

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30741

Kl. 89 i, 1/02

Chemische Fabrik Löwenberg Dr. Warth & Co, Löwenberg

Sposób hydrolizowania celulozy

Zgłoszono 7 marca 1939

Udzielono 8 lipca 1942

Pierwszeństwo: 21 marca 1938 dla zastrz. 3 — 6, 8 — 11; 22 marca 1938 dla zastrz. 1, 2, 7, 12 — 17 (Niemcy)

Jest już rzeczą znaną, że celulozę można z korzyścią hydrolizować przez wytwarzanie jej zawiesiny w cieczy organicznej i wprowadzanie następnie chlorowcowodoru w stanie gazowym, ewentualnie pod ciśnieniem. Sposób według wynalazku niniejszego dotyczy udoskonaleń tej metody pracy.

Ważne zadanie przy hydrolizie celulozy stanowi przyspieszenie procesu rozszczepiania i zapewnienie wysokiej wydajności cukru w stanie stałym, nadającego się do spożycia. Spostrzeżono, że jest rzeczą korzystną, jeżeli zawierający celulozę surowiec włoży się do ciepłej wody przed traktowaniem go chlorem i dwutlenkiem siarki.

Przy scukrzaniu substancji, zawierających celulozę, stosowano dotychczas drzewo przeschnięte. Kładziono szczególny nacisk na przesuszenie, ponieważ utrzymywano się w przekonaniu, że przeschnięty materiał zawierający celulozę łatwiej przyjmuje środek rozszczepiający, aniżeli materiał wilgotny, i tym samym daje się szybciej i gruntowniej rozszczepić. Najwyżej uważano za dopuszczalne, przy użyciu np. drzewa z lasu, stosować je jako drzewo świeże.

Obecnie stwierdzono, że rozszczepianie substancji zawierających celulozę, np. drzewa, w celu scukrzenia ich, przebiega znacznie korzystniej wtedy, gdy substancje te poddaje się przed rozszczepieniem daleko posuwanemu pęcznieniu.

Stwierdzono obecnie, że hydroliza substancji zawierających celulozę, np. drzewa, najczęściej nie przebiega tak szybko i zupełnie, jakby tego należało oczekiwać teoretycznie. Jako przyczynę tego opóźnienia hydrolizy i niepełnego przebiegu reakcji stwierdzono, obok innych czynników, również powietrze zamknięte w częściach trachealnych i międzykomórkowych substancji, zawierających celulozę, np. drzewa. Słupki powietrza, znajdujące się w tych wąskich względnie włoskowatych przestrzeniach pustych, stawiają znaczny opór przy usuwaniu ich, i przy hydrolizie nie udaje się cieczy dotrzeć aż do tych miejsc. Ten więc materiał, który między innymi wypełniony jest bąnkami powietrza, nie może ulegać scukrzeniu.

Wskutek tego, że substancje zawierające celulozę, np. drzewo, poddaje się daleko posuniętemu pęcznieniu, usuwa się między innymi również w ten sposób powietrze, zamknięte w elementach trachealnych i międzykomórkowych, i udostępnia przez to miejsca te działaniu cieczy rozszczepiającej.

Jednak przy tym spęcznianiu ważne jest nie tylko samo usunięcie zamkniętego powietrza; nasiąknięcie drzewa wodą względnie środkiem, w którym powstaje zawiesina, lub roztworami ułatwia właściwie również posuwanie się cieczy rozszczepiającej do wszystkich potrzebnych miejsc.

To spęcznianie substancji zawierających celulozę, np. drzewa, przed rozszczepianiem może tedy być przeprowadzane w ten sposób, że materiał ten wkłada się do wody i pozostawia przez odpowiedni czas jej działaniu. Przebieg ten idzie znacznie szybciej, jeżeli dopomaga się naturalnemu pęcznieniu przez to, że wodę utrzymuje się stale w stanie ciepłym. Na przykład przy spęcznianiu mączki drzewnej celowe jest ten materiał surowy zmieszać z wodą i równocześnie poddać go działaniu pary. Można jednak również poddawanie działaniu pary

przeprowadzać bez uprzedniego zmieszania z wodą lub inną cieczą.

Zamiast wody można np. stosować również rozcieńczony kwas solny. Takie spęcznianie w rozcieńczonym kwasie solnym może być dokonywane przez wkładanie materiału wyjściowego do cieczy lub też w ten sposób, że surowiec rozkłada się cienką warstwą, np. na sitach itd., i rozpyla rozcieńczony kwas solny w postaci drobnej mgły.

Sposób według wynalazku nie ogranicza się jednak w żadnym razie do tych cieczy wymienionych. Nadają się do tego właściwie wszelkiego rodzaju środki wywołujące pęcznienie.

W wielu przypadkach drzewo użyte jako materiał wyjściowy zawiera żywice organiczne i substancje podobne. Jeżeli żywice te pozostaną w materiale wyjściowym, to późniejsze działanie kwasu solnego na te żywice, przy hydrolizie substancji zawierających celulozę, prowadzi do produktów rozpadu, np. do substancji z grupy pinenu, które wstrzymują hydrolizę. Rozszczepianie tych substancji zawierających celulozę może być przeprowadzane nie tylko za pomocą kwasu solnego, lecz również za pomocą innych kwasów chlorowcowych. Jednak we wszystkich przypadkach poddawanie substancji zawierających celulozę zabiegowi wstępnemu jest w równym stopniu korzystne.

W celu usunięcia tych żywic organicznych używa się według wynalazku takich cieczy, które te żywice rozpuszczają, a następnie powodują pęcznienie materiału wyjściowego. Można jednak ewentualnie usuwać żywice również w znany sposób odpowiednim rozpuszczalnikiem, a następnie spęcznianie przeprowadzać przy pomocy innej cieczy.

We wszystkich tych przypadkach uzyskuje się przyspieszone pęcznienie materiału zawierającego celulozę.

Pęcznienie to można jeszcze bardziej

spotęgować przez wstępne poddanie materiału wyjściowego działaniu chloru i (lub) dwutlenku siarki. Jeżeli w tym celu używa się samego tylko chloru, to przy następnym użyciu do spęczniania wody powstaje kwas solny. Użycie samego tylko dwutlenku siarki posiada znów tę zaletę, że przygotowuje hydrolizę. Jeżeli wszakże materiał wyjściowy traktuje się wstępnie chlorem w stanie gazowym i dwutlenkiem siarki w stanie gazowym, to przy późniejszym spęcznianiu w wodzie powstaje kwas siarkowy, który powoduje przyspieszenie pęcznienia, a następnie również jak i kwas solny powoduje hydrolizę celulozy w materiale wyjściowym.

Okres czasu rozszczepiania można jeszcze bardziej skrócić przez użycie środków zawieszinowych, posiadających małe napięcie powierzchniowe. Napięcie powierzchniowe można ewentualnie zmniejszyć przez dodanie środków flotacyjnych lub środków zwilżających. Korzystnie jest pracować z emulsjami środków zawieszinowych i wodnych roztworów kwasów chlorowcowych.

Ważne jest następnie, aby użyte ciecze względnie roztwory posiadały odpowiedni ciężar właściwy. Ten ciężar właściwy musi być tak duży, aby rozszczepiane substancje zawierające celulozę unosiły się w nich. Na przykład przy przerabianiu drzewa o ciężarze właściwym 1,15 ciężar właściwy cieczy może wynosić mniej więcej 1,10.

Te ciecze organiczne nie powinny następnie wchłaniać w siebie chlorowcowodorów, nie powinny prócz tego również rozpuszczać cukru, wchłaniać wody i wreszcie naruszać celulozę.

Ciecze te powinny zatem jedynie zwilżać materiał przeznaczony do hydrolizy.

Z wodą nie mogą się tworzyć żadne emulsje trwałe, jednak może się okazać celowym wytwarzanie emulsji przejściowych. Przy wytwarzaniu odpowiedniej cieczy postępuje się zatem w ten sposób, że np. benzen miesza się z cieczami wyżej

wrzącymi, które posiadają również większy ciężar właściwy, jak np. czterohydronaftalenem (tetraliną) względnie dziesięciohydronaftalenem (dekaliną) i czterochlorkiem węgla, a do tej mieszaniny dodaje się jakiegokolwiek znanego środka zwilżającego, np. ze stosowanych w przemyśle włókienniczym, np. metyloheksaliny. Dodatek ten, w znacznym stopniu podnoszący zdolność zwilżającą cieczy, ma ponadto na celu dostosować ciężar właściwy cieczy do ciężaru właściwego substancji zawierającej celulozę i mającej być rozszczepioną. Zmiany ciężaru właściwego uzyskuje się w trakcie procesu za pomocą dalszych dodatków, które ciężar właściwy zwiększają względnie obniżają.

Sporządza się więc emulsję kwasu chlorowcowodorowego, powodującego rozszczepianie, ze środkiem, w którym powstaje zawiesina. Gdy później do tej emulsji włoży się substancję zawierającą celulozę, która ma być rozszczepiona, to emulsja się rozkłada. Celowe jest ponadto wprowadzanie do tej przejściowo utworzonej emulsji stężonego chlorowcowodoru albo w stanie gazowym, albo jako cieczy.

Dalej jest rzeczą konieczną rozdzielenie produktów powstałych przy stosowaniu sposobu opisanego na początku opisu. W tym celu można skutecznie wyzyskać tworzenie się emulsji. Przed rozpoczęciem hydrolizy sporządza się emulsję dwóch cieczy, która po skończonej reakcji sama się rozkłada i przez utworzenie warstw powoduje oddzielenie się substancji stałych od roztworu cukru. W jednej warstwie znajduje się wówczas cały cukier, w drugiej zaś — lignina, która od środka, w którym powstaje zawiesina, może być łatwo oddzielona przez sączenie lub w jakikolwiek inny odpowiedni sposób.

Według wynalazku stosuje się tedy rozmaite ciecze, które są w stanie wywołać dokładny rozdział produktów powstałych podczas procesu. Postępuje się przy tym

w ten sposób, że do tych cieczy dodaje się środków emulgujących i wytwarza się emulsję z wodnymi roztworami kwasów chlorowcowodorowych. Do tej emulsji wkłada się materiał zawierający celulozę, ewentualnie przesuszony. Materiał ten odciąga wodę i niszczy tym samym utworzoną emulsję, która się później sama rozkłada na dwie fazy. Jako wodnego roztworu kwasu do wytworzenia emulsji używa się produktu, który powstaje jako faza para- wa przy suszeniu przemycanego roztworu cukru w odpowiednich aparatach suszących. Parę tę skrapla się i używa jej do wytworzenia emulsji. Ciecz, w której następuje rozszczepienie, można np. sporządzić również w ten sposób, że wytwarza się emulsję z wody i substancji organicznych nie rozpuszczających kwasu chlorowcowodorowego i do tej emulsji wprowadza się gazowy kwas chlorowcowodorowy. Emulsja ta jest z początku trwała i rozpada się dopiero po wprowadzeniu środka niszczącego emulsję, którym może być substancja zawierająca celulozę i przeznaczona do rozszczepienia, np. drzewo.

Jako środki, w których powstaje emulsja, wchodzi pod uwagę np. czterochlorek węgla lub benzyna. Można również mieszać te dwie ciecze, mianowicie w stosunku 125 części czterochloru węgla na 100 części benzyny. Również jako środek, w którym powstaje zawiesina, nadaje się dobrze di- sieńciohydronaftalen. Jako drugiej fazy używa się 30%-owego kwasu solnego, z którego wraz ze środkiem, w którym powstaje zawiesina, wytwarza się emulsję. Tworzenie się emulsji jest ułatwione, jeżeli doda się do mieszaniny 1% sześciohydrofenu (cykloheksanolu), a zdolność zwilżania może być zwiększona przez dodanie 1 — 1,5% sześciohydrometoksybenzenu.

Rozdzielania się produktów reakcji można uniknąć przez użycie produktów wyjściowych wolnych od ligniny. Jeżeli się wychodzi np. z mączki sosnowej, otrzymuje

się jako produkt końcowy mieszaninę ligniny, cukru i środka, w którym powstaje zawiesina. Z tej stałej mieszaniny można cukier względnie glukozę wymyć znanym sposobem. Jak wielkie są w tym przypadku ilości do ługowania, widać z tego, że np. drzewa szpilkowe, których często używa się do otrzymywania cukru, zawierają 30% i więcej ligniny.

Okazało się obecnie, że w pewnych przypadkach korzystniej jest wyjść z takich surowców zawierających celulozę, które zawierają jedynie małe ilości substancji drzewnikowych. Przy użyciu takiego materiału wyjściowego nie jest potrzebne ługowanie cukru względnie glukozy z powstałej mieszaniny ligniny i cukru.

Ten sposób pracy posiada ponadto tę zaletę, że do otrzymania cukru można użyć substancji takich, jakie dotychczas były nieużyteczne, a nawet mniej lub więcej odpadkowe.

Do tego celu nadaje się np. nać ziemniaczana, która dotychczas w najczęstszych przypadkach była spalana na polach, oraz odpadki bawełny.

Pomysł według wynalazku nie opiera się jedynie na wyzyskiwaniu odpadków dotychczas nieużytecznych, lecz pozwala na przeprowadzanie scukrzania w sposób znacznie prostszy i tym samym otrzymywanie żądanych produktów końcowych w sposób bardziej ekonomiczny, zwłaszcza w tych przypadkach, w których pożądaną jest otrzymywanie jedynie małych ilości substancji drzewnikowych.

Można uzyskać dobre rozdzielenie się produktów reakcji wówczas, jeżeli podda się je działaniu rozpuszczalnika, gdy jeszcze znajdują się one w zawieszynie. Przy hydrolizie powstaje czasem trudność przy oddzielaniu powstałego cukru od środka, w którym powstaje zawiesina, ponieważ tworzą się stosunkowo trwałe emulsje względnie zawiesiny. Należy jednak podkreślić, że nie chodzi tutaj o emulsję lub zawiesinę

w zwykłym znaczeniu tego określenia. Stwierdzono raczej, że poszczególne cząstki substancji zawierających celulozę i poddanych hydrolizie wykazują następujące właściwości.

Wewnątrz pojedynczej cząstki znajduje się niezmienniona lignina i dookoła tego rdzenia z ligniny znajduje się warstwa cukru utworzonego przez hydrolizę. Na tej znowu warstwie cukru trzyma się przez adsorpcję względnie absorpcję warstwa środka, w którym powstaje zawiesina. Jeżeli tedy z mieszaniny wydzielić trzeba cukier powstały w wyniku hydrolizy, to konieczne jest usunięcie z poszczególnych cząstek zaadsorbowanego względnie zaabsorbowanego środka, w którym powstaje zawiesina, a to w celu uwolnienia cukru, a tym samym umożliwienia oddzielenia ligniny.

Według wynalazku rozbijanie tych emulsji i zawiesin i połączone z tym oddzielanie cukru powstałego przez hydrolizę skutecznia się w ten sposób, że na mieszaninę, która ma być rozłożona, działa się środkami wymywającymi, jak np. wodą. Te środki wymywające mogą być zimne lub ciepłe i mogą być również np. cieczami kwaśnymi.

Użyty środek wymywający rozdziela te zawiesiny, musi więc posiadać takie właściwości, aby mógł rozpuścić zarówno cukier, jak i kwas użyty do hydrolizy.

Ilości użytego środka wymywającego i jego temperatura zależą od tego, jakie właściwości posiada zawiesina, która ma być rozbita, i w jaki sposób mają być dalej przerabiane roztwory, powstałe przy rozdzielaniu.

Jeżeli np. zastosuje się wodę jako środek wymywający, to należy zwrócić uwagę na to, czy otrzymany przez hydrolizę cukier ma być uzyskany w postaci suchej, czy też jako roztwór-pożywka dla mikroorganizmów. Jeżeli się zamierza otrzymać cukier w stanie stałym, wówczas używa się

małych ilości wody; jeżeli jednak chodzi o pożywkę, wówczas ilość wody można znacznie zwiększyć. Od tych różnych ilości jest jednak również zależna temperatura użytego środka wymywającego.

Mianowicie w obecności kwasu cukier jest rozkładany w temperaturze ponad 40°C. Jeżeli zatem ilość środka wymywającego jest mała, to jego temperatura musi leżeć poniżej tej temperatury granicznej. Jeżeli natomiast pracuje się większymi ilościami środków wymywających, wówczas nie ma potrzeby unikać wyższych temperatur, ponieważ przy utrzymanym silnym rozcieńczeniu nie następuje już rozkład.

Dobre rozłożenie zawiesiny jest konieczne również z tego powodu, że nieobecność kwasu jest wtedy szczególnie ważna, gdy się zamierza otrzymać cukier w stanie stałym. Jeżeli się mianowicie suszy cukier w wyższych temperaturach w obecności kwasu, wówczas następuje karmelizacja, otrzymany zaś produkt jest częściowo rozłożony i zabarwiony na czarno.

Pełne usunięcie kwasu przed rozdzielaniem nie jest jednak konieczne, jeżeli suszenie to przeprowadza się w takiej temperaturze, jaka leży poniżej temperatury rozkładu cukru. Zachodzi to np. w tym przypadku, gdy roztwór odparowuje się przy zastosowaniu gorącego prądu powietrza poruszanego z wielką szybkością, jak to między innymi zachodzi w suszarce Krausego i podobnych. Z powodu szybkiego parowania wewnątrz takich urządzeń temperatura obniża się bardzo silnie, leży zatem o wiele poniżej wspomnianej temperatury rozkładu.

Dodawanie środka wymywającego do emulsji i zawiesin, które mają być rozłożone, może według wynalazku następować np. w ten sposób, że środek wymywający i mieszaninę, która ma być rozłożona, prowadzi się w przeciwnym kierunku tych obydwóch prądów zależy od ciężarów

właściwych mieszaniny i środka wymywiającego. Podczas rozkładu, następującego wskutek tego, usunięta zostaje warstwa środka, w którym powstaje zawiesina, tworząca powłokę cząstki, i cukier się rozpuszcza. Rozkład następuje przy tym dzięki różnicy w ciężarach właściwych.

Rozdzielanie można jeszcze gruntowniej przeprowadzić przez to, że w ten sposób rozłożoną mieszaninę przepuszcza się przez urządzenie suszące, jak np. sito o małych otworach i (albo) płótno do sączenia względnie sączek do odsysania. Tu może ewentualnie nastąpić przemywanie wzrastającymi ilościami środka wymywiającego. Zatrzymywane są przy tym resztki substancji hydrolizowanych, zawierających celulozę. Zamiast sączka można również użyć wirówki, przez którą przechodzi rozłożona mieszanina i w której w znany sposób oddzielają się pozostałości hydrolizowanych substancji zawierających celulozę od roztworu cukru całkowicie wolnego od cząstek zawieszonych.

Wreszcie roztwór cukru musi być możliwie korzystnie sfermentowany. W tym celu wartość p_H doprowadza się do 3 — 6 przez wprowadzanie amoniaku w roztworze lub w postaci gazu przy równoczesnym rozcieńczaniu. W wyniku dodawania amoniaku przy zobojętnieniu kwasu powstaje odpowiedni związek chlorowcowaamonomowy. Jest nim np. salmiak, jeżeli do rozszczepiania użyto kwasu solnego, lub fluorek amonomowy, gdy rozszczepienia dokonano przy pomocy fluorowodoru. Związek chlorowcowaamonomowy tworzy nieorganiczne źródło azotu dla rozwoju mikroorganizmów.

Jako mikroorganizmy zużytkowujące wspomniane roztwory wchodzi przede wszystkim pod uwagę dzikie drożdże, z grupy *torula*, które wykazują w tych roztworach najsilniejsze działanie przy wartościach p_H wynoszących 3 — 6. Ponadto udaje się również osiągnąć doskonałe rezultaty przy pomocy wywoły-

waczy fermentacji butanolowej (alkoholu butylowego). Tego rodzaju beztlenowe bakterie wytwarzają np. również aceton. Wreszcie można również użyć *aspergillaceae* (pleśniaków), które wytwarzają np. kwas cytrynowy.

Proponowano już dla uzyskiwania drożdży z roztworu cukru innego rodzaju pracować w obecności związków amonowych, jako źródła azotu, jednak przy dawniejszym sposobie musiałoby się przejść przez reakcję zasadową, który to zabieg jest obcy niniejszemu sposobowi.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób hydrolizowania celulozy przez traktowanie kwasem chlorowcowodorowym w środku zawiesinowym, ewentualnie pod ciśnieniem, znamieny tym, że surowiec, np. drzewo, wkłada się przed rozszczepianiem do ciepłej wody.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że na surowiec, po namoczeniu go w ciepłej wodzie, a przed rozszczepianiem go, działa się chlorem i dwutlenkiem siarki lub jednym z tych dwóch gazów.

3. Sposób hydrolizy według zastrz. 1 — 2, znamieny tym, że jako środka, w którym zawieszają się materiały zawierające celulozę, który ma być rozszczepiony, używa się cieczy względnie roztworów o małym napięciu powierzchniowym.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że do środka zawiesinowego dodaje się środków flotacyjnych.

5. Sposób według zastrz. 3 — 4, znamieny tym, że do środka zawiesinowego dodaje się środków zwilżających.

6. Sposób według zastrz. 3 — 5, znamieny tym, że przed wprowadzeniem surowca wytwarza się z wodnym roztworem przejściowo trwałą emulsję ze środka zawiesinowego i roztworu.

7. Sposób według zastrz. 3 — 5, znamieny tym, że przed wprowadzeniem su-

rowca wytwarza się z wodą przejściowo trwałą emulsję ze środka zawiesinowego i wody.

8. Sposób według zastrz. 3 — 7, znamienny tym, że do emulsji wprowadza się chlorowcowodór w stanie gazowym.

9. Sposób według zastrz. 6 — 8, znamienny tym, że dodaje się środków emulgujących w celu ułatwienia tworzenia się emulsji cieczy stosowanych.

10. Sposób według zastrz. 6 — 9, znamienny tym, że stosuje się kwas chlorowcowodorowy w roztworze wodnym, powstający przy suszeniu roztworu cukru.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10, znamienny tym, że używa się produktu wyjściowego, praktycznie biorąc wolnego od ligniny, np. naci ziemniaczanej.

12. Sposób według zastrz. 1 — 11, znamienny tym, że w celu rozdzielenia produktów hydrolizy dodaje się do mieszaniny środków wymywających, które są zdolne rozpuścić zarówno cukier, jak i kwas hydrolizujący.

13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tym, że używa się wody o temperaturze nie wyższej jak 40°.

14. Sposób według zastrz. 12 — 13, znamienny tym, że otrzymany roztwór, ewentualnie sączony lub odwirowany, odparowuje się przez rozpryskiwanie.

15. Sposób według zastrz. 12 — 14, znamienny tym, że uzyskane kwaśne roztwory cukru doprowadza się do wartości pH wynoszącej 3 — 6 i poddaje fermentacji.

16. Sposób według zastrz. 15, znamienny tym, że wprowadza się amoniak w celu nastawienia wartości pH .

17. Sposób według zastrz. 15 — 16, znamienny tym, że do fermentacji stosuje się drożdże z gatunku *torula* oraz wywołujące fermentacji alkoholu butylowego i kwasu cytrynowego.

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