

Warszawa, 10 kwietnia 1933 r.

C 42d 3/02

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 17856.

Kl. 12 o 5.

Hugo Wertheim
(Wiedeń, Austria)
i Walter Pollak
(Ołomuniec, Czechosłowacja).

Sposób jednoczesnego wytwarzania alkoholu butylowego i acetonu zapomocą fermentacji.

Zgłoszono 18 lutego 1930 r.
Udzielono 23 stycznia 1933 r.
Pierwszeństwo: 23 lutego 1929 r. (Austria).

Wynalazek dotyczy wytwarzania alkoholu butylowego i acetonu zapomocą fermentacji węglowodanu.

Po stwierdzeniu przez Fernbacha (patent niemiecki Nr 323533), że podczas fermentacji węglowodanów lub materiałów, zawierających węglowodany, pod działaniem czynników fermentacyjnych typu *Bac. butylicus* Fitz bez dostępu powietrza jako produkt główny tworzy się aceton i alkohol butylowy obok niewielkiej ilości innych alkoholi, proces ten rozwinął się w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północ-

nej bardzo szybko na skalę przemysłową. Jako materiały wyjściowe mogą służyć zarówno surowce, zawierające skrobię, jak i inne, zawierające cukier surowce naturalne, przyczem czynniki bakteryjne fermentacji butylo-acetonowej z łatwością rozkładają skrobię enzymatycznie na jednocukry. Alkohol butylowy i aceton tworzą się przy użyciu dotychczas stosowanych czynników fermentacyjnych w stosunku stałym 2 : 1. Wydajność acetonu i alkoholu butylowego waha się między 21 do 25%, licząc na suchą kukurydzę, przyczem jako

gazowe produkty fermentacji tworzą się dwutlenek węgla i wodór.

Rozwój tego sposobu fermentacji aż do obecnego stanu przemysłowego został przyspieszony głównie dzięki spostrzeżeniu, że aby osiągnąć jednakowej siły fermentację, należy stosować hodowle, niezawierające form wegetatywnych, lecz wyłącznie zarodniki (spory). A zatem jako hodowlę siewną stosuje się hodowlę, ogrzaną uprzednio przez czas krótki w przybliżeniu do 95°C. Dalej okazało się, że kwasów tworzących się podczas fermentacji nie należy zobojętniać kredą; przeciwnie dla prawidłowego przebiegu fermentacji okazał się koniecznym początkowy stały wzrost kwasowości aż do osiągnięcia pewnego maksimum, a następnie stały spadek tej kwasowości aż do końca fermentacji. Krzywa fermentacji stanowi więc ważny środek do kontrolowania procesu; gdy kwasowość słabnie bardzo powoli lub nie słabnie zupełnie, jest to niezawodnym znakiem, że zacier są zakażone, albo że czynnik fermentacyjny jest osłabiony. Zawartość węglowodanów w zacierach powinna leżeć znacznie poniżej stężenia, dopuszczalnego przy fermentacji alkoholowej; górną granicę stanowi 8% zawartości skrobi. Pomimo niewielkiego stężenia, lepkość zacierów otrzymywanych przez wyparowanie produktów wyjściowych pod ciśnieniem, a zwłaszcza przy przeróbce mąki kukurydzanej, jest znaczna, i z tego powodu zaleca się podwyższać ciśnienie, dodając pewną ograniczoną ilość kwasu solnego, ściśle wystarczającą do przeprowadzenia zawartych w mące dwufosforanów w jednofosforany. Wreszcie, już Fernbach zalecał dodawanie do zacieru rozpuszczonych lub częściowo rozłożonych drożdży, jako pożywki.

Zgodnie z wynalazkiem fermentacja odbywa się w zacierach, zakwaszonych przed jej rozpoczęciem zapomocą dodatku kwasów organicznych, a zwłaszcza mle-

kowego. Niezależnie od tego, jaką bakterję stosować do fermentacji butylo-acetonowej, osiąga się w ten sposób czystość i pewność przebiegu fermentacji. Kwasy organiczne w mieszaninie z własnymi swymi solami, jakie wytwarzają z silnymi zasadami, oddziałują, jak wiadomo, jako substancje buforowe i zapobiegają w ten sposób przekroczeniu pewnych granic stężenia jonów wodorowych, pomimo wzrostu kwasowości podczas fermentacji. Tego skutku właściwego kwasom organicznym (obok ich zdolności obniżania niebezpieczeństwa powstawania fermentacji pobocznych) nie można osiągnąć dodatkiem kwasów nieorganicznych. Ustalające się samorzutnie działanie buforowe układów: kwasy organiczne — sole tych kwasów z silnymi zasadami, zostaje z powodzeniem spotęgowane przez znane dodawanie zabitych lub zautolizowanych drożdży albo przez dodatki zwykłych, dobrze buforujących mieszanin, stanowiących jednocześnie pożywki zawierające azot, jak np. mieszanin białkowych pochodzenia roślinnego. Obok tego zaleca się dodatek związków azotowych, a zwłaszcza soli amonowych, związków amidowych, mocznika i t. d.

Zamiast dodawać do zacieru gotowe kwasy organiczne, można je wytwarzać w zacierze zapomocą procesów fermentacyjnych, jak np. kwas mlekowy zapomocą zwykłej przy fabrykacji drożdży fermentacji na kwas mlekowy.

Kwasowość początkowa zacieru (mierczkowaną błękitem bromotymolowym) nastawia się korzystnie na 1,4 do 1,6. Wartość P_h na początku fermentacji, przy stopniu moderacji wynoszącym co najmniej 4, powinna leżeć między 5 a 4,6.

Stopień moderacji π wyraża się matematycznie zapomocą równania $\pi = \frac{dA}{dP_h}$.

Stopień moderacji określa się, jak wiadomo, przez zmierzenie zmiany wartości P_h do dodania pewnej niewielkiej ilości kwa-

su lub alkaliów w danej ilości środowiska fermentacyjnego. Dodatki powinny teoretycznie być nieskończenie małe; w praktyce dolna granica uzależniona jest od dokładności metody określania P_h . Aby otrzymać wyniki pomiarów, dające się porównywać, dodawana ilość kwasu (ługu) powinna być we wszystkich próbach stała. Wartości π wyznacza się podaną poniżej znaną metodą. Pobiera się jednocześnie trzy próbki środowiska fermentacji, każdą po jednym cm^3 . W jednej z tych próbek mierzy się P_h zwykłą metodą. Do drugiej dodaje się $0,5 \text{ cm}^3 \text{ n}/100 \text{ H}_2\text{SO}_4$, a do trzeciej $0,5 \text{ cm}^3 \text{ n}/100 \text{ NaOH}$, poczem tą samą metodą mierzy się wartość P_h również w tych obu próbach. Zmiany wartości P_h są odwrotnie proporcjonalne do moderacji π . Teoretycznie wielkość tych zmian przy rozmaitych znakach powinna dać tę samą wartość. W praktyce jednak zmiany wartości P_h spowodowane przez równoważne ilości kwasu i ługu, wykazują często znaczne różnice. Przy praktycznym oznaczaniu przyjmuje się średnią arytmetyczną odwrotności zmiany wartości P_h w kierunku alkalicznym i kwaśnym jako wartość π . W celu oznaczenia P_h stosowano znaną metodę wskaźników foliowych dr. Wulffa (patent niemiecki 405091).

Przy zastosowaniu tej metody zaleca się kontrolowanie przebiegu fermentacji również zapomocą oznaczania drogą pomiarów okresowych stopnia moderacji celem regulowania moderacji w ten sposób, by wartość π wzrastała wraz z kwasowością i osiągała maksimum najlepiej przy maximum kwasowości. Jeśli w ciągu fermentacji głównej stwierdzi się niedostateczną moderację, to uzupełnia się ją, dodając do zacieru substancji wysoko-buforyzujących, jak kwas mlekowy, winowy, cytrynowy lub szczawiowy.

Do wykonania fermentacji stosuje się hodowle zawierające zarodniki, jak się to zwykle praktykuje, w kilku porcjach o

wzrastającej objętości, aż wreszcie otrzymuje się ilość zaczynu, potrzebną do nastawienia zacieru głównego.

Również i zacier do wielkiej fermentacji przygotowuje się w zwykły sposób. Optymalne stężenie skrobi albo cukru wynosi 6 do 7%.

Przykład. 100 litrów zacieru powinno zawierać około 35 — 37 kg ziemniaków albo 9 do 10 kg mąki kukurydzanej. Inne materiały zawierające skrobię odpowiednio do jej zawartości przerabia się na zacier o takim samym stężeniu (6 do 7% czystej skrobi). Kartofle w postaci nierozdrobnionej, a kukurydzę w postaci mąki wprowadza się wraz z odpowiednią ilością wody do autoklawu, zaopatrzonego w mieszadła, i zaparza pod ciśnieniem 2 do 3 atmosfer przez 1 do 2 godzin. Dodatki pożywkowe (zabite lub zautolizowane drożdże albo kielki słodowe łącznie z mocznikiem lub fosforanem amonu albo siarczanem amonu lub podobnymi materiałami, zawierającymi azot, w rozmaitych kombinacjach) dodaje się do zacieru najlepiej w autoklawie. Odpowiednim składem ilościowym jest, na przykład na 100 litrów zacieru 125 g zabitych lub rozłożonych drożdży, 125 g kielków słodowych i 40 g siarczanu amonowego. Zacier zostaje bezpośrednio potem przedmuchany do uprzednio starannie wyjałowionych i zaopatrzonych w mieszadła naczyń fermentacyjnych, całkowicie zamkniętych i zaopatrzonych w nasady fermentacyjne do chwytania wywiązujących się gazów. Po nastawieniu odpowiedniej kwasowości początkowej, najlepiej przy użyciu 80 do 90 cm^3 80% kwasu mlekowego na każde 100 litrów zacieru, oziębia się zacier, np. zapomocą wbudowanej chłodnicy, do temperatury fermentacyjnej 37° — 38°C. Można również zastosować urządzenie rekuperacyjne, włączone przed kadzią fermentacyjną.

Gdy zacier główny gotowy jest do nastawienia, musi być również gotowy zaczyn

bakteryjny o odpowiedniej objętości. W celu wytworzenia zaczynu hodowlę zarodnikową, Species Bakterium Amylobacter A. M. et Bredemann, sprawdzoną doświadczalnie na zdatność do wytwarzania fermentacji acetonobutyłowej, po krótkim ogrzaniu do około 90° przeszczepia się na 100 cm³ pożywki, przygotowanej w przybliżeniu w taki sam sposób, jak zacier główny, i pozostawia się ją do rozwoju w 37° do 38°C bez dopływu powietrza. Po 48 godzinach rozpoczyna się wzrost i rozwój oidiów. Po stwierdzeniu dobrych właściwości hodowli przeszczepia się ją na około 2 litry wyjałowionego zacieru o takich samych właściwościach, a po około 24 godzinach znowu na 20 litrów takiego samego zacieru. Po dalszych 24 godzinach te 20 litrów wprowadza się do przygotowanego zacieru w ilości 200 do 300 litrów, które po dalszych 24 godzinach wprowadza się do zacieru głównego, przygotowanego tymczasem do nastawienia. Podczas fermentacji zacieru głównego co najmniej 4 razy dziennie oprócz kontroli bakterjologicznej ustala się miareczkowo kwasowość P_h i stopień moderacji, dając w miarę potrzeby dalsze ilości ciał buforowych. Po fermentacji, trwającej 30 — 32 godziny, w ciągu której fermentujący zacier należy poruszać tam i zpowrotem bardzo ostrożnie, osiąga się najwyższy punkt fermentacji, a tem samem maximum kwasowości.

Po skończonej fermentacji wytworzone produkty główne (alkohol butylowy i aceton oraz nieznaczna ilość alkoholu etylowego) oddziela się w zwykły sposób zapomocą destylacji cząstkowej. Niewielkie ilości innych alkoholi nie opłaca się oddzielać osobno.

Gazy uchodzące podczas fermentacji, a więc wodór i dwutlenek węgla, można zużytkować, jak się to zresztą obecnie dzieje; to samo dotyczy również pozostałości, zawierających cenne materiały na paszę.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób jednoczesnego wytwarzania alkoholu butylowego i acetonu zapomocą fermentacji, znamienny tem, że zacier fermentacji głównej w celu zapobieżenia zakwaszenia przed rozpoczęciem fermentacji przez dodanie lub przez fermentacyjne wytworzenie nielotnych wolnych kwasów organicznych, a zwłaszcza kwasu mlekowego, przyczem kwasowość początkową zacieru głównego (zmiareczkowaną błękitem bromotymolowym) nastawia się najkorzystniej co najmniej na 1,4—1,6 cm³ 1*n* NaOH na 100 cm³ zacieru, wartość P_h zaś na 5 — 4,6 przy stopniu moderacji co najmniej 4.

2. Postać wykonania sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że w czasie fermentacji stopień moderacji π dostosowuje się do zmiany kwasowości tak, by wzrastał on z nią i osiągał wartość najwyższą najkorzystniej przy maximum kwasowości, przyczem, w razie stwierdzenia niedostatecznej moderacji w ciągu fermentacji głównej, do zacieru głównego dodaje się wysoko-moderujących domieszek, np. soli kwasu mlekowego, winowego, cytrynowego lub szczawiowego.

Hugo Wertheim.

Walter Pollak.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.