

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 89 (1).

Izdan 1 avgusta 1935.

PATENTNI SPIS BR. 11758

Holzhydrolyse Aktiengesellschaft, Heidelberg, Nemačka.

Postupak za spravljanje kristalisanog šećera iz šećernih rastvora, dobivenih iz drveta.

Prijava od 2 aprila 1934.

Važi od 1 decembra 1934.

Traženo pravo prvenstva od 7 aprila 1933 (Nemačka).

Predmet ovog pronalaska sastoji se u tome, da se omogući kristalisanje šećera u invertnom obliku, kao glukoze ili ksiloze iz smeše šećera, karbohidrata i organskih primesa, kao što se dobivaju iz biljnih materija kao što je drvo, hidrolizom pri tretiranju sa kiselinom. Rastvori šećera iz drveta, na koje se pronalazak odnosi, mnogo se razlikuju od rastvora glukoze, koji se dobivaju na pr. hidrolizom skroba. Već i analitički sastav šećera iz biljnih delova, koji su prešli u drvo, znatno se razlikuje od skrobnog šećera. Dok se na pr. jedan skrobni šećer, koji može da se upotrebi za kristalizovanje, sastoji skoro potpuno iz glukoze pored jedne male količine polimernog šećera (dekstrin) i organske supstance, sadrži šećer, koji dobiven iz drveta četinara okruglo 65% glukoze 17% manoze, 10% ksiloze nekoliko procenata fruktoze, galaktoze polimernih šećera organskih substanci i uronske kiseline. Ovaj sadrži znatno veće količine organskih primesa, — što zavisi od načina, na koji je spravljen rastvor šećera iz drveta — od skrobnog šećera. Na analitički sastav šećera iz drveta ima bitnog uticaja i vrsta polaznog materijala, da li je upotrebljeno drvo četinara ili lisnatog drveća za spravljanje rastvora šećera od drveta.

Dok je neobično teško samo glukozu izolovati u dovoljno čistom stanju, nadjeno je da kristalizovanje ide dobro ako su razne vrste šećera prisutne u odredjenom odnosu u smeši. Po ovom pronalasku sadržina u

manozu reguliše se tako, da se dobije jedna kristalna masa, koja u prkos visokoj sadržini šećera neće da postane čvrsta na običnoj temperaturi (kao na pr. skrobni šećer sa istom sadržinom šećera, koji redukuje) nego sadrži neku pastu sličnu konzistenciju, tako da je moguće odvojiti tečnost u jednoj presi za cedjenje ili presi za visoki pritisak ili centrifugiranjem.

Pri presovanju jedne kristalne mase ako tečnost, iz koje su se izdvojili kristali sadrži hidrolizovanu hemicelulozu, prvenstveno manozu, može da se dejstvo prese znatno poveća time, što se temperatura u toku presovanja polako poveća do 80° C. Zahvaljujući hemicelulozi dobija se jedan tvrd čist kolač, a da se kristali na povećanoj temperaturi ne rastvore u vizkoznoj tečnosti. Niže data tabela pokazuje kakav uticaj ima temperatura za vreme presovanja kristala pri inače jednakim uslovima na sadržinu šećera i odstranjivanje sastojaka pepela.

Temperatura pri presovanju:	Dobiveni kolač	
	hidrat glukoze	sadrži hlorida
20°	83%	0.6% Cl
40°	86%	0.3% Cl
60°	88%	0.1% Cl
80°	90%	0.06% Cl

Za podešavanje željene povoljne količine manoze kod raznih vrsta šećera iz drveta, postoji više mogućnosti. Na pr. može se šećer iz drveta četinara, koji je bogat u manozu tako pomešati sa šećerom iz

drveta lisnatog drveća, da količina manoze bude zajedno sa drugim stranim šećerima oko 5% do 10% od ukupne količine šećera. Ova količina stranih šećera može da spreči ščvršćavanje kristalne kaše čak i pri velikoj koncentraciji šećera i da omogući preso- vanjem jedno lako potiskivanje tečnosti, koja ne kristališe sa njenim ostalim pri- mesama.

Moguće je i veliku količinu manoze u šećeru iz drveta četinara svesti na željenu meru time, što se vrši prethodno jedno delimično rastavljanje drveta četinara. U ovom se slučaju ekstrahuje drvo pre pot- pune saharifikacije sa razblaženim kiselina- ma ili alkalijama, tako, što se prethodno odstrani hemiceluloza, koja se lako hidro- lizuje a koja se sastoji od oko 50% manoze. Pri saharifikaciji, koja naknadno sleduje, prethodno ekstrahovanog ostatka drveta, dobija se tada jedan šećer, koji sadrži po- desnu količinu manoze od 8%.

Kod drveta lisnatog drveća može se odstraniti prvo glavna količina pentoza je- dnom delimičnom saharifikacijom, radi spravljanja kristalizovane glukoze. Ako se ostatak drveta zatim potpuno saharifikuje, mogu eventualno postati rastvori, koji sadrže su- više malo stranih šećera za postizavanje opisanog efekta. U ovakvim slučajevima dodaje se u potrebnoj količini manozu, koja je dobivena na pr. delimičnom saharifika- cijom drva, koja su siromašna u pentoza. Kombinacija se može u danom slučaju i tako izvesti, što se saharifikuju smeše pret- hodno tretiranih raznih vrsta drva.

Na pr. za preradu na kristale glukoze podesni su rastvori šećera iz drva, koji sa- drže 5% manoze i jedan mali deo ostalih primesa. Radi toga spravi se sirup iz, pret- hodno pomenutim načinima, dobivenog še- ćera iz drva, kojima je koncentracija šećera 65—75%. Pri ovom nije potreban tako visok stepen čistoće šećernih rastvora da suva supstanca sadrži preko 90% glukoze. Kri- stalizovanje se izaziva u sirupu sa malo čistog hidrata ooonosno anhidrida glukoze. Količina sa kojom se izaziva kristalizovanje čini na pr. 1% od ukupne količine šećera. Kristalizovanje se izvodi tada na povišenoj temperaturi uz lagano mešanje.

Polazi se na pr. od jednog 70% šećernog sirupa iz drva, koji sadrži na 100 delova šećera 92 dela glukoze i pentoze oko 5 delova manoze i 3 dela galaktozi sličnog šećera. Kristalizovanjem uz mešanje dobiva se 55 kgr glukoze, koja ne sadrži druge vrste šećera a sadržina u hloridima spala je od 0.8% Cl u polaznom materijalu na 0.025% Cl u kristalnom šećeru.

Temperatura kristalizovanja može da bude pri dobivanju hidratne glukoze na pr.

i koncentracije šećera od 65% prvog dana 40°C, drugog dana 38°C trećeg dana 35°C. Pri spravljanju anhidrida glukoze radi se na temperaturi od 50° pri koncentraciji še- ćera od 85%. Kada je kristalizovanje toliko napredovalo da se nagradila jedna gusta kristalna kaša, masa se centrifugira. Dobro izgradjeni prizmatični kristali mogu se lako osloboditi uz njih prionule tečnosti ispira- njem sa vodom. Ovo ispiranje može da se izvede bez značajnog gubitka u šećeru, jer se preostala tečnost lako rastvara i nema naklonost za naknadno kristalizovanje. Sa ovih razloga moguće je relativno znatne količine neorganskih sastojaka odstraniti jednim jedinim kristalizovanjem praktički potpuno, ako se kristalizovanje izvodi kao što je navedeno u prisustvu 5—10% stranih šećera, naročito manoze.

Pri smanjivanju sadržine manoze ispod 5% dobija se kristalna masa, koja brže po- staje čvrstija i koja je tvrdja. Povećavanjem sadržine manoze do 10% pojačava se dej- stvo pod čijim uticajem postaje tečnije. Niže dati podatci pokazuju uticaj sadržine manoze u šećeru od drva na prinos i ka- kvoću dobivenih kristala.

Sadržina manoze:	Prinos u kristalima:	Kakvoća kristala:
17%	35%	Meki, mogu da se cede
14%	45%	polučvrsti, mogu da se presuju
10%	73%	čvrsti, mogu da se presuju
5%	80%	vrlo čvrsti, mogu da se presuju pod vrlo jakim pri- tiskom
1%	90%	tvrdi, ne mogu da se presuju

Približuje li se sadržina u manozu 17%, kristalizovanje na toploti je nemoguće. Tada može da se radi samo na temperaturi od 20° i ispod toga. Pri koncentraciji šećera od 60 i 65% u ovim slučajevima dobija se jedna meka masa dobro izgradjenih kristala, koji se mogu bez teškoća cediti pod pri- tiskom na presi za cedjenje ili t. sl. Preso- vanje se izvodi tako, da se odstrani višak onih vrsta šećera, koji ne kristališu i pre- ostane jedan kolač sa željenom sadržinom stranih šećera. Pošto se dobiveni kolač rastvori može da se izvede jedna druga kristalizacija pod gore opisanim uslovima.

Na protiv kod rastvora glukoze, koji ne sadrže manoze, kristalna kaša uzima u je- dnom odredjenom stadiumu kristalizacije vrlo brzo jednu, za dalje tretiranje nepo- desnu konzistencu. Naročito ako se radi sa visokom koncentracijom šećera može da

se desi, da masa posle kratkog vremena postane potpuno kruta ili se pri nedovoljnoj pažnji dobivaju sitni lepljivi kristali, koji čine nemogućim jedno dobro prečišćavanje. Ove teškoće odstranjuje prisustvo manoze. I pri velikoj koncentraciji šećera dolazi se tada čak i pri jednoj ne baš oštroj kontroli do kristala dobro izgradjenih koji se lako mogu odvajati čija je čistoća prema podešnom materijalu znatno poboljšana. U opšte uzev sadržina stranih šećera, već se ne može ni da dokaže a sastojci pepela su u granicama, koje su čak i za čiste proizvode dovoljne.

Povoljan uticaj manoze postoji i kod kristalizovanja ksiloze. I ovde pruža manozu zajedno sa ostalim vrstama šećera i šećeru sličnih sastojaka supstance drva da se postignu dobro izgradjeni kristali, koji se lako mogu prečišćavati, dok inače postaju mali, rdjavo razvijeni kristali, koji imaju naklonost da se slepe i da uporno zadržavaju tečnost, iz koje su se izdvojili.

Pri kristalizovanju ksiloze korisno je da tečnost bude malo kisela odgovarajući $\text{pH} = 1$ do 0.1 . Ako se tada posle kalemjenja na temperaturi od oko 40°C lagano meša, dobiva se već za nekoliko sati izdašna kristalizacija. Posle odvajanja tečnosti presovanjem ili centrifugiranjem i eventualnim isparanjem sa vrlo malim količinama tečnosti, dobija se samo jednom kristalizacijom čista ksiloza.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljenje kristalnog šećera iz rastvora glukoze, ksiloze manoze i t. d. koji su dobiveni saharifikacijom biljnih materija, koje su prešle u drvo, naznačen time, što se podesi da u rastvorima pored vrste šećera, koja treba da izkristališe (glukoze ili ksiloze) bude $5-10\%$ monomernih šećera, koji ne kristališu (stran šećer, naročito manozu) od ukupnog šećera, pa pusti da kristališe i odvoji tečnost.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se na temperaturama od $35-50^{\circ}$

uz lagano mešanje i u danom slučaju posle kalemjenja sa vrstom šećera, koja treba da se izdvoji, spravi jedna kruta kaša kristala, koja se centrifugiranjem i ispiranjem oslobodi tečnosti, iz koje se izdvojila.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što se podesi da rastvori šećera iz kojih treba ksiloza da izkristališe, budu malo kiseli, odgovarajući $\text{pH} = 1$ do 0.1 .

4. Postupak po zahtevima 1—3 naznačen time, što se za kristalizaciju uzimaju rastvori sa naročito velikom koncentracijom šećera, koji može da ide do 85% ukupnog šećera.

5. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se željeni odnos količina podešava mešanjem šećera bogatih u manozu, na pr. iz četinaru sa šećerima, koji sadrže malo manoze.

6. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se iz četinaru, pre potpune saharifikacije četinaru, izvuče jedan deo hemiceluloze, koja se lako hidrolizuje ili što se zajedno saharifikuju četinari sa drvima lišnatog drveća u odgovarajućem odnosu.

7. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kod rastvora šećera iz drva, koji sadrže manje od 5% stranog šećera, željeni odnos količina podesi dodatkom hemiceluloze, koja se lako hidrolizuje iz sirovina, koje su bogate u manozu.

8. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kod rastvora šećera iz drva, koji treba da kristališu, a koji sadrže više od 10% stranih šećera, podesi željeni odnos količina time, što se prvo izvodi kristalizacija na običnoj temperaturi, dobivena kaša kristala oslobodi tečnosti na presi za ceđenje, ponovo rastvori i sada pusti da kristalizuje po zahtevu 2.

9. Postupak po zahtevu 8, naznačen time, što se pri presovanju kristalne mase, koja sadrži manozu, postepeno povećava temperatura.

10. Postupak po zahtevu 9, naznačen time što se sa presovanjem ide toliko daleko, da se kristalizovana vrsta šećera dobija u obliku tvrdih ploča, koje ne sadrže tečnosti, iz koje su se izdvojili kristali.

