

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 1. Maja 1930.

PATENTNI SPIS BR. 6972

Thomas Hermanus Verhave Senior, Delft, Holandija.

Postupak za mikrobiološko spravljanje 2.3.butilenglikola.

Prijava od 3. jula 1929.

Važi od 1. novembra 1929.

Traženo pravo prvenstva od 10. jula 1928. (Holandija).

Već je od dužeg vremena poznato, da se podvrgnu vrenju razni ugljeni hidrati i slična jedinjenja pomoću izvesnih vrsta bakterija, pri obrazovanju 2.3.butilenglikola pored ostalih proizvoda vrenja. Tako su Harden i Walpole pokazali 1906. g., da se pod izvesnim uslovima pomoću bacterium lactis aerogenes obrezuju prilično velike količine 2.3.butilenglikola od glikoze i manita. I kod izvesnog broja drugih vrsta bakterija utvrđena je ista činjenica, pa se ustalilo da je vrlo veliki broj vrsta bakterija, koje su u stanju da obrazuju male količine 2.3.butilenglikola i srodnog acetil-metil-karbinola od jako različitih jedinjenja.

I ako je mikrobiološko spravljanje 2.3.butilenglikola poznato već preko 20 godina, ipak se na lim činjenicama nije osnivala do sad nikakva proizvodnja 2.3.butilenglikola u tehničkoj meri. To nije čudnovato, kad se pomisli da su se prema opitima Harden-a i Walpole-a pokazali kao potrebni uslovi za postizanje potpunog previranja glikoze ili sličnog, koji su bili takvi, da njihova tehnička primena nije mogla doći u pitanje. Da bi se postiglo potpuno previranje 2%-og rastvora glikoze ili sličnog, pokazalo se, da je potrebno, da se rastvoru, koji se podvrgava vrenju, doda 1% proteina, koji su odvojeni na naročiti način, naime u obliku skupocenog peptona, pa čak i tada je vrenje moralo da traje bar mesec dana, da bi bilo potpuno.

Postupak prema ovom pronalasku osniva

se pak na novom i neočekivanom zapaženju, da je s jedne strane moguće, da se potpuno izbegnu pomenute skupocene početne materije a umesto njih da se sirovine, koje se mogu lako nabaviti, podvrgnu previranju u 2.3.butilenglikol, a s druge strane, da se mogu previrati mnogo veće koncentracije šećera, pri čemu se proces završava od prilike u $\frac{2}{3}$ deo napred navedenog vremena ili čak i u još manje vreme.

Kao sirovine pokazale su se kao celishodne: prekrupce od kukuruza i koruna (krompira) sa ili bez prethodnog ušećeravanja, bilo pomoću sladne diastaze ili pomoću mikrobne diastaze, bilo pomoću kiselina; zatim prekrupce od raži, ječma, pšenice, zob, heljde, kasave i sličnih sirovina, koje sadrže škrobe; zatim sirovine, koje sadrže šećera, kao melase od repe, melase od šećerne trske, sirup od sorguma, od javora i od palmiskog šećera, kratko rečeno sve sirovine, koje su se uopšte upotrebljavale za tehničku proizvodnju spiritusa. Osim toga pokazale su se kao potpuno upotrebljive sirovine, koje sadrže mlečnog šećera, kao surulke, mleko bez povlake i slično.

Upotreba tih sirovina u pomenutom procesu vrenja postala je mogućom, jer se pokazalo, da se od tih vrlo raznih materija, koje sadrže škroba ili šećera ili i jedno i drugo, kad se one pomešaju sa azotnim jedinjenjima, fosfatima i karbonatima, u koliko se ova tela ne nalaze već u tim mate-

rijama, mogu spraviti prekrupе, koje su pri previranju pomoću *Clostridium polymyxa*, *Aerobacter aerogenes* ili pomoću bakterija sa odgovarajućom sposobnošću previranja, u stanju da dadu 2.3. butilenglikol.

Pod odgovarajućom sposobnošću previranja podrazumeva se sposobnost za previranje šećernih vrsta pri obrazovanju 2.3. butilenglikola.

Uopšte upotrebljene sirovine ne sadrže dovoljnu količinu azotnih jedinjenja, koja su rastvorljiva ili se mogu učiniti rastvorljivim, a ni fosfata ni karbonata. Ali kad se prekrupama, spravljenim od tih sirovina dodaju nitrati, neorganske amonijum-soli, karbomid ili slično, pa i fosfati, kao superfosfat i fino raspoređeni nerastvorljivi karbonati, onda one sačinjavaju leglo — hranu — koje je potpuno podesno za previranje u 2.3. butilenglikol.

Pokazalo se da je podesnim mešanjem tih sirovina, pri upotrebi izvesnih vrsta bakterija, kao *Clostridium polymyxa*, *Aerobacter aerogenes* i mnoge druge moguće, da se prekrupе sa velikom sadržinom rastvorljivih ugljenih hidrata do 15 i 20% dovedu do potpunog previranja i to za vreme, koje ne smeta ni malo tehničkoj upotrebi ovog postupka. Tako se npr. pokazalo moguće, da se za 36 sati dovedu do potpunog previranja melase od šećerne trske i repe, kad se one razrede na podesan način i kad im se dodaju male količine superfosfata i kalcijum-karbonata, pa se time dobija velika dobit u butilenglikolu, na primer količina, koja odgovara 30—50% vrstama šećera, koje se nalaze u upotrebljenim melasama. Osim toga dobija se alkohol na primer 16 do 40% od prevrenog šećera; taj se alkohol može upotrebiti za normalnu proizvodnju spiritusa.

Zatim se pokazalo da se u prisustvu pomenutih hranljivih soli može znatno povišiti sposobnost za previranje kod raznih vrsta bakterija u prekrupi za previranje time, da se uduvava kiseonik sa ili bez primešanja drugih gasova (vazduha) i to u takvoj količini, da time ne nastaje nikakva znatna promena u kakvoći i količini kod proizvoda vrenja. Time se znatno skraćuje trajanje previranja. U ovom slučaju ustanovljeno je, da je celishodno da se izlazni gasovi isperu vodom, da bi se sprečili gubitci u alkoholu.

Pošto je ustanovljeno da srazmerno velike koncentracije butilenglykola nasuprot srazmerno malim količinama alkohola ne smetaju sposobnost bakterija za previranje, zato može da bude preimućstveno, da se alkohol izdestilira bilo sa ili bez smanjivanja pritiska i da se ostatak, koji već sadrži butilenglykola upotrebi za spravljanje nove prekrupе.

Na taj se način mogu dobiti velike koncentracije butilenglykola u previranoj prekrupi, čime se smanjuju troškovi oko proizvodnje.

Dobijanje butilenglykola vrši se isparavanjem previranih prekrupa u nekom vakumskom isparivaču ili u kakvoj drugoj napravi za isparavanje ili ekstrakcijom ostatka pomoću etera ili sličnih rastvornih sredstava ili pomoću oba načina rada ili destilacijom sa ili bez smanjivanja pritiska bilo pomoću neposredne ili posredne pare, ili pak spajanjem oba načina rada.

Primer 1:

3000 kgr. koruna — krompira — sa 20% sadržine škroba tretiraju se u Henze-isparivaču tako, da se za 30 minuta postigne pritisak od 3 atmosfere. Tako dobijena masa pretvori se u nekom bubnju za prekrupu sa 75 kgr. sladi u prekrupu (mašu). Ta se prekrupa u kakvoj zatvorenoj, prethodno sterilizovanoj napravi, posle ušećerenja, zagreje na temperaturu vrenja, pa se zatim ohladi na 41°C. Zatim se doda 25 kgr. superfosfata i 19 kgr. dobro samlevenog krečnog kamena, pa se sve to pomeša sa 200 litara matične kulture *Aerobacter aerogenes* u sladovom ekstraktu. Kad počne razvijanje gasa prođeva se kroz tu tečnost vazduh takvom brzinom, da za jedan sat prođe 25 cm³. Posle izvesnog vremena, koje varira od 33 do 39 sati, previranje je završeno. Iz prevrele prekrupе dobija se destilacijom i rektifikacijom 130 litara 95% spiritusa. Isparivanjem i narednom destilacijom u vakumu dobija se 235 kgr. sirovog 2.3. butilenglykola sa sadržinom od 92%.

Primer 2:

1400 kgr. melase od šećerne trske pomeša se sa 3500 litara vode i 40 kgr. sitno samlevenog fosfata, pa se ta mešavina za vreme od 15 minuta zagreje na temperaturu vrenja. Zatim se doda 50 kgr. amonijum-sulfata i 35 kgr. dobro samlevenog krečnog kamena. Kad se ohladi na 43°C unese se 300 litara čiste kulture *Clostridium polymyxa* u surutki. Posle 2 sata počinje se uvođenje vazduha takvom brzinom, da prolaze 30 cm³ na sat. Gasovi, koji izlaze iz zatvorenog suda za previranje, sprovode se u sud, koji sadrži vode, čime se oduzima alkohol, koji se nalazi u tim gasovima. Previranje se završava posle 24 do 36 sati. Previrana prekrupa prerađuje se tečnošću za ispiranje. Iskorišćuje se 175 litara 95% — od spiritusa i 183 kgr. sirovog 2.3. butilenglykola, sa sadržinom od 92%.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za mikrobiološko spravljanje
- 2.3. butilenglikola, naznačen time, što se spravlja, preimućstveno sterilizirana prekrupa

pa od ugljenih hidrata, azotnih jedinjenja, fosfata i karbonata pa se podvrgava previranju pomoću podesnih bakterija.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se upotrebljava *clostridium poly-myxa* ili *aerobacter aerogenes* ili druge bakterije sa odgovarajućom sposobnošću za previranje.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se obrazovani 2.3.butilenglikol dobije isparavanjem previrane prekrupe pri dobijanju alkohola i destilacijom ostatka preimućstveno primenom smanjenog pritiska ili sveže pare ili primenom oba sredstva.

4. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se obrazovani 2. 3. butilenglikol ekstrahira pomoću kakvog rastvorenog sredstva.

5. Postupak prema jednom od zahteva 1—4, naznačen time, što se kroz prekrupu proizvoda vazduh.

6. Postupak prema jednom od zahteva 1—5, naznačen time, što se previranje vrši pri temperaturi od 25—50° C pomoću kul-

ture bakterija, koje su sposobne za obra-
zovanje 2.3. butilenlikola.

7. Postupak prema jednom od zahteva 1—6, naznačen time, što se kroz prekrupu, koja previre, prođuvava vazduh a izlazni gasovi isparavaju.

8. Postupak prema jednom od zahteva 1—7, naznačen time, što se spravlja prekrupa od ugljenih hidrata, azotnih jedinjenja, fosfata i karbonata, pa se ona podvrgava previranju pomoću bakterija sposobnih za obrazovanje 2.3. butilenglikola, pa se izdestilira obrazovani alkohol, te se doda nova količina koncentrisane prekrupe od ugljenih hidrata, azotnih jedinjenja, fosfata i karbonata, ponovno se omaji bakterijama sposobnim za obrazovanje 2.3. butilenglikola, pa se ta prekrupa podvrgne previranju, da se odvoji alkohol i 2.3. butilenglikol.

9. Postupak prema zahtevu 8, naznačen time, što se izdestiliranje obrazovanog alkohola, dodavanje koncentrisane prekrupе i podvrgavanje te prekrupе vrenju ponavlja najmanje još jedanput.

