

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Avgusta 1930.

## PATENTNI SPIS BR. 7245

Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft, Berlin—Charlottenburg,  
Nemačka.

Postupak za dobijanje butanola i acetona pomoću vrenja.

Prijava od 13. septembra 1929.

Važi od 1. januara 1930.

Traženo pravo prvenstva od 22. oktobra 1928. (Nemačka).

Za dobijanje butanola i acetona iz sirovina, koje sadrže štirak ili šećer već je pregledan i primenjen veći niz bakterija, tako na pr. *Bacillus butylicus* Fitc (nemački patent 323533), *Weizmann-Bacillus* (nemački patent 445982), *Bacillus butylicus* Boinol Firmin (nemački patent 372762), *Bacillus aceto-butylicus* (amerikanski patent 1 427595), *Bacillus butyloaceticum* (amerikanski patent 1 537597), *Clostridium butyricum* Prazmonski-Pike-Smith (amerikanski patent 1 665435) i mnogobrojne bakterije iz grupe *amylobacteria* (nemački patent 164023).

Sad je uspelo da se dobije grupa bakterija, koja se strogo razlikuje od svih gorepomenutih ili na drugom mestu opisanih vrsti kako morfološki, tako i biohemiski, naročito u njihovu sposobnost za dejstvo, i koje su od drugih vrsta korisnije da se upotrebe za dobijanje butanola i acetona. Ova grupa bakterija, koja je niže obeležena kao grupa *butylobakterija*, može se okarakterisati na sledeći način:

Bakterije iz grupe *butylo-bakterija* obrazuju biljne ćelije, koje su oko 2—3 mikrona dugačke i imaju prečnik od oko  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  mikrona. Suprotno svima gornjim vrstama ne oarazuju ove ćelije, pod normalnim okolnostima, ni lance ni konce. Vrlo karakteristično je Gram-bojenje: ako se 5% žitne čorbe kalemi sa sporama, boje se mlade ćelije u početku gram-pozitivno (plavo).

Posle 24 časa počnu postepeno da postaju crveno ljubičaste, postaju sa časa na čas sve više crvene i posle 42 časa su besprekorno gram-negativne (crvene). Ovu boju zadržavaju 1—3 časa, a zatim dobivaju ponovo crveno-ljubičastu boju, da bi posle 48 časova ponovo postale besprekorno gram pozitivne (plave).

Obrazovanje spora nastupa već posle 24 časa. Spore leže ekscentrično i cilindrično i cilindričnog su oblika, dugačke oko 1 mikron i  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  mikrona u prečniku.

Vrlo karakteristično je za dalje vršenje vrenja u koncentrisanim kljukovima. Do sada opisane vrste bakterija mogu 5%—8% kukuruzovu čorbu da prevru sa dobiti od oko  $\frac{1}{3}$  sadržine u skrobu. Naprotiv može *butylobacter* da prevri od 40—45% postojećeg štirka (skroba), daje dakle pri približno dva put većoj koncentrisanosti dobit 35% veću. Dvostruka koncentrisanost uslovljava, da je za proizvođenje butanola i acetona vrenjem sa *butylobacterom* potrebna samo polovina pare i potrošnja energije. U pogledu višeg iskorišćenja povećava *butylobakter* ekonomiju rada na skoro dva puta.

Dalja karakterna crta grupe *butylobaktera* je sposobnost prilagođivanja na sirovine, namenjene previranju. Jedna podvrsta (*Butylocacter Zeae*; 4—5 *Bakonyi*) dobivena od kukuruza, pokazuje, na primer posle 4—5 prekalemljavanja na koncentrisanu

krompirovu čorbu, u razmacima od po 24 časa, obilno obrazovanje spora i isto tako dobru snagu vrenja kao i u kukuruzovim čorbama. I u sirovinama koje teško previru, na u razblaženoj melasi, šećerne trske (blackstrop) pokazuje se bez hranjivih dodataka posle 4 prekalamljivanja već jako previranje i obilno obrazovanje spora.

Dobivanje *Butylobacter*a vrši se na primer pa sledećim postupcima, za čije sprovođenje principijelno može biti primenjena obična bakteriološka tehnika. Ali pošto *butylobacter* nije svuda rasprostranjen, dobro je da se primeni Bakonyeva metoda grejanja (nemački patent prijavljen B 132 203, IV/12), koja stalnim prisustvom od najmanje 1—2% butanola sprečava razvijanje manje otpornih bakterija. Iste bakterije nije moguće dobiti po Weizman-ovom postupku (nemački patent 445 982), pošto su spore od *Butylobacter*a veoma osetljive prema zagrevanju, i to u svakom slučaju mnogo osetljivije od spora svih do sada poznatih vrsti. Zagrevanje na 100°, kako propisuje Weizmann, deluje posve nedovoljno, većina spora uginu, a i ako ostanu pokazuju usporeno i rđavo vršenje vrenja. Za dalje je potrebno, da se izabere pedesan nosilac baterija kao ishodna materija. Do sada se moglo dobiti 4 podvrste *Butylobacter*a:

1. *Butylobacter Zeae*, Bakonyi — dobiven iz ugarskog kukuruza (1924).
2. *Butylobacter betas*, Bakonyi — dobiven iz nemačke sporne repe (1928).
3. *Butylobacter sinense*, Bakonyi — dobiven iz Jaffa-pomorandži (1928).
4. *Butylobacter solani*, Bakonyi — dobiven iz nemačkog krompira (1928).

Naprotiv nije uspeo, da se dobije *Butylobacter* iz nemačkog kukuruza, pošto se on po svoj prilici nalazi samo na takvim plodovima, koji su požnjeveni na dobrom humus-zemljištu, ili koji su stalno bili u dodiru sa samim zemljištem (repa i krompir). na dno sterilizovane, oko 40 cm, dugačke cevčice stavlja se sterilno izuzet deo ishod-

nog materijala, preliva se oko 20 cm. visoko sa 5% sterilnom žilnom čorbom koja sadrži 1—2% butanola i evakuisane cevčice se gaje oko 24 časa na 37°. Cevčice pokazuju ako postoji *Butylobacter* ili drugi izazivači vrenja, živo počinjanje vrenja. Mikroskopski primerak pokazuje, usled dodatka butanola prilično prostu sliku:

1. Zdepaste štapiće, to jest razne streptoštapiće, bakterije buterne kiseline, ali nema slavnih bacila niti saučesnika *Maceransgrupe*.

2. Fine štapiće (*Butylobacter*).

3. Razne koke (*Kokken*).

Ako se fini štapići nalaze već u pretežnoj količini, to se može odmah pokušati da se razne vrste razdvoje sa uobičajenom *Agrarplatten-Methode*, u drugom slučaju se kultura prekalamljuje na svaka 24 časa na svežu kukuruzovu čorbu koja sadrži butanol, čime se brzo potiskuju prema butanolu manje otporne vrste. Na pločama se razvija *Butylobacter* samo pod isključenjem vazduha (anaerob) i može usled sledećih morfoloških obeležja, lako biti izdvojan od drugih vrsta.

1. Biljne ćelije su znatno kraće i tanje od svih ostalih do sada poznatih *Butanol-Aceton* bakterija. One ne obrazuju lance i pokazuju pomenuto, veoma karakteristično gram-bojenje (pozitivno, zatim negativno, i ponovo pozitivno).

2. Spore pripadaju isto tako ka najmanjim od *Butanol-Aceton* bakterija ove su cilindrične, dok su spore ostalih vrsta ovalnog oblika.

Samo *Bacillus Butylicus Boinot Firmin* ima spore približno iste veličine i oblika; ipak obrazuje *Butylobacter* samo jednu sporu, *Bacillus Butylicus B. F.* često dve, *Butylobacter* ima zaobljene, *B. F.* uglavst ćelije, *Butylobacter* ne obrazuje ni lance ni konce kao *B. F.* i najzad je *Butylobacter* skoro za polovinu kraći i tanji od *B. F.* U sledećoj tabeli su obuhvaćene osobine poznatih vrsta, da bi se olakšalo identifikovanje *Butylobacter*a.

	<i>Bacillus Weizmann</i>	<i>Bacillus buty 1. B. F.</i>	<i>Bacillus butylace'icum</i>	<i>Bac. Aceto butylicum</i>	<i>Clostridium butyr. Pike-Smith</i>	<i>Butylobacter</i>
Autori	Weizman	Boinol	Freiberg	Horton	Pike-Smith	Bakonyi
Patent	Nemačka 445982	Nemačka 372762	Amerika 1 537597	Amerika 1 427595	Amerika 1 655435	—
Ćelije	3—3½ × 0,5—0,6u	3—5 × 0,4u	3—4 × 0,4—0,6u	2—4 × 1—2u	3—10 × 0,75—1u	2—3 × 0,25—0
Spore	2,2 × 1,2u	1—1,2 × 0,5u	2,2 × 1,2u	1,6 × 1,2u	2—2,5 × 1u	1 × 0,5—0,7
Oblik ćelija	zaobljen	zaobljen	zaobljen	zaobljen	zaobljen	zaobljen
Obrazovanje lanca	ima	ima	ima	ima	ima	ima
Oblik spora	ovalan	ci indr.	ovalan	ovalan	ovalan	cilindr.
Broj spora	1	1—2	1	1	1	1
Gram-bojenja	pozitivno	pozitivno	pozitivno	pozitivno	pozitivno zatim negativno	pozitivno negativno pozitivno

Proizvodnje butanola i acetona vrenjem pomoću *Butylobactera* vrši se na sledeći način :

10.000 kgr. mlevenog kukuruza sa dodatkom približno trostruke količine vode kuva se približno 1—2 časa na atmosfere, ispušta se u sud za vrenje i razblaži se na 80,000 litara. Pošto se ohladi na 27° kalemi se dobivena kukuruzna čorba sa laboratorijumskom kulturom ili sa većim ranijim vrenjem. U poslednjem slučaju nastupa vrenje odmah i završava se potpuno posle 30—40 časova. Čista dobit obrazovanih proizvoda vrenja (butanol i aceton) vrši se tada destilisanjem. Iskorišćenje (dobit) iznosi 2500—2700 kgr.

Na isti način se daju preraditi i sve druge žitne vrste, krompiri melase, i tome slično.

Kod upotrebe melesa kao materijal za previranje dovoljno je prethodno zagrevanje, od pola časa, melasine čorbe na 100°, da bi se i ovde postiglo vrenje, koje zadovoljava na svaki način, po napred navedenom načinu.

### Patentni zahtev:

Postupak za proizvodnje butanola i acetona previranjem sirovina, koje sadrže skroba ili šećera, naznačen time, što se upotrebljuju bakterije iz grupe *butylobacter* kao izazivači vrenja.

H. Römmler Aktien-Gesellschaft, Berlin, Spremberg—Nemačka.

Postepak za izradu i potpuno sabijanje sabijenih masa.

Priloga od 17. oktobra 1929.

Vali od 1. januara 1930.

Tuženo pravo prvenstva od 17. oktobra 1929. (Austrija).

Priznajući se odnosi na postupak za izradu sabijenih masa iz proizvoda od kondenzovanja karbamid-formaldehida i vlakna (sa ili bez dodatka popunjujućih sredstava) i sastoji se u suštini u tome, da se kao rezujuće sredstvo upotrebljuju mešovite smole, kako postaju kondenzovanjem karbamida sa formaldehidom u jako kisele rastvoru pod istovremenim ili jedno za drugim obrazovanjem bikarbonid-formaldehida od kondenzacionog proizvoda. Postupak vodi do sabijenih masa, koje sabijene pod odgovarajućim visokim pritiskom, daju pri vrlo kratkom trajanju sabijanja, koje ili providne postaju na svetlosti kalupne oblike (proizvodi dobivene prerasovanjem), koji u svemu odgovaraju sa željenim zahtevima, bez potrebe blađe oblike (masa brzog presovanja). Ovaj rezultat nastaje poglavito usled toga, što kondenzovanje karbamida i formaldehida u jako kiselom rastvoru, pod istovremenim ili jedno za drugim obrazovanjem bikarbonid-formaldehidnog kondenzacionog proizvoda, pruža mogućnost da se reakcija između karbamida i formaldehida tako sproveli, da kondenzovanje isto je moguće potpuno teže i da vodi proizvodima, što je moguće više polimerizovanim, pri čemu istovremeno postaju i visoko polimerizovani bikarbonid-formaldehidni kondenzacioni proizvodi tako, da se hemijski proces polimerizovanja vrlo brzo potpuno u pripremanju i vrlo presovanje u sušini stiču još samo mehanički

kom davanju oblika. Pri tome se još potpomaže i ubrzava dovišenje polimerizovanja za vreme procesa presovanja, u koliko se ono uopšte može još vršiti.

Drugi rezultat priznataka je dobivanje presovanih mešavina dve vrste u prošion postupku, koji se čiji tiče postaje, što se vlakna unose u kisel rastvor mešovite smole i smeša se neposredno stiču do sposobnosti za mljevenje. Tako dobivena masa se dozvoluje do postizanja one neznatne sadržine vode, koja upravo još dopušta jednu stepu mljevenja, u presu, koje sadrže tako visoko polimerizovane proizvode kondenzovanja. Ovaj način rada vodi ne samo ka presovanim materijalima sa potpuno jednakom strukturom, nego i istovremeno potpomaže težu, da se hemijski proces u stadijumu pripremanja tera što dalje, budući da polimerizovanje smola, kondenzovanih u jako kiseloj reakciji, smolac napreduje za vreme sušenja.

Načelo uprošćenje načina rada može biti ovde postignuto time, što se ostvaruje samom sebi obrazovanje mešovite smole, koja postaju u kiselom rastvoru u jakim vlaknima tako, da mešavina brzog presovanja biva proizvedena u jednom jedinom radnom koraku.

Korisna postupa za proizvodnje mešovite smole, koje prama priznataku stiču kao rezujuće sredstvo, sastoji se u glavnom u tome, što se postaje da dejstvuje manje od dva molekula (prvenstveno 1<sup>2</sup> molekula)

