

69.1/2

KOMISJA WYDAWNICZA
TOW. BRATNIEJ POMOCY STUDENTÓW
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

TECHNOLOGJA WĘGLOWODANÓW

CZĘŚĆ I

WSTĘP. CUKROWNICTWO: BURAK,
OTRZYMYWANIE I OCZYSZCZANIE SOKU.

WYKŁADY
prof. KAZIMIERZA SMOLEŃSKIEGO
na Wydziale Chemji Politechniki Warszawskiej

W OPRACOWANIU I ZUZUPEŁNIENIAMI
inż. ADOLFA SIWICKIEGO



№ 141.

WARSZAWA 1923 — 1928



876

PRZEDMOWA.

Niepomyślny zbieg okoliczności, przedewszystkiem zaś przeciążenie moje pracą bieżącą, spowodowały, że zapoczątkowany w r. 1923 skrypt niniejszy dziś dopiero—i to w nieukończonyj narazie postaci—oddać mogę do użytku naszej młodzieży, studjującej technologję węglowodanów.

Łaskawi czytelnicy zechcą darować liczne usterki redakcyjne i drukarskie, których uniknąć trudno było w warunkach, w jakich się prowadziło wydawnictwo. Zechcą też, przystępując do korzystania z książki, wprowadzić w tekście te ważniejsze poprawki, które zostały podane przeze mnie w załączonym w książce błędów, oraz w dalszym ciągu—uwzględnić poprawione rysunki i uzupełnione nowszemi danemi tablice statystyczne.

Podstawą przy opracowaniu skryptu służyły, jak zaznaczono na karcie tytułowej, wykłady profesora K. Smoleńskiego w Politechnice Warszawskiej (w latach 1922—1924). Uzupełnienia moje dotyczyły głównie: artykułu o niecukrach buraka, artykułu o piecach wapiennych oraz ustępów, zawierających rozwiązania zadań z zakresu projektowania aparatów. Część pracy (poczynając od rozdziału o piecach wapiennych) wykonałem w latach 1925—28, kiedy sam prowadziłem w Politechnice wykłady technologii węglowodanów, to też mimowoli tu się zaznaczył w większej mierze mój własny sposób ujęcia przedmiotu.

Poczytuję za miłą swój obowiązek złożenia na tem miejscu serdecznego podziękowania prof. Kazimierzowi Smoleńskiemu za udzielane mi wielokrotnie cenne rady i wskazówki oraz studentowi wydziału chemji Politechniki Warszawskiej p. Leonowi Czerniakowowi, który oddał swojego czasu do mojej dyspozycji notatki z wykładów prof. Smoleńskiego.

Inż. Adolf Siwicki.

Warszawa, Politechnika,
w maju 1928 roku.

547.917:66

~~BIBLIOTEKA WYDZIAŁU CHEMICZNEGO
Politechniki Warszawskiej~~

~~362~~



Zadania specjalnego kursu technologii chemicznej, treść i cechy swoiste technologii węglowodanów.

Zadaniem wykładów specjalnej technologii chemicznej jest bardziej szczegółowe, aniżeli to ma miejsce w kursie technologii ogólnej, rozpatrzenie pewnej gałęzi przemysłu chemicznego, w celu przygotowania uczącego się do pracy specjalnie w danym zakresie. Technologia specjalna jest poniekąd dalszym ciągiem technologii ogólnej, albowiem i tutaj - na liczniejszych jeszcze przykładach - posiadamy zastosowanie ogólnych zasad oraz metod technologicznych do poszczególnych gałęzi przemysłu.

W kursie technologii węglowodanów mogłoby być omawiane nie tylko ich wytwarzanie, lecz również i przetwarzanie węglowodanów na innego rodzaju produkty, jak np.

fabrykowanie z nich w drodze fermentacji alkoholu, kwasu octowego i t.p. Można by też rozpatrywać wszystkie węglowodany, bez względu na to, czy są one środkami spożywczymi, jak np. cukier, krochmal, czy też niemi nie są, jak np. celuloza. Wykłady niniejsze obejmować jednak będą wyłącznie procesy otrzymywania węglowodanów i to tych tylko, które posiadają wartość odżywczą, sprawy bowiem przetwarzania ich oraz otrzymywania węglowodanów, nie będących środkami spożywczymi, są przedmiotem innych kursów technologii specjalnej /technologie fermentacyjna, technologia celulozy i inne/. Widzimy tedy, że technologia węglowodanów w zakresie naszego kursu jest właściwie częścią obszernie pojmowanej technologii produktów spożywczych.

Cechą swoistą technologii węglowodanów jest ścisły jej związek z rolnictwem. Wytwarzanie węglowodanów jest typowym przykładem przemysłu rolnego, gdyż jego surowce pochodzą jedynie i wyłącznie z rolnictwa,

od rozwoju którego zależy stopień rozwoju tej gałęzi przemysłu. Dla rolnictwa zależność ta jest z różnych względów wysoce korzystną. Węglowodany /cukier, krochmal i t.d./ wytwarzają się w roślinach z dwutlenku węgla i wody, pobieranych przez roślinę z powietrza i gleby, a więc nie rolnika nie kosztujących; przemysł zabiera te węglowodany. Pierwiastki same natomiast, czerpane przez roślinę z gleby, które rolnik musi sprowadzać dodatkowo do gleby w postaci nawozów - azot, potas, fosfor, - zostają on przez przemysł zwracane w postaci odpadków^{1/} - bądź bezpośrednio, bądź pośrednio /karmienie bydła/.

Inną cechą swoistą technologii węglowodanów jest przeważająca rola w danej gałęzi przemysłu procesów nie chemicznych, lecz t.zw. "technologicznych", czyli samodzielnie dla potrzeb technologii opracowanych procesów mechanicznych, fizycznych i fizyko-chemicznych. Pojęcie o najważniejszych tego rodzaju proce-

^{1/} Wysłodki, buraczane, melas, błoto satura-
cyjne, pulpa ziemniaczana, wody ściekowe.

sach mają słuchacze z wykładów technologii ogólnej organicznej.

B. Kwestja syntezy węglowodanów.

Wytwórczość przemysłu chemicznego epoki dzisiejszej, szczególnie w dziedzinie technologii organicznej, rozwija się pod znakiem **s y n t e z y**; panuje tu dążność do częściowego przynajmniej narzucenia korzystania z gotowych produktów organicznych, a otrzymywanie ich z ciał prostszych, organicznych lub nawet mineralnych, bardziej rozpowszechnionych. Sprawa jednak **s y n t e t y c z n e g o** otrzymywania **węglowodanów**, dotychczas **technologicznie** nietylko **nie** **jest** **rozwiazana**, ale nawet **nie** **została** **zapoczątkowana**.

Aby wyświetlić pytanie, jakimi drogami można by próbować kroczyć, aby dojść do technicznie wykonalnej syntezy węglowodanów, należy zrozumieć, w jaki sposób synteza ta odbywa się w

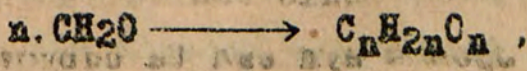
roślinach.

Od początku XIX w. wiadomem jest, iż rośliny "asymilują" CO₂ z powietrza, i że pierwszą fazą syntezy jest odtlenianie CO₂ z wydzieleniem przez roślinę tlenu na zewnątrz; jakimi drogami i przez jakie związki pośrednie to odtlenianie idzie, dotąd dokładnie nie wiemy.

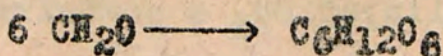
Do dziś dnia podstawą naszego pojmowania tego procesu jest hipoteza Bayer'a /1875 r./ . Bayer przypuszczał, że związkiem pośrednim jest aldehyd mrówkowy, i że reakcja idzie prawdopodobnie według wzoru:



a następnie przez kondensację aldehydu mrówkowego powstają cukry proste, z których przez dalsze przemiany mogą się tworzyć węglowodany złożone, czyli



np. przez kondensację 6 cząsteczek CH_2O mogą powstawać heksozy:



Co do pierwszej fazy, to jest ona niezmiernie trudną do sprawdzenia, gdyż utworzony aldehyd mrówkowy, jako substancja trująca dla rośliny, nie może nagromadzać się w większej ilości, lecz przetwarza się zaraz na inne związki. Natomiast hipoteza o kondensacji formaldehydu na cukry, została, - przynajmniej "in vitro", - sprawdzona przez szereg badaczy, którzy wykazali jej słuszność.

B u t l e r o w /1877 r./ próbował kondensować wodny roztwór formaldehydu, używając wapna jako środka kondensującego. Po dłuższym czasie mieszaniny stwierdził, że utworzyły się produkty o większej cząsteczce, o składzie, odpowiadającym formule sumarycznej węglowodanu, mające smak słodki, odtleniające płyn Fehling'a, ale nie dające się krystalizować.

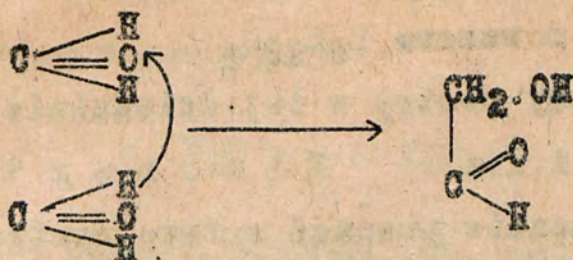
W parę lat później chemik niemiecki L o e w przeprowadził ścisłejsze badania tej reakcji i

otrzymał ciało o wzorze $C_6H_{12}O_6$.

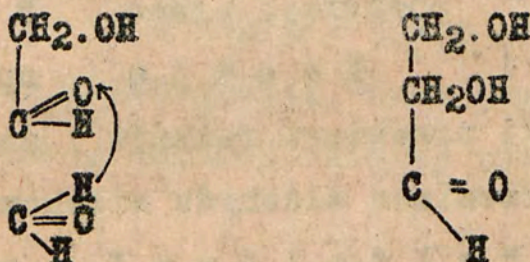
Dalszy znaczny postęp w tej dziedzinie jest zasługą **E m i l a F i s c h e r ' a**. Potrafił on znacznie posunąć sprawę syntezy węglowodanów oraz rozwiązać kwestję ich budowy; prace jego były ścisłe i dokładne, do czego w znacznej mierze przyczyniło się zastosowanie charakterystycznej dla cukrów reakcji z fenylohydrazyną.

F i s c h e r powtórzył prace **B u t - l e r o w a** i **L o e w ' a**, opracował ściśle warunki przebiegu reakcji i doszedł do wniosku, że przemiana aldehydu mrówkowego jest kondensacją " a l d o l o w ą ", zachodzącą pod wpływem katalitycznym zasad /jonów OH' /. Polega ona, jak wiadomo, na tem, że 2 cząsteczki aldehydu łączą się ze sobą, przychem wodór jednej wędruje do tlenu drugiej.

Tak np. 2 cząsteczki formaldehydu mogą kondensować się w sposób następujący:



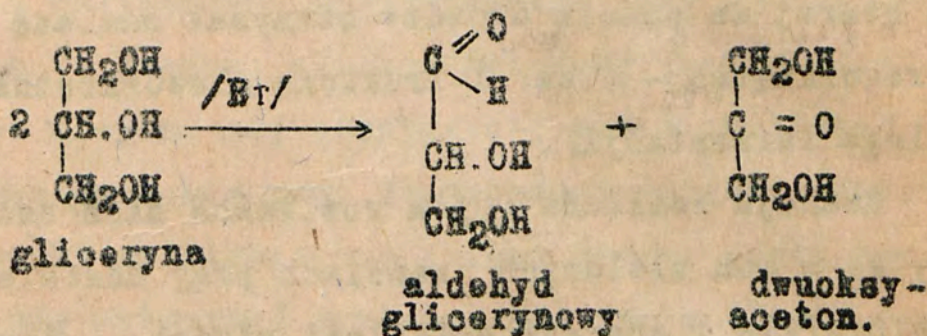
Otrzymany związek byłby najprostszym cukrem-
 - d i o z a / zwana g l i k o l o z a /,
 z której, przez przyłączenie trzeciej cząstecz-
 ki CH_2O , może powstać t r i o z a :



Ilość dających się drogą tej kondensacji zwią-
 zać cząsteczek formaldehydu jest prawdopodobnie
 ograniczoną; kresem procesu kondensacji aldolo-
 wej są heksozy, podobnie jak w roślinach.

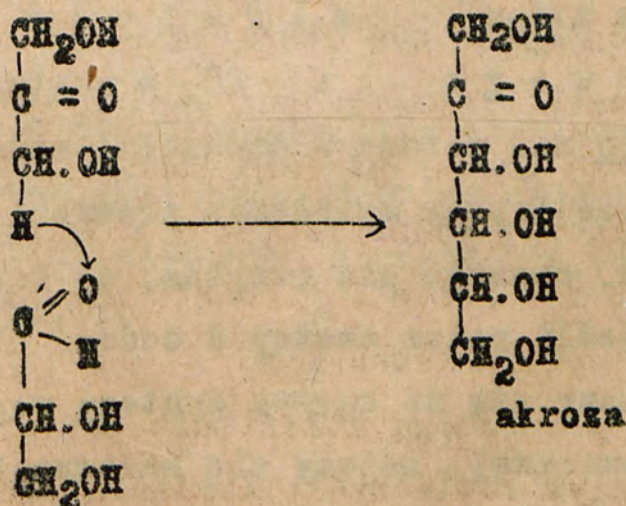
F i s c h e r o w i udało się następnie
 otrzywać h e k s o z e z g l i -
 c e r y n y drogą utleniania jej przez Br
 w alkalicznym roztworze i następną kondensację
 produktów utlenienia.

Pierwszą fazą procesu uwidocznienia następujący wzór:



czyli w jednej cząsteczce gliceryny utlenia się grupa CH_2OH , w drugiej - CH.OH .

Mieszanka powstających dwu ciał - t.zw. g l i c e r o z a - pozostawia wobec nieznacznej stężenia jonów OH , ulega kondensacji aldolowej, dając jako produkt ketohexozę:

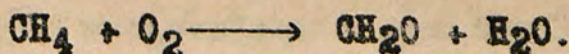


Fischer stwierdził, że otrzymany związek jest optycznie nieczynną /racemiczną/ fruktozą, z której za pomocą drożdży otrzymał odmianę prawoskrętną - t. zw. 1-fruktozę /leuoskrętna ulega fermentacji/.

Reakcja rozkładu CO_2 w roślinach zachodzi tylko w ich zielonych częściach przy udziale chlorofilu i energii świetlnej słońca, - jest to reakcja endotermiczna. Ścisłe naśladowanie w technice warunków, które mają miejsce w przyrodzie, jest oczywiście niemożliwym. Czeski badacz S t o k l a s a wykazał jednak, że reakcja zajść może i bez udziału chlorofilu i bez słońca, - stwierdził on mianowicie p o - w s t a w a n i e a l d e h y d u m r ó w k o w e g o z CO_2 w roztworze kwaśnego węgla potasu w obecności wodoru "in statu nascendi" przy działaniu promieni ultrafioletowych; okazało się przytem, że reakcja nie zachodzi, jeśli potas zastąpić sodem.

Zapoznawszy się ze sprawą syntezy węglowodanów w nauce chemicznej, należy się zastanowić, czy synteza ta dałaby się przeprowadzić w technice.

Na pierwszy plan wysuwa się ta kwestja surowców. Aldehyd mrówkowy wytwarzany jest obecnie z alkoholu metylowego, otrzymywanego przy suchej destylacji drzewa; alkohol metylowy jest produktem zbyt drogiego, aby otrzymywany seń formaldehyd kalkulował się przy technicznej syntezie cukrów. Można by go otrzymywać tańszą drogą, gdyby udało go się wytworzyć syntetycznie np. z tlenku węgla i wodoru /gazy te otrzymuje się odrazu w odpowiednich ilościowych równocząsteczkowych stosunkach przy fabrykacji gazu wodnego/; synteza taka nie jest jednak urzeczywistnioną. Można by też otrzymywać formaldehyd przez utlenienie gazu ziemnego:



Próby w tym kierunku były czynione, wydajność jednak jest minimalną. Również znikomą jest wydajność produktów przy kondensacji aldolowej metodą Fischer'a.

c. Charakter przemysłowego wytwarzania węglowodanów i znaczenie cukrownictwa.

Widziny więc, że konkurowanie z roślinami na polu syntetycznego wytwarzania węglowodanów nie opłaca się, albowiem surowce wyjściowe są drogie, a metody techniczne nie są należycie opracowane. Poza to rośliny korzystają darmo z tak bezkonkurencyjnego źródła energii, jakim jest słońce. Według obliczeń Svante Arrhenius'a, rośliny wysyskują zaledwie 0,12 % całkowitej energii świetlnej słońca, wytwarzając przy tem ilość materji organicznej, która przewyższa 22 razy całą ilość węgla spalanego w ciągu roku na całej kuli ziemskiej /1,200.000.000 tonn /.

Nic dziwnego tedy, że smuszni jesteśmy dotychczas do wytwarzania węglowodanów z roślin, gdzie zawarte są one w postaci gotowej /cukier trzcinowy - w trzcinie cukrowej, buraku, krochmal - w ziemiakach, kukurydzy i t.p./. Możliwą natomiast i urzeczywistnianą w technice jest synteza częściowa: przemiany jednych węglowoda-