



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 051 237**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :
25.03.87

51 Int. Cl.⁴ : **C 13 K 1/02**

21 Anmeldenummer : **81108878.0**

22 Anmeldetag : **24.10.81**

54 Verfahren zur Gewinnung wasserlöslicher Saccharide aus cellulosehaltigem Material.

30 Priorität : **30.10.80 DE 3040850**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
12.05.82 Patentblatt 82/19

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **25.03.87 Patentblatt 87/13**

84 Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

56 Entgegenhaltungen :
CH-A- 246 473
DE-C- 560 535
DE-C- 577 764
GB-A- 271 410

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 80, nr. 16, 22. April 1974, Seite 101, nr. 84884d, Columbus, Ohio, U.S.A., L.V. KOZLOVA et al.: "Effect of the concentration of acid on the compositions of compounds of sulfuric acid with products of the hydrolysis of cellolignin polysaccharides"

73 Patentinhaber : **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

72 Erfinder : **Erckel, Rüdiger, Dr.**
Staufenstrasse 16
D-6239 Eppstein/Taunus (DE)
Erfinder : **Franz, Raimund, Dr.**
Johann-Strauss-Strasse 36
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder : **Schlingmann, Merten, Dr.**
Schneidhainer Strasse 32a
D-6240 Königstein/Taunus (DE)

EP 0 051 237 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Cellulosehaltige Materialien kommen in großer Zahl und Vielfalt in der Natur vor. Ein bekanntes derartiges natürliches cellulosehaltiges Material ist z. B. das Holz. Es besteht im wesentlichen aus Cellulose (einem hauptsächlich aus Glucose aufgebauten Material), Hemicellulose (einem hauptsächlich aus Pentosen und Hexosen aufgebauten Stoff) und Lignin (einer polymeren Substanz mit aromatischen, durch Methoxygruppen substituierten Ringen). Die Verwertung von Holz geschieht auf mannigfache Weise, z. B. zur Wärmeerzeugung (Verfeuern), als Baustoff auf dem Möbel- und Baustoffsektor etc. ; auch eine rein chemische Verwertung des Holzes ist möglich.

Chemische Aufschlußverfahren, die nicht nur die Auftrennung des Holzes in seine Bestandteile, Hemicellulose, Cellulose und Lignin, bewirken, sondern auch deren Abbau und Umwandlung, sind schon lange bekannt. Die chemischen Verfahren liefern in der Regel wäßrige Lösungen von mono-, di- und oligomeren Sacchariden, die evtl. einer Nach-hydrolyse zu Glucose unterzogen oder direkt der Vergärung zu Ethanol, der Aufkonzentrierung oder dem Eindampfen zur Trockne unterworfen werden können. Mögliche Anwendungsbereiche so gewonnener Produkte liegen z. B. auf dem Gebiet der Viehfutter-Zusätze oder bevorzugt dem der Fermentationsrohstoffe.

Unter den chemischen Verfahren zur Holzverzuckerung sind in der Vergangenheit zwei Prinzipien großtechnisch angewandt worden : der Holzaufschluß mit konzentrierter wäßriger Salzsäure (Bergius-Rheinau-Udic) und der Aufschluß mit verdünnter Schwefelsäure (Scholler-Tornesch-Madison) ; siehe hierzu z. B. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 8 (1957), S. 591 ff.

Die CH-Patentschrift 246 773 betrifft eine geringfügige Modifikation des Scholler-Verfahrens. Man läßt auf natives Material (z. B. Holz) stark verdünnte wäßrige Säuremischungen einwirken. Diese Säuremischungen können neben schwefliger Säure auch schwefelsäure und/oder Halogenwasserstoffsäuren (u. a. HF als wäßrige Flußsäure) enthalten.

Die britische Patentschrift 271 410 beschreibt ein Verfahren, bei dem einer Einwirkung von 10 %iger wäßriger Schwefelsäure oder wäßrigem Bisulfat auf Holz ein Trocknungsvorgang und damit eine Aufkonzentrierung der Schwefelsäure bei 100-120 °C folgt. Diesem nun relativ konzentrierte wäßrige Schwefelsäure enthaltenden Reaktionsgemisch wird in einem zweiten Schritt z. B. CaF_2 zugesetzt, um *in situ* Fluorwasserstoff entstehen zu lassen, der das Substrat weiter aufschließen soll. Als vorteilhaft wird jedoch angesehen, einen Überschuß an Schwefelsäure zu bewahren, um eine gemeinsame Einwirkung von wäßriger Schwefel- und Flußsäure zu erreichen.

Der Aufschluß von cellulosehaltigen Rohstoffen mit wasserfreier Flußsäure ist ebenfalls bereits mehrfach untersucht worden. Hier haben aber alle bisher bekannt gewordenen Verfahren noch zu keiner technisch befriedigenden Lösung geführt.

In der DE-C-560 535 wird der Aufschluß von Holz mit flüssigem oder dampfförmigem reinem HF bei niedrigen Temperaturen beschrieben, wobei die Rückführung der HF über Abdampfen oder Abblasen und anschließende Kondensation erfolgt.

In Weiterführung dieser Arbeiten wird in der DE-C-585 318 ein Verfahren zum Aufschluß von Holz mit gasförmigem Fluorwasserstoff beschrieben, welches dreistufig über eine Absorption von HF auf Holz bei 10°-20 °C, dem Aufschluß bei 20°-50 °C und der Desorption bei 100°-150 °C arbeitet, wobei die HF mit einem Inertgasstrom verdünnt sein kann. Nachteilig wirkt sich hier der Kühlaufwand zur Kondensation der HF aus, sowie die Tatsache, daß beim Aufkondensieren zunächst eine nur sehr ungleichmäßige Verteilung des Fluorwasserstoffes auf dem Reaktionsgut zustandekommt, ein Umstand, dem nur durch sehr lange Verweilzeiten oder starke Erhöhung des Fluorwasserstoff-Einsatzes entgegengewirkt werden kann, anderenfalls die Ausbeuten stark beeinträchtigt werden.

In der DE-C-606 009 wird eine Extraktion mit flüssiger HF beschrieben, welche aber große HF-Mengen erfordert und mit dem Nachteil behaftet ist, daß zur Verdampfung des Fluorwasserstoffes aus dem Extrakt und Extraktionsrückstand (Lignin) große Wärmemengen zu- und bei der anschließenden Kondensation wieder abgeführt werden müssen.

Genauere Angaben über Ausbeuten bei Verfahren dieser Art finden sich in Angew. Chem. 46 (1933) 113/7, wobei bei der Absorption der HF aus der Gasphase in einem Gefäß unter Außenkühlung von 0 °C bei einer Beladung von 50 Gew.-% HF bezogen auf Holz 32 % Zucker, bezogen auf vorhandene Kohlehydrate, und bei 100 Gew.-% Beladung 86 % Zucker, bezogen auf Kohlehydrate erzielt wird. Über die Rückführung der HF sind dort keine weiteren Angaben gemacht.

Alle diese Verfahren besitzen den Nachteil, daß sie große Mengen der teuren Flußsäure verbrauchen, wobei die Wiedergewinnung von HF aus den Reaktionsprodukten sehr kostspielig ist und in der Praxis große HF-Verluste eintreten.

Ein weitergehendes Verfahren wird in der AT-A-147 494 beschrieben, wobei dort der bisherige Stand der Technik folgendermaßen dargestellt wird : « Arbeitet man mit hochkonzentrierter oder wasserfreier Flußsäure in flüssigem oder gasförmigen Zustände bei niederen Temperaturen, so geht der Abbau des Holzes nur sehr ungleichmäßig und daher unvollkommen vor sich. Zunächst ist bei so niederen Temperaturen die Verteilungsform des Fluorwasserstoffes, der als feiner Nebel in der Luft vorhanden ist, eine sehr ungleichmäßige, um so mehr, als die vorhandene Luft die Gleichmäßigkeit der Reaktion erschwert. Andererseits ist bekannt, daß bei der Verzuckerung von Holz mit konzentriertem Fluorwasser-

stoff sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustande die Holzteilchen rasch an der Oberfläche mit dem konzentrierten Fluorwasserstoff reagieren, eine harte, ziemlich undurchdringliche Haut bilden und zusammenschrumpfen, wodurch das weitere Eindringen des Gases in das Innere gehemmt wird. Überdies wird die Durchdringung der Holzteilchen schon durch die in den Zellen vorhandene Luft
 5 erschwert. Es bildet sich also sehr rasch eine äußere Kruste, welche unverzuckertes Material einschließt und eine weitere Verzuckerung verhindert. Zur Beseitigung dieser Übelstände hat man auch bereits vorgeschlagen, den Aufschluß mit konzentrierter flüssiger Flußsäure nach einem Extraktionsverfahren durchzuführen oder die Krustenbildung durch Zumischung inerte Gase zur Flußsäure zu vermeiden, um
 10 dadurch einer gleichmäßigeren und vollständigeren Aufschluß zu erzielen. Das Extraktionsverfahren arbeitet jedoch mit einem unverhältnismäßig hohen Flußsäureüberschuß, und das Reaktionsgut hält große Flußsäuremengen zurück, ohne die Krustenbildung mit all ihren Nachteilen zu verhindern. Die Verdünnung mit inerten Gasen kann die Krustenbildung zwar etwas vermindern, aber nie aufheben und auch nicht dazu führen, daß das gleichmäßig in das Innere des Holzes eindringt, da ja das Holz mit
 15 Luft erfüllt ist. Denn bekanntlich besteht Holz nur zum geringsten Teile aus Holzmasse selbst und zum weitaus größten Teile aus Luft, die sich zwischen und in den Holzzellen befindet. Ein praktisch wasserfreies Holz besteht beispielsweise aus zirka 15 % Holzmasse und zirka 85 % Luft. Da die Holzzellen im Verhältnis zu der Größe eines noch so weitgehend zerkleinerten Holzes außerordentlich klein sind, spielt selbst bei Sägespänen der Luftgehalt eine überragende Rolle. »

Verhärtungen der Oberfläche von Holzteilchen scheinen auch bei der Holzverzuckerung mit
 20 wäßrigen Mineralsäuren wie wäßriger Salz- oder Schwefelsäure festgestellt worden zu sein, weil etwa in Z. Angew. Chem. 37 (1924) 221 die im Holz vorhandenen Stoffe wie Lignin, Mannan, Galaktan etc. als « Inkrusten » bezeichnet werden, welche auch wegen störender Abbauprodukte (Furfurol, Essigsäure, Ameisensäure etc.) möglichst vor der eigentlichen Holzverzuckerung zu entfernen waren. Für die Entfernung hätte man — da die Hydrolysierbarkeit dieser « Inkrusten » bekannt war — auch im Falle der
 25 Holzverzuckerung mittels Fluorwasserstoff an eine Art « Vorhydrolyse » mit verdünnter Mineralsäure bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck denken können. Jedoch war eine derartige Vorhydrolyse nicht in Betracht gezogen worden; vielmehr wurde zur Vermeidung der oben geschilderten Nachteile von Hoch und Bohunek vorgeschlagen, bei der Holzverzuckerung mit Fluorwasserstoff Vakuum von ca. 30 Torr (40 mbar) anzulegen [AT-A-147 494 + Zusatz 151 241; das Holzverzuckerungs-
 30 verfahren mit Fluorwasserstoff nach Hoch und Bohunek ist auch beschrieben in der Zeitschrift « Holz Roh- und Werkstoff » 1, S. 342-344 (1938)].

Nachteile dieser Verfahren sind die beim Arbeiten im Vakuum zwangsläufig auftretenden Schwierigkeiten der techn. Realisierung, sowie der relativ komplizierten Reaktionsführung. Ein allen Verfahren anhaftender Mangel ist das Entstehen von Gemischen aus Pentosen und Hexosen durch gleichzeitige
 35 Hydrolyse der Hemicellulosen und der Cellulose des Holzes.

Ein weiteres Problem ist die Abtrennung der bei der Hydrolyse von Hemicellulose entstehenden Essigsäure, welche die möglichst verlustfreie « im Kreis-Führung » der HF erschwert, sowie die leichte Zersetzung der Pentosen zu Furfurol.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese beschriebenen Nachteile des Standes der
 40 Technik vermieden werden können und eine leichte Verzuckerung von Cellulose möglich ist, wenn man die pflanzlichen Materialien nicht in ihrer nativen Form, sondern nach einer Vorbehandlung in Form von « Cellolignin » mit wasserfreier, gasförmiger HF aufschließt.

Unter « Cellolignin » werden hier pflanzliche Materialien wie Holz, Stroh, Bagasse und ähnliche Rohstoffe verstanden, welche einer an sich bekannten Vorhydrolyse unterworfen wurden.

Bei der Vorhydrolyse von Holz bleibt dessen Struktur weitgehend erhalten, das so gewinnbare
 45 Cellolignin besitzt jedoch eine gegenüber dem nativen Zustand viel mürbere und porösere Beschaffenheit, so daß HF, auch im Gemisch mit Luft oder einem anderen inerten Trägergas, leicht eindringen kann, ohne daß eine Verkrustung der Oberfläche eintritt. Ein Arbeiten im Vakuum ist nicht nötig.

Als weiterer Vorteil des Einsatzes von Cellolignin an Stelle von nativem Holz fällt ins Gewicht, daß
 50 dabei das Reaktionsgut verfahrenstechnisch bedeutend einfacher zu handhaben ist. Dies rührt einerseits daher, daß Cellolignin gegenüber Holz gleicher Korngröße ein nur ca. halb so großes Schüttvolumen und damit beim Aufschluß mit Fluorwasserstoffgas einen bedeutend kleineren Schrumpfungsgrad aufweist, was z. B. für die Dimensionierung von Reaktoren eine große Erleichterung bedeutet. Zum anderen bleibt
 55 Reaktionsgut aus Cellolignin auch in mit Fluorwasserstoff beladenem Zustand schüttbar und rieselfähig, wohingegen solches aus nativem Holz durch harzige Begleitstoffe, sowie Spaltprodukte der Hemicellulosen stark zum Verkleben neigt und schwierig zu fördern ist.

Naturgemäß erschwert eine solche Neigung zum Verkleben auch die Fluorwasserstoff-Desorption, insbesondere wenn diese rasch und möglichst quantitativ verlaufen soll. Dies ist jedoch bei Verwendung
 60 von Cellolignin als Substrat ohne weiteres möglich.

Weiterhin ist bei diesem Verfahren eine Abtrennung der bei Hydrolyse von Hemicellulose entstehenden Zuckergemische von den bei der Hydrolyse von Cellulose entstandenen oligomeren Glucosebausteine bzw. von Glucose nicht mehr nötig, was eine leichtere fermentative Verwertbarkeit dieser
 verschiedenen Zucker ermöglicht.

65 Vorteilhaft ist ebenfalls, daß bei dem Aufschluß von Cellolignin keine Essigsäure und kein Furfurol

mehr entstehen, so daß man die HF im Kreis führen kann, ohne diese Komponenten kondensieren zu müssen. Dadurch werden Trennschwierigkeit und HF-Verluste vermieden.

Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit der Absorption von HF auf Cellolignin oberhalb des Siedepunktes von HF, so daß keine äußere Kühlung mehr notwendig ist. Ebenfalls überraschend war, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einfacher Weise Ausbeuten von > 90 % Glucose bzw. oligomerer Glucose, bezogen auf eingesetzte Cellulose im Cellolignin erreicht werden, wobei die anfallenden Zucker qualitativ hochwertig, d. h. nahezu farblos sind.

Erfindungsgegenstand ist daher ein Verfahren zur Gewinnung wasserlöslicher Saccharide aus cellulosehaltigem Material durch eine Behandlung desselben mit gasförmigem — gegebenenfalls mit einem Inertgas verdünnten — Fluorwasserstoff bei Temperaturen zwischen etwa 20 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 80 °C, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellolignin, ein weitgehend aus Cellulose und Lignin bestehendes, von Pentosanen und Hexosanen im wesentlichen freies und durch Vorhydrolyse von natürlichem cellulosehaltigem Material mit verdünnter Mineralsäure bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck erhaltenes Material, der Behandlung mit Fluorwasserstoff unterwirft.

Das sich erfindungsgemäß für den Abbau zu wasserlöslichen Zuckern besonders gut eignende Cellolignin wird durch Vorhydrolyse von natürlichem cellulosehaltigem Material (Holz, Stroh, Bagasse etc.) mit verdünnter wäßriger Mineralsäure, vorzugsweise verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, gewonnen. Die Vorhydrolyse ist — wie bereits bei der Beschreibung des Standes der Technik angedeutet — bei der Holzverzuckerung bekannt und besteht in einer relativ kurzzeitigen Behandlung des natürlichen Ausgangsmaterials mit einer stark verdünnten Mineralsäure bei erhöhter Temperatur (vorzugsweise zwischen etwa 100 und 160 °C) und erhöhtem Druck (vorzugsweise bis etwa 10 bar), wobei im wesentlichen die in den Hemicellulosen enthaltenen Pentosane und Hexosane bis zu den Monomereinheiten (Xylose, Arabinose, Mannose etc.) gespalten werden. Diese sind je nach den Reaktionsbedingungen anschließend als solche isolierbar oder gehen weitere Veränderungen ein, z. B. durch Dehydratisierung zum Furfurol.

Der erfindungsgemäße Aufschluß mit Fluorwasserstoff kann beispielsweise in der Weise bewerkstelligt werden, daß man das auf einen Feuchtegehalt von 0 bis etwa 20 %, vorteilhaft etwa 2 bis 5 % getrocknete und bei Bedarf zerkleinerte Cellolignin entweder diskontinuierlich in einem geeigneten Rührgefäß aus Fluorwasserstoff-resistentem Werkstoff mit HF-Gas in Berührung bringt, gegebenenfalls im Gemisch mit Luft oder einem anderen inerten Trägergas, oder daß man ein HF-haltiges Gasgemisch vorteilhaft ein einer Förderanlage einem kontinuierlichen Strom des aufzuschließenden Substrats entgegenführt.

Durch die spontan freiwerdende Reaktionswärme steigt die Temperatur an und kann durch geeignete reaktionsführung wie z. B. Verdünnung mit Inertgasen im gewünschten Bereich zwischen etwa 20-120 °C, bevorzugt zwischen 40 und 80 °C, gehalten werden.

Der Kontakt des Substrats mit Fluorwasserstoffgas wird solange aufrechterhalten, bis ein Gewichtsteil des Materials etwa 0,2 bis 3,0, bevorzugt etwa 0,4 bis 0,8, Gewichtsteile Fluorwasserstoff aufgenommen hat.

Vorteilhaft wird die Reaktion nun so weitergeführt, daß je nach Art des Substrats und nach den Bedingungen der HF-Absorption eine Verweilzeit gewählt wird, die zur Erreichung der hohen Ausbeute ausreicht. Längere Verweilzeiten sind nicht nachteilig, aber auch ohne Vorteil. Sie können zwischen etwa 15 min und mehreren Stunden liegen. Bevorzugt sind Reaktionsbedingungen, bei welchen die Verweilzeit etwa 1 Stunde nicht überschreitet.

Die sich anschließende HF-Desorption kann gemäß dem Stand der Technik durch Erwärmen des Reaktionsgutes und/oder durch Evakuieren oder durch Behandeln mit einem Inertgas-Strom (z. B. Stickstoff, Luft, CO₂ oder Edelgas) geeigneter Stärke wiederum mit oder ohne gleichzeitiges Erwärmen und/oder Evakuieren, erfolgen. Der so zurückgewonnene Fluorwasserstoff kann durch Kondensation isoliert oder unmittelbar mit frischem Substrat umgesetzt werden, so daß ein Kreislauf von gasförmigem Fluorwasserstoff zustandekommt. Auch die weitere Aufarbeitung des nunmehr aufgeschlossenen (« verzuckerten ») Materials kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wie z. B. beschrieben von K. Fredenhagen und G. Cadenbach, *Angewandte Chemie* 46 (1933), S. 113 bis 117. Man extrahiert also etwa mit Heißwasser, filtriert vom unlöslichen Lignin ab, neutralisiert im Filtrat die geringe Menge mitgeführten Fluorwasserstoffs mittels Calciumcarbonat oder -hydroxyd und engt ein.

Die Menge des nach dem Trocknen des Eindampfrückstandes erhaltenen « Holzzuckers » (bzw. « Stroh-zuckers » etc.) beträgt bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise durchweg über etwa 90 % der im Substrat enthaltenen Cellulose (berechnet auf Trockensubstanz).

Wegen der hohen « Zucker »-Ausbeute, der außerordentlich einfachen und glatten Verfahrensdurchführung (Erhöhung der Porosität des Substrates und dadurch Erleichterung des Eindringens von HF) sowie auch der energiegunstigen Fluorwasserstoff-Absorption (keine Kühlung notwendig, kein Vakuum), stellt die Erfindung einen nicht unerheblichen Fortschritt auf diesem Gebiet dar.

Die oligomeren Glucosebausteine können direkt einer weiteren Verwertung zugeführt (Vergärung zu Ethanol, Aufkonzentrierung oder Eindampfen und Verwendung als Viehfutterzusätze oder als Fermentationsrohstoffe etc.) oder auch in an und für sich bekannter Weise einer Nachhydrolyse zu monomerer Glucose unterworfen werden.

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher erläutert :

Beispiel 1

In einem runden 2 l-Gefäß aus transparentem Polyethylen mit Rührer, Thermometer und Gaseinleitung wurden 500 g Fichtenholz-Cellolignin (59 % Cellulose + 41 % Lignin) von ca. 2 mm Korngröße vorgelegt und mit einem Gemisch aus Luft und Fluorwasserstoffgas, das man sich durch Überleiten von Luft über flüssigen Fluorwasserstoff bei 20 °C (Wasserbad) herstellte, behandelt. Das Material wurde dabei langsam gerührt und färbte sich dunkelbraun. Man regulierte den Luftstrom und die HF-Verdampfung derart, daß die Innentemperatur 70 °C nicht überschritt.

Nach Aufnahme von 300 g Fluorwasserstoff sorgte man 30 min lang für Aufrechterhaltung einer Innentemperatur von 50 °C. Unter weiterem Rühren wurde sodann der Fluorwasserstoff durch Einleiten von Warmluft ausgetrieben. Dabei wurde ein Teil der nötigen Desorptionswärme auch durch Außenheizung aufgebracht. Man führte die Desorption unter stetig steigender Temperatur bis zu einem Fluorwasserstoffgehalt von etwa 5 % im Substrat weiter. Dann überführte man das Material in einen Wirbelbett-Trockner und blies den Fluorwasserstoff bis auf eine Restmenge von ca. 0,5 % ab. Die dabei entstehenden HF-Luft-Gemische konnten unmittelbar für weitere Ansätze verwendet werden.

Anschließend digerierte man den Reaktorinhalt 15 min lang mit ca. 2 l Heißwasser, saugte scharf ab und wusch mit wenig Wasser nach. Der dunkelbraune Filterrückstand wog nach dem Trocknen etwa 250 g und bestand somit zu 82 % aus Lignin sowie zu 18 % aus nicht aufgeschlossener Cellulose. Das Filtrat wurde noch heiß mit technischem Calciumhydroxid alkalisch gestellt, der Hydroxylionenüberschuß mit Kohlendioxid neutralisiert, und vom Calciumfluorid und -carbonat, eventuell unter Zuhilfenahme eines Filtrationshilfsmittels, abfiltriert. Die klare, schwach gelb gefärbte, neutrale Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gebracht. Man erhielt so ca. 250 g schwach gelblich gefärbten Holzzucker, entsprechend einer Ausbeute von 85 % d. Th. Das Produkt war klar wasserlöslich und enthielt zwischen 2 und 10 % monomere Glucose, der Rest bestand aus oligomerer Glucose.

Beispiele 2 bis 13

Ein unmanteltes, Fluorwasserstoff-beständiges Rohr von 30 cm Länge und 4 cm lichter Weite wurde in waagrechter Stellung mit 30 g Cellolignin der Körnung 1-2 mm etwa halb hoch gefüllt und an beiden Enden mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In der Celloligninschicht sowie auch im freien Raum darüber lag jeweils ein dünnes, über die ganze Länge perforiertes Stahlrohr. Diese Rohre führten beidseitig durch Bohrungen der Verschlußstopfen nach außen und dienten der Zu- bzw. Ableitung von HF-Luft-Gemisch. Auf diese Weise war es möglich, das Cellolignin senkrecht zur Oberfläche der Schüttung zu begasen. Man ließ das Material Fluorwasserstoff absorbieren und sorgte während der darauf folgenden Verweilzeit durch entsprechende Heizung für eine Innentemperatur von 50 °C. Anschließend wurde anstelle des HF-Luft-Gemisches 15 min lang Heißluft durch die Schüttung geblasen und das so erhaltene, von der Hauptmenge des Fluorwasserstoffs befreite Reaktionsgut aufgearbeitet, wie im Beispiel 1 beschrieben.

In der folgenden Tabelle sind die Ausbeuten in Abhängigkeit von absorbierter HF-Menge und Verweilzeit angegeben.

45	Beispiel Nr.	HF absorbiert	Verweilzeit [min]	Ausbeute an Holz-	
		[g]		[g]	% d.Th.
	2	9	120	4	24
	3	11	120	6	35
50	4	15	120	9,5	56
	5	16	120	11	65
	6	17	120	12	71
55	7	19	120	15	88
	8	20	120	16	94
	9	19	10	11	65
60	10	19	20	13	77
	11	19	25	14	82
	12	19	30	15	88
65	13	19	60	15	88

Beispiel 14

5 In einem waagrecht angeordneten, langen Rohr aus fluorwasserstoff-resistentem Material, in dem ein rieselfähiger Feststoff mittels Förderschnecke kontinuierlich weiterbewegt werden kann, wurde einer Cellolignin-Füllung ein Fluorwasserstoff-Trägergasgemisch dargestalt entgegengeführt, daß das Material am HF-Eintrittsende des Rohres einen Gehalt von ca. 60 % HF, bezogen auf Cellolignin, aufwies, am Cellolignin-Eintrittsende hingegen nur noch ein reines Trägergas ausströmte. Das Reaktionsgut wurde am HF-Eintrittsende kontinuierlich ausgetragen, während auf der Gegenseite frisches Cellolignin nachgeliefert wurde. Das ausgetragene Material wurde nach Durchlaufen einer halbstündigen Verweilzeitstrecke durch Abblasen vom Fluorwasserstoff befreit und das so erhaltene, HF-reiche Gasgemisch in das Reaktionsrohr zurückgeleitet. Die Aufarbeitung des aufgeschlossenen Cellolignins erfolgte auf die in Beispiel 1 bereits beschriebene Weise. Die Ausbeute an Holzzucker belief sich auf ca. 85 % d. Th.

15

Patentanspruch

20 Verfahren zur Gewinnung wasserlöslicher Saccharide aus cellulosehaltigem Material durch eine Behandlung desselben mit gasförmigen — gegebenenfalls mit einem Inertgas verdünnten — Fluorwasserstoff bei Temperaturen zwischen etwa 20 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 80 °C, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellolignin, ein weitgehend aus Cellulose und Lignin bestehendes, von Pentosanen und Hexosanen im wesentlichen freies und durch Vorhydrolyse von natürlichem cellulosehaltigem Material mit verdünnter Mineralsäure bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck erhaltenes Material, der Behandlung mit Fluorwasserstoff unterwirft.

25

Claim

30 A process for obtaining water-soluble saccharides from cellulose-containing material by treating the latter with gaseous hydrogen fluoride, optionally diluted with an inert gas at temperatures between about 20 and 120 °C, preferably between about 40 and 80 °C, which comprises subjecting cellolignin, a material composed largely of cellulose and lignin and being essentially free of pentosans and hexosans which has been obtained by pre-hydrolysis of natural cellulose-containing material with dilute mineral acid at an elevated temperature and under an elevated pressure, to treatment with hydrogen fluoride.

35

Revendication

40 Procédé pour extraire des saccharides hydrosolubles d'une matière contenant de la cellulose par un traitement de cette matière par du fluorure d'hydrogène gazeux, éventuellement dilué par un gaz inerte, à des températures comprises entre environ 20 et 120 °C, avantageusement entre 40 et 80 °C, caractérisé en ce qu'on soumet à un traitement par du fluorure d'hydrogène de la cellolignine, qui est une matière constituée dans une large mesure de cellulose et de lignine, essentiellement dépourvue de pentosanes et d'hexosanes et que l'on obtient en traitant la matière cellulosique naturelle par une hydrolyse préliminaire à l'aide d'un acide minéral dilué à température élevée et sous pression élevée.

45

50

55

60

65