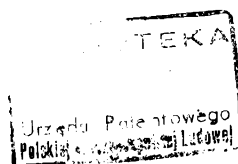
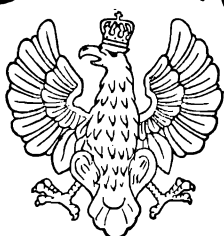


10 listopada 1924 r.

URZĄD PATENTOWY



C13/k 1/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

№ 336.

Kl. 89i2.

Leon Lilienfeld,
Wiedeń (Austria).

Sposób przeprowadzenia celulozy w rozpuszczalne w wodzie, zdolne do inwertowania produkty jej rozszczepienia.

Zgłoszono: 27 sierpnia 1919 r.

Udzielono: 2 lipca 1924 r.

Pierwszeństwo: 15 maja 1918 r. (Austria).

Celuloza rozpuszczona w nadmiarze (6—10 krotnej ilości) mocnego kwasu siarkowego przechodzi, jak wiadomo, pod wpływem kwasu bardzo szybko w rozpuszczający się w wodzie amyloid, który w dalszym ciągu, poddany dłuższemu działaniu mocnego kwasu siarkowego, przemienia się w rozpuszczalną w wodzie dekstrynę, wzgl. celobiozę. Te rozpuszczalne w wodzie, hydrolityczne produkty rozszczepienia celulozy dają się, jak to wskazał Flechsig („Zeitschrift für physiologische Chemie“, tom 7. 1882/1883 r., str. 523), przez ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem mineralnym, przeprowadzić w fermentujące cukry.

Przy użyciu mniejszych ilości kwasu siarkowego, np. 3 do 3,5 części wago-

wych kwasu stężonego i 1 części celulozy, otrzymujemy, po zastosowaniu dłuższego przy temperaturze pokojowej działania kwasu, drobne ilości dekstryny albo celobiozy, głównie zaś, albo tak zwaną acydcelulozę Ekström'a, albo też koloidalną celulozę według Guignet'a (p., np., Schwalbe „Zeitschrift für angewandte Chemie“ 1913 r. str. 499 i Walter Schulz: „Zur Kenntnis der Cellulose-Arten“, Dissertation, Darmstadt 1910).

Udaje się również, przez ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem, zamienić acydcelulozę Ekström'a w cukier. Stosować jednak należy w tym wypadku temperatury wyższe i prażenie pod ciśnieniem; wydajność cukru jest przytem mniejsza od wydajności tegoż z dalszych produktów rozszczepienia acydcelulozy Ekström'a,

a mianowicie dekstryny lub celobiozy. Wydzieloną acydcelulozę zamienić można w rozpuszczalną w wodzie dekstrynę, lub rozpuszczającą się w wodzie celobiozę, dopiero po zastosowaniu procesu ogrzewania jej z kwasem siarkowym 70 do 77 % (patent niemiecki № 207354). Zauważono, że z pomocą mniejszych ilości stężonego kwasu siarkowego, np. 2- do 4-krotnej w stosunku do ilości wchodzącej do reakcji celulozy, można otrzymać produkty stopniowej hydrolitycznej przemiany celulozy do dekstryny lub celobiozy, unikając wydzielania się w międzyczasie reakcji acydcelulozy, ewentualnie amyloidu, przy zastosowaniu ogrzewania lub prażenia mieszaniny stężonego kwasu siarkowego z celulozą lub produktami zawierającymi celulozę, jak drzewo, opilki drzewne, słoma, torf, mech, otręby ryżowe i t. p.

W tym wypadku wytwarzający się w ciągu reakcji nierozpuszczalny w wodzie produkt przechodzi łatwo w rozpuszczalną w wodzie dekstrynę, ewentualnie celobiozę; w powyższej więc mieszaninie, po rozcieńczeniu jej wodą, otrzymujemy mniej lub więcej zabarwiony roztwór dekstryny lub celobiozy bez domieszki nierozpuszczalnych w wodzie produktów hydrolitycznych rozszczepienia celulozy, lub z drobną ich domieszką. Przez ogrzewanie powyższego wodnego roztworu do temperatury od 100 do 170°C, pod zwykłym lub zwiększonym ciśnieniem, zamieniamy dekstrynę, wzgl. celobiozę w fermentujący cukier, który znanym sposobem można następnie przeprowadzić w alkohol etylowy. Omawiany sposób jest o tyle dogodniejszy od sposobu Flechsiga, że zużywa mniejsze ilości kwasu siarkowego, w porównaniu zaś z metodą, opisaną w niemieckim patencie № 207354, postęp techniczny polega na tem, że stopniowe hydrolityczne rozszczepienie

celulozy następuje w nim podczas jednej operacji, przez co unika się pośrednich uciążliwych, zmuśnych i przynoszących straty operacji wydzielania acydcelulozy i nagrzewania jej ze stężonym kwasem siarkowym.

Dla wykonania opisanej tu metody wprowadza się, ochładzając lub w temperaturze pokojowej, celulozę lub ciała, zawierające celulozę, do takiej ilości stężonego, np., 60° Bé (78%) kwasu siarkowego, aby ilość ta, przy temperaturach poniżej 30° C, nie była wystarczająca do przeprowadzenia celulozy, lub zawierających celulozę substancji w produkty jej rozszczepienia (rozpuszczające się w wodzie dekstrynę i celobiozę). Ilości te w większości wypadków nie przekraczają normy dwu — do trzykrotnej ilości kwasu, w stosunku do ilości wprowadzonej celulozy lub ciała, zawierających celulozę. Celulozę wprowadza się do kwasu częściowo, w kilku porcjach, lub jednorazowo, całą masą. W czasie reakcji zaleca się mieszaninę poruszać, ewentualnie miesić. Po zmacerowaniu mieszaniny (w zależności od koncentracji, ilości kwasu i czasu) w jednolite ciasto, galaretowatą masę lub syropowaty roztwór, miesza się ją ustawicznie i nagrzewa do temperatury w granicach od 30 do 100°C. Moment zakończenia reakcji określa się, biorąc od czasu do czasu próby i badając rozpuszczalność ich w wodzie; pełne rozpuszczenie się bez pozostawienia znaczniejszych ilości osadu jest wskazówką, że proces jest już ukończony. Ogrzewanie stosować trzeba krócej lub dłużej w zależności, z jednej strony od temperatury reakcji, z drugiej — od ilości i koncentracji kwasu. Jako zasadę można przyjąć fakt, że stosowanie dwu do trzykrotnych ilości mocniejszego kwasu siarkowego i niskich od 30 do 40° C temperatur stwarza konieczność wielogo-

dzinnego ogrzewania; można skrócić ten okres do kilku minut, stosując wyższe temperatury i powiększając ilości kwasu. Prowadząc, np., proces przy temperaturze 70° C, już po kilku minutach otrzymujemy dekstrynę lub celobiozę.

Cel powyższy można osiągnąć, skracając reakcję o jedną fazę, a mianowicie, ogrzewając już mieszaninę w czasie wprowadzania celulozy, lub ciał zawierających celulozę, w stężony kwas; ogrzewanie to może być uskuteczniane bezpośrednio z zewnątrz, lub pośrednio z wewnątrz, ciepłem, powstałym wskutek tarcia szybko poruszającego się mieszała. Proces chemiczny można prowadzić w ten sposób, że do mieszaniny, poddanej reakcji przed nagrzewaniem lub w czasie nagrzewania, dodajemy wodę; należy jednak zwracać baczną uwagę, aby koncentracja kwasu nie spadła poniżej 10 do 40%. Stwierdzono, że zdolność redukcyjna mieszaniny, poddanej reakcji przez ogrzewanie, wzrasta w zależności od temperatury i ilości wody do znacznych rozmiarów. W zależności od okoliczności można otrzymać 20 do 85% celulozy w postaci dekstrozy.

Rozszczepienie aż do cukru mieszaniny poddanej reakcji osiągamy, rozkładając ją wodą i następnie ogrzewając. W tem ostatnim stadium gotujemy mieszaninę przez kilka godzin pod ciśnieniem atmosferycznym, lub prażymy, np. przy 120°C, pod ciśnieniem w przeciagu 1/2 do 3 go-

dzin. Zastosowywanie wyższych temperatur inwersyjnych w ostatnim wypadku nie jest konieczne, chcąc jednak operować temperaturami wyższymi, trzeba jednocześnie skrócić okres nagrzewania. Czas ten, jak również i zastosowywanie temperatury, zależą od ilości wprowadzonej wody; przy nieznacznej ilości tejże, wystarczy jednogodzinne nagrzewanie przy 100° C pod ciśnieniem atmosferycznym; powiększając ilość wody w mieszaninie, wypada, albo ją dłużej gotować pod zwykłym ciśnieniem, albo też ten sam przeciąg czasu pod ciśnieniem wyższym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeprowadzenia celulozy w zdolny do inwersji, rozpuszczający się w wodzie produkt rozszczepienia (dekstrynę, celobiozę), tem znamienny, że na celulozę, lub ciała zawierające celulozę, działa się mocnym kwasem siarkowym, w ilościach jednak niewystarczających do przemienienia celulozy w zwykłej temperaturze pokojowej w wymienione produkty, i następnie mieszaninę produktów pośrednich rozszczepienia i mocnego kwasu siarkowego rozcieńcza wodą i nagrzewa od 30—100°C.

2. Odmiana sposobu wg. zastrz. 1, tem znamienna, że nagrzewanie dokonuje się w obecności takich ilości wody, aby zawartość kwasu w mieszaninie nie spadła poniżej 10% monohydratu.