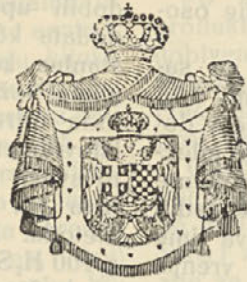


KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Juna 1931.

PATENTNI SPIS BR. 7995

Ing. Hugo Wertheim, hemičar, Wieg, Austrija i Dr. Walter Pollak, hemičar, Olmütz, Čehoslovačka.

Postupak za istovremeno spravljanje butylalkohola i acetona pomoću vrenja,

Prijava od 18. februara 1930.

Važi od 1. septembra 1930.

Traženo pravo prvenstva od 23. februara 1929. (Austrija).

Pronalazak se odnosi na spravljanje butylalkohola i acetona pomoću previranja ugljenih hidrata.

Pošto je Fernbach ustanovio (nemački patent br. 323533) da pri previranju ugljenih hidrata ili materija, koje sadrže ugljene hidrate pomoću izazivača vrenja „lipa Bac. butylicus Fitz“ sa izolovanjem od vazduha, postaju kao glavni produkt butylalkohol i aceton sa neznatnim količinama drugih alkohola, ovaj postupak se u sjedinjenim Državama severne Amerike brzo razvio do velikog industrijskog značaja. Kao ishodni produkti mogu poslužiti kako skrobne, tako i šećerne prirodne sirovine, budući da izazivači bakterijskog aceton-butylalkoholnog vrenja mogu skrob encimatički lako da degraduju u monosaharide. Butyl-alkohol i aceton bivaju od svih do sada upotrebljenih izazivača vrenja obrazovani u stalnom odnosu 2:1. Do bit u „rastvornim sredstvima“ kreće se između 21—25% računato na suv kukuruz. Pored toga postaju kao gasovi proizvodi vrenja ugljena kiselina i vodonik.

Razvijanje ove vrste vrenja do današnjeg stanja tehnike naročito je uvećano saznanjem, da se za pravilno postizanje snažnih previranja mora početi od kultura, koje ne sadrže nikakve vegetativne odlike, nego isključivo sadrže spore. Prema tome se

za inokulaciju upotrebljavaju kulture, koje su kratko vreme bile zagrevane na skoro 90°. Dalje se pokazalo, da kiseline koje postaju pri previranju ne smeju biti neutralisane sa kredom. Šta više za pravilan tok vrenja potrebno je, da se kiselost u početku stalno povećava dok ne dostigne maksimum, da bi zatim ponovo stalno opadala do završetka vrenja. Kriva vrenja je postala važno sredstvo za nadgledanje rada: ako kiselost veoma sporo ili eventualno ništa ne zaostaje (opada), to je sigurno znak, da su kljukovi inficirani ili da je sam izazivač vrenja oslabljen. Sadržina ugljenih hidrata kod kljukova mora se u glavnom nalaziti ispod koncentrisanosti koje su kod alkoholnog vrenja dozvoljene. Najviša granica je data sa 8% skroba. Ali i pored manje koncentrisanosti, znatno je viskozitet kljukova, koji se upravljaju pomoću izlaganja ishodnih produkata pari pod pritiskom, naročito kod prerade kukuruznog brašna, usled čega je predlagano, da se ovo kuvanje pod pritiskom izvodi dodavajući one ograničene količine, koje su upravo dovoljne, da se difosfati, koji se drže u brašnu, prevedu u monofosfate: najzad je već Fernbach preporučio, da se u kljuk smešanim sirovinama koje sadrže ugljenik hidrata prema potrebi dodadu kao hranljiva materija razblaženi ili delimično degradi-

rani kvasci. Pored ovih za tehničko razviće postupka više ili manje važnih predloga nalaze se, naročito u patentnim spisima, kojima se pripisuju specifične osobnosti za ovaj proces.

Prema ovom pronalasku ostavlja se sada sebi glavno vrenje u kljukovima, koji pre uvođenja vrenja bivaju zakišeljani dodavanjem organskih kiselina naročito mlečne kiseline. U koliko se za sprovođenje aceton-butyl-alkoholnog vrenja može raditi uvek sa podesnim organizmom, biva time povećana čistoća i sigurnost toka vrenja. Organske kiseline deluje kao što je poznato u mešavini sa svojim solima, koje one obrazuju sa jakim bazama, kao amortizerima i time sprečavaju da koncentracija vodoničnih jonova, i pored pripraštaja kiselosti za vreme vrenja, može preći iz vesne granice. Ovo naročito dejstvo, koje je svojstveno organskim kiselinama pored sposobnosti da smanje opasnost od nastupanja sporednih vrenja, ne daje se postići dodatkom neorganskih kiselina. Amortizujuće dejstvo sistema, koje se samo sobom podešava, organske kiseline — soli ovih kiselina sa jakim bazama, biva korisno još povećano pomoću, po sebi poznatog, dodatka uništenih ili autoliziranih kvasaca ili pomoću dodatka drugih dobro amortizujućih mešavina materija, koje istovremeno predstavljaju hranjive materije, koje sadrže azota, na pr. pomoću mešavina biljnog porekla, koje sadrže belančevine. Pored toga se preporučuje dodatak amonijum jedinjenja, naročito amonijaknih soli ili karbamida ili tome sl.

Umesto da se kljuku dodaje organska kiselina, može se ona u kljuku pustiti da postaje pomoću fermentativnih procesa, kao na pr. mlečna kiselina pomoću mlečno-kiselog vrenja, koje je poznato u fabricaciji kvasca.

Početna kiselost kljuka (titraciona kiselost prema Bromthymol plavetnilu) biva odgovarajući podešena na 1,4—1,6. (Stepeni kiselosti daju ovde i u sledećem broj cm^3 neutralisanog natrium-hidrata, koji su pri upotrebi Bromthymol-plavetnila potrebni kao indikator za neutralisanje 100 cm^3 medija). Ph-vrednost treba na početku vrenja pri stepenu amortizovanja od najmanje 4, da se nalazi između 5—4,6.

Stepen amortizovanja π biva matematički izražen kao diferencijalni količnik od Ph po pridodatoj kiselini (ili lužini) i to strogo uzeto kao parcijalni količnik pri određenom Ph. Brojni iznos amortizovanja biva, kao što je poznato određen merenjem promene Ph-vrednosti pri dodatku određene male količine kiseline ili alkalija u datoj količini previrućeg medija. Dodatci bi

teoriski morali biti beskonačno mali, praktično je donja granica postavljena tačnošću metode za određivanje Ph. Da bi se dobili uporedivi rezultati merenja, mora dodata količina kiseline (lužine) biti konstantna kod svih oglada. Datim π -vrednostima leži u osnovi sledeća poznata metoda određivanja. Bivaju sve po tri probe istovremeno uzete iz previrućeg medija, i to svaka po 1 cm^3 . U jednoj od svih proba biva Ph mereno po jednoj od poznatih metoda. Drugoj probi dodaje se $0,5 \text{ cm}^3$ $n/100 \text{ H}_2\text{SO}_4$, trećoj $0,5 \text{ cm}^3$ $n/100 \text{ NaOH}$, posle čega Ph-vrednost biva i u ovim obema probama merena po istoj metodi. Promene Ph-vrednosti su indirektno proporcionalne amortizovanju π . Iznosi ovih promena trebalo bi teoriski da imaju istu vredsa raznim znacima. Praktično se pokazuju često znatna odstupanja između promena Ph-vrednosti, koje bivaju zauzete ekvivalentnim količinama kiseline i lužine. Kod praktičnog određivanja biva uzeta kao π aritmetička sredina promena Ph-vrednosti prema kiseloj ili alkalnoj strani. Za određivanje Ph bila je upotrebljena poznata indikator-folien-metoda od Dr. Peter Wulff-a (nemački patent br. 405091).

Preporučuje se, da se tok vrenja nadgleda primenjujući ovu metodu pomoću periodičnih merenja stepena amortizovanja, da bi se π -vrednost prilagodila prema promeni kiselosti tako, da se ona (π) povećava i korisno sa maksimumom kiseline dostiže najveću vrednost. Budu li se ustanovili nedovoljno visoki stepeni amortizovanja u toku glavnog vrenja, to se ono izravnavava time, što se kljuku naknadno dodaju visoko amortizujući dodatci, na pr. soli mlečne kiseline vinske kiseline, limunove kiseline ili oksalne kiseline.

Za sprovođenje vrenja bivaju umnožene samo kulture, koje sadrže spore, kao što je to opšte poznato, u više pridodataka sa većom zapreminom, dok se najzad ne dobija potrebna količina za podsticanje glavnog kljuka.

I kljukovi za veliko vrenje bivaju pripremljeni na poznat način. Najveća koncentracija u skrobu ili šećeru iznosi 6—7%.

Primer izvođenja:

100 litara kljuka treba da sadrže oko 35—37 kgr. krompira ili 9—10 kgr. kukuruznog brašna. Druge skrobne materije bivaju odgovarajući njihovoj sadržini skroba prerađene u kljukove iste koncentracije (6—7% čistog skroba). Krompiri se unose celi, kukuruz pak ili tome sl. u vidu brašna sa podesnom količinom vode, u autoklave, koji su snabdeveni sa mešalicama, i drže se pod parom pri pritisku od 2—3 atmosfere oko 1—2 časa. Dodatci hranjive ma-

terije (uništeni ili amortizirani kvasci ili klice od slada u vezi sa karbamidom ili amonijum fosfatom ili amonijum sulfatom ili sa sličnim materijama, koje sadrže azota u raznovrsnim kombinacijama) bivaju kljuku dodati još u autoklavu. Podesni sastavi su na pr. na 100 litara kljuka 125 grama uništenih ili degenerisanih kvasaca, 125 gr. klica od slada i 40 gr. amonijum sulfata. Kljuk biva ispušten neposredno u ranije brižljivo sterilizovane sudove za vrenje, koji su snabdeveni sa mešalicama, i koji su potpuno zatvoreni i koji moraju biti snabdeveni sa podesnim dodatkom radi hvatanja obrazovanih gasova. Po podešavanju odgovarajuće početne kiselosti, radi čega se dodaje 80—90 cm³ 80% -ne mlečne kiseline na svakih 100 litara kljuka, biva kljuk na pr. pomoću ugrađenih hladnika ohlađen na temperaturu vrenja 37—38°C ali se radi ovoga kljuk može propuštati i kroz predgrađene aparate za izmenu tople.

Ako je glavni kljuk spreman za podsticanje, mora biti gotov i dodatak bakterija podesne zapremine, koji služi za podsticanje. Za njegovo spravljanje prekalemljuje se na pr. kultura iz vrste *Bacterium Amylobacter A. M.* i *Bredemann*, koja je empirički ispitana u odnosu na svoju sposobnost da izazove acetonbutyl-alkoholno vrenje, a posle krutog zagrevanja hranljivog tla na skoro 80° na 100°. koje skoro na isti način pripremljeno kao glavni kljuk i nastavlja se razvijanje pri 37—38°C pod anaerobnim uslovima. Posle skoro 48 časova počinje rasteње i razvijanje cidija. Pošto se uverimo o besprekornoj kakvoći kulture, vrši se prekalemljivanje na približno 2 litra sterilnog kljuka istog sastava i posle 24 časa na približno 20 litara kljuka iste vrste. Posle daljih 24 časa dolaze ovih 20 litara u pripremljen kljuk od 200 do 300 litara, koji posle drugih 24 časa biva preveden u glavni kljuk, koji je u međuvremenu pripremljen za podsticanje.

Za vreme vrenja glavnog kljuka bivaju, najmanje četiri puta dnevno, pored bakteriološke kontrole i titracione kiselosti, određivani Ph i stepen amortizovanja, što prema okolnostima vodi ka dodatku daljih amortizujućih materija. Posle skoro 30—32 časovnog vrenja, za vreme kojeg previrujući kljuk mora s vremena na vreme da se

oprezno promeša, dostignut je vrhunac vrenja, a time i maksimum kiseline.

Po zaršetku vrenja obrazovani glavni produkti (butyl-alkohol i aceton) bivaju dobiveni poznatim postupkom pomoću frakcionisanih destilisanja. Neznatne količine drugih alkohola ne pokazuju mogućnost za njihovo izdvajanje.

Casovi, koji postaju za vreme vrenja, vodonik i ugljena kiselina, mogu kao što se to i inače dešava, biti iskorišćeni, isto tako i zaostatci, koji sadrže značajne materije za hranu.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za istovremeno spravljanje butyl-alkohola i acetona pomoću vrenja, naznačen time, što se kljukovi od glavnog vrenja zakišeljavaju dodatkom ili fermentativnim obrazovanjem neisparljivih organskih kiselina, naročito mlečnom kiselinom.

2. Oblik izvođenja postuka po zahtevu 1 naznačen time, što se kljuku dodaju dobro amortizujuće mešavine materija, koje istovremeno služe kao hranljive materije sa sadržinom azota.

3. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što se kljuku osim amonijum jedinjenja dodaju još naročito amonijačne soli ili karbamid ili tome sl.

4. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1—3 naznačen time, što početna kiselost glavnog kljuka (titraciona kiselost prema Bromtymol-plavetnilu) biva podešena na najmanje 1,4—1,6.

5. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1—4 naznačen time, što Ph-vrednost u glavnom kljuku, pri stepenu amortizovanja od najmanje 4, biva podešena između 4—5,6.

6. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1—5 naznačen time, što tok vrenja biva nadgledan periodičnim merenjem stepena amortizovanja i π -vrednost biva podešena prema promeni kiselosti tako, da se stalno pojačava zajedno sa njom i korisno dostiže vrhunac sa maksimumom kiseline.

7. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1—6 naznačen time, što pri ustanovljenu nedovoljno visokog stepena amortizovanja u toku glavnog vrenja bivaju glavnom kljuku pridodati visoko amortizujući dodatci, na pr. soli mlečne kiseline, vinske kiseline, limunove kiseline ili oksalne kiseline.

