

20 sierpnia 1928 r.

C12d 3/08

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 7667.

Kl. 12 o 5.

Emile Augustin Barbet
(Paryż, Francja).

Zużytkowanie fermentacji alkoholowej do wytwarzania znacznych ilości gliceryny przy zastosowaniu kwasu siarkawego.

Zgłoszono 11 października 1926 r.

Udzielono 31 maja 1927 r.

Wiadomo, że zastosowanie masowych dawek siarczynu sodowego albo węglanu sodowego wpływa w znacznym stopniu na wyniki fermentacji alkoholowej, a mianowicie wzmacnia normalną wydajność gliceryny, zmniejszając jednocześnie wydajność alkoholu etylowego.

Z drugiej strony najnowsze prace biologów wskazują na to, że w normalnym moszczu przemiana cukrów na alkohol odbywa się w kilku stadiach, oraz że między produktami przejściowymi znajduje się aldehyd octowy ($C_2 H_4 O$), kwas pyrogroonowy ($C_3 H_4 O_3$) i t. d.

Powstawanie gliceryny daje się łatwo wytłumaczyć przez bezpośredni rozkład glukozy na aldehyd octowy i glicerynę w myśl równania:

$C_6 H_{12} O_6 = C_2 H_4 O + C_3 H_8 O_3 + CO_2$,
t. j. z glukozy otrzymuje się aldehyd, glicerynę oraz dwutlenek węgla.

Jednocześnie więc wytwarza się tu aldehyd octowy i kwas węglowy. Wobec tego, aby zwiększyć produkcję gliceryny, wystarczy ułatwić jej tworzenie się, ułatwiając powstawanie aldehydu octowego.

Aldehyd octowy wykazuje powinowactwo chemiczne względem dwutlenku siarki, tworząc z nim połączenie aldehydo-siarczynowe; opisany poniżej sposób polega na zastosowaniu kwasu siarkawego w umiarkowanych ilościach, a nie w porcjach masowych, do wywołania rozkładu glukozy na aldehyd, glicerynę i kwas węglowy.

Oczywiście proces nie może się odbywać bezpośrednio i musi zachodzić na

drodze fermentacji alkoholowej, zaś z drugiej strony należy pamiętać, że bezwodnik siarkawy dzięki swym własnościom antyseptycznym niszczy fermentację alkoholową, jeśli tylko znajduje się w stanie wolnym, nawet w małych ilościach.

Jednakże można wykorzystać fakt, że kwas ten tworzy dość szybko z cukrami, a szczególnie cukrami redukującymi, związek analogiczny do połączenia aldehydo-siarczynowego, dość nietrwały i dający się rozłożyć już w temperaturze 70—75°, albo ulegający rozkładowi pod wpływem fermentacji.

Po wprowadzeniu 1 g SO_2 do roztworu cukrowego, zawierającego 120 do 150 cukru w litrze (dawka kwasu siarkawego dostateczna do zapobieżenia fermentacji cukrów) okazało się, że po kilku godzinach połowa kwasu siarkawego utworzyła związek z aldehydem i że od tej chwili można taki siarczynowy sok stopniowo wprowadzać do drożdży w pełnej fermentacji bez szkody dla tej ostatniej.

O ile kwas siarkawy przestaje tu działać antyseptycznie, łączy się on z aldehydem octowym, wykazując w tym kierunku powinowactwo większe niż w stosunku do cukru. A więc połączenie cukrosiarczynowe rozpada się, a zamiast niego tworzy się związek aldehydosiarczynowy bardziej trwały, który dalej sprzyja rozkładowi cukru na aldehyd i na glicerynę, co jest celem procesu.

Takie są zasady teoretyczne procesu, który w praktyce przeprowadza się jak niżej: do utrwalenia i wyjaśnienia idei wynalazku, jako przykład zostanie rozpatrzone fermentacja melasy, której czwarta lub trzecia część zostaje zużyta do wytworzenia drożdży, dających pełną fermentację alkoholową, podczas gdy reszta melasy zostaje rozcieńczona, a następnie zadana dwoma gramami SO_2 na litr roztworu.

Do takiego roztworu siarczynowego nie trzeba już jak zwykle dodawać kwasu

siarkawego. A co więcej nawet w zaczynie drożdżowym lepiej jest zastąpić kwas siarkawy niewielką ilością kwasu siarkowego, byleby tylko użyte drożdże były przystosowane do kwasu siarkowego.

To przystosowanie osiąga się z łatwością i drożdże łatwo znoszą nawet silne dawki kwasu siarkowego.

Należy poczekać, aż w kadzi fermentacyjnej gęstość spadnie do 1,034, a nawet nieco niżej, i wtedy wprowadza się do niej sok siarczynowy, bacząc aby gęstość przez cały czas napełniania kadzi była stała.

Nadwyżka zwykłej wydajności gliceryny zależy od ilości czynnego ługu siarczynowego, który można było wprowadzić do kadzi bez szkody dla fermentacji.

Dodatkową ilość aldehydu octowego, utworzonego przez rozkład glicerynowy cukru, przerabia się tak samo, jak aldehyd pochodzący z fermentacji alkoholowej, a mianowicie przetwarza się go ostatecznie na alkohol etylowy.

W zasadzie opisany sposób otrzymywania gliceryny można zastosować do wszelkich gatunków spirytusu, podlegających destylacji: spirytusu buraczanego, zbożowego, kartoflanego, wina z agawy, a nawet wina z winogron i cedru.

Przy szczegółowych badaniach nad fermentacją melasy, wogóle tak prowadzoną, żeby sprzyjała tworzeniu się gliceryny, okazało się, iż otrzymana wydajność tej ostatniej, znacznie przewyższa średnią, podaną przez Pasteur'a i że tę anomalję należy przypisać jedynie obecności znacznych ilości soli organicznych w melasie, które działają, jak masowe dawki siarczynu sodowego lub węglanu sodowego.

Ta nadprodukcja gliceryny nie ujawnia się przy fermentacji soku buraczanego, lecz można ją wywołać tutaj sztucznie, a co zatem idzie stężanie pozostałości (vinasses) opłaca się później przez ekstrakcję cennego produktu ubocznego jakim jest gliceryna.

Soki fermentujące buraczane tem się

różnią od melasy buraczanej, że zawierają dużo mniej organicznych soli potasowych. należy więc dodać do nich te obce materiały w ten sposób, żeby zawartość ich w moszczu była możliwie zbliżona do zawartości ich w moszczu z melasy.

Jeśli siężyć pozostałości podestylacyjne z soku buraczanego (vinasses de betterave) aż do 35° — 40° Bé (stężenie konieczne do ekstrakcji gliceryny), to w otrzymanych koncentratkach otrzyma się organiczne sole potasowe prawie identyczne z solami znajdującymi się w melasie buraczanej. Jeśli więc na początku kampanji stężyć w ciągu 2—3 dni pozostałości podestylacyjne z brzezki buraczanej bez oddzielania gliceryny, to otrzyma się mieszaninę produktów o składzie chemicznym podobnym do składu koncentratów z pozostałości podestylacyjnych z melasy. Wystarczy do soku buraczanego bezpośrednio po jego ekstrakcji dodać pewną ilość tych koncentratów, żeby otrzymać mieszaninę niecukrową analogiczną do moszczu z melasy. W ten sposób stworzy się prawdopodobieństwo otrzymania w takim moszczu, wzbogaconym w organiczne sole potasowe, wysokiej zawartości gliceryny fermentacyjnej.

Ekstrahowane materiały wprowadzone w ten sposób do procesu nie są stracone, ponieważ otrzymuje się je zpowrotem w nowym koncentracie. Porządek pracy można ustalić w ten sposób, że dzienną produkcję koncentratów syropowych można dzielić na dwie części. Jedną równą dziennej produkcji soli organicznych oraz gliceryny przy fermentacji buraczanej, a drugą, stanowiącą obieg zamknięty mieszanin o stałym składzie i stałych ilościach wagowych, wprowadzanych zpowrotem do soku buraczanego w celu zanieczyszczenia go w żądanym stopniu.

Słowem nic się nie traci ani na glicerynie ani na wadze organicznych soli potasowych, przeciwnie nawet taki sposób prowa-

dzenia fermentacji daje znacznie więcej gliceryny niż według równania Pasteur'a. Wynika z tego, że naddatek otrzymuje się bez żadnego nakładu: nie trzeba bowiem kupować soli, ponieważ dostarczają ich buraki, a prócz tego dzienne koszty odprowadzania nie są wcale zwiększone.

Nietylko siarczyn sodowy i węglan zwiększają wydajność gliceryny podczas fermentacji alkoholowej, tę samą rolę do pewnego stopnia odgrywają zanieczyszczenia soku buraczanego, towarzyszące naturalnie pozostałościom podestylacyjnym z fermentacji melasy albo do nich sztucznie wprowadzone i dostarczające w ten sposób znacznych ilości cennego dziś produktu ubocznego, jakim jest gliceryna.

W przeciwstawieniu do zwykłego procesu nadprodukcji gliceryny, wywoływanej zapomocą masowych ilości siarczynu albo węglanu sodowego odczynników bardzo kosztownych, oraz wymagających bardzo kosztownego usuwania z mieszaniny przed ekstrakcją gliceryny, w procesie według wynalazku koszt kwasu siarkawego jest znacznie zmniejszony, a odsiarczynowanie nie kosztuje prawie nic.

Wreszcie fermentacja jest szybka, podczas gdy przy zastosowaniu siarczynu albo węglanu odbywa się tak powoli, że trzeba prawie zmieniać skład kadzi fermentacyjnej.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e .

1. Sposób wykorzystania fermentacji alkoholowej w celu wytwarzania dużych ilości gliceryny, znamienny tem, że stosuje się nieznaczna ilość silnego środka redukującego, w postaci kwasu siarkawego, który nie wpływając prawie na fermentację, tworzy nietrwałe połączenie z cukrem, słabo antyseptyczne i rozkładające się stopniowo, tworząc z kolei związek trwalszy z aldehydem octowym, sprzyjający wytwarzaniu się gliceryny.

2. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do fermentacji soku buraczanego, znamienny tem, że do soku buraczanego, mającego fermentować, dodaje się dość dużą ilość zanieczyszczeń, pochodzących również z soku buraczanego, otrzymanych przez stężanie pozostałości podestylacyj-

nych, dzięki czemu produkcja gliceryny zwiększa się.

E m i l e A u g u s t i n B a r b e t.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.