



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 89 i, 1/02

Zgłoszono: 28.V.1965 (P 109 280)

Pierwszeństwo: 05.II.1965 Niemiecka
Republika
Demokra-
tyczna

MKP C 13 k 1102

Opublikowano: 15.I.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Alfred Rieche, dr Jürgen Dahlmann
Właściciel patentu: Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób otrzymywania glukozy

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania glukozy i roztworów glukozy przez kwaśną hydrolizę celulozy fosylnej, zawartej w ksylitach lub lignitach występujących wraz z węglem brunatnym.

Znane są dwie metody technologiczne scukrzania celulozy zawartej w drewnie, a mianowicie:

Hydroliza rozcieńczonym kwasem mineralnym na gorąco i pod ciśnieniem. Techniczne znaczenie mają przy tym metody, w których hydrolizę prowadzi się 0,4—1,2% kwasem siarkowym w temperaturze 135—195°C i pod ciśnieniem 8—16 atmosfer.

Hydroliza stężonym kwasem mineralnym w temperaturze pokojowej. W technice stosuje się do tego celu przesycony kwas solny (mniej więcej 41%-owy). Ponadto znane są sposoby, w których pracuje się przy zastosowaniu 70—80% roztworu kwasu siarkowego. Inne znane sposoby, w których stosuje się gazowy chlorowodór, kwas fluorowodorowy, mieszaniny kwasów, kwasy organiczne itp. nie mają znaczenia technicznego.

Wszelkie znane metody scukrzania drewna okazały się jednak mniej lub bardziej nieekonomiczne, na skutek czego zostały one zaniechane.

Znane metody wykazywały między innymi następujące wady. Przy hydrolizie za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego należy stosować wysoką temperaturę i ciśnienie, przy czym nie można stosować przerobu ciągłego. Otrzymuje się

2

przy tym 3—6% roztworu cukru, a straty kwasu siarkowego wynoszą 10—20% w stosunku do wydajności cukru. Natomiast przy prowadzeniu procesu hydrolizy za pomocą przesyconego kwasu solnego, odzyskiwanie kwasu następuje z dużymi trudnościami. Tylko część kwasu odzyskuje się bowiem w postaci przesyconej, a większość odzyskuje się w postaci bardziej rozcieńczonej i nie można jej wprost przez destylację przetworzyć w kwas przesycony z uwagi na to, że chlorowodór tworzy z wodą mieszaninę azeotropową. Z tego względu trzeba stale do tego procesu doprowadzać gazowy chlorowodór. Jeżeli do hydrolizy stosuje się stężony kwas siarkowy, to do wydzielenia go z produktu potrzebna jest kłopotliwa dializa, a następnie trzeba kwas ponownie odwadniać aby otrzymać kwas stężony.

Dalszą wadą znanych metod było to, że jako surowiec stosowano stosunkowo drogie drewno.

Wiele spośród złóż węgla brunatnego zawiera tak zwane ksylity lub lignity, które wydobywa się wraz z węglem, lecz które następnie oddziela się od niego, gdyż przeszkadzają one w jego dalszym przerobieniu. W ksylitach, które zawierają fosylne, tylko częściowo zwęglone drewno, struktura drewna jest jeszcze wyraźnie widoczna. Dotychczas zakres ich stosowalności jest jednak nieduży. Ponieważ ksylity zawierają 8—45% fosylnej celulozy, przeto poszukiwano przydatnej technicznie metody hydrolizy pozwalającej na

przeprowadzenie celulozy otoczonej fosylną ligniną, substancjami huminowymi itp. w cukier.

Jak się okazało podczas badań, można ksylity shydrolizować w podobnych warunkach jak drewno, jednakże niedogodności występujące przy hydrolizie drewna są w tym przypadku — z uwagi na występujące substancje towarzyszące — jeszcze większe. Tak więc na przykład przy stosowaniu do hydrolizy przesyconego kwasu solnego, jego regeneracja jest jeszcze trudniejsza i droższa, gdyż kwas ten zostaje rozcieńczony w jeszcze większym stopniu. Stosując do hydrolizy rozcieńczony kwas siarkowy uzyskuje się bardziej rozcieńczone roztwory cukrów, a tym samym zużycie kwasu w przeliczeniu na jednostkę uzyskanego cukru jest większa. Ponadto usuwanie z perkolatora masy pozostającej po hydrolizie jest trudniejsze, gdyż jest ona bardzo zbita i wykazuje jeszcze strukturę surowca.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania glukozy z ksylitów, która następnie mogłaby być wykorzystana na przykład do wytwarzania białka paszowego w drodze biosyn-tezy. Dążono przy tym do znalezienia metody hydrolizy przebiegającej pod normalnym ciśnieniem, w sposób ciągły i umożliwiającej łatwe odzyskiwanie kwasu.

Cel ten według wynalazku osiągnięto dzięki temu, że hydrolizę celulozy w ksylitach lub lignitach do cukrów, a zwłaszcza do glukozy prowadzi się za pomocą 18—25% roztworu kwasu solnego w temperaturze 80—105°C i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Korzystnie prowadzi się hydrolizę za pomocą mieszaniny azeotropowej, otrzymywanej podczas destylacji wodnych roztworów kwasu solnego w temperaturze procesu wynoszącej 95—105°C. Kwas można wówczas regenerować po prostu przez destylację i zwracać go do procesu hydrolizy. Również regeneracja mniej więcej 16% kwasu solnego uzyskiwanego po przemyciu pozostałości po hydrolizie wodą metodą przeciwpłdową nie przedstawia trudności, gdyż przez frakcjonowane oddestylowanie wody można podnieść stężenie kwasu łatwo do stężenia mieszaniny azeotropowej.

Scukrzenie ksylitów można prowadzić w sposób okresowy przez traktowanie rozdrobnionych ksylitów w więzach z wykładziną kwasoodporną strumieniem gorącego kwasu solnego. Przy odpowiednim połączeniu wielu wień hydrolizę można prowadzić na zasadzie ekstrakcji przeciwpłdowej. Najkorzystniej jest jednak pracować metodą ciągłą przeciwpłdową w reaktorze Wanderbetta, przy czym rozdrobnione ksylity transportuje się w kwasoodpornej rurze, na przykład za pomocą ślimaka, w przeciwpłdzie do strumienia gorącego kwasu solnego.

W zależności od petrografii ksylitów, stężenie kwasu i temperatury reakcji można w ciągu 4—8 godzin osiągnąć ponad 90%-ową hydrolizę fosylnej celulozy. Korzystnie jest jednak shydrolizować tylko do 80—90% celulozy, gdyż jej hydrolizie towarzyszy rozkład glukozy. Glukoza powinna więc zostać jak najprędzej usunięta z miesza-

ny reakcyjnej. Czasokres przebywania glukozy w reaktorze nie powinien przekroczyć 1—2,5 godzin. W takich warunkach można osiągnąć wydajność glukozy wynoszącą 70—80% wydajności teoretycznej. Stężenie glukozy w roztworze wynosi 3—6% w zależności od zawartości celulozy w ksylitach, napełnienia reaktora oraz sposobu prowadzenia procesu. Im większa jest zawartość celulozy i większe jest napełnienie reaktora, tym większe stężenie cukru można uzyskać w produkcie hydrolizy. Ponadto wyższe stężenie glukozy uzyskuje się w procesie ciągłym niż w procesie okresowym. Zawartość cukru w roztworze hydrolizatu można oczywiście jeszcze zwiększyć, jeżeli hydroli-zat utrzymuje się dłużej w mieszaninie reakcyjnej lub jeżeli skróci się okres przebywania ksylitów w mieszaninie reakcyjnej, jednak wtedy zmniejsza się wydajność cukru na skutek silniejszego rozkładu cukru lub niecałkowitej hydrolizy fosylnej celulozy ksylitów. Ponieważ ksylity nie zawierają już prawie wcale hemicelulozy więc w przeciwieństwie do procesów scukrzania drewna nie potrzeba stosować hydrolizy wstępnej w celu wytworzenia pentoz.

Hydroliza fosylnej celulozy przebiega w podanych wyżej warunkach mniej więcej całkowicie aż do glukozy, a zawartość oligomerycznych cukrów w hydrolizacie jest mała. Uzyskiwany kwaśny roztwór glukozy zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem do konsystencji syropu zawierającego 60—70% glukozy i 10—12% kwasu solnego. Oddestylowany kwas solny zwraca się do procesu hydrolizy. Przy stężeniu roztworu glukozy następuje częściowa jej rewersja, która jednak przy prędkim odparowaniu i następującym po nim rozcieńczeniu syropu wodą do stężenia mniej więcej 200 g/l nie jest znaczna. Otrzymane roztwory można po zubożeniu poddać bezpośrednio na przykład fermentacji drożdżowej w celu uzyskania białka paszowego. Jeżeli chce się uzyskać czystą glukozę, to należy w znany sposób usunąć część pozostałości kwasu solnego przez destylację z parą wodną, następnie rozcieńczyć syrop wodą i ogrzewać pod ciśnieniem w temperaturze 130°C w celu shydrolizowania małych ilości oligomerów. Po usunięciu resztek kwasu solnego za pomocą jonitów roztwór zagęszcza się i glukozę krystalizuje w znany sposób.

Przykład I. 100 części wagowych-powietrznie suchych ksylitów o zawartości 39,5% celulozy traktowano w temperaturze 105°C 20% kwasem solnym w przeciwpłdowym urządzeniu ekstrakcyjnym, składającym się z czterech wień. Napełnienie aparatury wynosiło mniej więcej 350 kg ksylitów/m³. Czas przebywania poszczególnych szarzy ksylitów w aparaturze wynosił 3,5 godzin, a czas przebywania hydrolizatu — 1 godzinę. Kwaśny hydrolizat zawierał średnio 3% glukozy. Po oddestylowaniu kwasu solnego pod próżnią otrzymano 33,3 części wagowe glukozy (76% wydajności teoretycznej) w postaci 60%-owego syropu zawierającego 12% kwasu solnego.

Przykład II. 100 części wagowych rozdrobnionych powietrznie-suchych ksylitów, zawierają-

cych 44% celulozy prowadzono w przeciwwądzie do 20,3%-owego kwasu solnego w temperaturze 105°C w aparaturze składającej się z cylindrycznej rury ze ślimakiem transportowym. Napełnienie wynosiło ca 280 kg ksylitów/m³. Czasokres przebywania ksylitów w reaktorze wynosił mniej więcej 4 godziny, a hydrolizatu — 1,5 godziny. Uzyskany kwaśny roztwór zawierał średnio 47 g glukozy/l. Roztwór ten odparowywano pod zmniejszonym ciśnieniem stopniowo najpierw za pomocą destylatora obiegowego, a następnie cienkowarstwowego aż do stężenia 67%. Wydajność 35,3 części wagowe (72,5% wydajności teoretycznej).

Przykład III. 100 części wagowych rozdrobnionych powietrznie-suchych ksylitów o zawartości celulozy wynoszącej 29,9% prowadzono w przeciwwądzie do 21,5% kwasu solnego przy temperaturze 100°C w aparaturze składającej się z cylindrycznej rury, zaopatrzonej w ślimak transportowy. Napełnienie wynosiło 280 kg ksylitów/m³. Czas przebywania ksylitów w aparaturze wynosił mniej więcej 4 godziny, a hydrolizatu — mniej więcej 1,6 godziny. Uzyskany roztwór zawierał średnio 34 g glukozy/l. Roztwór ten odparowywano w sposób opisany w przykładzie II. Wydajność glukozy wynosiła 23,4 części wagowe (70,5% wydajności teoretycznej).

Przykład IV. 100 części wagowych rozdrobnionego powietrznie-suchego ksylitu o zawartości celulozy 33,8% traktowano nieprzerwanie w przeciwwądzie w aparaturze składającej się z cylindrycznej rury ze ślimaczną transporterową, w temperaturze 105°C, w sposób ciągły w strumieniu 18%-wego kwasu solnego. Gęstość wypełnienia wynosiła około 300 kg ksylitu/m³. Czas przebywania ksylitów w przestrzeni reakcyjnej wynosił około 6,5 godzin, zaś hydrolizatu

około 1,4 godziny. Hydrolizat o zawartości ca 34 g glukozy/l zagęszczano w próżni analogicznie jak w przykładzie II.

Wydajność glukozy: 27,8 części (74% wydajności teoretycznej w odniesieniu do stałej celulozy).

Przykład V. 100 części wagowych rozdrobnionego powietrznie-suchego ksylitu o zawartości celulozy 33,8% traktowano w przeciwwądzie w strumieniu roztworu 25%-owego kwasu solnego w aparaturze składającej się z cylindrycznej rury ze ślimaczną transporterową w temperaturze 90° w sposób ciągły. Czas przebywania ksylitu w mieszaninie reakcyjnej wynosił 8,5 godzin, zaś hydrolizatu 2 godziny. Przy gęstości wypełnienia około 300 kg ksylitu/m³ hydrolizat zmieszany z kwasem solnym zawierał około 33 g glukozy/l. Hydrolizat zagęszczano analogicznie jak w przykładzie II.

Wydajność glukozy: 27,1 części (72,3% wydajności teoretycznej w obliczeniu do celulozy stałej).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania glukozy lub jej roztworów, **znamienny tym**, że fosylną celulozę zawartą w ksylitach lub lignitach z węgla brunatnego poddaje się hydrolitycznej odbudowie do glukozy za pomocą 18—25%-owego kwasu solnego przy temperaturze 80—105°C pod normalnym ciśnieniem.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrolizę prowadzi się za pomocą azeotropowej mieszaniny kwasu solnego i wody.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że hydrolizę prowadzi się w przeciwwądzie metodą ciągłą.