

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30601

Kl. 89 i, 1/02

C13k 1102

Chemische Fabrik Löwenberg Dr. Warth & Co., Löwenberg in Schlesien

Sposób frakcjonowanej hydrolizy celulozy

Zgłoszono 13 czerwca 1939

Udzielono 8 maja 1942

Pierwszeństwo: 20 czerwca 1938 (Niemcy)

Jest rzeczą znaną, że celulozę można przeprowadzić w glukozę przez działanie przesyconym kwasem solnym lub też stężonym kwasem solnym wprowadzając w obecności produktu przeznaczonego do hydrolizy chlorowódz gazowy.

Gdy na materiał zawierający celulozę działa się przesyconym kwasem solnym, wówczas wywiązują się duże ilości ciepła. To podniesienie temperatury prowadzi do powstawania reakcji ubocznych, które zmniejszają wydajność produktów ulegających fermentacji. Ciała wytworzone przez te reakcje uboczne stanowią bezwodniki cukrów oraz produkty ich polimeryzacji; mogą one być ciemno zabarwione i aż czarne i ulegają bardzo trudno hydrolizie albo nawet wcale jej nie ulegają.

Przedstawionych niedogodności można uniknąć przeprowadzając hydrolizę celulozy stopniowo w warunkach zmienianych za każdym razem. Wykryto, że dla każdego poszczególnego stopnia hydrolizy mogą być stworzone warunki zapewniające jego najlepszy przebieg. Jeżeli zastosuje się takie warunki, które dla poszczególnych stopni hydrolizy są szczególnie korzystne, to udaje się uzyskać z celulozy glukozę względnie substancje ulegające fermentacji i nie trzeba się liczyć ze znacznie większym powstawaniem produktów ubocznych i substancji nieulegających hydrolizie.

Sposób można w praktyce przeprowadzać tak, że materiał zawierający celulozę zwilża się stężonym kwasem solnym, poprzednio oziębionym do bardzo niskiej tem-

peratury, np. 0°C i niższej, przy czym należy uważać, aby temperatura mieszaniny nie podnosiła się. Następnie mieszaninę umieszcza się w zbiorniku, pozwalającym na wprowadzanie chlorowodoru w stanie gazowym, przy czym i w tym przypadku należy zwracać uwagę na to, aby temperatura masy pozostawała możliwie niska. Pod działaniem wytwarzanego przesyconego kwasu solnego przy utrzymywaniu niskiej temperatury celuloza przechodzi do roztworu jako hydroceluloza. Skoro tylko przebieg ten zakończy się, przerywa się reakcję, ponieważ dalsze prowadzenie hydrolizy w obecności przesyconego kwasu solnego w drugim stopniu sposobu prowadziłoby do tworzenia się niepożądanych produktów ubocznych.

Drugi stopień hydrolizy osiąga najkorzystniejszy przebieg w obecności stężonego kwasu solnego. Wobec tego po ukończeniu reakcji trzeba usunąć przesyconie kwasu solnego. Można to osiągnąć wprowadzając do mieszaniny wodę lub wodę rozpyloną. Można również postępować w ten sposób, że powoli zmniejsza się ciśnienie, pod którym znajdował się układ, i wypompuje pary kwasu solnego. Pary te mogą być następnie wprowadzane z powrotem do obiegu w innym miejscu.

Uzyskana mieszanina składa się z pozostałości przerabianego surowca i roztworu hydrocelulozy w stężonym kwasie solnym. Pozostałość można obecnie oddzielić od tego roztworu przez zwykłe osadzenie lub sączenie lub też w jakikolwiek inny nadający się do tego sposób. Jest rzeczą celową przemyć pozostałość stężonym kwasem solnym.

Hydrocelulozę, otrzymaną w ten sposób, pozostawia się do dalszej hydrolizy w jej rozpuszczalniku — kwasie solnym. Aby przebieg hydrolizy znacznie skrócić, korzystne jest ogrzewanie. W temperaturze roboczej np. około 70° następuje bardzo szybko przejście hydrocelulozy w glukozę

i otrzymuje się jasno zabarwiony roztwór, z którego uzyskuje się dużą wydajność glukozy względnie substancji ulegających fermentacji. Przy pomocy tego nowego sposobu można obecnie w ciągu jednej godziny dojść od celulozy aż do glukozy, podczas gdy dotychczas znane sposoby potrzebowały do tej przemiany od 12 do 24 godzin czasu.

Przy przeprowadzaniu pierwszego stopnia sposobu chodzi przede wszystkim o szybkie usuwanie wytwarzanego ciepła. W podobnych przypadkach umiano sobie pomagać w ten sposób, że wkładano surowiec do środków emulgujących, do których dodawano rozpuszczalników organicznych, jak benzyny lub mieszaniny czterochloru węgla z benzyną. To samo jednak działanie osiąga się przy pomocy samego tylko kwasu solnego, użytego do hydrolizy, jeżeli się go używa w takich ilościach, aby surowiec tworzył zawiesinę właśnie w kwasie solnym. Wówczas obok chemicznego działania kwasu solnego wyzyskuje się również jego fizyczną właściwość odprowadzania ciepła.

Silne oziębienie surowca można doprowadzić szczególnie daleko przez zastosowanie suchego lodu lub śniegu z dwutlenku węgla jako środka chłodzącego. Ten środek chłodzący wprowadza z korzyścią bezpośrednio do substancji.

Jeżeli zawierający celulozę materiał rozdrobni się w środku, w którym powstaje zawiesina, i w celu przeprowadzenia celulozy w cukier wprowadzi kwas solny w postaci gazu, wówczas powstaje przesycony kwas solny.

Gdy na materiał zawierający celulozę działa przesycony kwas solny, to celuloza materiału rozpuszcza się jako hydroceluloza. Jeżeli w dalszym ciągu przesycony kwas solny działa na hydrocelulozę, to powstaje nie tylko glukoza, lecz również bezwodniki cukrów mające skłonność do polimeryzacji. Zarówno te bezwodniki, jak i w większym jeszcze stopniu powstałe z nich produkty

polimeryzacji stawiają duży opór hydrolizie i nie dają się wcale przeprowadzić z powrotem w glukozę albo tylko z trudem. Z tego powodu powstają straty wydajności substancji ulegających fermentacji, a ponieważ te substancje nieulegające fermentacji wykazują ciemne zabarwienie, cały produkt zamienia się w ciemną masę.

Powyższych trudności można uniknąć przez zastosowanie sposobu opisanego poniżej. Wykryto, że można dojść do znacznie lepszych wyników, jeżeli reakcję przeprowadzi się w dwóch stopniach. Pierwszy stopień stanowi działanie przesyconego kwasu solnego na materiał zawierający celulozę. Działanie to przerywa się, skoro tylko utworzy się hydroceluloza, co zwykle zachodzi po upływie 15 minut do jednej godziny. Ma się rozumieć, że czas ten waha się zależnie od surowca, który poddaje się działaniu, i musi być ustalany od przypadku do przypadku. Wtedy rozpoczyna się drugi stopień. Odbywa się to celowo w ten sposób, że materiał nierozpuszczony oddziela się od cieczy przez osadzenie, sączenie lub w jakikolwiek inny odpowiedni sposób. Ciecz składa się tedy ze środka, w którym powstaje zawiesina, oraz z roztworu hydrocelulozy w przesyconym kwasie solnym. Roztwór ten można oddzielić od środka, w którym powstaje zawiesina, przez zwykłe oddzielanie warstwami. W razie potrzeby roztwór hydrocelulozy można uwolnić od środka zawiesinowego przez odparowanie go w temperaturze leżącej poniżej temperatury późniejszej pracy. W tym celu wybiera się temperaturę destylacji środka zawiesinowego w ten sposób, aby przechodził on w stan lotny w temperaturze leżącej poniżej temperatury późniejszej pracy.

Otrzymany roztwór hydrocelulozy w przesyconym kwasie solnym ogrzewa się, aby odpędzić nadmiar kwasu solnego, znajdującego się w postaci gazu. Gazowy kwas solny i ewentualnie przechodzący również środek zawiesinowy można w odpowiedni

sposób otrzymać z powrotem i wprowadzić z powrotem do obiegu. Pozostały roztwór składa się ze stężonego kwasu solnego i rozpuszczonej hydrocelulozy. Przy ogrzaniu, zastosowanym dla odpędzenia kwasu solnego i ewentualnie środka zawiesinowego, następuje równocześnie przejście hydrocelulozy w glukozę, przy czym, praktycznie biorąc, w zupełności uniemożliwia się powstawanie bezwodników cukrów i produktów ich polimeryzacji, którego można się było obawiać w obecności przesyconego kwasu solnego. Otrzymuje się czysty roztwór, słabo tylko zabarwiony, który jako ciecz ulegająca fermentacji może po odpowiednim rozcieńczeniu spełnić swe zadanie jako pożywka przy wytwarzaniu drożdży.

Jest rzeczą znaną, że celulozę można przeprowadzić w cukier, jeżeli materiał zawierający celulozę rozdrobni się w środku zawiesinowym, nie rozpuszczającym ani celulozy, ani cukru, i praktycznie biorąc niemieszącym się z wodą, a następnie do zawiesiny wprowadzi się gazowy kwas solny i wytworzy przesycony kwas solny.

Przy działaniu przesyconego kwasu solnego na materiał zawierający celulozę otrzymuje się produkt końcowy, który jednak z powodu zaszłych reakcji ubocznych zawiera nie tylko cukier, lecz również substancje o dużym ciężarze cząsteczkowym, czarnej barwy. Najpierw powstaje z celulozy hydroceluloza. W wyniku dalszej odbudowy tworzy się z niej poprzez różne produkty pośrednie glukoza. Jednak obok tego powstają bezwodniki cukrów, mające skłonność do polimeryzacji. Bezwodniki cukrów, jak i tworzące się z nich produkty polimeryzacji, nie nadają się częściowo do dalszej hydrolizy i nie dają z tego powodu cukru ulegającego fermentacji. Wydajność celulozy scukrzonej jest wskutek tych niepożądanych przebiegów znacznie zmniejszona.

Stwierdzono obecnie, że można całkowicie lub przynajmniej w znacznym stopniu

uniknąć tworzenia się bezwodników cukrów, jak również powstających z nich produktów polimeryzacji, jeżeli reakcję przeprowadza się dwustopniowo. W pierwszym stopniu procesu materiał zawierający celulozę przez krótki czas, a więc w ciągu 15 minut do jednej godziny, poddaje się w przedstawiony sposób działaniu przesyconego kwasu solnego. Czas, w ciągu którego zachodzi działanie, jest uzależniony od surowca i może wahać się w pewnych granicach. Hydroceluloza, powstająca podczas przebiegu pierwszego stopnia reakcji, rozpuszcza się również jeszcze w stężonym kwasie solnym.

Skoro tylko utworzy się hydroceluloza, przerywa się reakcję przez zmianę stanu przesyconia kwasu solnego na stan stężenia. Można to np. skutecznie w ten sposób, że do mieszaniny reakcyjnej, składającej się ze środka zawiesinowego, ligniny i hydrocelulozy, wprowadza się zimną lub ciepłą wodę względnie parę wodną w ilości odpowiadającej wytwarzaniu stężonego kwasu solnego.

Mieszaninę reakcyjną można wprowadzać do naczynia, do którego wdmuchuje się przez dyszę mgłą wodną. Ilość dodanej wody reguluje się tak, aby woda po wchłonięciu nadmiaru chlorowodoru gazowego utworzyła stężony kwas solny. Mieszaninę reakcyjną można również wprowadzać do zimnej lub ciepłej wody albo wdmuchiwać lub rozpylać pod ciśnieniem do przestrzeni wypełnionej parą.

Wprowadzanie do naczynia jest szczególnie korzystne, ponieważ przy tym usuwa się bardzo szybko hydrolityczne działanie przesyconego kwasu solnego i przerywa każdą dalszą reakcję, która mogłaby być niepożądana.

Z mieszaniny reakcyjnej usuwa się nierozpuszczone pozostałości przez osadzanie, sączenie lub w jakikolwiek inny odpowiedni sposób. Środek zawiesinowy usuwa się przez odparowywanie, przy czym temperaturę wrzenia środka zawie-

sinowego ustala się korzystnie tak, aby temperatura potrzebna do usunięcia go leżała poniżej temperatury, w której pozostały roztwór poddany zostanie następnie scukrzeniu.

Skoro tylko przesycony kwas solny przeprowadzi się w stężony kwas solny, ogrzewa się mieszaninę reakcyjną, aby przyspieszyć przemiany, które należy przeprowadzić następnie. Jeżeli się czeka wystarczająco długo, można pożądaną reakcję następną przeprowadzić również w zwykłej temperaturze. Okazało się jednak celowym ogrzewać mieszaninę reakcyjną do mniej więcej 70°C, ponieważ w temperaturze tej następuje bardzo szybko scukrzenie utworzonej hydrocelulozy. Przy takim przeprowadzaniu sposobu po mniej więcej 10 minutach otrzymuje się już stopień scukrzenia, przy którym osiąga się wysoką wydajność glukozy.

Otrzymany roztwór cukru jest, w przeciwieństwie do czarnego cukru, o którym była mowa na początku, jasno zabarwiony i można z niego zrobić wyjątkowo korzystną pożywkę do celów wytwarzania drożdży, np. przez odpowiednie rozcieńczenie i doprowadzenie do najkorzystniejszego pH przez zobojętnienie przy pomocy amoniaku, przy czym równocześnie chlorek amonowy, powstający przy zobojętnianiu, służy jako nieorganiczne źródło azotu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób frakcjonowanej hydrolizy celulozy, znamieny tym, że hydrolizę celulozy przeprowadza się stopniowo przez działanie najpierw przesyconym kwasem solnym, następnie przerywanie biegu reakcji i wreszcie doprowadzanie reakcji do końca w stężonym kwasie solnym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że pierwszy stopień hydrolizy w przesyconym kwasie solnym przeprowadza się

w niskiej temperaturze, korzystnie w temperaturze 0°C i niższej.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że drugi stopień hydrolizy w stężonym kwasie solnym przeprowadza się korzystnie w temperaturze podwyższonej, najlepiej w temperaturze mniej więcej 70°C.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że przesycony kwas solny przeprowadza się w stężony kwas solny przez doprowadzanie odpowiedniej ilości wody.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że przesycony kwas solny przeprowadza się w stężony kwas solny przez odparowywanie nadmiaru kwasu solnego.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że do silnego chłodzenia stosuje się suchy lód lub śnieg z dwutlenku węgla.

7. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do scukrzania celulozy przy pomocy środka zawiesinowego i chlorowodoru gazowego, znamienny tym, że materiał zawierający celulozę poddaje się najpierw działaniu przesyconego kwasu solnego i przerywa postępowanie, skoro nastąpi rozpuszczenie pozostałej hydrocelulozy w przesyconym kwasie solnym, następnie zaś usuwa się nierozpuszczone pozostałości i oddziela przesycony roztwór kwasu solnego od środka zawiesinowego.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że przesycony roztwór kwasu solnego ogrzewa się tak długo, aż usunie się przesylenie.

9. Sposób według zastrz. 7 — 8, znamienny tym, że przy ogrzewaniu przesyconego roztworu kwasu solnego usuwa się równocześnie środek zawiesinowy.

10. Sposób według zastrz. 7 — 9, znamienny tym, że ogrzewanie prowadzi się mniej więcej do 70°C.

11. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że na materiał zawierający celulozę działa się najpierw przesyconym kwasem solnym, następnie usuwa przesylenie i otrzymany roztwór poddaje scukrzeniu.

12. Sposób według zastrz. 11, znamienny tym, że przesylenie kwasu solnego usuwa się przez dodawanie wody.

13. Sposób według zastrz. 11 — 12, znamienny tym, że przesylenie usuwa się przy pomocy pary wodnej.

14. Sposób według zastrz. 11 — 13, znamienny tym, że mieszaninę reakcyjną uwalnia się od części nierozpuszczonych.

15. Sposób według zastrz. 11 — 14, znamienny tym, że roztwór hydrocelulozy w stężonym kwasie solnym ogrzewa się do mniej więcej 70°C.

Chemische Fabrik Löwenberg
Dr. Warth & Co.
Zastępca: inż. W. Römer
rzecznik patentowy

