

18 października 1932 r.

PC 12d 3/04

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 16527.

Kl. 12 o 5.

Thomas Hermanus Verhave Senior
(Delft, Niderlandy).

Sposób wytwarzania produktów utleniania 2.3-butylenoglikolu.

Zgłoszono 20 czerwca 1929 r.

Udzielono 11 czerwca 1932 r.

Pierwszeństwo: 10 lipca 1928 r. dla zastrz. 1, 2 (Niderlandy).

Chociaż oddawna wiadomo, że acetylo-metylokarbinol powstaje na drodze biologicznej, przy działaniu drobnoustrojów na cały szereg ciał, np. węglowodanów, kwasów organicznych, aldehydów, oksykwasów, alkoholi, ketokwasów i podobnych związków, to jednak otrzymuje się go zbyt małą ilością, aby na reakcjach tych móc oprzeć techniczny sposób jego wytwarzania.

Nawet w przypadkach, gdy, np. przy fermentacji cukru, pod działaniem bakterij *aerobacter aerogenes*, *clostridium polymyxa* i wielu innych tworzą się duże ilości blisko pokrewnego 2.3-butylenoglikolu (około 30% przefermentowanego cukru), ilość wytworzonego acetylometylokarbinolu rzadko kiedy przekracza 1% przefermentowanego cukru.

Z powodu tak małej wydajności powyższy sposób otrzymywania tego karbinolu nie nadaje się w technice.

W wymienionych powyżej procesach fermentacyjnych tworzenie się 2.3-butylenoglikolu należy przypisać redukcji acetylometylokarbinolu, wytworzonego w początkach fermentacji, jednakże dotychczas nie udało się zapobiec podczas fermentacji wymienionej redukcji tego związku.

Walpole próbował otrzymać znaczne ilości tego karbinolu, wprowadzając tlen do roztworu 2.3-butylenoglikolu, zaszczerpionego bakterją *aerobacter aerogenes*. Po przepuszczeniu czystego tlenu przez ten zacier w ciągu 22 dni przetworzyło się tylko 7% glikolu na żądany karbinol.

Według niniejszego wynalazku oma-

9 wiany karbinol otrzymuje się z cukru z wydajnością 35% i więcej, przeprowadzając przez zacier duże ilości powietrza podczas fermentacji, dającej w normalnych warunkach 2.3-butylenoglikol. Wynik ten jest tembardziej nieoczekiwany, że ilości powietrza, które normalnie można uważać za duże, np. 2.4 m³ w ciągu godziny przez 1 hektolitr zacieru, nie wywierają wyraźnego wpływu na właściwości produktu fermentacji. Dopiero, gdy znacznie zwiększyć te ilości powietrza, np. do 25 m³ na godzinę i hektolitr, wzmagą się znacznie wydajność karbinolu. W ten sposób można przetworzyć 35% i większe ilości w stosunku wagowym cukru zawartego w zacierze na acetylometylokarbinol.

Silne przewietrzanie, w takim stopniu, ażeby całkowicie zapobiec tworzeniu się butylenoglikolu podczas fermentacji, okazało się niepotrzebne, ponieważ glikol, utworzony skutkiem niedostatecznego przewietrzania podczas głównego okresu fermentacji, można przetworzyć na acetylometylokarbinol zapomocą dalszego wzmocnionego przewietrzania płynu.

W celu otrzymania wspomnianych wysokich wydajności okazało się koniecznem płókanie ułatwiającego się powietrza w jednym lub kilku urządzeniach płócznych, w celu zatrzymania acetylokarbinolu, który przy silnem przewietrzaniu częściowo ułatwia się. W ten sam sposób można również otrzymać i inne produkty fermentacji.

Wymienione wyżej ilości powietrza podano jedynie tytułem przykładu, okazało się bowiem możliwem znaczne zaoszczędzenie tych ilości, przy zastosowaniu odpowiednich urządzeń rozpraszających powietrze w zbiorniku fermentacyjnym, zwiększających powierzchnię zetknięcia zacieru z powietrzem.

Stosując sposób niniejszy, można wytwarzać acetylometylokarbinol na skalę techniczną.

Acetylometylokarbinol otrzymuje się z przefermentowanego zacieru i cieczy adsorbcyjnej oraz z cieczy płócznej zapomocą destylacji i rektyfikacji albo zapomocą ekstrakcji odpowiednim rozpuszczalnikiem.

Przefermentowany zacier można poddać działaniu środków utleniających, zarówno biologicznych jak i chemicznych. W ten sposób acetylometylokarbinol daje się przetworzyć ilościowo na dwuacetyl, który również można wydzielić i oczyścić zapomocą destylacji i rektyfikacji.

Przykład I. 500 kg melasy z buraków cukrowych ogrzewa się do wrzenia parą bezpośrednią w 5000 l wody po dodaniu 20 kg fosforytu i 23 kg mielonego węgla wapniowego, a po ostygnięciu wprowadza się do uprzednio wyjałowionej zamkniętej kadzi fermentacyjnej. Po ostygnięciu zacieru do 40°C dodaje się 500 litrów hodowli macierzystej aerobacter aerogenes w zacierze słodowym. Po rozpoczęciu fermentacji, którą można rozpoznać po wywiązywaniu się gazu, zwykle po 8—10 godzinach, przedmucha się powietrze w ilości 100 m³ na godzinę. Szybkość tę zwiększa się stopniowo o 100 m³ w ciągu każdego kwadransa, aż osiągnie ona wartość 1200 m³. Szybkość tę utrzymuje się do końca, poczem przefermentowany zacier wyciąga się w kotle ekstrakcyjnym zapomocą czterochlorku węgla. Następnie czterochlorek węgla usuwa się przez destylację i rektyfikację. W ten sposób otrzymuje się 72 kg acetylokarbinolu.

Przykład II. 4000 kg ziemniaków o zawartości skrobi równej 17% poddaje się w autoklawie ciśnieniu, które w ciągu 45 min. osiąga 3.5 atm. Skrobię, przeprowadzoną w postać ciekłą, zaciera się w zwykły sposób w kadzi zacierowej zapomocą 90 kg siodu. Po scukrzeniu ogrzewa się zacier do wrzenia, a następnie studzi do 37°C w zamkniętem i uprzednio wyjałowionem urządzeniu fermentacyjnem. Potem dodaje się 30 kg superfosfatu i 40 kg przesianego wapniaka

i całość zaszczepia się 300 litrami macierzystej hodowli *aerobacter aerogenes* w zacierze żytnim. Następnie rozpoczyna się wietrzenie zacieru. Przedmuchuje się 60 m³ powietrza w ciągu godziny. Gazy, uchodzące z zamkniętego naczynia fermentacyjnego, prowadzi się do kolumny płócznej z wodą wapienną, w której acetylometylokarbinol, porwany z naczynia fermentacyjnego, zostaje zatrzymany. Po 15 godzinnej fermentacji ilość powietrza zwiększa się do 110 m³. Fermentację zacieru prowadzi się dalej bez zmiany siły przewietrzania, aż do zniknięcia cukru po 36 godzinach. Teraz przewietrzanie zwiększa się do 600 m³ na godzinę i prowadzi dalej przez dalsze 12 godzin, aż utworzony podczas fermentacji butylenoglikol przetrworzy się na acetylometylokarbinol.

Ciecz przefermentowaną oraz ciecz płóczną przepompowuje się do wyłożonego ołowiem żelaznego urządzenia destylacyjnego, dodając do niej 600 kg bezwodnego chlorku żelaza. Kocioł destylacyjny ogrzewa się pośrednio parą, a wrzące pary rektyfikuje się, otrzymując dzięki temu 270 kg dwuacetylu z zawartością 13% wody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania produktów utleniania 2.3-butylenoglikolu zapomocą fermentacji, znamienny tem, że fermentujący zacier, zaszczepiony hodowlą bakteryj, który w zwykłych warunkach daje 2.3-butyle-

noglikol, poddaje się od chwili ujawnienia się fermentacji przez powstawanie gazów silnemu przewietrzaniu, dochodzącemu do 25 m³ powietrza na godzinę i hektolitr.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że lotne produkty fermentacji, zawarte w uchodzącej mieszaninie powietrza i gazów fermentacyjnych, odzyskuje się zapomocą urządzeń płócznych, przyczem ciecz pochłaniające obrabia się łącznie z przefermentowanym zacierem.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przewietrzanie wzmacnia się stopniowo aż do 20 m³ na hektolitr na godzinę i utrzymywane jest na tej wysokości do skończenia fermentacji.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1—3, znamienna tem, że fermentujący zacier poddaje się najprzód niedostatecznemu przewietrzaniu celem przeszkodzenia tworzeniu się butylenoglikolu, a po skończonym głównym okresie fermentacji przewietrza się go w dalszym ciągu, aż butylenoglikol przeważnie zniknie.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tem, że przefermentowany zacier poddaje się działaniu środków utleniających w celu przetworzenia zawartego w nim acetylometylokarbinolu w dwuacetyl.

Thomas Hermanus
Verhave Senior.

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