



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

231 686

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 18 03 83

(21) PV 1885-83

(51) Int. Cl.

C 07 H 1/08

(40) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 01 05 86

(75)

Autor vynálezu

EBRINGEROVÁ ANNA ing.CSc.,

TOMAN RUDOLF ing.CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy 4-O-metyl-D-glukoróno-D-xylánov

Vynález sa týka spôsobu prípravy 4-O-metyl-D-glukoróno-D-xylánov. Podstata prípravy spočíva v tom, že z delignifikovaných pilín listnatých drevín sa po odstránení kontaminujúcich polysacharidov použitím 1 až 5 % vodného roztoku hydroxidu amónneho extrahujú D-xylány v dvoch následných extrakčných stupňoch 3 až 8 a 10 až 18 % vodnými roztokmi hydroxidu sodného alebo 3 až 12 % a 15 až 24 % vodnými roztokmi hydroxidu draselného pri teplote 15 až 30 °C po dobu 1 až 5 h. Z alkalických extraktov sa D-xylány izolujú zrážaním v dvojnásobnom objemovom množstve etylalkoholu a neutralizujú až po prvej dekantácii.

Vynález má použitie v priemysle celulózo-papierenskom, potravinárskom, chemickom a farmaceutickom.

Vynález sa týka spôsobu prípravy 4-O-metyl-D-glukuróno-D-xylánov.

Postupy prípravy D-xylánov z rastlinných materiálov predstavujú zložitý komplex operácií, zahrňujúci delignifikáciu východiskovej suroviny, viacstupňové extrakcie rôznymi chemikáliami a izoláciu polysacharidov z extraktov. Získané preparáty sú do rôzneho stupňa kontaminované inými, v pôvodnom materiáli prítomnými polysacharidmi. Technicky náročnými purifikačnými spôsobmi, napr. krátkodobým termickým predspracovaním východiskovej suroviny, použitím dusíkovej atmosféry pri extrakciách, prípadne opakovaným prezrážaním rôznymi činidlami, sa síce dosiahne väčšia čistota D-xylánových preparátov, avšak často na úkor ich výťažku [T. E. Timell: Adv. Carbohydrate Chem. 255, (1964); AO 195 527]. Príprava D-xylánov týmito spôsobmi je náročná nielen na chemikálie a energiu, ale aj na čas a technické zariadenie, čo nepriaznivo ovplyvňuje ekonomiku výrobného procesu.

Uvedené nevýhody v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy 4-O-metyl-D-glukuróno-D-xylánov podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa z delignifikovaných pilín listnatých drevín odstránia kontaminujúce polysacharidy použitím 1 až 5 % vodného roztoku hydroxidu amonného pri teplote 15 až 30 °C po dobu 1 až 5 h. D-xylány sa extrahujú v dvoch následných extrakčných stupňoch za použitia 3 až 8 % a 10 až 18 % vodných roztokov hydroxidu sodného alebo 3 až 12 % a 15 až 24 % vodných roztokov hydroxidu draselného pri teplote 15 až 30 °C po dobu 1 až 5 h za miešania. Z alkalických extraktov sa D-xylány izolujú vyzrážaním v dvojnásobnom objemovom množstve etylalkoholu a po prvej dekantácii sa suspenzia neutralizuje kyselinou octovou alebo soľnou. Vyzrážané D-xylány sa po premývaní 75 až 80 % zregenerovaným

alkoholom, vysušia buď následným premývaním 96 % etylalkoholom a acetónom, lyofilizáciou alebo iným spôsobom.

Výhodou navrhovaného spôsobu prípravy 4-O-metyl-D-glukuróno-D-xylánov oproti doterajším postupom prípravy je, že predmetný spôsob je ekonomicky efektívnejší, pretože už v dvoch extrakčných stupňoch sa vodnými roztokmi hydroxidu sodného alebo draselného izolujú D-xylány chemicky čisté, lišiacce sa obsahom kyseliny 4-O-metyl-D-glukurónovej a molekulovou hmotnosťou, vo výťažkoch 60 až 85 % pôvodne prítomných pentózanov bez použitia dusíkovej atmosféry a termického predspracovania. Postup je tiež menej náročný na chemikálie, čas a prevádzkové zaradenie a je možné ho aplikovať na piliny a drevnú múčku rôznych listnatých drevín, prípadne na polobuničiny s vysokým obsahom hemicelulóz. Extrahovaný zbytok pilín predstavuje celulóзовý materiál s vlastnosťami, vhodnými na použitie v papierenskom priemysle.

Příklad 1

Suspenzia vzduchosuchých pilín bukového dreva (30 kg) 27,5 % pentózanov v 330 l vody sa za miešania v 500 l reaktore ohreje na teplotu 50 °C a postupne sa v troch rovnakých dávkach pridáva 4,5 l 98 % kyseliny octovej a 20 kg chloritanu sodného. Reakčná zmes sa zahreje na teplotu 70 °C a udržiava po dobu 1 h pri tejto teplote chladením vodou. Po pridání 100 l vody sa reakcia ukončí, roztok sa odpustí a delignifikovaný materiál sa premyje štyrikrát 300 l vody. Potom sa vlhké piliny za miešania extrahujú 200 l 1 % vodného roztoku hydroxidu amónneho pri teplote 20 °C po dobu 2 h, potom sa extrakt odpustí a kanalizuje. K extrakčnému zbytku sa pridá 200 l 5 % vodného roztoku hydroxidu sodného a suspenzia sa mieša pri teplote 20 °C po dobu 2 h. Extrakt sa odpustí a piliny sa premyjú 200 l 5 % vodného roztoku hydroxidu sodného a spojené extrakty sa po filtrácii na kameninových nučoch cez silonovú tkaninu zrážajú do 800 l 96 % etylalkoholu. Rýchlo sedimentujúca zrazenina po prvej dekantácii vodnoalkoholického roztoku alkálií filtruje v kameninových nučoch a premýva zregenerovaným 75 až 80 % etylalkoholom, obsahujúcim 2 % kyseliny octovej na neutralizáciu prítomných alkálií a potom ďalej premýva 80 % etylalkoholom do konštantného obsahu popola. Vlhká zrazenina sa suspenduje vo vode a lyofilizuje. Získa sa 4-O-

metyl-D-glukuróno-D-xylán I vo výťažku 16,9 % vťahované na a.s. piliny, ktorý obsahuje z neutrálnych cukrov 98 % D-xylózy a 19,3 % urónových kyselín a má priemernú molekulovú hmotnosť ($\bar{M}_n$) 18 610. Chemická štruktúra izolovaného D-xylánu sa potvrdila metylačnou analýzou a ^{13}C -NMR spektroskopiou. Extrahované piliny sa následne miešajú s 200 l 10 % vodného roztoku hydroxidu sodného pri teplote 20 °C po dobu 2 h. Získaný extrakt sa spracuje ako v predchádzajúcom stupni a na zrážanie sa použije zregenerovaný etylalkohol. Získaný izolovaný 4-O-metyl-D-glukuróno-D-xylán II (vo výťažku 5,6 % na a.s. piliny obsahuje z neutrálnych cukrov 93 % D-xylózy a 13,4 % urónových kyselín a má priemernú molekulovú hmotnosť ($\bar{M}_n$) 19 460. Jeho chemická štruktúra bola potvrdená metylačnou analýzou a ^{13}C -NMR spektroskopiou.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako východiskový materiál sa použijú piliny dreva hrabu (26,5 % pentózanov) a ako extrakčné činidlá v druhom a treťom stupni frakčnej extrakcie 3 % a 10 % vodný roztok hydroxidu sodného, extrakcie sa uskutočnia pri teplote 15 °C po dobu 5 h. Výťažok 4-O-metyl-D-glukuróno-D-xylánu I je 13,9 % a frakcie II je 7,4 % vzťahované na a.s. piliny.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako východiskový materiál použijú piliny dreva brezy (30,6 % pentózanov), ako extrakčné činidlá 5 % vodný roztok hydroxidu amónneho, 8 % a 18 % vodný roztok hydroxidu sodného a extrakcie sa uskutočnia pri teplote 30 °C po dobu 1 h. Výťažok 4-O-metyl-D-glukuróno-D-xylánu je 15,3 % a frakcie II 7,2 % vzťahované na a.s. piliny.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako východiskový materiál použijú piliny dreva topola (25,1 % pentózanov). Ako extrakčné činidlá sa použije 1 % vodný roztok hydroxidu amónneho, 3 % a 15 % vodné roztoky hydroxidu draselného, extrakcie sa uskutočnia pri teplote 15 °C po

dobu 5 h. Výťažok 4-O-metyl-D-glukuróno-D-xylánu I je 7,6 % a frakcie II je 9,3 % vzťahované na a.s. piliny.

Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako východiskový materiál použijú piliny zmesi listnatých drevín (26,6 % pentózanov) a ako extrakčné činidlá 5 % vodný roztok hydroxidu amónneho, 12 % a 24 % vodné roztoky hydroxidu draselného. Extrakcie sa uskutočnia pri teplote 30 °C po dobu 1 h. Výťažok 4-O-metyl-D-glukuróno-D-xylánu I je 10,1 % a frakcie II je 9,5 % vzťahované na a.s. piliny.

D-xylány majú široké aplikačné možnosti v rôznych odvetviach priemyslu. V celulózo-papierenskom priemysle sa môžu použiť ako prídavné činidlo na zlepšenie mletia buničiny, v potravinárstve ako neutrálne plnidlo pri výrobe nízkokalorických potravín, v chemickom priemysle ako surovina pri výrobe D-xylózy, D-xylitu furalu ako aj rôznych derivátov, aplikovateľných vo farmaceutickom priemysle, pri výrobe pracích a čistiacich prostriedkov, flokulantov a pod.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

231 686

Spôsob prípravy 4-O-metyl-D-glukuróno-D-xylánov vyznačený tým, že sa z delignifikovaných pilín listnatých drevín po odstránení kontaminujúcich polysacharidov použitím 1 až 5 % vodného roztoku hydroxidu amónneho extrahujú D-xylány v dvoch následných extrakčných stupňoch 3 až 8 % a 10 až 18 % vodnými roztokmi hydroxidu sodného alebo 3 až 12 % a 15 až 24 % vodnými roztokmi hydroxidu draselného pri teplote 15 až 30 °C po dobu 1 až 5 h a z alkalických extraktov sa izolujú zrážaním v dvojnásobnom objemovom množstve etylalkoholu a neutralizujú po prvej dekantácii.