

ROMUALD BOGOCZEK, CZESŁAWA TROSZKIEWICZ

Katedra Chemii Organicznej

O HYDROLIZIE CELULOZY I DREWNA KWASEM AZOTOWYM

Streszczenie: Celem otrzymywania polioksykwasów z celulozy i drewna, przeprowadzono próby hydrolizy celulozy i drewna kwasem azotowym o różnych stężeniach w temperaturze 40°C. Stwierdzono, że celuloza ulega hydrolizie homogenicznej kwasem azotowym o stężeniu nie niższym od 82% a prędkość hydrolizy zależy od stężenia i od stosunku wagowego kwasu azotowego do celulozy. Kwas azotowy 85%-owy w stosunku do celulozy 7:1 rozpuszcza ją po 65 minutach. Amyloid będący w roztworze, ulegając dalszej hydrolizie zostaje po 160 minutach rozszczepiony do celodekstryn, a po 20 godzinach do celopentacz. Hydroliza do celotrioz wymaga około 50 godzin. Skręcalność właściwa zobojętnionego roztworem wodorotlenku sodowego ostatecznego produktu hydrolizy, zawierającego celotriozy i celobiozy wynosi około + 28°.

Celem niniejszej pracy było wprowadzenie drewna do przemysłu jako surowca dla produkcji niektórych karboksylowych kwasów w szczególności kwasu cukrowego, winowego i szczawowego. Kwas d-glikocukrowy otrzymuje się w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej z czystej d-glikozy, przez utlenianie kwasem azotowym (1). Dążyliśmy więc do opracowania metody hydrolizy celulozy i drewna prowadzącej do produktu możliwie najlepiej nadającego się do dalszej przeróbki w kierunku utleniania do wyżej wymienionych kwasów.

Literatura na temat hydrolizy celulozy jest stosunkowo dość obfita. Hydrolizowano kwasami mineralnymi rozcieńczonymi (2,3,4) bądź też stężonymi (1,4,6,8) posługując się między innymi kwasem solnym (2,8) albo siarkowym (2,6).

Wprawdzie z kwasu azotowego korzystano w celu otrzymywania wysokowartościowej celulozy przez usunięcie ligniny z drewna jako nitroligniny (4,9), jednak nie znalazł on zastosowania jako środek hydrolizujący celulozę i drewno. Celuloza ze stężonym kwasem azotowym daje początkowo nietrwałe połączenie addycyjne (5,6) a następnie ulega jego wielostronnemu działaniu to jest hydrolizie, nitrowaniu i utlenianiu.

Z uwagi na zamiar otrzymywania hydrolizatu nadającego się bezpośrednio do utleniania kwasem azotowym, zastosowaliśmy ten kwas również do hydrolizy celulozy i drewna, starając się dobrać tak warunki reakcji, by jego działanie było możliwie najbardziej jednokierunkowe.

Próby hydrolizy celulozy lub drewna kwasem azotowym o różnym stężeniu doprowadziły nas do wniosku, że materiał poddany hydrolizie nie może zawierać więcej niż 1% wilgoci i że rozcieńczony kwas azotowy w obranych warunkach (czas i temperatura) praktycznie nie działa hydrolizująco, dopiero kwas azotowy o stężeniu początkowym nie niższym od ok. 82,5% powoduje rozpuszczenie celulozy. Szybkość hydrolizy zależy od początkowego stężenia kwasu azotowego i jest tym większa im wyższe jest jego stężenie. Licząc się z czasem trwania hydrolizy, starano się ją tak prowadzić by w ciągu około dwóch godzin celuloza uległa całkowitemu rozpuszczeniu w użytym kwasie azotowym. Stwierdziliśmy, że w ramach tego czasu szybkość hydrolizy zależy od ilości HNO_3 w stosunku do celulozy. Dla każdego stężenia kwasu azotowego istnieje pewien minimalny stosunek wagowy poniżej którego celuloza nie przechodzi w stan roztworu.

Próby hydrolizy celulozy dały możliwość znalezienia takiej ilości kwasu azotowego o określonym stężeniu, która powoduje rozpuszczenie się jednej części wagowej celulozy w czasie nie dłuższym od dwóch godzin. Dane te są uwidocznione w tabeli I.

Przy 85%-owym stężeniu kwasu azotowego hydroliza przebiega już dostatecznie szybko a reakcje uboczne możliwie wolno, dlatego stężenie to możnaby traktować jako najkorzystniejsze, przy czym odpowiedni stosunek wagowy kwasu azotowego do celulozy w tych warunkach wynosi 7:1.

Warunki sprzyjające raczej hydrolizie niż utlenianiu uzyskaliśmy, prowadząc reakcję w temperaturze poniżej 50 C i pod zmniejszonym ciśnieniem około 100 mm Hg.

Tablica 1

Minimalny stosunek wagowy kwasu azotowego o określonym stężeniu do celulozy, powodujący jej rozpuszczenie w czasie nie dłuższym od dwóch godzin, w temperaturze 40°C

Lp.	Stężenie HNO ₃	Ilość kwasu azotowego niezbędna do rozpusz- szczania jednej części celulozy
	%	cz. wag.
1	82,5	10,5
2	85,0	7,0
3	90,0	5,0
4	95,0	4,0

Należy zaznaczyć, że dwu-, trzykrotna zmiana ciśnienia na początku reakcji jest konieczna dla dostatecznego zwilżania celulozy. Podwyższona temperatura (powyżej 50°C) i obecność pierwiastków metalicznych (głównie Fe, Mn) wpływa przyspieszająco na reakcję utlenienia.

Wprawdzie w czasie dwugodzinnego ogrzewania w 40°C celuloza przechodzi w stan roztworu, jednak hydroliza nie jest w tym stopniu ukończona by produkt nadawał się do wymienionego celu. Śledząc poszczególne stopnie hydrolizy korzystaliśmy z zachowania się produktu hydrolizy wobec wody, alkoholu a także z jego skręcalności właściwej (2). Amyloid, będący produktem hydrolizy celulozy o stopniu polikondensacji powyżej 20, jest rozpuszczalny w stężonych kwasach, natomiast po rozcieńczeniu wodą wypada z roztworu. Celodekstryny, pojawiające się jako wynik hydrolizy amyloidu i zawierające od 6-20 reszt glikozowych, są rozpuszczalne w wodzie, nie rozpuszczają się natomiast w 70%-owym alkoholu. Dalsza kontrola postępu hydrolizy jest możliwa dzięki temu, że skręcalność właściwa oligosacharydów zależy od stopnia ich polikondensacji.

Od chwili zaniku celodekstryn, to jest uzyskania własności rozpuszczania się w alkoholu, roztwór zaczyna wykazywać optyczną czynność. Pomiar kąta skręcania prowadziliśmy po zobojętnieniu roztworem wodorotlenku sodowego. W roztworze kwaśnym bowiem, skręcalność właściwa by-

ła znacznie mniejsza a nawet ujemna, dochodząc do minus kilkunastu stopni. Z biegiem czasu skręcalność właściwa hydrolizatu wzrasta od $(a)_D^{20} = 9^\circ$ do $(a)_D^{20} = +28^\circ$.

Skręcalność właściwą $(a)_D^{20} = +13,1^\circ$ wiązano z obecnością w roztworze jako głównego składnika celopentaaz. Dalszy wzrost skręcalności właściwej do $+28^\circ$ traktowano jako wskaźnik obecności przewagi celotrioz $[(a)_D^{20} = +23,2^\circ]$ i celobioz $[(a)_D^{20} = +35,2^\circ]$.

Wymienione własności produktów hydrolizy posłużyły do badania zależności szybkości hydrolizy celulozy od stężenia kwasu azotowego, przy zachowaniu stosunku kwasu do celulozy 7:1.

Otrzymane wyniki ilustruje tabela 2.

Tabela 2

Szybkość hydrolizy celulozy w zależności od stężenia kwasu azotowego w temperaturze 40°C

Lp.	Stężenie HNO_3 %	czas po jakim nastąpiło przejście celulozy w			
		amyloid	celodekstryny	celopenta- ozy $(a)_D^{20} =$ $= +13,1^\circ$	celotrioz zy $(a)_D^{20} =$ $= +23,2^\circ$
1	95	25 min.	90 min.	11 godz.	20 godz.
2	90	40 min.	120 min.	14 godz.	30 godz.
3	85	65 min.	160 min.	20 godz.	ok. 50 godz.
4	80		--	--	--

Celuloza hydrolizowana w temperaturze 40°C w ciągu 3-4 godzin nadaje się już do utlenienia do pożądaných kwasów, karboksylowych (10,11). Wprawdzie w hydrolizie stwierdzono obecność azotu jako wynik nitrującego działania kwasu azotowego, ale wydajność reakcji utlenienia była zadowalająca. Jeżeli hydrolizat ma być bezpośrednio poddany utlenieniu, należy uzupełnić ilość i stężenie kwasu azotowego do odpowiednich wymagań. W ten

sposób otrzymaliśmy tak z celulozy bawełnianej jak i technicznej - (siarczynowej i sodowej) kwas d-glikocukrowy jako kwaśny d-glikecukrzan potasowy z wydajnością dochodzącą do 40% teorii w odniesieniu do celulozy. Otrzymaliśmy również kwas szczawiowy z bardzo dobrą wydajnością.

Z wyników doświadczeń dotyczących hydrolizy celulozy korzystaliśmy w próbach hydrolizy drewna. Zakładając, że drewno którym posługiwaliśmy się zawiera 51% celulozy (4) i przyjmując jako optymalne stężenie kwasu azotowego 85% i najkorzystniejszy jego stosunek wagowy do celulozy 7:1 obliczaliśmy ilość kwasu azotowego potrzebną do hydrolizy celulozy zawartej w drewnie w następujący sposób:

$$51 \times 7 = 357 \text{ g na } 100 \text{ g drewna}$$

Licząc się jednak z obecną w drewnie ligniną i hemicelulozami, które również reagują z kwasem azotowym, zwiększaliśmy jego ilość o 100 g tj. do 457 g na 100 g drewna.

W przypadkach hydrolizy drewna zauważyliśmy, że ulega ono w znacznie większym stopniu utlenieniu niż celuloza, co jest spowodowane obecnością hemiceluloz. Opilki drzewne pozbawione hemiceluloz przez wstępną hydrolizę rozcieńczonym kwasem siarkowym, przemyte wodą i wysuszone, nie wykazują tej zwiększonej w porównaniu z celulozą skłonności do utlenienia.

Podczas działania kwasu azotowego na drewno lignina przechodzi w nitroligninę, którą po dokonanej hydrolizie części celulozowej wydzielaliśmy z roztworu przez rozcieńczanie wodą i odsączenie. Jeżeli produktem utleniania hydrolizatu, miał być wyłącznie kwas szczawiowy, nitroligniny nie wydzielaliśmy. Jako ostateczny produkt hydrolizy otrzymywaliśmy żółty gęsty syrop, który przy utlenianiu dawał około 50% kwasu d-glikocukrowego (jako d-glikecukrzan wapnia), oraz około 20% mieszaniny kwasów winowego i szczawiowego w stosunku do celulozy zawartej w drewnie.

C Z Ę Ś Ć D O Ś W I A D C Z A L N A

Materiały wyjściowe

1. Celuloza bawełniana (wata medyczna) suszona przez 4 godziny w temperaturze 120°C.
2. Opilki sosnowe i bukowe o wilgotności poniżej 1% o długości 2-5 mm i przekroju 0,75-1,0 mm².
3. Kwas azotowy czysty 99%-owy, rozcieńczony według potrzeb wodą destylowaną.

Naczynie reakcyjne stanowiła:

kolba trój szyjna na 250 ml (szlify) umieszczona w naczyniu z wodą. W środku jej szyi, poprzez reduktor i nasadkę Anschütza wmontowane było kotwiczne mieszadło mechaniczne sięgające prawie do dna kolby zabezpieczone zamknięciem gumowym. Z bocznego otworu nasadki Anschütza prowadziła rurka szklana poprzez rozgałęźnik z trójdrożnym kutkiem, manometr i naczynie zabezpieczające do pompki próżniowej. Jedna z bocznych szyjek kolby była zajęta przez termometr, druga zamknięta korkiem szklanym, służyła do wprowadzenia odczynników i pobierania próbek.

Ustalenie minimalnego stosunku wagowego kwasu azotowego do hydrolizowanej celulozy

Mieszając wprowadzaliśmy 10 g celulozy do ogrzanego do 40° kwasu azotowego o danym stężeniu i o znanej ilości np. 110 g. Po pięciu minutach włączaliśmy pompkę próżniową, zmniejszając ciśnienie do 100 mm Hg na przeciąg trzech minut. Po 10 minutach ponownie zmniejszaliśmy ciśnienie, powracając po trzech minutach do ciśnienia normalnego. Jeżeli upłynięcie celulozy następowało w czasie krótszym niż dwie godziny, doświadczenie powtarzaliśmy z coraz to mniejszą ilością kwasu azotowego o danym stężeniu (100 g, 90 g, 80 g, 70 g, itd.). Jeżeli np. wymienione 10 g celulozy rozpuszczało się w 60 g kwasu azotowego o danym stężeniu w przeciągu dwóch godzin i 10 minut, a w 70 g w czasie godziny i 40 minut to uznawaliśmy 70 g kwasu azotowego o tym stężeniu za najmniejszą ilość potrzebną do rozpuszczenia 10 g celulozy.

Pomiar szybkości hydrolizy celulozy w zależności od stężenia kwasu azotowego

Do 70 g ogrzanego do 40°C kwasu azotowego o danym stężeniu wprowadzaliśmy mieszając 10g celulozy. Następnie po obniżeniu ciśnienia do ok. 100 mm Hg na przeciąg trzech minut nagle zwiększaliśmy ciśnienie do normalnego. Po pięciu minutach powtarzaliśmy zabieg ze zmianą ciśnienia. Stale mieszając staraliśmy się uchwycić moment zupełnego rozpuszczenia się celulozy. Po wytworzeniu klarownego roztworu pobieraliśmy co kilkanaście minut kroplę, którą wprowadzaliśmy do próbówki z wodą. Próbkę tę powtarzaliśmy tak długo, aż przestał wydzielać się biały osad przy zmieszaniu z wodą. Dalszy postęp hydrolizy śledziliśmy wprowadzając kroplę hydrolizatu do próbówki z 70%-owym alkoholem, starając się uchwycić moment zupełnej rozpuszczalności próbki w alkoholu. Następnie, celem pomiaru kąta skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego pobieraliśmy co kilka godzin ok. 6,5 g próbki hydrolizatu, które przed pomiarem zobojętnialiśmy roztworem 30%-owym NaOH do pH 7, oziębiali do 20°C i dopełniali wodą do 20 ml. Z biegiem czasu kąt skręcania zmieniał się od $+0,73^{\circ}$ do $+2,27^{\circ}$ ($l = 2$ dm). Czas trwania hydrolizy odnotowywaliśmy, gdy skręcalność właściwa wynosiła $(\alpha)_D^{20} = +13,1^{\circ}$ i następnie $(\alpha)_D^{20} = 23,2^{\circ}$.

Ostatni wymieniony pomiar traktowaliśmy jako zakończenie doświadczenia.

Hydroliza drewna

W kolbie okrągłodennej na 1000 ml zaopatrzonej w mieszadło i termometr jak w doświadczeniach poprzednich, chłodzonej wodą umieszczaliśmy 457 g 85% kwasu azotowego. Po uruchomieniu mieszadła wprowadzaliśmy stopniowo 100 g suchych trocin sosnowych. Po ukończeniu dodawania drewna zmniejszaliśmy ciśnienie do około 100 mm Hg na przeciąg 5 minut i powracaliśmy do ciśnienia normalnego. Po 15 minutach mieszania znowu zmniejszaliśmy ciśnienie i na tym poziomie utrzymywaliśmy je przez cały czas doświadczenia. Następnie ogrzewaliśmy na łaźni wodnej do 40°C i mieszaliśmy przez 3 godziny. Po tym czasie hy-

drolizat wlewaliśmy do 3 litrowej zlewki zawierającej 1500 ml zimnej wody, mieszając pałeczką. Wytrącał się osad. Po dodaniu 10 g węgla aktywnego odsączaliśmy osad na lejku Büchnera. Przesącz przelewaliśmy do kolby Clai-sena i oddestylowywaliśmy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze poniżej 50° do objętości około 250 ml. Następnie dodawaliśmy 200 ml wody i odparowywaliśmy do objętości ok. 200 ml, po ponownym dodaniu 200 ml wody odparowywaliśmy do sucha. Pozostawało około 65 g żółtego gęstego syropu, który silnie redukował odczynnik Fehlinga, zawierał azot a po pewnym czasie zastygał na krystaliczną masę.

LITERATURA

1. G. C. Mustaks, R. L. Slotter, R. L. Zipf: Ind. Engin. Chem. (1954) 427 — 434.
2. В. И. Шарков: „Гидролизное Производство” t. I. (1945), t. II. (1948), t. III. (1950).
3. В. А. Смирнов: „Технология Гидролизного Производства” (1948).
4. Н. Н. Никитин: „Химия древесины” (1951).
5. В. М. Никитин: „Химия древесины и Целлюлозы” (1951).
6. З. А. Роговин, Н. Н. Шорьгина: „Химия Целлюлозы и её спутников” (1953).
7. FIAT 499 (1945).
8. K. Schoeneman: Chim. et Ind. 80 140 — 150 (1958).
9. BIOS, 58.
10. Cz. Troszkiewicz, R. Bogoczek: Pat. Pol. 37644 (1954).
11. Cz. Troszkiewicz, R. Bogoczek: Pat. Pol. 37643 (1954).

Резюме

Про гидролизу целлюлозы и древесины азотной кислотой

Проведено опыты гидролиза целлюлозы и древесины азотной кислотой имеющей различную концентрацию в температуре 40°C, с целью получения полиоксикислот с целлюлозы и древесины. Константировано, что целлюлоза подвергается гомогеническому гидролизу азотной кислотой имеющей концентрацию не ниже 82 %, а скорость гидролиза зависит от концентрации да от весовой пропорции азотной кислоты к целлюлозе. 85 %-ная азотная кислота в пропорции к целлюлозе 7 : 1 растворяет её после 65 минут. Амилоид находящийся в растворе поддаётся дальнейшему гидролизу, да после 160 минут расщепляется до целлюлозодекстринов а после 20 часов до целлопентаоз. На проведение гидролиза до целлотриоз нужно приблизительно 50 часов. Удельное вращение неутрализованного щелочом конечного продукта гидролиза содержащего целлотриозу и целлобиозу составляет приблизительно + 28°.

ZUSAMMENFASSUNG

Über die Hydrolyse von Zellulose und Holz mit Salpetersäure

Um die Polyoxykarbonsäuren aus Zellulose und Holz zu gewinnen wurden Versuche durchgeführt die Zellulose und das Holz mit Salpetersäure von verschiedener Konzentration bei 40°C zu hydrolysieren. Es wurde festgestellt, dass die Zellulose einer homogenischen Hydrolyse unterliegt wenn die Konzentration der Salpetersäure mindestens 82% beträgt, wobei die Geschwindigkeit der Hydrolyse von der Konzentration der Säure und von ihrem Mengenverhältniss zur Zellulose abhängt. So wird z.B. die Zellulose von 7 Teilen einer 85%-igen Salpetersäure in der Zeit von 65 Minuten gelöst. Das in Lösung anwesende Amyloid wird unter fortschreitender Hydrolyse nach 160 Minuten in Zelloextrin und nach 20 Stunden in Zellopentaose gespalten. Die Hydrolyse zur Zellotriosen erfordert ungefähr 50 Stunden. Das spezifische Drehungsvermögen des mit Natronlauge neutralisierten Endproduktes welcher Zellotriose und Zellobiose enthält, beträgt +28°.