fødeopløsningen og elueringsmidlet (vand) tilførtes den øvre ende af kolonnen under anvendelse af væskereguleringsanordningen ifølge US patentskrift nr. 3 814 253 ved at sprøjte disse som fine dråber over en skivelignende indretning, som gennemslipper væske over harpikslaget. En jævn strømning frembragtes i hele kolonnen og opretholdtes under hele fremgangsmåden. Fraktionerne aftoges fra kolonnens bund uden at forstyrre den jævne strømning.

Kolonnen blev elueret med vand og komponenterne separeret som følger:

Fraktion (10 min.)	Faste stoffer totalt g/100 ml	Ikke-sukker g/100 ml	Sukker g/100 ml
1	0,3	0,3	-
2	0,7	0,7	-
3	1,1	1,1	-
4	2,3	2,3	-
5	3,2	3,2	-
6	4,2	4,2	-
7	5,2	5,2	-
8	4,3	2,9	1,4
9	8,0	0,1	7,9
10	13,3	-	13,3
11	6,8	-	6,8
12	0,7	-	0,7

En sammenligning af den ovennævnte separeringsfremgangsmåde med en lignende separation i en laboratoriekolonne, som beskrives i DE offentliggørelsesskrift nr. 2 224 794, viser, at præstationen af den store kolonne ved fremgangsmåden ifølge dette eksempel er lige så god eller bedre end præstationen af den tidligere kendte lille kolonne.

EKSEMPEL 2

Glucose og fructose blev separeret fra en vandholdig opløsning indeholdende begge stoffer ved hjælp af chromatografiske processer under anvendelse af følgende apparatur og under følgende forhold:

Kolonne: Indre diameter 260 cm, harpikslagets højde 350 cm.

Harpiks: Stærk kationbytter af polystyrensulfonat med 3,5 % divinylbenzen; middelpartikelstørrelse 0,38 mm; Ca^{++}-form; af harpikspartiklerne var 95 % inden for $\pm$ 25 % af middelpartikelstørrelsen.

Lineær tilførselshastighed: 0,42 m/h.

Tilførselstemperatur: 55^{o} C.

Fraktionerbar opløsning: En 37,5 procents opløsning i vand af 750 kg tørstof, som indeholdt 60,5 vægtprocent fructose og 39,5 vægtprocent glucose.

Gennemslippelighedskoefficient: $k = 2,2 \times 10^{10}$ l/m^2.

Kritisk hastighed: $v_c = 0,5$ m/h.

Kolonnen fyldtes med harpiksen til en højde af 350 cm, og harpiksen blev grundigt modstrømsvasket for at sikre en homogen harpikspartikelstørrelse gennem hele kolonnen. Den gennemsnitlige harpikspartikelstørrelse på 0,38 mm valgtes efter bedømmelse af flere middelpartikelstørrelser. Den valgte harpikspartikelstørrelse medførte en særlig ringe strømningsmodstand.

Både fødeopløsningen og elueringsmidlet (vand) tilførtes den øvre ende af kolonnen under anvendelse af væskereguleringsindretningen ifølge US patentskrift nr. 3 814 253, hvorved de blev sprøjtet som fine dråber over en over harpikslaget anbragt skivelignende anordning, som slap væsken igennem. En jævn strømning frembragtes i hele kolonnen og opretholdtes under hele fremgangsmåden. Fraktionerne aftoges fra kolonnens bund uden at forstyrre den jævne strømning.

Kolonnen blev elueret med vand, og sukkerarterne blev separeret som følger:

Fraktion (10 min.)	Tørstof g/100 ml	Fructose g/100 ml	Glucose g/100 ml
1	0,5	-	0,5
2	2,7	-	2,7
3	7,2	-	7,2
4	11,5	-	11,5
5	13,4	-	13,4

Fraktion (10 min.)	Tørstof g/100 ml	Fructose g/100 ml	Glucose g/100 ml
6	13,7	0,1	13,6
7	11,0	0,3	10,7
8	7,5	3,0	4,5
9	10,8	8,7	2,1
10	15,6	14,7	0,9
11	18,6	18,3	0,3
12	19,3	19,3	-
13	18,0	18,0	-
14	12,9	12,9	-
15	7,0	7,0	-
16	2,5	2,5	-

Sammenlignet med et laboratorieforsøg under anvendelse af en kolonne med en diameter på 9,5 cm, som beskrives i US patentskrift nr. 3 044 904, er udbytterne lige så gode eller bedre trods den meget større målestok.

EKSEMPEL 3

Individuelle polyoler blev separeret fra en vandholdig opløsning indeholdende en blanding af polyoler under anvendelse af det i eksempel 1 og 2 beskrevne apparatur. Forholdene var som følger:

Kolonne: Som i eksempel 1 og 2.

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

Kristisk hastighed: $v_c = 0,3$ m/h.

Harpiks: Kationbytter af polystyrensulfonat med 3,5 % divinylbenzen; middelpartikelstørrelse 0,27 mm; Sr^{++}-form; af harpikspartiklerne var 95 % inden for $\pm$ 25 % af middelpartikelstørrelsen.

Lineær tilførselshastighed:	0,50 m/h.
Tilførselstemperatur:	55° C.
Fraktionerbar opløsning:	En 28 procents opløsning i vand af 420 kg tørstof med sammensætningen: arabitol 4,5 vægtprocent; xylitol 77,9 vægtprocent; mannitol 3,7 vægtprocent; galactitol 3,6 vægtprocent; sorbitol 8,1 vægtprocent; andet 2,2 vægtprocent.

Kolonnen fyldtes med harpiksen til en højde på 350 cm, og harpiksen blev grundigt modstrømsvasket for at sikre en homogen harpikspartikelstørrelse gennem hele kolonnen. Den gennemsnitlige harpikskornstørrelse på 0,27 mm valgtes efter bedømmelse af flere middelpartikelstørrelser. Det viste sig, at harpiksen med den valgte partikelstørrelse medførte en særlig ringe modstand mod strømningen af fødeopløsningen.

Både fødeopløsningen og elueringsmidlet (vand) tilførtes toppen af kolonnen under anvendelse af væskereguleringsindretningen ifølge US patentskrift nr. 3 814 253, hvorved de blev sprøjtet som fine dråber over en over harpikslaget anbragt skivelignende anordning, som slap væsken igennem. En jævn strømning blev oprettet gennem hele kolonnen og opretholdtes under hele fremgangsmåden. Fraktionerne aftoges fra kolonnens bund uden at forstyrre den jævne strømning.

Kolonnen blev elueret med vand, og komponenterne separeret som følger:

Fraktion (10 min.)	Tørstof g/100 ml	Mannitol g/100 ml	Arabitol g/100 ml	Galactitol g/100 ml	Andet g/100 ml	Xylitol g/100 ml	Sorbitol g/100 ml
1	0,6	0,25	0,25	-	0,1	-	-
2	1,65	1,00	0,55	-	0,1	-	-
3	2,4	1,4	0,8	-	0,2	-	-
4	3,1	1,3	1,15	0,15	0,4	0,1	-
5	3,65	0,7	0,9	0,75	0,45	0,8	0,05
6	5,05	0,3	0,5	1,1	0,35	2,6	0,2
7	7,3	0,1	0,2	0,9	0,2	5,4	0,5
8	9,4	-	0,1	0,55	0,05	8,0	0,7
9	12,25	-	-	0,3	-	11,0	0,95
10	12,4	-	-	0,15	-	11,3	0,95
11	9,3	-	-	-	-	8,5	0,8
12	6,9	-	-	-	-	6,3	0,6
13	4,85	-	-	-	-	4,4	0,45
14	2,95	-	-	-	-	2,6	0,35
15	1,95	-	-	-	-	1,7	0,25
16	0,65	-	-	-	-	0,5	0,15

Disse resultater, som blev opnået med en stor kolonne, er lige så gode eller bedre end resultater opnået med små laboratoriekolonner med en diameter på 22,5 cm.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til chromatografisk separering af sukkerarter eller sukkeralkoholer i vandholdige systemer under anvendelse af en med 2-6 % divinylbenzen tværbundet sulfoneret polystyrenharpiks i cylindriske kolonner uden mellemvægge og med en diameter på mindst 1,2 m og en højde på 2,5 - 6 m, k e n d e t e g n e t ved, at klassificerede ionbytterpartikler med en middelpartikelstørrelse på 0,2 - 0,5 mm, hvorved 95 % af partiklerne er inden for $\pm$ 25 % af middelpartikelstørrelsen, under modstrømsvaskning med vand pakkes til et lag med en gennemslippelighedskoefficient k på fra 1 x 10^{10} til 4 x 10^{10} l/m^2, hvorefter den opløsning, som skal separeres, såvel tilføres som elueres med en strømningshastighed på 0,5 - 2 gange systemets kritiske hastighed.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til opdeling af en invertsukkeropløsning i glucose og fructose, k e n d e t e g n e t ved, at harpiksen foreligger i Ca^{++}-form og har en middelpartikelstørrelse på 0,38 mm, at harpikslaget har en gennemslippelighedskoefficient k på 2,2 x 10^{10} l/m^2, og at invertsukkeropløsningen ledes gennem kolonnen med en hastighed på 0,25 - 1,0 m/h.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til adskillelse af sukkeralkoholer, k e n d e t e g n e t ved, at harpiksen foreligger i Sr^{++}-form og har en middelpartikelstørrelse på 0,27 mm, at harpikslaget har en gennemslippelighedskoefficient k på 2,6 x 10^{10} l/m^2, og at den vandholdige opløsning af sukkeralkoholer ledes gennem kolonnen med en hastighed på 0,15 - 0,60 m/h.

Fremdragne publikationer:
FR patent nr. 2056628.