



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

195527

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 H 1/08

/22/ Prihlášené 22 09 77
/21/ /PV 6156-77/

(40) Zverejnené 31 05 79

(45) Vydané 15 05 82

(75)

Autor vynálezu

EBRINGEROVÁ ANNA ing. CSc. a KRAMÁR ALOJZ ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy technicky čistých xylánov

I

2

Vynález sa týka nového postupu prípravy technicky čistých xylánov s rôznym obsahom 4-0-metyl-D-glukurónovej kyseliny z dreva a kôry listnatých drevín a ich separácie z alkalických roztokov. Vynález je možné aplikovať i v prevádzkovom meradle.

Hoci sú hemicelulózy vedľa celulózy a lignítu najrozšírenejšou zložkou rastlinných materiálov, nenašli dosiaľ tak široké uplatnenie ako celulóza. O xylánoch je známe, že predstavujú jeden z najčastejších typov hemicelulózy a sú vhodnou surovinou na výrobu rôznych chemických produktov pre chemický a potravinársky priemysel, farmakológiu, prípadne slúžia na výskumné účely, čím sa vytvára priestor pre ich širšie využitie. Xylány zahŕňujú niekoľko typov sacharidov. V jednoročných rastlinách /Graminaceae/ sa nachádza L-arabino-D-xylán, ktorého izolácia je popísaná v patentoch O. B. Gerischa: USA pat. 3,879,373 /1975/ a J. Casiera: GB pat. 1,332,903 /1973/. V ihličnatých drevinách je prítomný L-arabino-D-glukurono-D-xylán a v dreve a kôre listnatých drevín sa nachádza 4-0-metyl-D-glukurono-D-xylán v množstve 25 - 30 %, resp. 16 - 19 %. Vzhľadom na to, že izolácia xylánov priamo z dreva a kôry je spojená s nízkymi výťažkami, zaraďuje sa pred izoláciu hemicelulózy delignifikácia dreveného a kôrového materiálu. Je známy rad postupov jednorázovej a postupnej extrakcie hemicelulózy [T. E. Timell, Adv. Carbohydrate Chem. 255, /1964/; J. P. Chang, R. L. Mitchell, Tappi 33,315 /1955/], aplikovaných na drevo a kôru listnatých drevín, ktoré poskytujú xylánové frakcie, v rôznej miere sprevádzané kyslími polysacharidmi typu

pektínových látok /obsahujúcich jednotky D-galaktózy, L-arabínózy, D-galakturónovej kyseliny, L-ramnózy/, prípadne i neutrálnejsmi polysacharidmi /glukán, škrob, glukomanán, galaktoglukomanán/. Ich odstránenie vyžaduje zložité a často náročné čistiacie postupy, ktoré znižujú výťažok xylánov o 10 až 30 %. Z alkalických roztokov sa xylány izolujú najčastejšie zrážaním s prebytkom alkoholu po predchádzajúcej neutralizácii, prípadne sušením po elektrodialýze alkálií. Vzniknuté zrazeniny sú ťažko filtrovateľné, gélovité a po vysušení poskytujú zrohovatelé produkty.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že delignifikovaný materiál sa termicky upraví pri teplote 80 až 130 °C v dusíkovej atmosfére, sprievodné polysacharidy pektínového charakteru sa odstraňujú v prvom extrakčnom stupni 2 až 6% oxalátom amónnym a xylány s rôznym obsahom 4-0-metyl-D-glukurónovej kyseliny sa získajú v druhom extrakčnom stupni 2 až 4% hydroxidom amónnym a v treťom extrakčnom stupni 4 až 5% hydroxidom sodným, alebo 6 až 8% hydroxidom draselným, v dusíkovej atmosfére pri teplote 20 až 25 °C, pričom xylánové frakcie sa z alkalických extraktov vyzrážajú alkoholom, alebo acetónom a po prvej dekantácii alkoholického roztoku alkálií sa zneutralizujú kyselinou chlorovodíkovou, alebo kyselinou octovou, pričom sa pripraví buď forma soli urónovej kyseliny, alebo forma voľnej kyseliny. Produkty sa po odvodnení acetónom vákuovo vysušia.

Výhodou navrhovaného postupu prípravy xylánov je, že - použitím uvedených extrakčných stupňov sa získajú aspoň technicky čisté frakcie

- xylánov s rôznym obsahom 4-O-metyl-D-glukurónovej kyseliny,
- výťažok xylánových frakcií sa pohybuje v medziach 80 až 95 %, resp. 50 až 60 %, vzťahované na hemicelulózový podiel dreva, resp. kôry,
 - termické pôsobenie znižuje obsah sprievodných kyslých polysacharidov bez podstatného zníženia výťažku xylánu,
 - xylánové frakcie nie je potrebné prečisťovať,
 - uvedený postup izolácie xylánov z alkalických roztokov poskytuje dobre sedimentujúce a filtrovateľné a po odvodnení práškovité produkty.

P r í k l a d 1.

1 kg vzduchosuchých pilín dreva hrabu /0,5 až 2 mm/ sa extrahujú benzén-alkoholovou zmesou /2:1/ po dobu 6 hodín pod refluxom. Po vysušení na vzduchu sa piliny delignifikujú roztokom 800 g chloritanu sodného a 150 ml koncentrovanej kyseliny octovej v 1 l vody pri teplote 20 až 80 °C po dobu 6 až 40 hodín. Delignifikované piliny sa vysušia na vzduchu. Získa sa 840 g delignifikovaných pilín.

Vzduchosuché delignifikované piliny /100 g/ sa extrahujú 2,5 % oxalátom amónnym pri teplote miestnosti, module 1:10, po dobu 6 hodín. Nerozpustný zbytok pilín sa odfiltruje, premyje vodou a dobre odsaje. Na vlhký nerozpustný zbytok - I sa pôsobí 2,5 % hydroxidom amónnym pri module 1:10, teplote miestnosti, v dusíkovej atmosfére po dobu 6 hodín za miešania. Potom sa nerozpustný zbytok pilín - II odfiltruje, premyje polovičným objemom, 2,5 % hydroxidu amónneho, vodou do neutrálnej reakcie a dobre odsaje. Alkalický extrakt a filtrát sa vo vákuovej odparke zahustia na polovičný objem a vlejú do trojnásobného objemu etanolu za miešania. Vyzrážaná frakcia I sa dekantuje, okyslí roztokom 10% kyseliny octovej v etanole, odfiltruje a premyje postupne 75 až 96 % etanolom, acetónom a vysuší vákuove pri 50 °C. Získa sa 13,65 g vodorozpustného produktu.

Frakcia I:

Výťažok, vzťahovaný na obsah hemicelulóz v dreve 37,9 %
 $\frac{1}{\omega} \frac{1}{\rho} \cdot \frac{1}{c} = 1, \text{H}_2\text{O} / \dots \dots \dots - 61^\circ$
 Zloženie hydrolyzáту frakcie I :
 D-xylóza 78,0 %
 4-O-metyl-D-glukurónová kyselina 17,3 %
 pektínové látky 3,1 %

Vzduchosuchý zbytok I sa extrahuje 5% hydroxidom sodným pri module 1:10 v dusíkovej atmosfére pri teplote miestnosti po dobu 6 hodín za miešania. Extrakt sa oddelí filtráciou, zbytok pilín sa premyje polovičným objemom 5% hydroxidu sodného a 500 ml vody. Alkalický extrakt a filtrát sa spolu upraví na koncentráciu polysacharidu 0,5 až 2 % a za miešania vlejú do trojnásobného objemu etanolu. Vyzrážaný xylán sa ďalej spracuje ako frakcia I. Získa sa 13,6 g frakcie II, nerozpustnej vo vode.

Frakcia II:

Výťažok, vzťahovaný na obsah hemicelulóz v dreve 43 %
 $\frac{1}{\omega} \frac{1}{\rho} \cdot \frac{1}{c} = 1, 1\% \text{ NaOH} / \dots \dots \dots - 63^\circ$

Zloženie hydrolyzátu frakcie II :

D-xylóza 83,2 %
 4-O-metyl-D-glukurónová kyselina 13,1 %
 pektínové látky stopy
 D-glukóza 1,2 %

P r í k l a d 2

1 kg vzduchosuhej kôrovej drte buka /0,2 až 2 mm/ sa refluxuje benzén-alkoholovou zmesou ako v príklade 1 a delignifikuje. Postup frakčnej extrakcie ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa v prvom stupni použije 6% oxalát amónny a teplota 60 až 80 °C, doba pôsobenia 4 hodiny.

Frakcia I:

Výťažok, vzťahovaný na obsah hemicelulóz v kôre 4,3 %
 Zloženie hydrolyzátu frakcie I
 D-xylóza 61,7 %
 4-O-metyl-D-glukurónová kyselina ... 14,2 %
 pektínové látky 12 %

Frakcia II:

Výťažok, vzťahovaný na obsah hemicelulóz v kôre 47,5 %
 Zloženie hydrolyzátu frakcie II
 D-xylóza 78,2 %
 4-O-metyl-D-glukurónová kyselina ... 12,3 %
 pektínové látky 3,7 %
 D-glukóza 2 %

P r í k l a d 3

Postup ako v príklade 2 s tým rozdielom, že delignifikovaná kôrová drť sa podrobí termickému pôsobeniu v prúde dusíka pri teplote 130 °C po dobu 6 hodín.

Frakcia I:

Výťažok, vzťahovaný na obsah hemicelulóz v kôre 8,4 %
 Zloženie hydrolyzátu frakcie I
 D-xylóza 76,2 %
 4-O-metyl-D-glukurónová kyselina ... 14,8 %
 pektínové látky 4,5 %

Frakcia II:

Výťažok, vzťahovaný na obsah hemicelulóz v kôre 46,5 %
 Zloženie hydrolyzátu frakcie II
 D-xylóza 82,5 %
 4-O-metyl-D-glukurónová kyselina ... 13,0 %
 pektínové látky 1,5 %
 D-glukóza 2,5 %

Praktický význam postupu spočíva v tom, že na prípravu xylánov je možné použiť odpad, vznikajúci pri priemyselnom spracovaní dreva, t. j. piliny a kôra, prípadne piliny z menej kvalitného dreva, z konárovej časti stromov apod. Okrem toho je možné uvedený postup aplikovať na izoláciu L-arabino-D-xylánov z rôznych častí jednoročných rastlín /slama, kukuričné šúľky atď./, obsahujúci malé množstvo urónových kyselín. Spôsob izolácie xylánov z alkalických roztokov je možné aplikovať aj na separáciu iných hemicelulózových frakcií z alkalických roztokov, napr. z odpadových lúhov pri výrobe a spracovaní buničiny.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy technicky čistých xylánov s rôznym obsahom 4-O-metyl-D-glukurónovej kyseliny z drevných pilín a kôrovej drte list-

natých drevín metódou frakčnej extrakcie delignifikovaných materiálov, vyznačujúci sa tým, že delignifikovaný materiál sa ter-

micky upraví pri teplote 80 až 130 °C v dusíkovej atmosfére, sprievodné polysacharidy pektínového charakteru sa odstránia v prvom extrakčnom stupni 2 až 6% oxalátom amónnym a xylány s rôznym obsahom 4-O-metyl-D-glukurónovej kyseliny sa získajú v druhom extrakčnom stupni 2 až 4% hydroxidom amónnym a v treťom extrakčnom stupni 4 až 5% hydroxi-

dom sodným, alebo 6 až 8% hydroxidom draselným, v dusíkovej atmosfére pri teplote 20 až 25 °C, pričom xylánové frakcie sa z alkalických extraktov vyzrážajú alkoholom, alebo acetónom a po prvej dekantácii alkoholického roztoku alkálií sa zneutralizujú kyselinou chlorovodíkovou, alebo kyselinou octovou.