

Warszawa, 25 kwietnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C13K 3100

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21237.

Kl. 89 i, 1/02.

Holzhydrolyse Aktiengesellschaft
(Heidelberg, Niemcy).

Sposób wytwarzania cukrów krystalicznych z roztworów cukru drzewnego.

Zgłoszono 5 kwietnia 1934 r.

Udzielono 20 marca 1935 r.

Pierwszeństwo: 7 kwietnia 1933 r. (Niemcy).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób krystalizacji cukru w postaci inwertowanej, np. glukozy albo ksylozy z mieszaniny cukrów, węglowodanów i zanieczyszczeń organicznych tak, jak go się otrzymuje z materiałów roślinnych np. drzewa, przy hydrolitycznej obróbce kwasami. Roztwory cukru drzewnego, których dotyczy wynalazek niniejszy, różnią się bardzo od roztworów glukozy, otrzymywanych np. przez hydrolizę skrobi. Już analityczny skład cukru ze zdrewniałych części roślin różni się znacznie od cukru skrobiowego. Podczas gdy np. cukier skrobiowy składa się prawie całkowicie z glukozy oraz niewielkiej ilości cukru polimerycznego (dekstryny) i substancji organicznej, to

cukier, otrzymywany z drzew iglastych, zawiera okragło 65% glukozy, 17% mannozy, 10% ksylozy, kilka procentów fruktozy, galaktozy, cukrów polimerycznych, substancji organicznych oraz kwasów uronowych. Prócz tego, zależnie od sposobu wytwarzania roztworu cukru drzewnego, roztwór ten wykazuje znacznie większą zawartość zanieczyszczeń organicznych, niż cukier skrobiowy. Wreszcie rodzaj materiału wyjściowego, stosowanego do wytwarzania roztworów cukru drzewnego, zależnie od tego, czy będzie to drzewo z drzew liściastych, czy iglastych, wywiera znaczny wpływ na skład otrzymanego roztworu.

Pomimo, że jest nadzwyczaj trudno

wyosobnić glukozę w stanie dostatecznie czystym, to okazało się, że krystalizacja zachodzi zupełnie dobrze, jeśli różne rodzaje cukru są zmieszane w odpowiednim stosunku. Zgodnie z wynalazkiem zawartość mannozy reguluje się tak, że otrzymuje się masę krystaliczną, która pomimo znacznego stężenia cukru nie krzepnie w zwykłej temperaturze (jak np. cukier skrobiowy o tej samej zawartości cukrów redukujących), lecz zachowuje pewnego rodzaju konsystencję pastowatą, co umożliwia dobre odcisnięcie ługu macierzystego w prasie sączkowej, albo w prasie wysokociśnieniowej, albo przez odwirowanie w wirówce.

Podczas odciskania masy krystalicznej, w której ługu macierzystym znajduje się zhydrolizowana hemiceluloza, korzystnie mannoza, działanie prasy można znacznie spotęgować, podnosząc powoli temperaturę do 80°C w ciągu odciskania. Dzięki obecności hemicelulozy otrzymuje się twardy placek wyłokowy, przyczem kryształy w podwyższonej temperaturze nie przechodzą w lepki ługu macierzystym do roztworu. Poniższa tablica wyjaśnia wpływ temperatury podczas odciskania kryształów na zawartość cukru i na usuwanie składników popiołowych przy niezmiennych warunkach pozostałych.

temperatura podczas stłaczania	otrzymany wodzian glukozy	placek wyłokowy, zawartość chlorków
20°	83%	0,6% Cl
40°	86%	0,3% Cl
60°	88%	0,1% Cl
80°	90%	0,06% Cl

Istnieje kilka możliwości nastawiania żądanej korzystnej zawartości mannozy w różnych gatunkach cukru drzewnego. Można np. cukier z drzewa drzew iglastych, bogaty w mannozę, mieszać z cukrem z drzewa z drzew liściastych, ubogim w mannozę, w taki sposób, żeby ilość man-

nozy wraz z innymi obcymi gatunkami cukru wynosiła 5 — 10% całej ilości cukru. Ta zawartość cukrów obcych jest odpowiednia, aby zapobiec krzepnięciu papki krystalicznej nawet przy znacznych stężeniach cukru i umożliwić dobre odcisnięcie nieskrystalizowanego ługu macierzystego wraz ze zwykłymi jego zanieczyszczeniami.

Można również wysoką zawartość mannozy w cukrze z drzewa z drzew iglastych obniżyć do żadanego stopnia, stosując, jako materiał wyjściowy, drzewo drzew iglastych, częściowo zhydrolizowane. W tym przypadku przed całkowitem scukrzeniem ługuje się drzewo rozcieńczonymi kwasami lub alkalkami tak, iż zostaje zeń uprzednio usunięta łatwo się hydrolizująca hemiceluloza, złożona prawie w 50 procentach z mannozy. Przy następującym potem scukrzeniu pozostałości drzewnej, uprzednio wyługowanej, otrzymuje się cukier, zawierający odpowiednią ilość, to jest 8% mannozy. Przy użyciu drzewa z drzew liściastych do wytworzenia glukozy krystalicznej, można najpierw usunąć główną część pentoz przez scukrzenie częściowe. Jeśli następnie pozostałość drzewną scukrzyć całkowicie, to można ewentualnie otrzymać roztwory, wykazujące zawartość obcych cukrów, niedostateczną do osiągnięcia opisanego wyniku. W takich przypadkach można dodawać odpowiednią ilość mannozy, otrzymywanej np. przez częściowe scukrzenie drzewa, uboższego w pentozy. Proces ten można również uskutecznić w taki sposób, że mieszaniny różnych uprzednio obrobionych gatunków drzewa poddaje się scukrzeniu łącznie.

Do przeróbki na kryształy glukozy nadają się np. roztwory cukrowe, zawierające 5% mannozy i mniejszą ilość innych domieszek. W tym celu z cukrów drzewnych, otrzymanych wyżej wspomnianymi sposobami postępowania, wytwarza się syropy, wykazujące znaczne stężenie cukru, np.

65 — 75%. Niepotrzebny jest przytem tak wysoki stopień czystości roztworów cukru, żeby substancja sucha zawierała powyżej 90% glukozy. Syrop zaszczenia się małą ilością czystego wodzianu lub bezwodnika glukozy. Ilość, używana do zaszczenia, wynosi np. 1% całkowitej ilości cukru. Następnie krystalizację uskutecznia się w podwyższonej temperaturze, powoli mieszając masę.

Jako materiał wyjściowy, stosuje się np. 70%-owy syrop cukru drzewnego, zawierający na 100 części cukru 92 części glukozy i pentoz, około 5 części mannozy i 3 części cukru, podobnego do galaktozy. Przez krystalizację z mieszaniem otrzymuje się 55 kg glukozy, wolniej od innych gatunków cukru, a zawartość chlorków z 0,8% Cl w syropie wyjściowym spada do 0,025% Cl w cukrze krystalicznym.

Temperatura krystalizacji podczas otrzymywania glukozy, zawierającej wodę, może np. przy stężeniu cukru = 65% wynosić pierwszego dnia 40°C, drugiego dnia 38°C, a trzeciego dnia 35°C. Podczas wytwarzania bezwodnika glukozy przy stężeniu cukru = np. 85% utrzymuje się temperaturę 50°C. Gdy krystalizacja posunie się tak daleko, iż powstanie gęsta papka krystaliczna, wtedy masę odwirowuje się w wirówce. Dobrze ukształtowane kryształy pryzmatyczne dadzą się łatwo uwolnić od przylegającego ługu macierzystego przez wynycie małą ilością wody. To wymywanie można uskutecznić bez znaczniejszej straty cukru, ponieważ ług macierzysty jest łatwo rozpuszczalny i nie wykazuje skłonności do ponownej krystalizacji, dzięki czemu możliwe się staje również całkowite, praktycznie biorąc, usunięcie stosunkowo znacznych ilości składników nieorganicznych zapomocą jednego, jedynego zabiegu krystalizacji, jeżeli krystalizację, jak podano, prowadzić w obecności 5—10% cukrów obcych, zwłaszcza mannozy.

Przy zmniejszeniu zawartości mannozy

poniżej 5% otrzymuje się masy krystaliczne szybciej i twardziej krzepnące. Zwiększając zawartość mannozy aż do 10%, potęguje się jej działanie upłynniające. Poniższe wyniki doświadczeń wykazują wpływ mannozy w cukrze drzewnym na wydajność i konsystencję otrzymywanych kryształów.

zawartość mannozy	wydajność kryształów	konsystencja kryształów
17%	35%	miękkie, odsączalne
14%	45%	półstałe, odciskalne
10%	73%	stałe, odciskalne
5%	80%	bardzo stałe, odciskalne pod wysokim ciśnieniem
1%	90%	twarde, niestłaczalne

Jeśli zawartość mannozy zbliża się do 17%, to krystalizacja w cieple staje się niemożliwa. Można wtedy jeszcze pracować jedynie w temperaturze 20°C lub niższej. Przy stężeniach cukru = 60% i 65% otrzymuje się w tym przypadku miękką masę dobrze ukształtowanych kryształów, które bez trudu można odcisnąć w prasie sączkowej lub podobnej. Odciskanie wykonywa się tak, że nadmiar niekrystalizujących gatunków cukru zostaje usunięty, a pozostaje placek wytlókowy o żądanej zawartości cukrów obcych. Po ponownem rozpuszczeniu placka wytlókowego można wykonać drugą krystalizację w wyżej opisanych warunkach.

Natomiast przy użyciu roztworów glukozy, wolnych od mannozy, papka krystaliczna w pewnem stadium krystalizacji bardzo szybko przybiera konsystencję nieodpowiednią do dalszej obróbki; zwłaszcza jeśli pracuje się przy dużem stężeniu cukru, to może się zdarzyć, że masa po upły-

wie krótkiego czasu staje się zupełnie sztywna albo też, przy niedostatecznej uwadze, przekształca się na drobne brudne kryształy, niedające się dobrze oczyścić. Niedogodności tych unika się dzięki obecności mannozy. Nawet przy dużym stężeniu cukru i mniej ostrej kontroli otrzymuje się wtedy łatwo dające się oddzielić dobrze ukształtowane kryształy, których czystość jest znacznie większa od czystości materiału wyjściowego. Zawartości cukrów obcych nie można już wogóle stwierdzić, a składniki popiołowe znajdują się w ilościach, dopuszczalnych nawet w produktach czystych.

Korzystne działanie mannozy ujawnia się również podczas krystalizacji ksylozy. Również i tutaj obecność mannozy wraz z innymi gatunkami cukru i podobnymi do cukrów składnikami substancji drzewnej pozwala na otrzymywanie dobrze ukształtowanych kryształów, dających się łatwo oczyszczać, podczas gdy zwykle tworzą się małe, źle ukształtowane kryształy, wykazujące skłonność do spiekania się i trwale zatrzymujące ług macierzysty.

Podczas krystalizacji ksylozy dobrze jest roztworowi cukru nadać słabą kwasowość, odpowiadającą $p_H = 1$ do $0,1$. Jeśli po zaszczepieniu mieszać powoli w temperaturze około 40°C , to już po kilku godzinach występuje obfita krystalizacja. Po oddzieleniu ługu macierzystego przez odciśnięcie lub odwirowanie i ewentualnie późniejsze przemycie niewielkimi ilościami cieczy otrzymuje się przez jednorazową krystalizację czystą ksylozę.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cukrów krystalicznych z roztworów cukru drzewnego, np. z otrzymanych przez scukrzenie zdrewniałych materiałów roślinnych roztworów glukozy, ksylozy, mannozy i t. d., znamienny tem, że w roztworach tych obok rodzaju

cukru, przeznaczonego do krystalizacji (glukozy albo ksylozy), ilość cukrów monomerycznych, nieprzeznaczonych do wykrywania (cukrów obcych, a zwłaszcza mannozy), nastawia się na 5—10% w stosunku do całkowitej ilości cukru, następnie pozwala się wykrywać i oddziela ług macierzysty.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w temperaturach 35 — 50°C , powoli mieszając i ewentualnie po zaszczepieniu rodzajem cukru, przeznaczonym do krystalizacji, wytwarza się sztywną papkę krystaliczną, którą przez odwirowanie i wymycie uwalnia się od ługu macierzystego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że roztworom cukru, z których ma wykrywać ksyloza, nadaje się słabą kwasowość, odpowiadającą $p_H = 1$ do $0,1$.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamienny tem, że krystalizację uskutecznia się w roztworach o szczególnie dużym stężeniu cukru, które może wynosić aż do 85% całkowitej ilości cukru.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że żądany stosunek ilościowy ustala się przez zmieszanie cukru, bogatego w mannozę, np. z drzewa drzew iglastych, z cukrem, ubogim w mannozę.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że żądane stosunki ilościowe nastawia się przez to, że z drzewa drzew iglastych przed całkowitem scukrzeniem wyciąga się część łatwo się hydrolizującej hemicelulozy, albo drzewo drzew iglastych i drzewo drzew liściastych, wzięte w odpowiednim stosunku, scukrza się razem.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w roztworach cukru drzewnego, zawierających mniej niż 5% cukrów obcych, żądany stosunek ilościowy nastawia się przez dodanie łatwo się hydrolizującej hemicelulozy z bogatych w mannozę materiałów wyjściowych.

8. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tem, że w przeznaczonym do wykry-
stalizowania roztworze cukru drzewnego,
zawierającym więcej niż 10% cukrów ob-
cych, żądany stosunek ilościowy nastawia
się przez to, że najpierw pozwala się kry-
stalizować w zwykłej temperaturze, na-
stępnie papkę krystaliczną oddziela się od
ługu macierzystego na prasach sączko-
wych, rozpuszcza się ją potem znowu i
krystalizuje jeszcze raz.

9. Sposób według zastrz. 8, znamien-
ny tem, że podczas odciskania zawierają-

cych mannozę mas krystalicznych tempe-
raturę powoli się podnosi.

10. Sposób według zastrz. 9, znamien-
ny tem, że odciskanie posuwa się tak da-
leko, aby wykrystalizowany gatunek cu-
kru powstawał w postaci twardych płytek,
wolnych od ługu macierzystego.

Holzhydrolyse
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.