

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 81108878.0

⑤① Int. Cl.³: **C 13 K 1/02**

⑱ Anmeldetag: 24.10.81

⑳ Priorität: 30.10.80 DE 3040850

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.82 Patentblatt 82/19

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

⑦② Erfinder: Erckel, Rüdiger, Dr.
Staufenstrasse 16
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)

⑦② Erfinder: Franz, Raimund, Dr.
Johann-Strauss-Strasse 36
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

⑦② Erfinder: Schlingmann, Merten, Dr.
Schneidhainer Strasse 32a
D-6240 Königstein/Taunus(DE)

⑤④ Verfahren zur Gewinnung wasserlöslicher Saccharide aus cellulosehaltigem Material.

⑤⑦ Wasserlösliche Saccharide (hauptsächlich Glucose bzw. oligomere Glucose) werden durch Behandlung von Cellolignin mit gasförmigem – gegebenenfalls mit einem Inertgas verdünnten – Fluorwasserstoff bei Temperaturen zwischen etwa 20 und 120°C, vorzugsweise zwischen etwa 40 und 80°C, gewonnen. Als Cellolignin wird ein mit verdünnten Mineralsäuren vorhydrolysiertes natürliches cellulosehaltiges Material oder etwa auch hemicellulosearmes Altpapier oder dergleichen verwendet. Die nach dem Verfahren gewonnenen wasserlöslichen Saccharide können auf bekannte Weise weiter verarbeitet werden.

EP 0 051 237 A1

Verfahren zur Gewinnung wasserlöslicher Saccharide aus
cellulosehaltigem Material

Cellulosehaltige Materialien kommen in großer Zahl und Vielfalt in der Natur vor. Ein bekanntes derartiges natürliches cellulosehaltiges Material ist z.B. das Holz. Es besteht im wesentlichen aus Cellulose (einem hauptsächlich aus Glucose aufgebauten Material), Hemicellulose (einem hauptsächlich aus Pentosen und Hexosen aufgebauten Stoff) und Lignin (einer polymeren Substanz mit aromatischen, durch Methoxygruppen substituierten Ringen). Die Verwertung von Holz geschieht auf mannigfache Weise, z.B. zur Wärmeerzeugung (Verfeuern), als Baustoff auf dem Möbel- und Baustoffsektor etc.; auch eine rein chemische Verwertung des Holzes ist möglich.

Chemische Aufschlußverfahren, die nicht nur die Auftrennung des Holzes in seine Bestandteile, Hemicellulose, Cellulose und Lignin, bewirken, sondern auch deren Abbau und Umwandlung, sind schon lange bekannt. Die chemischen Verfahren liefern in der Regel wäßrige Lösungen von mono-, di- und oligomeren Sacchariden, die evt. einer Nachhydrolyse zu Glucose unterzogen oder direkt der Vergärung zu Ethanol, der Aufkonzentrierung oder dem Eindampfen zur Trockne unterworfen werden können. Mögliche Anwendungsbereiche so gewonnener Produkte liegen z.B. auf dem Gebiet der Viehfutter-Zusätze oder bevorzugt dem der Fermentationsrohstoffe.

Unter den chemischen Verfahren zur Holzverzuckerung sind in der Vergangenheit zwei Prinzipien großtechnisch angewandt worden: der Holzaufschluß mit konzentrierter /2

wäßriger Salzsäure (Bergius-Rheinau-Udic) und der Aufschluß mit verdünnter Schwefelsäure (Scholler-Tornesch-Madison); siehe hierzu z.B. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 8 (1957), S. 591 ff.

5

Der Aufschluß von Cellulose-haltigen Rohstoffen mit wasserfreier Flußsäure ist ebenfalls bereits mehrfach untersucht worden. Hier haben aber alle bisher bekannt gewordenen Verfahren noch zu keiner technisch befriedigenden Lösung geführt. In der DE-PS 560 535 wird der Aufschluß von Holz mit flüssigem oder dampfförmigem reinem HF bei niedrigen Temperaturen beschrieben, wobei die Rückführung der HF über Abdampfen oder Abblasen und anschließende Kondensation erfolgt. In Weiterführung dieser Arbeiten wird in der DE-PS 585 318 ein Verfahren zum Aufschluß von Holz mit gasförmigem Fluorwasserstoff beschrieben, welches dreistufig über eine Absorption von HF auf Holz bei 10 ° - 20 °C, dem Aufschluß bei 20 ° - 50 °C und der Desorption bei 100 ° - 150 °C arbeitet, wobei die HF mit einem Inertgasstrom verdünnt sein kann. Nachteilig wirkt sich hier der Kühlaufwand zur Kondensation der HF aus, sowie die Tatsache, daß beim Aufkondensieren zunächst eine nur sehr ungleichmäßige Verteilung des Fluorwasserstoffes auf dem Reaktionsgut zustandekommt, ein Umstand, dem nur durch sehr lange Verweilzeiten oder starke Erhöhung des Fluorwasserstoff-Einsatzes entgegengewirkt werden kann, anderenfalls die Ausbeuten stark beeinträchtigt werden.

10

15

20

25

30

35

In der DE-PS 606 009 wird eine Extraktion mit flüssiger HF beschrieben, welche aber große HF-Mengen erfordert und mit dem Nachteil behaftet ist, daß zur Verdampfung des Fluorwasserstoffes aus dem Extrakt und Extraktionsrückstand (Lignin) große Wärmemengen zu-, und bei der anschließenden Kondensation wieder abgeführt werden müssen.



Genauere Angaben über Ausbeuten bei Verfahren dieser Art finden sich in Angew.Chem. 46 (1933) 113/7, wobei bei der Absorption der HF aus der Gasphase in einem Gefäß unter Außenkühlung von 0 °C bei einer Beladung von 50 Gew.-% HF bez. auf Holz 32 % Zucker bez. auf vorhandene Kohlenhydrate und bei 100 Gew.-% Beladung 86 % Zucker bez. auf Kohlenhydrate erzielt wird. Ueber die Rückführung der HF sind dort keine weiteren Angaben gemacht.

All diese Verfahren besitzen den Nachteil, daß sie große Mengen der teuren Flußsäure verbrauchen, wobei die Wiedergewinnung von HF aus den Reaktionsprodukten sehr kostspielig ist und in der Praxis große HF-Verluste eintreten.

Ein weitergehendes Verfahren wird in der AT-PS 147 494 beschrieben, wobei dort der bisherige Stand der Technik folgendermaßen dargestellt wird: "Arbeitet man mit hochkonzentrierter oder wasserfreier Flußsäure in flüssigem oder gasförmigem Zustande bei niederen Temperaturen, so geht der Abbau des Holzes nur sehr ungleichmäßig und daher unvollkommen vor sich. Zunächst ist bei so niederen Temperaturen die Verteilungsform des Fluorwasserstoffes, der als feiner Nebel in der Luft vorhanden ist, eine sehr ungleichmäßige, um so mehr, als die vorhandene Luft die Gleichmäßigkeit der Reaktion erschwert. Andererseits ist bekannt, daß bei der Verzuckerung von Holz mit konzentriertem Fluorwasserstoff sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustande die Holzteilchen rasch an der Oberfläche mit dem konzentrierten Fluorwasserstoff reagieren, eine harte, ziemlich undurchdringliche Haut bilden und zusammenschrumpfen, wodurch das weitere Eindringen des Gases in das Innere gehemmt wird. Ueberdies wird die Durchdringung der Holzteilchen schon durch die in den Zellen vorhandene Luft erschwert. Es

bildet sich also sehr rasch eine äußere Kruste, welche unverzuckertes Material einschließt und eine weitere Ver-
zuckerung verhindert. Zur Beseitigung dieser Übelstände hat man auch bereits vorgeschlagen, den Aufschluß mit
5 konzentrierter flüssiger Flußsäure nach einem Extraktions-
verfahren durchzuführen oder die Krustenbildung durch
Zumischung inerte Gase zur Flußsäure zu vermeiden, um
dadurch einen gleichmäßigeren und vollständigeren Auf-
schluß zu erzielen. Das Extraktionsverfahren arbeitet je-
0 doch mit einem unverhältnismäßig hohen Flußsäureüberschuß,
und das Reaktionsgut hält große Flußsäuremengen zurück,
ohne die Krustenbildung mit all ihren Nachteilen zu ver-
hindern. Die Verdünnung mit inerten Gasen kann die
Krustenbildung zwar etwas vermindern, aber nie aufheben und
5 auch nicht dazu führen, daß das Gas gleichmäßig in das
Innere des Holzes eindringt, da ja das Holz mit Luft er-
füllt ist. Denn bekanntlich besteht Holz nur zum ge-
ringsten Teile aus Holzmasse selbst und zum weitaus größten
Teile aus Luft, die sich zwischen und in den Holzzellen
10 befindet. Ein praktisch wasserfreies Holz besteht bei-
spielsweise aus zirka 15 % Holzmasse^{und} zirka 85 % Luft. Da die
Holzzellen im Verhältnis zu der Größe eines noch so weit-
gehend zerkleinerten Holzes außerordentlich klein sind,
spielt selbst bei Sägespänen der Luftgehalt eine über-
ragende Rolle.
25

Verhärtungen der Oberfläche von Holzteilchen scheinen auch
bei der Holzverzuckerung mit wäßrigen Mineralsäuren wie
wäßriger Salz- oder Schwefelsäure festgestellt worden zu
sein, weil etwa in Z. Angew. Chem. 37 (1924) 221 die
30 im Holz vorhandenen Stoffe wie Lignin, Mannan, Galaktan
etc. als "Inkrusten" bezeichnet werden, welche auch wegen
störender Abbauprodukte (Furfurol, Essigsäure, Ameisensäure
etc.) möglichst vor der eigentlichen Holzverzuckerung zu
entfernen waren. Für die Entfernung hätte man - da die

Hydrolysierbarkeit dieser "Inkrusten" bekannt war - auch im Falle der Holzverzuckerung mittels Fluorwasserstoff an eine Art "Vorhydrolyse" mit verdünnter Mineralsäure bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck denken können. Jedoch war eine derartige Vorhydrolyse nicht in Betracht gezogen worden; vielmehr wurde zur Vermeidung der oben geschilderten Nachteile von Hoch und Bohunek vorgeschlagen, bei der Holzverzuckerung mit Fluorwasserstoff Vakuum von ca. 30 Torr anzulegen
10 $\sqrt{\text{AT-PS 147 494 + Zusatz 151 241}}$; das Holzverzuckerungsverfahren mit Fluorwasserstoff nach Hoch und Bohunek ist auch beschrieben in der Zeitschrift "Holz Roh- und Werkstoff" 1, S. 342-344 (1938)7.

15 Nachteile dieser Verfahren sind die beim Arbeiten im Vakuum zwangsläufig auftretenden Schwierigkeiten der techn. Realisierung, sowie der relativ komplizierten Reaktionsführung. Ein allen Verfahren anhaftender Mangel ist das Entstehen von Gemischen aus Pentosen und Hexosen
20 durch gleichzeitige Hydrolyse der Hemicellulosen und der Cellulose des Holzes.

Ein weiteres Problem ist die Abtrennung der bei der Hydrolyse von Hemicellulose entstehenden Essigsäure,
25 welche die möglichst verlustfreie "im Kreis-Führung" der HF erschwert, sowie die leichte Zersetzung der Pentosen zu Furfurol.

Ueberraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese beschriebenen Nachteile des Standes der Technik vermieden werden können und eine leichte Verzuckerung von Cellulose möglich ist, wenn man die pflanzlichen Materialien nicht in ihrer nativen Form, sondern nach einer Vorbehandlung in Form von "Cellolignin" mit
30 wasserfreier, gasförmiger HF aufschließt.
35

Unter "Cellolignin" werden hier pflanzliche Materialien wie Holz, Stroh, Bagasse und ähnliche Rohstoffe verstanden, welche einer an sich bekannten Vorhydrolyse unterworfen waren.

5

Diese an sich bekannte Vorhydrolyse des Holzes besteht aus einer relativ kurzzeitigen Behandlung mit stark verdünnter Mineralsäure bei höheren Temperaturen und Drücken, wobei im wesentlichen die in den Hemicellulosen enthaltenen Pentosane und Hexosane bis zu den Monomereinheiten, wie z.B. Xylose oder Mannose, gespalten werden. Diese sind je nach den Reaktionsbedingungen anschließend als solche isolierbar oder gehen weitere Veränderungen ein, z.B. Dehydratisierung zum Furfurol bzw. Hydroxymethylfurfurol (vgl. Ullmann, loc. cit., Bd. 7 (1957), S.711). Abgesehen von der Vergärung, sei als weiteres Beispiel für eine technische Verwendung von Hemicellulose-Abbauprodukten die Reduktion von Xylose zu Xylit genannt. Es ist also möglich, bereits vor Anwendung des erfindungsgemäßen Aufschlußverfahrens Wertprodukte aus Holz durch Vorhydrolyse zu gewinnen.

15
20

Weiterhin wird hier unter Cellolignin auch Papiermaterial (z.B. Altpapier), welches arm an Hemicellulosen ist, verstanden. Bei der Vorhydrolyse von Holz bleibt dessen Struktur weitgehend erhalten, das so gewinnbare Cellolignin besitzt jedoch eine gegenüber dem nativen Zustand viel mürbere und porösere Beschaffenheit, so daß HF, auch im Gemisch mit Luft oder einem anderen inerten Trägergas, leicht eindringen kann, ohne daß eine Verkrustung der Oberfläche eintritt. Ein Arbeiten im Vakuum ist nicht nötig.

25
30

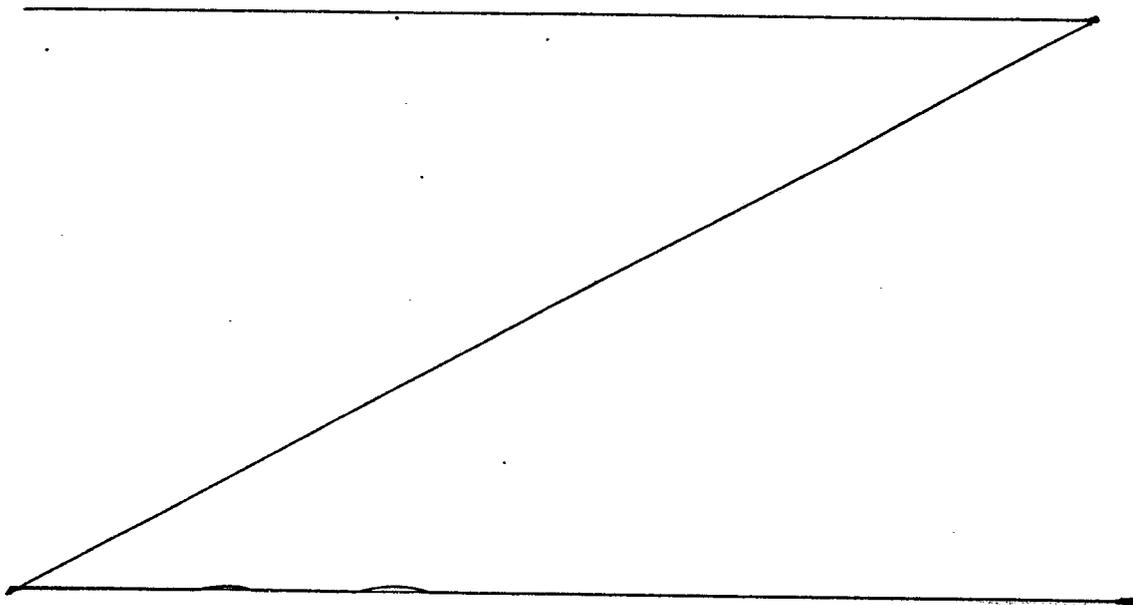
Als weiterer Vorteil des Einsatzes von Cellolignin an Stelle von nativem Holz fällt ins Gewicht, daß dabei das Reaktionsgut verfahrenstechnisch bedeutend einfacher zu handhaben ist. Dies rührt einerseits daher, daß

5 Cellolignin gegenüber Holz gleicher Korngröße ein nur ca. halb so großes Schüttvolumen und damit beim Aufschluß mit Fluorwasserstoffgas einen bedeutend kleineren Schrumpfungsgrad aufweist, was z.B. für die Dimensionierung von Reaktoren eine große Erleichterung bedeutet. Zum anderen

10 bleibt Reaktionsgut aus Cellolignin auch in mit Fluorwasserstoff beladenem Zustand schüttbar und rieselfähig, wohingegen solches aus nativem Holz durch harzige Begleitstoffe, sowie Spaltprodukte der Hemicellulosen stark zum Verkleben neigt und schwierig zu fördern ist.

15 Naturgemäß erschwert eine solche Neigung zum Verkleben auch die Fluorwasserstoff-Desorption, insbesondere wenn diese rasch und möglichst quantitativ verlaufen soll. Dies ist jedoch bei Verwendung von Cellolignin als

20 Substrat ohne weiteres möglich.



Weiterhin ist bei diesem Verfahren eine Abtrennung der bei Hydrolyse von Hemicellulose entstehenden Zuckergemische von den bei der Hydrolyse von Cellulose entstandenen oligomeren Glucosebausteine bzw. von Glucose nicht mehr
5 nötig, was eine leichtere fermentative Verwertbarkeit dieser verschiedenen Zucker ermöglicht.

Vorteilhaft ist ebenfalls, daß bei dem Aufschluß von Cellolignin keine Essigsäure und kein Furfurol mehr ent-
10 stehen, so daß man die HF im Kreis führen kann ohne diese Komponenten kondensieren zu müssen. Dadurch werden Trennschwierigkeit und HF-Verluste vermieden.

Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit
15 der Absorption von HF auf Cellolignin oberhalb des Siedepunktes von HF, so daß keine äußere Kühlung mehr notwendig ist. Ebenfalls überraschend war, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einfacher Weise Ausbeuten von >90 % Glucose bzw. oligomerer Glucose bezogen auf ein-
20 gesetzte Cellulose in Cellolignin erreicht werden, wobei die anfallenden Zucker qualitativ hochwertig, d.h. nahezu farblos sind.

Erfindungsgegenstand ist daher ein Verfahren zur Gewinnung
25 wasserlöslicher Saccharide (Glucose bzw. oligomere Glucose) aus cellulosehaltigem Material durch eine Behandlung desselben mit gasförmigem - gegebenenfalls mit einem Inertgas verdünnten - Fluorwasserstoff bei Temperaturen zwischen etwa 20 und 120°C, vorzw. zwischen etwa 40 und 80°C; das Verfahren ist
30 dadurch gekennzeichnet, daß man Cellolignin einer Behandlung mit Fluorwasserstoff unterwirft.

Unter Cellolignin wird hier, wie vorher definiert, ein weitgehend aus Cellulose und Lignin bestehendes Material, verstanden.

Angesichts des Standes der Technik, dessen jüngstes in größerem Umfang
ausgearbeitetes Verf. (Hoch und Bohunek, loc.cit.) die mit dem ungleich-
mäßigen Aufschluß und der Krustenbildung zusammenhängenden
Nachteile durch Anwendung der aufwendigen Vakuummethode zu
5 beheben versucht - obwohl die leichte Hydrolysierbarkeit
von Hemicellulosen bekannt war (Oesterr.Chem.-Zeitg.
40, 5 ff (1937), war der Einsatz von
vorhydrolysiertem Material keineswegs naheliegend. Es war
daher außerordentlich überraschend, daß diese Maßnahme,
10 von welcher der Stand der Technik gerade wegführte, eine
glatte und problemlose Verzuckerung von Holz und holz-
ähnlichen Materialien erlaubt.

Das sich erfindungsgemäß für den Abbau zu wasserlöslichen
15 Zuckern besonders gut eignende Cellolignin wird durch Vor-
hydrolyse von natürlichem cellulosehaltigem Material
(Holz, Stroh, Bagasse etc.) mit verdünnter wäßriger
Mineralsäure, vorzugsweise verdünnter Salz- oder Schwefel-
säure, gewonnen. Die Vorhydrolyse ist - wie bereits bei
20 der Beschreibung des Standes der Technik angedeutet - bei
der Holzverzuckerung bekannt und findet sich auch in der
neueren Literatur wie Ullmanns Encyclopädie der
technischen Chemie, 3. Auflage, Band 8 (1957), S. 591-
595 sowie in dem Buch von W. Sandermann, "Chemische Holz-
25 verwertung", Bayrischer Landwirtschaftsverlag, München
1963, S. 253, beschrieben.

Sie besteht in einer relativ kurzzeitigen Behandlung des
natürlichen Ausgangsmaterials mit einer stark verdünnten
30 Mineralsäure bei erhöhter Temperatur (vorzugsweise zwi-
schen etwa 100 und 160 °C) und erhöhtem Druck (vorzugs-
weise bis etwa 10 atm), wobei im wesentlichen die in den
Hemicellulosen enthaltenen Pentosane und Hexosane bis
zu den Monomereinheiten (Xylose, Arabinose, Mannose etc.)

gespalten werden. Diese sind je nach den Reaktionsbedingungen anschließend als solche isolierbar oder gehen weitere Veränderungen ein, z.B. durch Dehydratisierung zum Furfurol, etc.

5

Bevorzugt werden sie als Fermentationsrohstoffe oder zur Gewinnung von Xylit eingesetzt.

Weiterhin sind Hemicellulose-arme Altpapiere zum Einsatz gut geeignet.

10

Der erfindungsgemäße Aufschluß kann beispielsweise in der Weise bewerkstelligt werden, daß man das auf einen Feuchtegehalt von 0 - etwa 20%, vorteilhaft etwa 2 - 5% getrocknete und bei Bedarf zerkleinerte, voraufgeschlossene Material

15

(Cello lignin oder z.B. Papier- Reißwolfmaterial) entweder diskontinuierlich in einem geeigneten Rührgefäß aus Fluorwasserstoff - resistentem Werkstoff mit HF-Gas in Berührung bringt, ggf. im Gemisch mit Luft oder einem anderen inerten Trägergas, oder daß man ein HF-haltiges Gasgemisch vorteilhaft in einer Förderanlage einem

20

kontinuierlichen Strom des aufzuschließenden Substrats entgegenführt.

25

Durch die spontan freiwerdende Reaktionswärme steigt die Temperatur an und kann durch geeignete Reaktionsführung wie z.B. Verdünnung mit Inertgasen im gewünschten Bereich zwischen etwa 20 - 120°C, bevorzugt zwischen 40 und 80°C gehalten werden.

30

Der Kontakt des Substrats mit Fluorwasserstoffgas wird solange aufrechterhalten, bis ein Gewichtsteil des Materials ^{etwa} 0,2 bis 3,0, bevorzugt ^{etwa} 0,4 bis 0,8 Gewichtsteile Fluorwasserstoff aufgenommen hat.

35

Vorteilhaft wird die Reaktion nun so weitergeführt, daß je nach Art des Substrats und nach den Bedingungen der HF-Absorption eine Verweilzeit gewählt wird, die zur /11

Erreichung der hohen Ausbeute ausreicht. Längere Verweilzeiten sind nicht nachteilig, aber auch ohne Vorteil. Sie können zwischen etwa 15min und mehreren Stunden liegen. Bevorzugt sind Reaktionsbedingungen, bei welchen die Verweilzeit, ^{etwa} 1 Stunde nicht überschreitet.

Die sich anschließende HF-Desorption kann gemäß dem Stand der Technik durch Erwärmen des Reaktionsgutes und/oder durch Evakuieren oder durch Behandeln mit einem Inertgasstrom (z.B. Stickstoff, Luft, CO₂ oder Edelgas) geeigneter Stärke wiederum mit oder ohne gleichzeitiges Erwärmen und/oder Evakuieren, erfolgen. Der so zurückgewonnene Fluorwasserstoff kann durch Kondensation isoliert oder unmittelbar mit frischem Substrat umgesetzt werden, so daß ein Kreislauf von gasförmigem Fluorwasserstoff zustandekommt. Auch die weitere Aufarbeitung des nunmehr aufgeschlossenen ("verzuckerten") Materials kann in an sich bekannter Weise erfolgen wie z.B. beschrieben von K. Fredenhagen und G. Cadenbach, Angewandte Chemie 46 (1933), S. 113 bis 117. Man extrahiert also etwa mit Heißwasser, filtriert vom unlöslichen Lignin ab, neutralisiert im Filtrat die geringe Menge mitgeführten Fluorwasserstoffs mittels Calciumcarbonat oder -hydroxyds und engt ein.

Die Menge des nach dem Trocknen des Eindampfrückstandes erhaltenen "Holzzuckers" (bzw. "Strohzuckers" etc.) beträgt bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise durchweg über etwa 90 % der im Substrat enthaltenen Cellulose (berechnet auf Trockensubstanz).

Wegen der hohen "Zucker"-Ausbeute, der außerordentlich einfachen und glatten Verfahrensdurchführung (Erhöhung der Porosität des Substrates und dadurch Erleichterung des Eindringens von HF!) sowie auch der einergie günstigen Fluorwasserstoff-Absorption (keine Kühlung notwendig, kein Vakuum), stellt die Erfindung einen nicht unerheblichen Fortschritt auf diesem Gebiet dar.

Die oligomeren Glucosebausteine können in der anfallenden Form einer weiteren Verwertung zugeführt (Vergärung zu Ethanol, Aufkonzentrierung oder Eindampfen und Verwendung als Viehfutterzusätze oder als Fermentationsrohstoffe etc.)
5 oder auch in an und für sich bekannter Weise einer Nachhydrolyse zu monomerer Glucose unterworfen werden.

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher
10 erläutert:

Beispiel 1

15 In einem runden 2 l-Gefäß aus transparentem Polyethylen mit Rührer, Thermometer und Gaseinleitung wurden 500 g Fichtenholz-Cellulignin (59 % Cellulose + 41 % Lignin) von ca. 2 mm Korngröße vorgelegt und mit einem Gemisch aus Luft und Fluorwasserstoffgas, das man sich durch Ueberleiten von
20 Luft über flüssigen Fluorwasserstoff bei 20 °C (Wasserbad) herstellt, behandelt. Das Material wurde dabei langsam gerührt und färbte sich dunkelbraun. Man regulierte den Luftstrom und die HF-Verdampfung so ein, daß die Innentemperatur
25 70 °C nicht überschritt.

Nach Aufnahme von 300 g Fluorwasserstoff sorgte man 30 min lang für Aufrechterhaltung einer Innentemperatur von 50 °C. Unter weiterem Rühren wurde sodann der Fluorwasserstoff durch
30 Einleiten von Warmluft ausgetrieben. Dabei wurde ein Teil der nötigen Desorptionswärme auch durch Außenheizung aufgebracht. Man führte die Desorption unter stetig steigender Temperatur bis zu einem Fluorwasserstoffgehalt von etwa 5 % im Substrat weiter. Dann überführte man das Material in einen
35 Wirbelbett-Trockner und blies Fluorwasserstoff bis auf eine Restmenge von ca. 0,5 % ab. Die dabei entstehenden HF-Luftgemische konnten unmittelbar für weitere Ansätze verwendet werden.

Anschließend digeriert man den Reaktorinhalt 15 min lang mit ca. 2 l Heißwasser, saugt scharf ab und wusch mit wenig Wasser nach. Der dunkelbraune Filterrückstand wog nach dem Trocknen etwa 250 g und bestand somit zu 82 % aus Lignin sowie zu 18 % aus nicht aufgeschlossener Cellulose. Das Filtrat wurde noch heiß mit technischem Calciumhydroxid alkalisch gestellt, der Hydroxylionenüberschuß mit Kohlendioxid neutralisiert, und vom Calciumfluorid und -carbonat, evt. unter Zuhilfenahme eines Filtrationshilfsmittels, abfiltriert. Die klare, schwach gelb gefärbte, neutrale Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gebracht. Man erhielt so ca. 250 g schwach gelblich gefärbten Holzzucker, entsprechend einer Ausbeute von 85 % d.Th. Das Produkt war klar wasserlöslich und enthielt zwischen 2 und 10 % monomere Glucose, der Rest bestand aus oligomerer Glucose.

Beispiele 2 - 13

Ein ummanteltes, Fluorwasserstoff-beständiges Rohr von 30 cm Länge und 4 cm lichter Weite wurde in waagrechter Stellung mit 30 g Cellolignin der Körnung 1-2 mm etwa halb hoch gefüllt und an beiden Enden mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In der Celloligninschicht sowie auch im freien Raum darüber lag jeweils ein dünnes, über die ganze Länge perforiertes Stahlrohr. Diese Rohre führten beidseitig durch Bohrungen der Verschlußstopfen nach außen und dienten der Zu- bzw. Ableitung von HF-Luft-Gemisch. Auf diese Weise war es möglich, das Cellolignin senkrecht zur Oberfläche der Schüttung zu begasen. Man ließ das Material Fluorwasserstoff absorbieren und sorgte während der darauf folgenden Verweilzeit durch entsprechende Heizung für eine Innentemperatur von 50 °C. Anschließend wurde anstelle des HF-

Luft-Gemisches 15 min lang Heißluft durch die Schüttung geblasen und das so erhaltene, von der Hauptmenge des Fluorwasserstoffs befreite Reaktionsgut aufgearbeitet, wie im Beispiel 1 beschrieben.

5

In der folgenden Tabelle sind die Ausbeuten in Abhängigkeit von absorbiertes HF-Menge und Verweilzeit angegeben.

10	Beispiel Nr.	HF absorbiert [g]	Verweilzeit [min]	Ausbeute an	
				[g]	% d.Th.
	2	9	120	4	24
	3	11	120	6	35
15	4	15	120	9,5	56
	5	16	120	11	65
	6	17	120	12	71
	7	19	120	15	88
	8	20	120	16	94
20	9	19	10	11	65
	10	19	20	13	77
	11	19	25	14	82
	12	19	30	15	88
	13	19	60	15	88

25

Beispiel 14

30

In einem waagrecht angeordneten, langen Rohr aus fluorwasserstoff-resistentem Material, in dem ein rieselfähiger Feststoff mittels Förderschnecke kontinuierlich weiterbewegt werden kann, wurde einer Cellolignin-Füllung ein Fluorwasserstoff-Trägergasgemisch dergestalt ent-

gegengeführt, daß das Material am HF-Eintrittsende des Rohres einen Gehalt von ca. 60 % HF, bezogen auf Cellolignin, aufwies, am Cellolignin-Eintrittsende hingegen nur noch reines Trägergas ausströmte. Das Reaktionsgut wurde
5 am HF-Eintrittsende kontinuierlich ausgetragen, während auf der Gegenseite frisches Cellolignin nachgeliefert wurde. Das ausgetragene Material wurde nach Durchlaufen einer halbstündigen Verweilzeitstrecke durch Abblasen vom Fluorwasserstoff befreit und das so erhaltene, HF-reiche
10 Gasgemisch in das Reaktionsrohr zurückgeleitet. Die Aufarbeitung des aufgeschlossenen Cellolignins erfolgte auf die in Beispiel 1 bereits beschriebene Weise. Die Ausbeute an Holzzucker belief sich auf ca. 85 % d.Th.

15

Beispiel 15

150 g Reißwolfmaterial aus Zeitungspapier wurden auf die in Beispiel 1 näher beschriebene Art mit einem Fluorwasserstoff-Luft-Gemisch begast. Nach einstündigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei 50 °C wurde der Fluorwasserstoff durch Einleiten eines Warmluftstromes bis
20 auf einen Restgehalt von 2 % entfernt und der dunkelfarbige Rückstand mit Heißwasser digeriert. Nach Filtrieren und Trocknen ergaben sich so 50 g unlösliches Material,
25 vorwiegend aus Lignin bestehend. Das Filtrat wurde mit Kalkhydrat neutralisiert und vom Calciumfluorid abgesaugt. Der Eindampfrückstand des Filtrats wog 80 g und enthielt ca. 10 % monomere Glucose (Rest: oligomere Glucose).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung wasserlöslicher Saccharide aus cellulosehaltigem Material durch eine Behandlung desselben mit gasförmigem - gegebenenfalls mit einem Inertgas verdünnten - Fluorwasserstoff bei Temperaturen zwischen etwa
5 20 und 120°C, vorzugsweise zwischen etwa 40 und 80°C, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellolignin der Behandlung mit Fluorwasserstoff unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
10 als Cellolignin ein durch Vorhydrolyse von natürlichem cellulosehaltigem Material mit verdünnter Mineralsäure bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck erhaltenes Material verwendet.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Cellolignin hemicellulosearme Altpapiere verwendet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0051237

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 8878

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	CH - A - 246 473 (SCHOLLER) * Seite 2, Zeilen 25-70; Ansprüche *	1-3	C 13 K 1/02
	--		
Y	GB - A - 271 410 (LEFRANC) * Ansprüche *	1-3	
	--		
DY	DE - C - 560 535 (I.G. FARBEN) * Beispiele 1,2 *	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	--		
Y	DE - C - 577 764 (I.G. FARBEN) * Ansprüche *	1	C 13 K 1/02
	--		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 80, Nr. 16, 22. April 1974, Seite 101, Nr. 84884d Columbus, Ohio, U.S.A. L.V. KOZLOVA et al.: "Effect of the concentration of acid on the compositions of compounds of sulfuric acid with products of the hydrolysis of cellolignin polysaccharides" & GIDROLIZ. LESOKHIM. PROM. 1973, (8), 3-5 * Zusammenfassung *		

	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschrittliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	09-02-1982	LENSEN	