

주기적 흡착방법에 의한 과당과 포도당의 분리

장상목 · 박현규* · 장호남*

동아대학교 화학공학과
*한국과학기술원 화학공학과/생물공정연구센터
(1992년 9월 4일 접수, 1993년 5월 4일 채택)

Separation of Fructose and Glucose via Cycling Zone Adsorption

Sang-Mok Jang, Hyun Gyu Park* and Ho Nam Chang*

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 605-701, Korea
*Bioprocess Engineering Research Center and Department of Chemical Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701, Korea
(Received 4 September 1992; accepted 4 May 1993)

요 약

Eluent를 사용하지 않고 온도를 이용한 주기적 흡착방법을 이용하여, 물리화학적 유사성 때문에 분리가 어려운 것으로 알려진 과당과 포도당의 분리를 시도하였다. 포도당에 대한 이온교환수지의 흡착능은 온도의 영향을 별로 받지 않는 반면 과당의 경우 많은 영향을 받는 특성을 이용하여 이온교환칼럼을 5°C 와 50°C 로 교대로 가열하면서 과당의 분리능을 살펴보았다. 분리능은 온도변화의 주기와 원료용액의 유속의 함수로 나타낼 수 있었으며 온도 변화의 주기가 원료용액의 관내 체류시간의 2배가 될 때 분리능은 최고치를 보였다. 원료용액의 농도를 1.5%에서 5%로 증가시킨 결과 분리인자가 1.15에서 1.0으로 감소하였다. 칼럼내의 온도구배를 줄이기 위해 직경이 작은 여러 개의 칼럼을 사용한 결과 분리능의 향상을 볼 수 있었다.

Abstract—The separation of glucose and fructose, which is very difficult because of their physico-chemical similarity, was attempted using a temperature cycling zone adsorption that does not need eluent in ion exchange chromatography. The separation of fructose was studied by heating ion exchange column to 5°C and 50°C alternately, using the fact that the adsorptive capacity of glucose to an ion exchange resin does not depend much on temperature while that of fructose is more sensitive to temperature. The separability was represented by the function of the period of temperature change and the flow rate of feed solution and it was maximal when the period of temperature change was twice as much as the residence time of the feed solution in the column. The separation factor decreased from 1.15 to 1.0 with the increase of feeding solution concentration from 1.5% to 5%. In order to reduce the temperature gradient within the column a bundle of small multicolumns were adopted to show the increase in the separability.

1. 서 론

과당이 갖는 제반 특성 때문에 과당은 탄수화물 감
미료로서 그 수요가 증대되고 있다. 특히 포도당 이성화

효소를 이용하여 포도당으로부터 과당을 값싸게 만들
수 있게 되자 과당의 수요는 폭발적으로 늘어나게 되
었다[1].

그러나 주된 과당생산 방법인 포도당으로부터 효소를

이용하여 과당을 생산하는 방법에 의하면, 포도당과 과당이 거의 1:1의 혼합물로 얻어지기 때문에 포도당으로부터 과당을 효과적으로 분리해 내는 것이 공정의 경제성을 좌우해왔다. 과당과 포도당의 분리는, 두 당류의 용해도 차이를 이용하여 염화칼슘을 첨가하거나 에탄올, 프로판올 등 알콜을 첨가하는 방법, Ca^{2+} 와 HSO_3^{2-} 등 이온교환수지를 이용한 크로마토그래피, 역삼투압, 열을 이용한 parametric pumping, pH를 이용한 주기적 흡착법 등이 연구되고 있다[2]. 크로마토그래피를 이용하여 과당과 포도당을 분리하기 위하여 Ghim과 Chang[3]은 이온수지관내에서 과당과 포도당의 흡착특성을 다양한 조건으로 살펴본 결과, 양이온수지에서는 과당이, 음이온수지에서는 포도당이 관내 체류시간이 길다는 사실을 알았고, Lukac와 Perina[4]는 Ca^{2+} 이온수지에 대한 과당과 포도당의 흡착현상에 대한 수학적 모델을 제시하였다. 그리고 크로마토그래피의 산업화를 위하여 분석용 크로마토그래피의 관의 직경을 늘려 규모를 확대시키는 방법 등이 연구, 검토되었지만 통상의 회분식 방법은 조업이 간단한 잇점이 있으나 분리도가 떨어지고 이온 교환수지의 활용도가 낮아 생산성이 떨어진다는 단점이 있었다. 따라서 분리도와 이온 교환수지의 활용도를 높이기 위해, 관 내에서 고체흡착제와 분리액체상을 향류(counter current)로 이동시키는 유동공정이 이상적이나 흡착제의 마모가 심해 흡착제상을 고정화하는 대신 주입구를 주기적으로 바꿈으로서 고정상의 유동과 같은 효과를 내게 하는 simulated chromatography가 활용되고 있다[5]. 그러나 이들 공정을 예측하기 위한 모델식들은 보통 계산시간이 많이 걸리므로 이러한 문제점들을 해결하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다[6]. 또 한 가지 방법은 온도, 압력, 농도, pH 등 열역학적 변수들을 주기적으로 변화시키고 동시에 주기변수의 조건에 따라 출구용액의 흐름을 적당히 바꾸어 주는 주기적 분리공정이 있다.

주기적 분리공정은, 원료용액을 연속적으로 주입시키면서 열역학적인 변수를 주기적으로 변화시켜 분리효과를 높이는 방법으로, 연속조업이 가능하고 다량의 원료를 분리할 수 있어 많은 관심이 집중되고 있다. 이는 주기변수를 변화시키기에 따라 분배계수가 변하여 흡착제가 용질을 교대로 축적, 유출한다는 사실에 의하므로, 주기변수의 변화에 따라 혼합물 각 성분의 분배계수에 변화가 있는 시스템에는 모두 적용할 수 있다.

압력을 주기변수로 하는 공정은 기체-고체계에 주로 사용되며 "heatless adsorption"이나 "pressure swing adsorption(PSA)"라 불린다. 이는 고압에서 기체가 흡착되고 저압에서는 기체가 탈착되는 원리를 이용한 것으로 공기 분리와 수소-암모니아 합성가스의 분리 등

가스 분리에 주로 응용되고 있다[7-9]. 농도 변화는 이온교환수지 재생시[10]와 흡착시스템에서 흡착물질 배제시[11]에 사용되어 왔고, 액체 크로마토그래피에서 용매를 프로그래밍하여 분배계수를 변화시킬 때에도 사용되어 왔고, 농도를 주기로 하는 공정은 PSA와 달리 기체-고체계, 액체-고체계의 모든 시스템에 적용할 수 있다. Sabadell과 Sweed[12]는 pH를 주기변수로 하는 공정을 시도하였으며 Wankat 등은 pH를 주기변수로 하는 공정을 개발, 다성분계 분리공정에까지 확대하였다[13]. 기체계에서는 압력을 주기변수로 하는 경우가, 액체계에서는 화학적 농도를 주기변수로 하는 경우가 온도를 주기변수로 하는 경우보다 분배계수에 훨씬 더 큰 영향을 미침에도 불구하고 대부분의 주기적 분리공정에는 온도를 사용한다. 이는 온도를 주기변수로 할 경우 외부에서 조절하기가 용이하며, 분리할 원료용액을 오염시키지 않는다는 장점이 있기 때문이다[14]. 온도를 주기변수로 하는 공정을 "thermal swing adsorption(TSA)"라고 한다. 1966년 Wilhelm 등[15]은 액체-고체계에 압력 변화가 분배계수에 많은 영향을 주지 못하므로 이를 보완하여 온도 변화를 도입하여 parametric pumping이라는 공정을 개발하였으나 이는 관내에서 용액의 흐름도 주기적으로 변화시켜주어야 하는 단점이 있었다. 1969년 Pigford 등[16]은 원칙적으로 batch조업인 parametric pumping에서 착안하여 주기적 흡착변환법이라는 공정을 개발하여 다양한 조업방법들까지 제시하였다. 주기적 흡착변환법에서는 eluent를 별도로 사용하지 않고 원료용액만을 연속적으로 주입시키면서 관의 온도만을 주기적으로 변화시키면 분리를 할 수 있으므로 eluent 소모를 줄일 수 있고 재분리를 위한 eluent 증류에 따른 에너지를 절감시킬 수 있다. 조업방법에는 standing mode와 travelling mode 두 가지가 있으며 standing mode는 관의 외부조건을 주기적으로 변화시켜 이에 따라 관의 조건을 주기적으로 변화시키는 방법이고 travelling mode는 관을 단열시킨 상태에서 주입되는 원료용액의 조건을 주기적으로 변화시키는 방법이다. Wankat 등[17, 18]에 의해 주기적 흡착변환법이 standing mode와 travelling mode 모두 더욱 발전하게 되었으며 최적분리는 열과속도가 고온과 저온에서의 농도와속도의 중간에 위치할 때 일어난다는 사실도 밝혀졌다. 최근에는 Huang 등에 의해 TSA공정에 대한 파라미터 해석이 시도되고 있다[19].

TSA 공정을 이용하여 과당과 포도당을 분리하기 위하여 Chen과 D'emido[20]는 Ca^{2+} 이온수지에 대한 과당과 포도당의 온도 영향을 살펴보고 parametric pumping에 의한 과당과 포도당 분리를 시도하였다. 또한 Ching[21] 등은 양이온 교환수지를 이용한 simulated

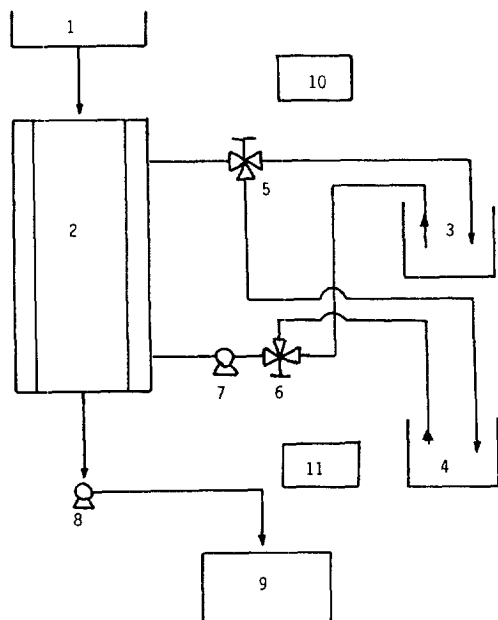


Fig. 1. Experimental apparatus.

- | | |
|----------------------|---------------------------------|
| 1. Feed tank | 7. Micro pump |
| 2. Column | 8. Peristaltic pump |
| 3. Hot water bath | 9. Automatic fraction collector |
| 4. Cold water bath | 10, 11. Automatic timer |
| 5, 6. Solenoid valve | |

chromatography로써 온도에 따르는 흡착성질을 이용하여 과당의 농도를 원료의 농도보다 높게 연속적으로 생산할 수 있는 방법을 제시하였다. 본 논문에서는 과당과 포도당의 이온수지에 대한 이러한 특성을 이용, 온도를 주기변수로 하는 주기적 흡착변환법에 대한 과당과 포도당의 분리를 시도하였고 대량분리를 위하여 관의 직경을 늘림에 따라 발생하는 분리력의 감소는 다중컬럼을 사용하여 해결하였다. 이로써 공정의 상업화의 관건인 연속조업과 대량분리를 위한 새로운 가능성을 제시하여 보았으며, 앞으로 “periodic separating reactor (PSR)” 공정[22]과 관련지어 연구된다면 산업적으로 많은 활용이 기대되어진다.

2. 실험

2-1. 장치 및 재료

Fig. 1은 실험시스템의 개략도를 보여주고 있다. 원료 용액의 유속은 peristaltic pump로 조절하고 jacket에 순환되는 항온수의 유속은 micro pump로 조절한다. Automatic timer를 사용하여 solenoid valve를 개폐하여 순환수의 온도를 변화시킨다. 여기서 순환수의 jacket내

채류시간을 고려하여 2개의 timer를 사용한다. 항온수의 온도는 찬물 5℃, 더운물 50℃로 하고 출구용액은 automatic fraction collector로 채취하여 분석한다.

이온교환수지는 두산에서 입수한 DIAION FRK-01로 스티렌계의 강산성 양이온 교환수지이며, 이온교환은 Ca^{2+} 형태로 하고 교환용량은 Na^+ 이온 1.9 mequiv/ml 이고 수분함량은 43-53%이며 입자크기는 70-100 mesh 정도이고 4% crosslinking되어 있으며 일본 미쓰비시 제품이다. 이 수지를 0.5 M Ca^{2+} 이온으로 교환하여 사용하였다. 원료용액은 미원당 과당시럽을 희석한 것으로 1.5%, 5% 희석용액을 사용하였다. 컬럼은 열교환과 수지입자 크기를 고려하여 관의 직경 1.4 cm, jacket의 직경 3.9 cm로 제작하였고, 관의 길이를 150 cm로 하였다. 다중컬럼의 경우 관의 직경 4.5 mm, jacket의 직경 7 cm, 관의 갯수 15개, 관의 길이 65 cm로 제작하였다. 50℃의 항온조는 Fisher circulation model 73을 사용하였고, 5℃의 항온조는 chiller(Lauda Co.)를 사용하였다.

2-2. 실험방법

수지는 적절히 분리한 후 문헌[23]에 의한 전처리 과정을 거친다. 관내용액에 용해되어 있던 기체를 완전히 제거하기 위하여 더운 물을 순환시키면서 Samuelson [24]이 제시한 방법에 따라 중력흐름 상황에서 수지를 관에 충전시킨다. 용액을 계속 흘려보내기 때문에 실험도중, 충전정도에 변화가 생기는 것을 방지하기 위하여 1일 정도 증류수를 흘려보낸 다음 관내수지가 CaCl_2 용액과 평형이 될 때까지 CaCl_2 용액을 계속 흘려보낸다.

분배계수는 다음과 같이 측정한다. 0.5 M CaCl_2 용액으로 수지를 평형시킨 다음 여분의 CaCl_2 용액을 증류수로 세척한다. 항온수를 jacket에 순환시켜 관의 온도를 일정하게 유지한 후 tracer로 0.5 M CaCl_2 용액을 사용하여 void volume을 측정한다. 분배계수를 알고자하는 용액을 주입시켜 retention volume을 측정 후 $V_r = V_0(1+k)$ 에서 분배계수를 구한다. 여기서 V_r 은 retention volume, V_0 는 void volume, k 는 분배계수이다.

주기적 흡착변환법 운전은 다음과 같이 하였다. 0.5 M CaCl_2 용액으로 수지를 평형시킨 다음 여분의 CaCl_2 용액을 증류수로 세척한다. Jacket에 50℃의 항온수와 5℃의 항온수를 주어진 주기마다 교대로 순환시켜 관내 온도를 주기적으로 변화시킨다. 한편 원료용액은 일정한 조건으로 계속 주입시킨다. 정상상태에 도달하면 출구 용액을 automatic fraction collector로 채취하여 분석한다. 분석한 결과는 Fig. 4와 같이 정의한 분리인자로 정량화하였다.

$$\text{Separation factor} = 1 + \frac{1}{C_F} \times \frac{S}{V}$$

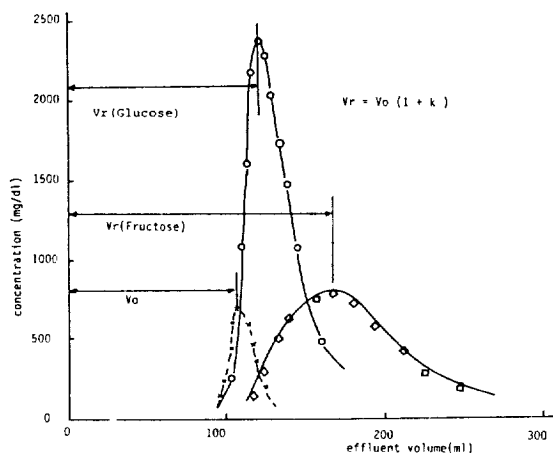


Fig. 2. Definition of distribution coefficient.

V_r = retention volume, V_0 = void volume, K = distribution coefficient, $Q = 4.5$ cc/min, Temperature = 10°C

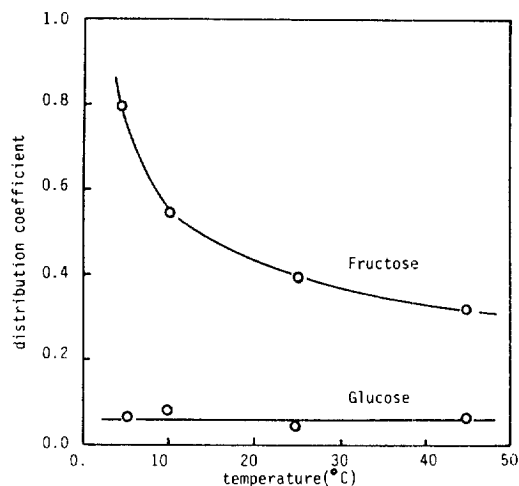


Fig. 3. Effects of temperature on the distribution coefficient.

$$= 1 + \frac{\text{원료농도보다 고농도 부분의 평균농도}}{\text{원료농도}}$$

포도당의 분석은 YSI사 glucose analyzer를 사용하여 측정하였다. 포도당과 과당의 전체 당량은, 표준시료의 농도 변화에 따른 굴절률 변화를 이용하여 Baush & Lomb사 굴절계를 사용하여 측정하였고, 과당은 전체 당량에서 포도당을 감하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

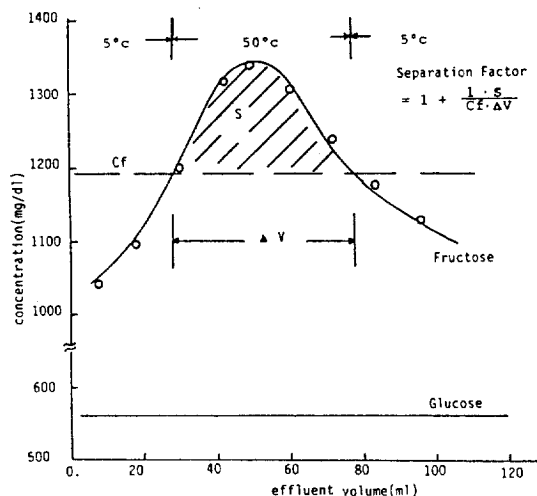


Fig. 4. Definition of separation factor.

$Q = 6$ cc/min, $T = 20$ min

3-1. 분배계수

Fig. 2는 10°C 에서 tracer인 CaCl_2 와 과당, 포도당의 출구농도 분포를 표시한 것으로 과당이 포도당보다 관내 체류시간이 길었으며 void volume(V_0), retention volume(V_r)과 분배 계수(k)는 그림에서와 같이 정의하였다. 온도를 주기변수로 하는 경우, 과당과 포도당의 분리여부를 점검하기 위해 5°C , 10°C , 25°C , 45°C 에서 과당과 포도당의 분배계수의 온도 영향을 측정하였다. Fig. 3은 과당과 포도당의 분배계수의 온도 영향을 추정한 것으로 포도당의 분배계수는 온도에 의해 영향을 거의 받지 않는 반면, 과당의 분배계수는 온도가 감소함에 따라 증가함을 알 수 있고, 특히 5°C 부근에서 분배계수가 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이런 사실은 관내 체류시간이 긴 당이 주변조건의 변화에 흡착특성이 민감하게 변한다는 사실과 일치한다.

3-2. 주기적 흡착변환법

1.5%로 희석한 원료용액을 유량 6 cc/min, 온도 변화의 주기 20분으로 하여 실험한 출구농도 분포에서 분리 인자를 Fig.4와 같이 정의하였다. 포도당의 경우 온도 변화와는 무관하게 일정한 농도의 포도당 용액이 채취되는 반면, 과당의 경우 온도가 상승하면 고농도의 용액이, 온도가 내려가면 저농도의 용액이 채취되어 고온에서는 탈착, 저온에서는 흡착된다고 유추되어진다. 과당만이 온도의 영향을 받음을 고려, 결과는 과당에 한하여 분석하였다. 원료용액을 5% 희석, 원료 용액의 유속 6 cc/min로 실험한 결과를 온도 변화의 주기별로

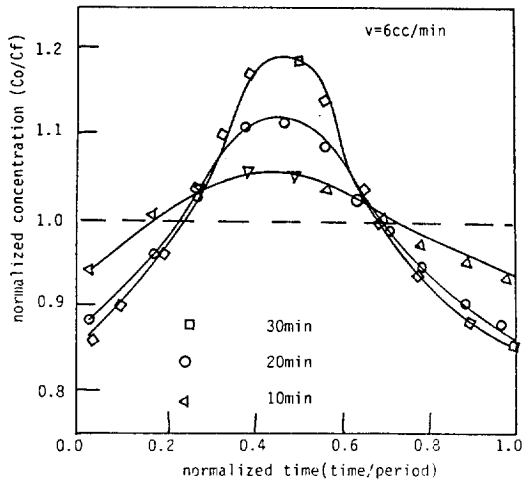


Fig. 5. Effects of period on the outlet concentration.
Q=6 cc/min, c=5% solution

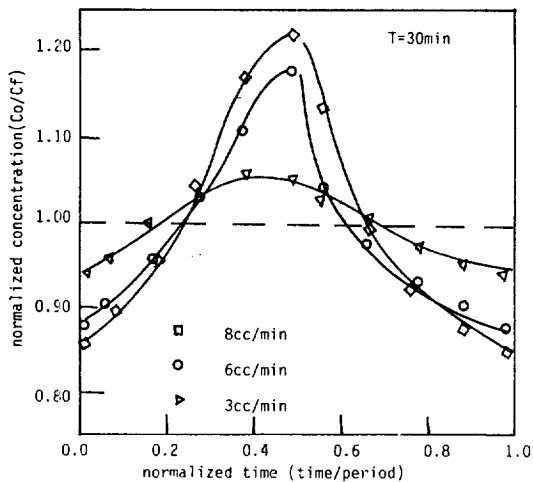


Fig. 6. Effects of flow rate on the outlet concentration.
c=5% solution

도시하여 nonlinear regression polynomial로 전개하여 Fig. 5에 나타냈다. 온도 변화의 주기가 길어질수록 농도 변화의 폭이 커짐을 알 수 있고, 이는 온도 변화에 따른 흡착과 탈착이 잘 일어나고 있으며, 따라서 분리가 잘 됨을 의미한다. 원료용액의 유속의 변화에 따른 출구 농도 분포를 무차원 시간과 농도로 Fig. 6에 나타내었다. 원료용액의 유속이 증가할수록 농도분포 변화의 폭이 커짐을 알 수 있다. Fig. 5와 6에서 결과를 비교하기 위하여 시간은 전체측정시간이 1이 되도록 하여 무차원화하였고, 농도는 원료농도를 1로 하였을 때의 상대적인 농도로 표시하였다.

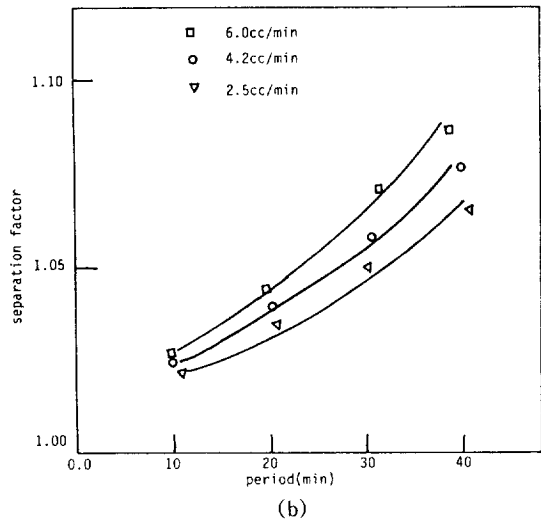
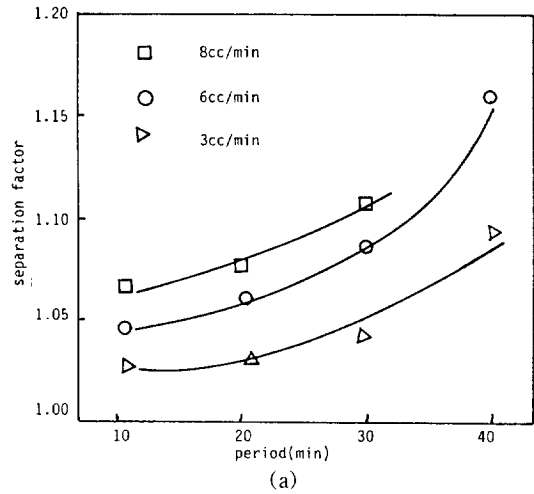


Fig. 7. Effects of period on the separation factor.
(a) 1.5% solution, (b) 5.0% solution

원료용액을 1.5%와 5%로 희석하여 실험한 결과를 Fig. 7과 8에 도식화하였고, 특히 Fig. 8은 다중칼럼으로 실험한 결과이다. Fig. 7에서 온도 변화의 주기와 원료용액의 유속이 증가할수록 분리인자의 값이 증가함을 볼 수 있으나, Fig. 8에서는 최적 분리는 열과 속도가 고온과 저온에서의 농도와 속도의 중간에 위치할 때 일어난다고 보고한 Wankat[17]의 주장과 같이, 분리를 최적화시키는 온도 변화의 주기와 원료용액의 유속이 있으리라 추정된다. 그리고 분리인자가 온도 변화의 주기와 원료용액의 유속 모두의 함수임을 고려하여 온도 변화의 주기와 원료용액의 유속을 포함할 수 있는 하나의 변수-온도 변화의 주기에 대한 원료 용액의 관내

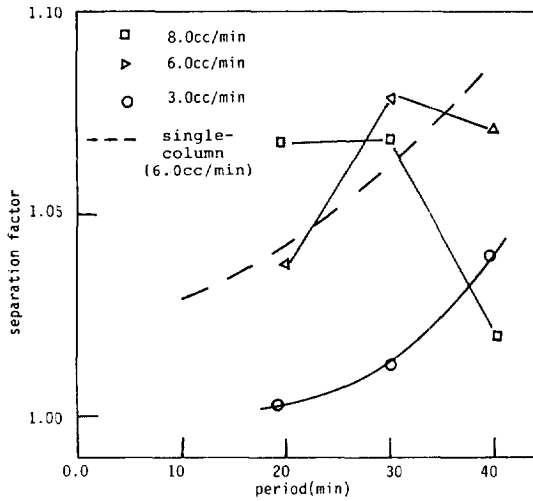


Fig. 8. Effects of period on the separation factor(multi-column).
c=5% solution

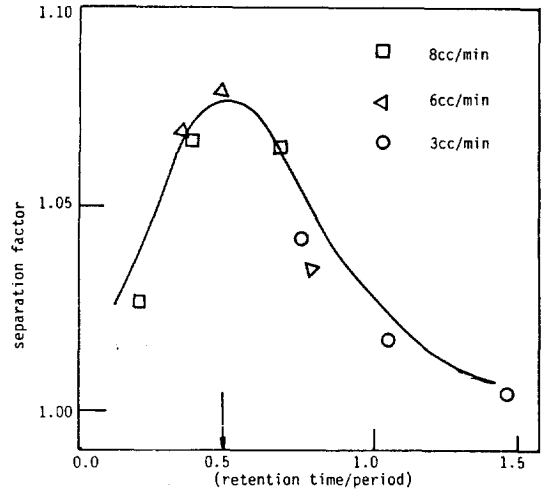


Fig. 10. Effects of the ratio retention time to period on the separation factor(multi-column).
c=5% solution

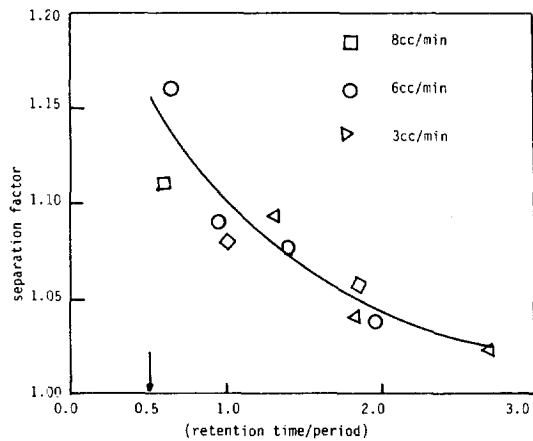


Fig. 9. Effects of the ratio retention time to period on the separation factor.
c=1.5% solution

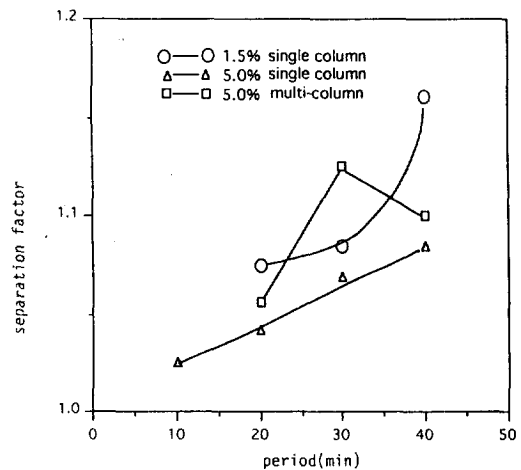


Fig. 11. Comparison of multi-column with single column.
Q=6 cc/min

정체시간의 비를 도입하여 결과를 분석하여 보았다. 온도 변화의 주기에 대한 원료 용액의 관내 정체시간의 비를 주요변수로 하여 나타낸 것이 Fig. 9, 10이다. 온도 변화의 주기에 대한 원료용액의 관내 정체시간의 비가 감소할수록 분리인자값이 증가함을 볼 수 있으나 Fig. 10에서 보면 온도 변화의 주기에 대한 원료용액의 정체시간의 비가 0.5일 때 최고값을 나타냄을 알 수 있다. 주기적 흡착변환법에 있어서 분리도는 온도 변화의 주기의 함수가 아니라 온도 변화의 주기에 대한 원료용액의 관내 정체시간의 비의 함수임을 알 수 있다. 그리고

반주기와 정체시간이 일치하는 점에서 분리의 최적화가 된 것은 Wankat[17]에 의해 지적된 사실과 일치한다.

칼럼 제작상의 문제로 관의 용량 및 관의 길이 차이로 다중칼럼과 단일칼럼의 개별적인 비교는 할 수 없었으나 공정을 확장시켜 산업화할 경우에 있어서는 단위시간당, 단위수지당의 분리 용량이 중요한 요소라 생각되어지므로 이런 관점에서 다중칼럼과 단일칼럼을 비교한 것이 Fig. 11이다. 다중칼럼이 단일칼럼보다 단위수지당, 단위시간당에 같은 농도, 같은 양의 용액을 분리할 경우 분리도가 크고 원료용액의 농도가 묽을수록 분리가 잘

된다고 추정된다.

4. 결 론

Eluent를 사용하지 않고도 분리가 가능한 주기적 흡착방법으로 과당과 포도당을 분리함에 있어서 이온교환 칼럼을 5°C, 50°C 로 교대로 가열하면서 과당과 포도당의 분리능을 살펴본 실험을 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 온도를 주기변수로 하여 과당과 포도당의 분배 계수의 온도 영향을 살펴본 결과, 포도당의 분배 계수는 온도에 의한 영향이 거의 없는 반면 과당의 분배계수는 온도가 감소함에 따라 증가하며 특히 5°C 부근에서 분배계수가 급격히 증가하였다.

(2) 온도 변화의 주기와 원료 용액의 유속의 변화에 따른 출구농도 분포를 살펴본 결과, 실험 범위내에서 주기와 유속이 증가할수록 농도분포 변화의 폭이 커짐을 알 수 있었다.

(3) 온도 변화의 주기에 대한 원료용액의 관내 정체 시간의 비를 주요 변수로 하여 분석한 결과 주기에 대한 정체시간의 비가 감소할수록 분리인자값이 증가하고 주기에 대한 정체시간의 비가 0.5일 때 최고값을 나타내었다.

(4) 다중칼럼과 단일칼럼을 비교한 결과 단위수지당, 단위시간에 같은 농도, 같은 양의 용액을 분리할 경우 다중칼럼이 단일칼럼보다 분리도가 크고 원료의 용액이 묽을수록 분리가 잘 됨을 알 수 있었다.

사용기호

V_0 : void volume [ml]
 V_r : retention volume [ml]
 K : distribution coefficient
 C : dilution ratio
 C_F : feed solution concentration [mg/dl]
 S : parameter defined in Fig. 4
 V : enffluent volume of feed solution [ml]
 Q : flow rate of feed solution [cc/min]
 T : time [min]
 θ : retention time [min]

참고문헌

1. Takasaki, Y. : *Agric. Biol. Chem.*, **31**, 309(1967).
2. Douglas, M. R. and Ching, C. B. : "Chemical Engineering Science", Vol. 4, p. 1011, 1989.
3. Ghim, Y. S. and Chang, H. N. : *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **21**, 369(1982).
4. Lukac, M. and Perina, Z. : *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 959 (1991).
5. Moon, S. D. : "M. S. Thesis", KAIST, 1991.
6. Lee, K. E. : "Ph. D. Thesis", KAIST, 1991.
7. Sircar, S. : *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 1087(1990).
8. 丸茂千郷 外 : 化學工學論文集, **17**, 60(1991).
9. Liow, J. I. and Kenney, C. N. : *Chem. Eng. Res. Dev.*, **63**(A3), 215(1991).
10. Helfferich, F. : "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York, chap. 3, 1962.
11. Broughton, D. B. : *Chem. Eng. Prog.*, **64**, 60(1968).
12. Sabadell, J. E. and Sweed, N. H. : *Separation Sci.*, **5**, 171(1970).
13. Wankat, P. C. : *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **14**, 96(1977).
14. Kirkland, J. J. : "Modern Practice of Liquid Chromatography", Wiley, New York, 1970.
15. Wilhelm, R. H., Rice, A. W. and Bendelius, A. R. : *Ind. Eng. Chem.*, **5**, 141(1966).
16. Pigford, R. L., Buker, B. and Bulm, D. E. : *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **8**, 848(1969).
17. Wankat, P. C. : *Separation Sci.*, **8**, 473(1973).
18. Wankat, P. C. : *J. Chromatog.*, **88**, 211(1974).
19. Huang, C. C. and Fair, J. R. : *AIChE J.*, **35**, 1667 (1989).
20. Chen, N. T. and D'EMIDO, V. J. : *AIChE J.*, **21**, 813 (1975).
21. Ching, C. B., Ho, C. and Ruthven, D. M. : *AIChE J.*, **32**, 1876(1986).
22. Vaporciyan, G. G. and Kadlec, R. H. : *AIChE J.*, **35**, 831(1989).
23. Cooper, T. G. : "The Tools of Biochemistry", John Wiley, New York, 1977.
24. Samuelson, O. : "Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry, John Wiley, New York, 1962.