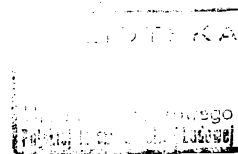


URZĄD PATENTOWY



C 1311 102



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 14880.

Kl. 89 i 1.

Société Anonyme des Distilleries des Deux-Sèvres\*)  
(Melle, Francja).

### Sposób scukrzania celulozy.

Zgłoszono 13 maja 1929 r.

Udzielono 26 października 1931 r.

Pierwszeństwo: 14 maja 1928 r. dla zastrz. 1—7; 30 stycznia 1929 r. dla zastrz. 8 (Belgja).

Scukrzanie celulozy zapomocą mieszanin kwasów organicznych i nieorganicznych jest znane. W patencie francuskim Nr 541048 do scukrzania i rozpuszczania celulozy stosuje się mieszaniny, w których „kwasy nieorganiczne znajdują się w ilości mniejszej od ilości kwasów organicznych”.

Jednakże dotychczas żaden z procesów chemicznych, opartych na tej zasadzie, nie okazał się skutecznym z różnych powodów, z których główne są przytoczone poniżej.

1. Pierwszym z nich jest niedostateczna aktywność odczynnika, zwłaszcza przy użyciu kwasu octowego lub jego wyższych

homologów, albo też przy użyciu kwasów zawierających pewną ilość wody. W tym ostatnim przypadku należy stosować znaczną ilość kwasów mineralnych (powyżej 10%), skutkiem czego następują znaczne trudności, związane z klasycznymi procesami, przy stosowaniu wodnych rozтворów kwasów nieorganicznych (na przykładzie aparatów, rozkład cukrów etc), prócz tego konieczne jest odzyskiwanie dużej ilości drogiego kwasu organicznego dodawanego w nadmiarze.

2. Drugim powodem jest niemożność osiągnięcia zadawalającego odzyskiwania kwasu organicznego, wprowadzonego w celu scukrzania przez prostą destylację w

\*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcami są: Eloi Ricard i Henri Martin Guinot w Melle (Francja).

próżni. W rzeczywistości bowiem jest bardzo trudno ogrzać równomiernie w próżni masę żle przewodzącą ciepło, jak np. trociny drzewne, z drugiej zaś strony pozostałość, złożona z ligniny i cukrów, zatrzymuje znaczne ilości kwasów, które przechodzą następnie do roztworu wodnego, ulegają zobojętnieniu i ostatecznie zostają stracone.

Wynalazek niniejszy pozwala na usunięcie wszystkich wyżej wymienionych wad.

Polega on na działaniu kwasem mrówkowym na substancję celulozową zupełnie wysuszoną, czystą lub zmieszaną z innymi produktami, przyczem celuloza przekształca się na mrówczany celulozy; przemianę tę można osiągnąć jedynie zapomocą bezwodnego albo bardzo stężonego kwasu mrówkowego, zawierającego niewielką ilość kwasów lub soli katalizujących.

Otrzymanych mrówczanów nie wydzieła się z masy, lecz hydrolizuje bezpośrednio w środowisku kwasu mrówkowego dość stężonego, stopniowo dodając niewielką ilość wody i ułatwiając reakcję zapomocą ogrzewania i mieszania. Jeśli próbka obrabianej lepkiej masy nie daje osadu z wodą, to obróbkę można uważać za skończoną. Wystarczy następnie zakończyć przemianę dekstryn na cukry, stosując zwykłą metodę, polegającą na gotowaniu pod ciśnieniem zwykłym lub zwiększonym, przyczem produkt reakcji otrzymuje się w postaci rozcieńczonego roztworu wodnego, po wprowadzeniu w razie potrzeby dodatkowej ilości kwasu mineralnego.

Charakterystyczną cechą sposobu według wynalazku jest proces odzyskiwania kwasu mrówkowego, użytego celem spowodowania scukrzenia. Proces ten polega na odciągnięciu tego kwasu po pierwszej hydrolizie bądźto zapomocą destylacji w obecności cieczy nierozpuszczalnej lub słabo rozpuszczalnej w wodzie, zdolnej do wytworzenia z kwasem mrówkowym mie-

szaniny azeotropowej, bądźteż zapomocą destylacji w obecności alkoholu, dającego z kwasem mrówkowym lotny mrówczan, który się następnie zmydla w celu zregenerowania kwasu i alkoholu, wprowadzanych zpowrotem do cyklu fabrykacji, bądźto, po rozpuszczeniu kwasu mrówkowego razem z cukrami w wodzie, wyciąga się go w przeciwnym kierunku, stopniowo wyczerpując jego zawartość rozpuszczalnikami nierozpuszczalnymi lub słabo rozpuszczalnymi w wodzie. Te trzy sposoby, umożliwiające pracę ciągłą oraz całkowite odzyskiwanie kwasu, można stosować bez różnicy.

Jeżeli idzie o sam proces formylowania, to jako katalizatory można stosować kwasy: siarkowy, chlorowodorowy, fosforowy, siarkawy, benzeno-sulfonowy, tolueno-sulfonowy, i t. d., albo też sole, jak: chlorek cynku, wapnia, żelaza, dwusiarczyn oraz wogóle wszelkie katalizatory już używane do otrzymywania estrów celulozy.

W celu ułatwienia reakcji dobrze jest stosować podgrzewanie, które oczywiście można prowadzić mniej ostrożnie, niż w przypadku, w którym po reakcji koniecznym byłoby wydzielanie utworzonych mrówczanów, w celu jakiegokolwiek ich zastosowania technicznego. Prócz tego, ponieważ ostatecznym celem wynalazku jest otrzymanie cukrów fermentujących, więc wytworzenie się pewnej ich ilości w pierwszej fazie formylowania nie jest szkodliwe dla całości procesu. Proces ten można prowadzić bardzo szybko, ogrzewając masę, np., do 70—80°C, a nawet wyżej, zależnie od rodzaju użytego katalizatora; w tych warunkach odczynnik mrówkowy działa nawet na „chlorowodorową ligninę”, która może dać znaczną ilość fermentujących cukrów redukujących.

Aby jeszcze wzmocnić działanie kwasu mrówkowego na celulozę, można na tę ostatnią działać uprzednio rozcieńczonymi roztworami kwasów mineralnych, w celu mniej lub bardziej zupełnego przekształ-

cenia jej na hydrocelulozę, jak się to robi przy otrzymywaniu estrów celulozy. Stężenie i temperaturę reagujących kwasów można zmieniać.

Ten sposób postępowania zaleca się zwłaszcza, jeśli idzie o obróbkę drewna, w celu ostatecznego otrzymania cukrów fermentujących w jakikolwiek sposób. Istotnie, bowiem, ta obróbka wstępna powoduje przekształcenie pentozanów w pentozy, które można usunąć i przekształcić na cenny produkt-furfurol. Z drugiej zaś strony, gdyby produkty te pozostały w drewnie podczas scukrzania, przekształciłyby się one częściowo na furfurol i produkty huminowe, zachowujące się jako trucizny względem drożdży lub pewnych mikroorganizmów i utrudniające w ten sposób fermentację.

Proces można prowadzić jak niżej:

W baterji dyfuzyjnej dowolnego typu, złożonej z osobnych elementów, umieszcza się drewno uprzednio odpowiednio rozdrobnione. Następnie wprowadza się w krążenie wrzący wodny roztwór kwasu siarkowego 5% w baterji (można również użyć kwaśny siarczan sodowy lub potasowy lub inny odczynnik zdolny do hydrolizowania pentozanów).

Pentozany nierozpuszczalne przekształcają się powoli na pentozy rozpuszczalne; ekstrakcja jest ilościowa i przy pomocy baterji o dostatecznej ilości elementów otrzymuje się z jednej strony celulozę nie zawierającą pentozanów, z drugiej zaś pentozy, zawierające do 200 i więcej gramów cukrów redukujących w postaci arabinozy. Roztwór ten stanowi dobry materiał wyjściowy do otrzymywania furfurołu lub do fermentacji zawartych w nim pentoz. Otrzymana celuloza, przemyta jednokrotnie i wysuszona, gotowa jest do scukrzania.

Zauważono również, że, aby spowodować scukrczenie zamiast obrabiać produkt celulozowy kwasem bezwodnym lub bar-

dzo stężonym w postaci cieczy, można także hydrolizować i formylować substancję celulozową, stosując pary bezwodnego lub bardzo stężonego kwasu mrówkowego w pierwszej fazie i pary rozwodnionego kwasu mrówkowego w drugiej fazie reakcji. W razie potrzeby można pracować pod zmniejszonym ciśnieniem, w celu ułatwienia procesu, gdy formylowanie lub hydrolizę prowadzi się w temperaturze niższej od temperatury wrzenia kwasu bezwodnego czy rozwodnionego.

Ostateczna obróbka scukrzonego materiału, a zwłaszcza usuwanie zatrzymanej w nim niewielkiej ilości kwasu mrówkowego odbywa się jak niżej.

Przykład 1. Bierze się 100 g miazgi papierniczej zawierającej 4% wilgoci i dodaje się 400 cm<sup>3</sup> bezwodnego kwasu mrówkowego, zawierającego 2% kwasu siarkowego. Ogrzewa się do 75—80°C. Reakcja jest szybka, po dwóch godzinach przemiana na mrówczany jest prawie całkowita. Następnie dodaje się stopniowo 25 cm<sup>3</sup> wody, poczem dodaje się wody w nadmiarze, przyczem nie wydziela się żaden osad. Hydrolizę kończy się zapomocą ogrzewania do 130°C w ciągu pół godziny z dodatkiem 25 g kwasu siarkowego.

Miareczkowanie wykazuje 112 g cukrów redukujących w postaci glukozy, co stanowi wynik zbliżony do wydajności teoretycznej, biorąc oczywiście pod uwagę ilość wody, zawartej w materiale wyjściowym.

Przykład 2. Do specjalnego aparatu zaopatrzonego w mieszadło wsypuje się 100 kg suchych trocin, wolnych od pentoz, i dodaje się 200 kg kwasu mrówkowego bezwodnego, zawierającego 4 kg kwasu siarkowego o 66° Bé (2%). Całość ogrzewa się w przybliżeniu do 80°C przez 6 godzin, następnie do masy dodaje się stopniowo 25 l wody, stale mieszając i podtrzymując temperaturę.

Po upływie tego czasu właściwe scu-

krzanie jest skończone. Cukry wyciąga się zapomocą stopniowego wymywania możliwie małą ilością wody, następnie oddziela się kwas mrówkowy, bądźto zapomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami, bądź też zapomocą destylacji w obecności alkoholu. Otrzymuje się wodny roztwór cukrów, których hydrolizę kończy się przez gotowanie z dodatkiem niewielkiej ilości kwasu mineralnego.

W ten sposób otrzymuje się roztwór cukrowy, który po zobojętnieniu łatwo fermentuje i z którego można otrzymywać alkohol, alkohol butylowy i aceton, kwas masłowy, mlekowy i t. d. Wydajność cukrów redukujących zmienia się zależnie od rodzaju użytego drewna, czasu ogrzewania oraz szczegółów prowadzenia procesu, lecz zawsze jest doskonała i odpowiada naogół wytwarzaniu 25 do 35 l czystego alkoholu na 100 kg suchych trocin wolnych od pentoz.

Pozostałą ligninę można zwęglić, spalić lub zużytkować inaczej.

Przykład 3. Przykład ten dotyczy odmiany sposobu opisanego w poprzednim przykładzie, w którym po dokonaniu formylowania i pierwszej hydrolizy celulozy odzyskuje się kwas mrówkowy, przesycający ligninę, przeprowadzając przez nią przy jednoczesnym ogrzewaniu i mieszaniu pary benzenu (t. wrz. 80°, 2 C), porównując kwas w postaci dwuskładnikowej mieszaniny azotropowej, wrzącej w 71°C i zawierającej około 31 części kwasu mrówkowego.

Mieszanina ta rozdziela się na dwie warstwy; warstwę dolną (około 21%) tworzy kwas bezwodny mrówkowy (z wyjątkiem początku destylacji), zawierający w roztworze nieco benzenu (10%). Warstwę tę można użyć bezpośrednio do ostatecznego scukrzania, lub też poddać obróbce w celu otrzymania bezwodnego i czystego kwasu mrówkowego. Ligninę, zawierającą cukry i otrzymaną jako pozostałość, zale-

wa się wodą; zawarty ewentualnie benzen oddziela się przez dekantację i odzyskuje, wreszcie hydrolizę kończy się w zwykły sposób.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób scukrzania celulozy, znamienny tem, że najpierw przekształca się celulozę na mrówczany celulozy, działając na nią kwasem mrówkowym, poczem otrzymane mrówczany hydrolizuje się i hydrolizę uzupełnia przez gotowanie cukrów i dekstryn w roztworze wodnym w obecności kwasu mineralnego pod ciśnieniem albo bez ciśnienia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że formylowanie uskutecznia się zapomocą kwasu mrówkowego bezwodnego lub bardzo stężonego w obecności małej ilości kwasów lub soli, stosowanych zwykle jako katalizatory przy otrzymywaniu estrów celulozy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że formylowanie uskutecznia się zapomocą kwasu mrówkowego bezwodnego lub bardzo stężonego, stosując ogrzewanie w celu przyspieszenia reakcji.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że hydrolizę mrówczanów uskutecznia się, bez oddzielania ich od masy, w stężonym środowisku kwasu mrówkowego, dodając stopniowo małe ilości wody i najlepiej przyspieszając reakcję zapomocą ogrzewania i mieszania.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że kwas mrówkowy odzyskuje się całkowicie bądźto zapomocą destylacji w obecności cieczy, tworzącej z nim mieszaninę azeotropową, bądź też zapomocą destylacji w obecności alkoholu zdolnego do wytworzenia lotnego mrówczanu, dającego się łatwo oddzielić i następnie zmydlić, w celu regenerowania kwasu i alkoholu, bądź wreszcie przeprowadzając początkowo kwas mrówkowy razem z cukrami do

roztworu wodnego, a następnie wyciągając ten kwas stopniowo w przeciwnym kierunku za pomocą rozpuszczalników nierozpuszczalnych lub słabo rozpuszczalnych w wodzie.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że na celulozę lub odpadki celulozowe przed scukrzaniem działa się w razie potrzeby rozcieńczonym kwasem w celu wytworzenia hydrocelulozy, dzięki czemu następuje, poza ułatwieniem ostatecznego scukrzania, całkowite odciążenie pentoz, otrzymywanych w stężonych wodnych roztworach, poczem pentozy te można stosować do otrzymywania furfurołu, do rozmaitych fermentacyj lub do wszelkich innych celów.

7. Sposób według zastrz. 1 w zastosowaniu do ligniny znajdującej się w drzewie, znamieny tem, że przynajmniej czę-

ściowo działa się na ligninę odczynnikami mrówkowym zgodnie z zastrz. 1 lub 2, aby otrzymać cukry redukujące i fermentujące.

8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że formylowanie uskutecznia się zapomocą par kwasu mrówkowego bezwodnego lub bardzo stężonego, poczem przeprowadza się hydrolizę zapomocą par kwasu mrówkowego mniej lub więcej rozcieńzonego (np. par mieszaniny kwasu mrówkowego z wodą o temperaturze wrzenia) lub zapomocą pary wodnej.

Société Anonyme  
des Distilleries  
des Deux-Sèvres.  
Zastępca: M. Skrzyżkowski,  
rzecznik patentowy.