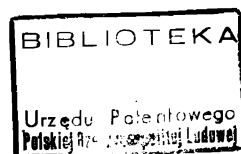


23 października 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY C12d 3/or

Nr 2243.

Société Lefranc & Cie
(Paryż, Francja).

Kl. 12 o 11.

Sposób otrzymywania kwasu masłowego i innych kwasów tłuszczowych.

Zgłoszono 16 sierpnia 1922 r.

Udzielono 15 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 26 września 1921 r. (Francja).

Materiały, jakie mogą być zużytkowane do wytwarzania kwasów tłuszczowych, w rodzaju kwasu mrówkowego, octowego, propionowego, masłowego, walerjanowego, kapronowego i tym podobnych kwasów są nadzwyczaj liczne: są nimi odpadki roślinne lub pochodzenia zwierzęcego. Na pierwszym miejscu postawić można opiółki, korę, gałązki, karpy i chrust winogronowy, liście, paprocie różnorodne, wióry i tym podobne. Powtórę wchodzi tu w grę odpadki, otrzymane w rzeźniach przy oddzielaniu skór od mięsa, w garbarniach, przy odfłuszczeniu wełny i tym podobne materiały. Zużytkować można w tym celu nawet wszelkiego rodzaju ekskrementy.

Wynalazek niniejszy daje możność zu-

żytkowania materiałów, napotykaných w obfitości i mało cenionych, jako to odpadków drzewnych opiółków, kory, chrustu i tym podobnych do wyrabiania z nich kwasu masłowego.

Rysem ważnym, charakteryzującym niniejszy wynalazek jest to, że otrzymana z wymienionych materiałów skrobia poddaje się fermentacji symbiotycznej. Stosują na przykład, jako ferment, roztwory cukrowe z dodatkiem odpowiedniej ilości związków mineralnych, i w tych roztworach zasiewa się bakterje pochodzące z żołądków trawożernych, lub też bakterje, znajdujące się w ziemi ogrodowej. Tym specjalnym sposobem fermentacji otrzymuje się przemianę całkowitej ilości cukru na kwasy

tfuszczone, a głównie na kwas masłowy.

Inne znamiona charakterystyczne wy-
pływają z opisu poniżej podanego.

Sposób wykonuje się, jak następuje:

Odpadki drzewne przekształcają się na
proszek możliwie mialki, jednostajny. W
razie potrzeby masę przemywa się stru-
mieniem ciepłej lub zimnej wody, by usu-
nąć tym sposobem niepotrzebne zawarto-
ści, jakimi są garbnik, żywica i inne roz-
puszczalne w wodzie materiały.

Następnie przystępuje się do obróbk
wodnej (hydrolizy). W tym celu do pro-
szku drzewnego lub papki, już przemytych
zapomocą mieszania, wtłacza się taką i-
lość wody, by na wagę przekraczała co
dwóch do pięciu razy wagę użytego suche-
go materiału. Do ilości tej dodaje się oc-
2 — 5% kwasu siarczanego licząc na całą
wagę masy. Skoro masa ta przez miesza-
nie i rozcieranie staje się jednolitą, ładuje
ją się do zamkniętych kotłów (autokła-
wów), zaopatrzonych w silne mieszadła
Samo się przez się rozumie, że aparat tak
musi posiadać części swe składowe we-
wnętrzne, zbudowane z materiałów w zu-
pełności odpornych na działanie kwasów
Po naładowaniu materiału do tych kotłów
puszcza się w ruch mieszadła i wtryskuje
w ten materiał będący w ruchu parę, do-
prowadzając temperaturę do 170°, co od-
powiada mniej więcej ciśnieniu od 7 do 7,5
kg. Po osiągnięciu tej temperatury obniża
się ciśnienie, wypuszcza parę i przystępu-
je do wyładowania.

Czynność tę przeprowadzić należy jak
najszybciej. W praktyce trwa ta operacja
około półgodziny. Masa ładuje się do na-
czynia emalowanego lub też wyłożonego
ołowiem. Zdradza ona silną reakcję kwa-
śną, gdyż przy hydrolizie wydzielili się róż-
ne kwasy organiczne, co wzmocni o 15
do 25% pierwotną reakcję kwaśną, pocho-
dzącą tylko od kwasu siarczanego. Należy
zobojętnić ten nadmiar kwaśnej reakcji.

Uskutecznia się to w ruch puszczonej ma-
lakserze. Do ogrzanej masy przy ciągłym
mieszaniu jej, dodaje się węglanów w
postaci mleka lub wsypuje się węglan w
postaci proszku, w lekkim nadmiarze. Na-
sycenie kwasem następuje szybko. Masa
powinna przybrać reakcję obojętną. Za-
miast kredy można użyć mleka wapienne-
go, ale w tym wypadku należy ściśle śle-
dzić, ażeby masa nie zyskała reakcji alka-
licznej, co, gdyby nastąpiło, to, dzięki wy-
sokiej temperaturze, w jakiej proces zachod-
dzi, potworzyłyby się związki wapienne
rozpuszczalne, które byłyby bardzo niedo-
godne w dalszej robocie. Zobojętnioną pap-
kę wprowadza się do aparatów podob-
nych do dyfuzorów używanych w cukrow-
nictwie i poddaje systematycznej eks-
trakcji.

Jeśli za punkt wyjścia weźmiemy 100
kg trocin i jeśli zapomocą przeróbki wod-
nej otrzymamy w ogólności od 25 do 30%
związków cukrowych, to przy systema-
tycznie prowadzonej ekstrakcji z papki o-
trzymać można od 8 do 12% kę cukru, a
strata ostateczna wyrazi się w 0.20 do
0.30%. Następnie papka, jeśli się to okaże
potrzebnem, przenosi się do chłodnicy o-
biegowej, gdzie w podobny sposób, jak to
się spotyka w destylarniach, ochładza się
krążącą zimną wodą i doprowadza się do
temperatury 40°, t. j. do temperatury od-
powiedniej do fermentacji.

Papka oprócz cukru zawiera jeszcze o-
bojętne lub też szkodliwe domieszki, jak
gumy, żywice, emulsje, aldehydy i tym po-
dobne związki. Przymieszki te należy u-
sunąć, aby nie przeszkadzały procesom
fermentacyjnym. W tym celu papkę prze-
nosi się do kadzi mieszalnej i tam dodaje
się do niej mleka wapiennego na tyle, aże-
by wystąpiła reakcja wyraźnie alkaliczna;
wytwarza się obfity osad, który szybko o-
pada. Oddziela go się od roztworu zapo-
mocą filtrów, pras filtrowych lub jakich-

kolwiek innych aparatów odpowiednich. Skoro pragnie się otrzymać roztwór jeszcze czystszy ucieka się, jak to się stosuje w cukrowniach lub rafinerjach, do węgla kostnego.

Opisany prosty sposób oczyszczania jest nader skuteczny. Jeśli współczynnik czystości papki przed oczyszczeniem wynosił 70, to po oczyszczeniu jej wapnem dochodzi 88 lub 90, a po przepuszczeniu przez węgiel kostny osiąga 95. Oczyszczana w ten sposób papka poddaje się fermentacji sposobem jednym lub drugim opisanych poniżej.

Sposób pierwszy. Wiadomo powszechnie, że glukozy pod działaniem bakterij masłowych należących do ogólnego typu anerobów t. j. mikrobów żyjących bez powietrza rozkłada się na kwas masłowy węglowy i wodór. Bakterje te otrzymać można przez stopniową ich kulturę w roztworach galaretowatych i w środowisku glukozowym, poczem zasiewa się je w papce cukrowej powstałej z drzewa. Wielkie kadzie drewniane posiadające w części dolnej krany wpustowy i spustowy, w części zaś górnej klapę do wypuszczania gazów napełnia się papką po dodaniu do niej od 5 do 7% węglanu wapnia sproszkowanego, około 0,5% fosforanu potasu i takiej samej ilości soli amonjakalnych w postaci azotanów lub siarczanów. Napełnianie odbywa się w 35 do 40°. Do kadzi wsiewa się przygotowaną w odpowiednim buljonie kulturę lub, co jest praktyczniejsze, używa się w tym celu osadu z dna kadzi z operacji ukończonej poprzednio. Pomieszczenie, w którym odbywa się fermentacja, utrzymywać należy w temperaturze od 38 do 40°. Po upływie kilku godzin rozpoczyna się fermentacja i rozwija coraz szybciej wydzielając pianę, która zgęszcza się i ostatecznie opada nadół. Podczas tej operacji wywiązują się obfite gazy, a zaprze-

stanie tego procesu oznacza zakończenie fermentacji.

Czas trwania fermentacji zależy od czystości płynów; im są one czystsze, tem krócej trwa fermentacja: stosownie do stopnia czystości, fermentacja trwa od 6 do 12 a nawet do 15 dni.

Po ukończonej fermentacji przelewa się roztwór do aparatu zgęszczającego, skąd przez odparowanie i zgęszczanie wydostaje się maślany wapna, przerabiane w dalszym ciągu na kwas masłowy.

Papka pod działaniem czystych bakterij maślanych wydaje, jak to wskazuje metoda Duclaux, kwas masłowy o wysokim stopniu czystości, lecz całkowitego przekształcenia cukru się nie osiąga. I tak jeśli poddano fermentacji papkę o zawartości 25% cukru, to z tej ilości 70 do 75% cukru zostanie przekształconych na kwas masłowy a około 25 do 30% pozostanie cukru nierozłożonego. Wiadomo, że fermentacja alkoholowa skrobi przedstawia trudności jeszcze znaczniejsze, gdyż procentowość zużytego tam na fermentację cukru nie przewyższa 65%. Zjawisko to daje się wytłumaczyć tem, że przy obróbce wodnej błonnika z włókien równocześnie z powstawaniem glukozy wytwarza się dekstryna, która reaguje na płyn Schweizera tak samo, jak glukoza i zostaje włączona do cukru podlegającemu rozkładowi.

Sposób drugi tej fermentacji usuwa tę ważną niedogodność przez zmianę natury fermentów. Według nowej tej metody fermentację oczyszczonej skrobi uskutecznia się przez współżycie czyli symbiozę.

Skrobia drzewna po sfermentowaniu pod działaniem symbiozy zawiera zaledwie ślady cukru rozkładowego. Jednakże skład wytworzonych przez fermentację związków jest różny od otrzymanego sposobem pierwszym, tutaj bowiem, chociaż przeważa kwas masłowy, powstaje również kwas octowy, trochę kwasu propionowego, kwa-

su walerjanowego a czasami i kwasu kapronowego.

O znaczeniu tego nowego sposobu przeróbki można sobie stworzyć pojęcie, jeśli weźmie się pod uwagę, że 100 kg drzewa z wydajnością 25 kg cukru przerobione według pierwszego sposobu obróbki wydaje od 8 do 9 kg normalnego kwasu masłowego, a ta sama ilość drzewa obrobionego sposobem drugim wydaje 9 do 9,5 kg tegoż kwasu i około 2 kg kwasów octowych i innych.

Ferment masłowy, przedstawiający symbiozę otrzymuje się przez wprowadzenie do roztworów cukrowych (glukozy lub sacharozy), zawierających dodane do nich w niewielkich ilościach sole mineralne, bakterij z żołądków trawożernych, lub też można w tym celu użyć bakterie, które znajdują się w ziemi ogrodowej. Powtórzywszy 4 lub 5 razy taką fermentację w temperaturze 40°, osiąga się kulturę, która skutecznie działać będzie na papkę drzewną.

Po skończonej fermentacji tym lub innym sposobem otrzymane roztwory zgęszczają się w aparacie na przykład systemu Kestnera przyczem wydzielający się siarczany wapna oddziela się w miarę osiadania. Skoro roztwór osiągnie gęstość syropu, spuszcza się go do kotła najodpowiedniej zamkniętego, w którym można wytworzyć próżnię i przez ogrzewanie doprowadzić zawartość do suchości. Opróżnianie kotła odbywa się przez umieszczony w dolnej jego części odpowiedni spust.

Dobywanie kwasów uskutecznia się w sposób następujący. Do aparatu zamkniętego hermetycznie i posiadającego wnętrze odporne na kwasy, ponad którym znajduje się urządzenie do destylacji cząstkowej, i dla ogrzewania go, dno podwójne, spust umieszczony w części dolnej oraz silne mieszadło wprowadza się sól wapienną, masłany i inne związki, które wydobyte były z aparatu próżniowego; do tej ma-

sy dodaje się pewną określoną ilość kwasu siarczanego lub solnego w celu wydzielania lotnych kwasów organicznych. Ilość dodawanych kwasów jest obliczona w stosunku do zawartości wapna w roztworze, określonej analizą ilościową. Przy podgrzewaniu i mieszaniu zbierają się oddzielnymi frakcjami kwasy octowe, propionowy, masłowy i tym podobne kwasy.

Ponieważ w czasach obecnych kwasy solny i siarczany są drogie, korzystniej więc będzie zastosować dwusiarczan sodu, który powstaje jako produkt uboczny, przy fabrykacji kwasu azotowego. Dwusiarczan sodu rozpuszcza się w wodzie letniej aż do jej nasycenia, miesza się roztwór ten w stosunku równoważnym z solami organicznymi wapiennymi wychodzącymi z kotła przy wypróżnianiu, i prowadzi się dystalację w sposób wskazany powyżej.

Operacja, prowadzona w ten sposób, daje możliwość rozdzielenia otrzymanych produktów na stałe i gazowe. 1000 kg odpadków drzewnych o wydajności cukrowej 25 do 30% dają od 700 kg do 750 kg materiału błonnikowego, który po wysuszeniu i sprasowaniu może w specjalnych piecach być zużyty, jako materiał opałowy.

Z drugiej zaś strony wedle równania poniżej wskazanego masa cukrowa przekształca się w kwas masłowy:



a więc otrzymujemy

kwasu masłowego	48,9
kwasu węglowego	48,9
wodoru	2,2
	100,0

Z jednej tonny drzewa o zawartości cukrowej 250 kg otrzymuje się:

kwasu węglowego	120 kg
wodoru	5,5 kg

Ilość otrzymanego kwasu węglowego

odpowiada ściśle praktyce, gdyż do niej należy jeszcze dodać kwas węglowy wydzielany przez rozkład węglanów wapiennych, użytych przy fermentacji. Ogromną tę ilość wytwarzanego kwasu węglowego można jednak z łatwością zebrać i użytkować dzięki temu, że fermentacja, będąc aneorobiczną (t. j. bez powietrzną) odbywa się w naczyniach zamkniętych. W tym celu z zamkniętych tych naczyń wyciąga się przewietrznikiem, wytwarzający się kwas węglowy i włącza go do nasyconego węglanem sodu roztworu wodnego. Tym sposobem powstaje dwuwęglan sodu, który znowu przez zagotowanie rozkłada się. Kwas węglowy skrapla się i napelnia nim odpowiednie butle.

Zbiera się również wodór, który również można zgęszczać, by móc nim napelnić butle i zużytkować, jako materiał opałowy lub też do innych celów.

Samo się przez się rozumie że, stosując powyżej opisany sposób do otrzymywania kwasu masłowego, można również otrzymywać pewną ilość kwasów tłuszczowych takich, jak kwas octowy, propionowy, walerjanowy i tym podobne kwasy, a to w zależności od tego, jaki błonnik został użyty do przeróbki.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Metoda wytwarzania kwasu masłowego z materiałów błonnikowych, np. od-

padków drzewnych, kory, chrustu i tym podobnych, znamienna tem, że otrzymaną z tych materiałów błonnikowych papkę cukrową poddaje się fermentacji symbiozowej, stosując w tym celu, na przykład w charakterze fermentu, roztwory cukrowe z pewną zawartością soli mineralnych i w których zasiewa się bakterje z żołądków trawożer-nych, lub też bakterje z ziemi ogrodowej, co pozwala całą zawartość cukru przekształcić w kwasy tłuszczowe, pomiędzy którymi dominującą ilość stanowi kwas masłowy.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, znamienna tem, że do materiału błonnikowego, oczyszczonego hydrolizą, dodaje się na zimno tyle mleka wapiennego, aby reakcja alkaliczna wystąpiła zupełnie wyraźnie, a następnie filtruje, najwłaściwiej przez węgiel kostny.

3. Metoda według zastrzeżenia 1, znamienna tem, że wytwarzanie kwasów tłuszczowych z soli wapiennych organicznych uskutecznia się z pomocą dwusiarczanu sodu.

4. Metoda według zastrzeżenia 1, znamienna odbieraniem ubocznych produktów gazowych, jakimi są kwas węglowy i wodór powstające przy fermentacji.

Société Lefranc & Cie.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.