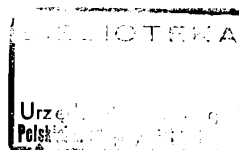


21 listopada 1932 r.

C12d 3/02 ²

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16829.

Kl. 12 o 10.

Państwo Niderlandzkie
(Haga, Niderlandy).

Sposób wytwarzania acetonu i alkoholu butylowego.

Zgłoszono 15 kwietnia 1929 r.

Udzielono 8 września 1932 r.

Pierwszeństwo: 16 kwietnia 1928 r. (Niderlandy).

Przy badaniu, czy na drodze biologicznej z pozostałości, tak zwanej miazgi (pulpy), w fabrykach mąki ziemniaczanej da się otrzymać cenne produkty, okazało się, że zarówno całkowicie przerobioną, jak i nieprzerobioną miazgę można stosować jako materiał wyjściowy do fermentacji alkoholowej dla otrzymania alkoholu butylowego oraz acetonu.

Otrzymywanie alkoholu butylowego i acetonu przez fermentację węglowodanów jest znane, przyczem przy użyciu różnych materiałów wyjściowych w celu regulowania stopnia kwasowości stosuje się węglany lub alkalia.

Dotychczas nie stosowano taniej miazgi (pulpy) ziemniaczanej jako materiału do otrzymywania alkoholu butylowego. Różni

się ona od zwykłych, zawierających węglowodany materiałów wyjściowych tem, że stanowi cuchnący i łatwo pleśniejący odpad, który zawiera zmienne ilości rozmaitych kwasów organicznych oraz wykazuje bardzo nierówny skład.

Ta zmienność składu jest powodem, dla którego żaden z obecnych sposobów nie da się do tego materiału zastosować, bowiem wymaga pokonywania pewnych specjalnych trudności.

Sposób według wynalazku pozwala na zastosowanie tego materiału do otrzymywania alkoholu butylowego z maksymalną wydajnością.

Przedewszystkiem więc przy badaniu okazało się, że samo wskazanie granic, w których może się zmieniać wielkość p_H

(stężenie jonów wodorowych), jak to zaznaczono w brytyjskim patencie Nr 218615 i francuskim, patencie Nr 568796, w tym przypadku jest zupełnie niewystarczające. Zachowując zwykłe granice p_H , otrzymano w kilku przypadkach tylko kwas masłowy bez śladu alkoholu butylowego, zaś w innych tworzyła się tylko niewielka ilość alkoholu butylowego, znaczna zaś część maki skrobiowej pozostawała niezmienną.

Jak wykazały bliższe badania, dla osiągnięcia powodzenia miarodajnym czynnikiem jest nie tylko początkowa wielkość p_H , lecz również zdolność zobojętniająca cieczy, stanowiąca o maksymalnej wydajności, ponieważ reguluje wielkość p_H podczas całej fermentacji.

Przy użyciu zwykłych materiałów nie napotyka się tej trudności, ponieważ materiały te wykazują skład stosunkowo stały, a zatem wystarcza zobojętnianie do pewnej określonej wielkości p_H ; w niniejszym przypadku zmienia się bardzo znacznie stopień zobojętnienia zacieru, ponieważ zależy to, między innymi, od ilości obecnych kwasów organicznych oraz od stanu rozkładu białka.

W żadnym z dotychczasowych патен-

tow nie uwzględniono tej zdolności zobojętniającej płynów. Stopień kwasowości natomiast i zdolność do zobojętniania cieczy stanowią o powodzeniu fermentacji.

Dla fermentacji butylowo-acetonowej jest znamienne, że proces przebiega w dwóch stadiach: najprzód tworzy się kwas masłowy, następnie zaś ulega on redukcji na alkohol butylowy. Redukcja przebiega przy stężeniu p_H równem około 4,7; jeśli stopień p_H jest wyższy, to tworzy się wyłącznie kwas masłowy. Dla tego też zdolność do zobojętniania zacieru winna być tak dobrana, aby po utworzeniu się kwasu wielkość p_H spadła na 4,7.

W celu wyjaśnienia podano poniżej kilka przykładów.

Bardzo kwaśna miazga (pulpa) z przed roku wykazywała początkowo $p_H = 3,6$ i w tym stanie nie nadawała się do fermentacji. Do miazgi tej dodawano rozmaite ilości kredy i porównywano otrzymywane p_H oraz otrzymane wydajności.

To samo uczyniono ze stosunkowo świeżą miazgą (pulpą) o początkowym p_H równem około 4, która również bez dalszych zabiegów nie nadawała się do fermentacji.

TABLICA

	Stara miazga (pulpa) (mocno zobojętniająca)				Nowa miazga (pulpa) (słabo zobojętniająca)			
Ilość dodanej kredy w gr. na kg. substancji suchej 0	12,3	24,5	36,5	49,0	0	10,9	22,5	32,7
otrzymane p_H 3,6	4,4	4,7	5,2	6,0	4,0	6,0	6,4	6,5
wydajność w % wydajności maksymalnej 0	98	100	93	69	0	91	100	0

Z powyższego widać, że stara miazga daje maksymalną wydajność przy początkowym $p_H = 4,7$, zaś przy zwykłym $p_H = 5,2$ wydajność jej stanowi zaledwie 93% ilości maksymalnej.

Świeża miazga daje maksymalną wydajność dopiero przy $p_H = 6,4$, większem o 1,2 od p_H zwykle podawanego w literaturze; jeśli p_H równe 6,4 przekroczyć zaledwie o 0,1, t. j. zastosować $p_H = 6,5$, to

wydajność spada odrazu do zera, ponieważ nie osiąga się pełnych warunków dla p_{II} do tworzenia się alkoholu butylowego, wobec czego tworzy się tylko kwas masłowy.

Z powyższego jasno wynika, że nie wystarczy określić skrajne granice dla p_{II} lecz że zacier winien zawierać ponadto w swym składzie dostateczną ilość materiału buforowego, aby wielkość p_{II} po fermentacji sprowadzić do około 4,7, podczas gdy początkowo nie powinna ona przekraczać 6,4.

Wyjaławianie zacieru uskutecznia się po dodaniu kredy, przez dobre mieszanie zacieru i ogrzewanie zapomocą pary co najmniej przez pół godziny pod ciśnieniem 1 atm. Zacier kukurydzowy, jak wiadomo, wymaga znacznie dłuższego ogrzewania i wyższych temperatur. Z niżej podanych wydajności wynika to zupełnie wyraźnie.

Przy ogrzewaniu zacieru przy różnym ciśnieniu w ciągu pół godziny otrzymano: pod ciśnieniem $\frac{1}{2}$ atm 95,8% wydajności maksymalnej, pod ciśnieniem 1 atm 100%, $1\frac{1}{2}$ atm — 94,9%, zaś przy 2 atm — 87%.

Natomiast kukurydzą z reguły naparuje się przez czas dłuższy pod ciśnieniem $2\frac{1}{2}$ atm.

Trudność w sposobie niniejszym stanowi niewielka stosunkowo zawartość alkoholu butylowego i acetonu po fermentacji. Aby wzmocnić stężenie zacieru, którego w zwykłych warunkach nie można podnieść powyżej mniej więcej 4% substancji stałej (co odpowiada $2\frac{1}{2}$ mąki skrobiowej), ponieważ staje się on zwykle zbyt gęsty, można dodać dalszą ilość wyjałowionego zacieru, zawierającego więcej niż 4% substancji stałej, z chwilą, gdy pierwsza porcja skłajstrowanego zacieru zostanie przez bakterie scukrzona i dostatecznie zrzednie. Lepiej jest jednak zwiększać zawartość węglowodanów przez dodanie melasy lub mąki skrobiowej, ponieważ miazga naogół zawiera nadmiar pożywek azotowych.

W tym celu nadaje się tak zwana w fabrykach mąki ziemniaczanej „mąka Bies'a”

(Biesmehl), podlegająca całkowicie przefermentowaniu i przekształceniu na produkt, którego wartość handlowa jest znacznie wyższa.

Prócz tego sposób niniejszy ma tę zaletę, że fermentacja przebiega szybciej, a wydajność wzrasta. (Przeciętnie 32% mąki przekształca się na mieszaninę 70 — 75% alkoholu butylowego i 30 — 35% acetonu; przy dodaniu mąki do zacieru wydajność może wzrosnąć do 42%).

Celem zaszczepienia zacieru wychodzi się z bardzo czynnej bakterji butylowej, wyosobnionej w znany sposób ze zboża lub gleby. Bakterję tę hoduje się bez dostępu tlenu w roztworze 2% glukozy, 2% kredy w wodzie drożdżowej. Aby możliwie podnieść produktywność tej bakterji, należy przy każdym nowem szczepieniu stosować materiał zarodnikowy, otrzymywany przez odessanie zawiesiny bakterji i powolne jej wysuszenie na ziemi lub też na kawałkach bibuły jednakowej wielkości; druga metoda jest korzystniejsza, ponieważ każde szczepienie rozpoczyna się w przybliżeniu równą ilością materiału bakteriynego, co ułatwia porównanie.

Pewną ilość materiału szczepionkowego wprowadza się do wyżej wymienionego roztworu glukozy i kredy i ogrzewa przez 45 sek. do 100°C . Gdy po dwóch dniach rurka mocno fermentuje, zaszczepia się nią zawartość 500 cm³ kolby. Celem uniknięcia degeneracji bakterji podczas zaszczepiania można przygotować zacier szczepionkowy z mąki kukurydzanej, zmieszanej lub niez mieszanej z miazgą (pulpą) ziemniaczaną. Pozostawia się ją w spokoju najwyżej na 2 x 24 godzin, zaszczepia następnie do ilości 20-krotnie większej, pozostawia znowu na 24 godziny, zaszczepia znowu do 20-krotnie większej ilości zacieru i t. d. Jedynie zacierowi głównemu pozwala się fermentować przez 3 x 24 godzin lub dłużej, zwykle jednak wystarczy 3 x 24 godzin; temperatura wynosi przytem $37,5^{\circ}\text{C}$.

Fermentację kontroluje się w kolbach równoległych, które pozostawia się co najmniej na przeciąg 3 x 24 godzin. Tworzenie się kwasu węglowego powinno się zaczynać po 22 godzinach. Po 48 godzinach połowa całej ilości powinna przefermentować, a po 3 do 4 dniach cały proces winien być już zakończony. W przypadkach, gdy wyniki otrzymuje się gorsze, materiał szczepionkowy jest niezdatny i nie powinien być stosowany do zaszczepiania dalszych większych ilości.

Aby zwiększyć stężenie alkoholu butylowego i acetonu w przefermentowanym zacierze, można w ciągu 48 godzin po zaszczepieniu głównego zacieru dolać nową ilość wyjałowionego zacieru, rozrobionego niewielką ilością wody, albo też zwiększyć zawartość węglowodanów w zacierze przez dodanie substancji węglowodanowych, jak mąki ziemniaczanej, melasy i t. d. Jest to możliwe, ponieważ mąka skrobiowa została przetworzona przez diastazę obecną w bakterjach, a pierwotnie gęsta masa stała się rzadką. Trudności tej unika się przy przeróbce kukurydzy, jako materiału znacznie mniej objętościowego i od razu otrzymuje się stężenie ostateczne, wynoszące około 2,5%-owej mieszaniny alkoholu butylowego z acetonem. Dalszą obróbkę i destylację wykonywa się w zwykły sposób.

Z powyższego wynika, że przy nowym sposobie otrzymywania alkoholu butylowego i acetonu stosuje się po raz pierwszy tanią odpadkową miazgę (pulpę), pochodzącą z fabryk mąki ziemniaczanej, jako materiał wyjściowy, który ze względu na swój skład i zmienne własności zasadniczo różni się od wszystkich materiałów wyjściowych, stosowanych dotychczas dla tego rodzaju fermentacji.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania acetonu i al-

koholu butylowego przez fermentację węglowodanów zapomocą znanych, do tego celu stosowanych bakterij, znamieny tem, że miazgę ziemniaczaną, stanowiącą materiał odpadkowy przy fabrykacji mąki ziemniaczanej, zobojętnia się do p_{H} zawarte go w granicach 4,5 — 6,4 przez dodanie wapna, kredy lub podobnego materiału, przyczem początkowe p_{H} winno być wyższe w przypadku, gdy zacier zawiera mniej zobojętniających substancji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że po scukrzeniu zacieru, zawierającego nie więcej niż 4% substancji stałej, fermentację prowadzi się dalej, dolewając wyjałowiony zacier, zawierający więcej niż 4% substancji stałej, lub dodając takie materiały, jak „mąkę Bies'a", mąkę ziemniaczaną, melasę.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że zacier zaszczepia się czynną bakterją butylową, której produktywność została w znany sposób zwiększona przez wielokrotne przeszczepienia, przyczem materiał zarodnikowy, otrzymywany przez wessanie zawiesiny bakteryjnej i powolne jej wysuszenie, stosuje się do dalszej fermentacji w wodzie drożdżowej, zawierającej glukozę i kredę, bez przystępu powietrza po uprzednim krótkim ogrzaniu do 100°C.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że równolegle z fermentacją zacieru prowadzi się fermentację kontrolną w kolbie kontrolującej, przyczem jako materiał nadający się do użytku uważa się wysiew jedynie w przypadku, gdy po 22 godzinach zaczyna wywiązywać się dwutlenek węgla, po 48 godzinach fermentacja dochodzi do połowy, a po 3 — 4 dniach proces całkowicie się kończy.

Państwo Niderlandzkie.

Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.