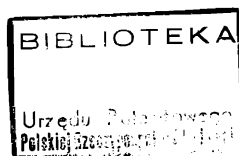


27 czerwca 1931 r.

D21c 3/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 13672.

Kl. 55 b 1.

Firma Dr. Otto C. Strecker
(Darmstadt, Niemcy).

Sposób rozdzielania roślinnego materiału włóknistego oraz przemiany fenoli przy pomocy sposobu fenolanowego.

Zgłoszono 3 czerwca 1930 r.

Udzielono 29 kwietnia 1931 r.

Pierwszeństwo: 7 czerwca 1929 r. (Niemcy).

W patentach niemieckich NrNr 64809, 166411, 486533, jak również w polskim patencie Nr 10857 opisano sposoby rozdzielania roślinnego materiału włóknistego przez gotowanie w ługu, zawierającym fenol.

Okazało się, że działające na siebie organiczne składniki ługu, służącego do gotowania (nazywanego w niniejszym opisie poprostu „ługiem”), oraz składniki roślinnego materiału włóknistego są bardzo wrażliwe, co przeczy dotychczas przyjętym poglądom.

Wyniki, otrzymywane przy pomocy dotychczasowego sposobu fenolanowego, były naprawdę zadawalniające, o ile za każdym razem używano zupełnie świeżego lub ma-

ło zużytego ługu, przyczem nie regenerowano fenolowych związków, powstających z materiału włóknistego, czego wymaga zasada racjonalnej gospodarki. Okazało się mianowicie, że przy wykonywaniu sposobu fenolanowego należy mieć na uwadze nie tylko otrzymywanie błonnika lecz również, i to w pierwszym rzędzie, zachowanie jakości zawartych w ługu fenolowych związków i otrzymywanie ich na nowo w dostatecznej ilości, gdyż stan ługu jest bardzo ważny dla przebiegu reakcji i dobroci otrzymywanych produktów.

Wszystkie dane, dotyczące rzeczywistych stosunków w tej dziedzinie, musiały być dopiero opracowane, co w rezultacie

doprowadzało do niniejszego wynalazku przy pomocy którego otrzymuje się z drzewa znacznie lepszy błonnik oraz inne ciała.

Ponieważ pewne chemiczne procesy były dotychczas jeszcze niejasne i prawie niepodobna było stwierdzić składu produktów, zawartych w ługu, oraz ich ilości, utrudniało to gotowanie oraz wogóle zastosowanie tych ługów, a opłacalność całego procesu była wątpliwa. Przy dotychczasowym sposobie dodawano często świeżego ługu lub odcyszczało go zapomocą wytrącania i oddzielania ciał fenolowych lub dodawano ciała redukujące.

Dzięki poniżej podanemu sposobowi, będącemu wynikiem wieloletnich prób i badań, sposób fenolowy został znacznie rozszerzony i wykroczył poza ramy otrzymywania błonnika.

Punktem wyjścia jest fakt, że na wydajność fenolowych związków z roślinnego materiału włóknistego, jak również na ich jakość, można wywierać wpływ i to bardzo znaczny. Szczególnie ciekawy pod tym względem jest wpływ roślinnych fermentów i podobnych ciał na ług fenolowy oraz na stosowany jako materiał towarzyszący węglan sodowy. Te fermenty i enzymy, które przy oddychaniu roślin posiadają wielkie znaczenie, zachowują swą żywotność nawet w bardzo starym drzewie, leżącym przez długie lata na składzie. Powodują one rozkład kwasu węglowego, a nawet węglanu sodowego powyżej pewnego stężenia, jak również fenolowych ciał i być może, nawet roślinnego materiału włóknistego, przyczem w tych dwóch ostatnich przypadkach powodują w każdym razie pośrednio lub bezpośrednio bardzo duże straty. Te reakcje zachodzą również i to nawet nadzwyczaj szybko przy ogrzewaniu roślinnego materiału włóknistego z ługiem fenolowym nawet do wyższych temperatur, np. do 100°C.

Zjawiskom tym można zapobiec przez

unieszkodliwienie wspomnianych ciał zapomocą dostatecznie silnego ogrzania roślinnego materiału włóknistego w dowolny sposób i to przed poddaniem tego ostatniego działaniu ługu fenolanowego.

Najdogodniej i najekonomiczniej uzyskuje się takie działanie przez raptowne doprowadzenie odpowiednio ogrzanego ługu do roślinnego materiału włóknistego, np. jednocześnie od dołu i od góry do wurnika, przyczem dobrze jest uprzednio podgrzać całe urządzenie oraz gotowany materiał. Wystarcza w zupełności osiągnąć w ten sposób temperaturę początkową 100—110°C. Celem usunięcia powietrza z wurnika ten ostatni, po zaopatrzeniu go w chłodnicę, można początkowo pozostawić u góry otwarty, gdyż ług wrze w wyższej temperaturze, niż woda. O całkowitej skuteczności tego zabiegu można się łatwo przekonać np. przez porównanie stężenia Na_2CO_3 przed i po zabiegu. Skoro próba nie wykaże rozkładu Na_2CO_3 , wówczas stwierdza się, że sposób pracy był właściwy, co zresztą uprzednio jeszcze można zauważyć po zniknięciu znanego z dawniejszych sposobów fenolanowych przykrego zapachu ciał fenolowych.

Następnie należy zwrócić baczną uwagę na doprowadzanie zasadowych ciał do ługu podczas traktowania roślinnego materiału włóknistego sposobem fenolanowym, gdyż zachodzi tu druga z kolei obawa znacznego uszkodzenia ciał fenolowych oraz całego roślinnego materiału włóknistego skutkiem łatwego powstawania całego szeregu zupełnie niepożądanych reakcji.

W powyższym sposobie nie należy natychmiast zastępować zasadowych ciał, odzysczających się od fenolanu, jak również nie należy powstających podczas gotowania fenolowych ciał natychmiast używać podczas tegoż samego procesu gotowania do otrzymywania dodatkowego fenolanu. Następnie należy bezwzględnie u-

nikać stykania się roślinnego materiału włóknistego z alkalkami, doprowadzanemu w stanie wolnym lub niezupełnie związanym ze składnikami ługu. Ważnem jest przytem z jaką szybkością zachodzi chemiczne tworzenie się fenolanu. Pewnem jest, że przy dodawaniu stężonych roztworów zasadowych ciał do ługu łatwo powstają z fenolowych ciał kłaczkki, które, podobnie jak przy niezręcznem lub nadmiernem dodaniu wolnego zasadowego ciała osiadają na roślinnym materiale włóknistym, powodując jego uszkodzenie. Z wielu tedy przyczyn alkalka należy dodawać poza miejscem, gdzie się znajduje roślinny materiał włóknisty, a mianowicie najlepiej możliwie wcześniej do obiegu ługu.

Przy wspomnianem doprowadzaniu temperatura posiada również pewne znaczenie, przyczem naogół wraz ze wzrostem ciepłoty zwiększa się niebezpieczeństwo. Alkalki wogóle nie należy doprowadzać do temperatury powyżej 160°C. Pewne zabezpieczenie może stanowić warstwa ługu nad roślinnym materiałem włóknistym oraz użycie możliwie krótkiego lecz szerokiego przewodu obiegowego, jak również obecność lub doprowadzanie wolnych lub tylko częściowo związanych z zasadowymi ciałami fenoli lub fenolowych ciał. Nadmiar ten posiada również i inne znaczenie, mianowicie wpływa dodatnio na przebieg procesu.

Przy pomocy opisanych powyżej zabiegów można istotnie zmniejszyć niepożądane naruszanie roślinnego materiału włóknistego oraz jego niepożądany rozkład na alkohol metylowy, kwasy tłuszczowe, oksykwasy tłuszczowe, kwasy humusowe lub garbnikowe ciała fenolowe. Wychodząc z tego założenia można następnie z korzyścią stosować wyższe stężenia fenolanu oraz dokonywać ostrożnego gotowania w ciągu krótkiego czasu. Prócz tego można przez oddzielanie utrzymywać ług w dostatecz-

nie świeżym i czystym stanie celem stałej regeneracji, a mianowicie dzięki tylko drobnym zjawiskom rozkładowym fenolowych ciał oraz dzięki podwójnemu (w porównaniu z dawnym sposobem fenolanowym) wzrostowi fenolowych ciał z roślinnego materiału włóknistego. Możliwość obfitego odnawiania ługu jest bardzo ważna, gdyż zmniejsza nadzwyczaj zużycie ciał fenolowych.

Badania wpływu kwaśnych i zasadowych składników ługu fenolanowego dały ważne wskazówki.

Składnik kwaśny przetwarza się stale pod wpływem wzajemnej wymiany z roślinnym materiałem włóknistym i jednocześnie usuwa nieuniknione, szkodliwe wpływy, jednakże wtedy powoduje bezpośrednio odtwarzanie się odpowiednich ciał z roślinnego tworzywa włóknistego, przyczem budowa tego ostatniego ulega przekształceniu. Następnie z poczynionych obserwacji oraz danych literatury, dotyczących powstawania drzewnika fenolowego, wynika, że do rozkładowego działania fenoli niezbędne jest, aby były one związane z alkalkami tylko do pewnego stopnia.

Składnik zasadowy spełnia w sposobie fenolanowym tylko uboczne zadanie. Służy on do utrzymywania fenoli lub też ciał fenolowych w roztworze, do związania powstających kwasów oraz rozpuszczania kwasu krzemowego, białka, wosku i żywicy. Następnie przyłącza się on do ciał, zbliżonych do cukrów, powodując prawdopodobnie ich wyługowanie, jak również częściowe powstawanie ich z roślinnego materiału włóknistego przy rozgotowywaniu spoiwa włókien. Z powyższego wynika, że składnik zasadowy posiada wielkie znaczenie dla podstawowego rozluźniania roślinnego materiału włóknistego oraz ostatecznego rozkładu poszczególnych włókien. Jednakże przy zbyt luźnem wiązaniu materiału włóknistego alkalka zmieniają

bieg reakcji, tworząc alkohol metylowy, aldehyd mrówkowy, wspomniane już poprzednio kwasy i powodując pogorszenie wydajności oraz jakości. Fenole świeżego ługu wiążą alkalia silniej od fenolowych ciał, tworzących się później, prawdopodobnie z tego powodu, że te ostatnie są prócz tego związane chemicznie w jakiś inny jeszcze sposób. Niezależnie od tego należy zwrócić baczną uwagę na następujące okoliczności. Badania wykazały, że należy rozróżniać wyługowywanie ciał fenolowych, rozluźnianie chemicznego wiązania roślinnych materiałów włóknistych oraz rozpuszczanie spoiwa włókien. Rozluźnianie odbywa się głównie przed zastosowaniem najwyższych temperatur. Wyługowywanie ciał fenolowych zachodzi natomiast w rzeczywistości wyłącznie w wyższych temperaturach, rozpoczynających się przy przerobie drzewa dopiero od 160°C. Rozpuszczanie spoiwa włókien zachodzi już przy 160°C bardzo szybko, a więc już przy dolnej granicy temperatury. Dobrze jest tak połączyć rozgotowanie wiązania włókien z wyługowywaniem fenolowych ciał, by skończyły się one prawie jednocześnie z pożądanym wynikiem końcowym.

Według wynalazku odnośne temperatury powinny wynosić normalnie 170—175°C, przyczem te najwyższe temperatury należy stosować najwyżej w ciągu 2½—4 godzin. Aby w tych warunkach uzyskać pożądaný wynik należy zwykle, a więc przy gotowaniu większości rodzajów drzewa, utrzymywać przeciętne stężenie fenolanu w wysokości 5%, obliczając na NaOH. Z powodu rozmaitych wspomnianych okoliczności, korzystnie jest pod koniec gotowania obniżyć stężenie np. do 4,5%.

Wyługowywanie fenolowych materiałów pomimo wysokich temperatur, dochodzących do 175°C, jest jednak nieszkodliwe, dzięki krótkiemu czasowi trwania tej operacji, uwarunkowanemu użyciem fenolanu

o wysokim stężeniu. W każdym razie stosowanie fenolanu o wysokich stężeniach opłaca się dopiero dzięki temu, że stosując ulepszenia sposobu fenolanowego, będące przedmiotem niniejszego wynalazku, otrzymuje się fenolowe ciała w bardzo dużych ilościach i o szczególnie dobrych właściwościach. Przy wykonywaniu procesu gotowania korzystne jest użycie nadmiaru nienasyconego fenolu. Coprawda jego obecność przy sposobie fenolanowym nie jest nowością gdyż zawsze w najwyższych temperaturach powstają większe ilości ciał fenolowych, skutkiem czego już choćby z tego tylko powodu są one w pewnym nadmiarze. Jednakże ten istniejący już dawniej nadmiar uzyskiwany bez dodatku z zewnątrz, stanowi zaledwie dolną granicę, dającą jeszcze pewne korzyści.

Podczas raptownego dodawania stale używanego ługu, następnie przy doprowadzaniu alkali, podczas gotowania, w szczególności w temperaturach powyżej 100°C, a ostatecznie przy wzrastającym rozkładzie w najwyższych temperaturach pożądaný jest dwukrotny lub trójkrotny nadmiar wolnych fenolowych ciał w stosunku do ilości, związanej w postaci fenolanu. Celem spełnienia tego warunku proces prowadzi się według niżej przytoczonego przykładu wykonania. Przytoczone oraz później podane zabiegi można połączyć razem.

Podczas gotowania najlepiej jest doprowadzać alkalia po uprzednim dłuższem wstępnem traktowaniu roślinnego materiału włóknistego w najwyższych temperaturach, przyczem czynność tę należy przeważnie lub wyłącznie dokonywać podczas przerwy w gotowaniu. Skoro alkalia doprowadza się w dostatecznie rozcieńczonej postaci i w niskiej temperaturze, wówczas zabieg ten można wykonać poniżej 100°C, aż do prawie całkowitego nasycenia ciał fenolowych. Najkorzystniej jest stosować najwyższe stężenie fenolanu

przed uzyskaniem najwyższych temperatur, aby po dojściu do tych ostatnich możliwie uniknąć szkodliwego wpływu alkali. Mianowicie do pewnego stopnia wystarcza zastosować pożądane najwyższe stężenie w dowolnym czasie podczas gotowania, czy to na początku gotowania, czy też lepiej jeszcze przy dostatecznym dopływie alkali po okresie wstępnego traktowania. W tym celu alkalia dodaje się całkowicie lub częściowo do ługu chwilowo usuniętego z aparatury. Lepiej jest jednak regularnie oddzielać nadmiar ługu nie na początku każdego gotowania, lecz dopiero, przynajmniej w większej części, przy następnym gotowaniu pod koniec wstępnego traktowania, a mianowicie zastępując go odpowiednią ilością zimnego roztworu alkali. Ponieważ ten ostatni jest bardzo rozcieńczony, więc dodawanie nie jest zbyt kosztowne. Skoro przez ten dodatek uzyskuje się najwyższą zawartość fenolanu, wówczas na początku gotowania nie potrzeba już dodawać ługu, zawierającego alkalia lub dodaje się go bardzo mało. Odświeżenie ługu, względnie oddzielenie nadmiaru fenoli jest z tego powodu najkorzystniejsze bezpośrednio przed zastosowaniem najwyższych temperatur, gdyż wtedy w okresie najmniejbezpiecznych temperatur rozporządza się możliwie czystym ługiem. Przed rozpoczęciem każdego gotowania stosuje się całkowitą ilość ługu i w stanie, odpowiadającym końcowi gotowania, przyczem ilość ługu, wypuszczoną przy końcu gotowania, uzupełnia się do pożądanej ilości ługiem, oddzielonym uprzednio jako nadmiar, gdyż ten ostatni jest przeważnie jeszcze czystszy od resztek ługu, znajdujących się w usuniętym z kotła materiale błonnikowym i otrzymywanych w postaci wód po przemywaniu.

Stosując zawsze ten sam ług, proces gotowania prowadzi się w następujący normalny sposób. Przerabiając drzewo, o zawartości 10—14% wody, dodaje się do

180 kg miazgi świerkowej lub odpowiednio 200 kg sośniny albo też 200—220 kg buczyny, 800 litrów wielokrotnie użytego ługu fenolanowego o stężeniu 5—6% (obliczając na NaOH) przy jednoczesnym uwzględnieniu powyżej przytoczonego sposobu traktowania fermentów oddechowych roślinnych. Temperaturę utrzymuje się w ciągu prawie 2 godzin pomiędzy 110 i 125°C, nie dodając ciał zasadowych. Następnie, po zatrzymaniu ogrzewania, wypuszcza się z warnika, jako nadmiar, czwartą część ilości ługu i pozostawia na uboczu. Zamiast niego do obiegu dodaje się natychmiast lub potem w ciągu pół lub całej godziny równą ilość wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, zachowując wszystkie przytoczone uprzednio środki ostrożności, przyczem zgodnie z obrachunkiem ustala się stężenie na 6—6,5%. Po ponownym rozpoczęciu ogrzewania i uzyskaniu niezbędnej najwyższej temperatury gotowanie prowadzi się przy tej samej temperaturze jeszcze w ciągu 3 godzin. Po ukończonem gotowaniu usuwa się część ługu, której brak nie powoduje ujemnych objawów, i uzupełnia ług do normalnej objętości wodą płótkową, zasobniejszą w ługi, lub też ługiem z odciągniętego uprzednio nadmiaru ługu albo też alkali.

Badania wykazały, że fenoli, przemienionych przez gotowanie, oraz fenolowych ciał, pochodzących z roślinnego materiału włóknistego, nie można oddestylować wysokoprężną parą wodną, a przynajmniej nie z takich ługów, które otrzymuje się przy rozkładaniu drzewa i podobnych, silnie drzewiastych włóknistych roślin. Należy to wytłomaczyć w ten sposób, że następuje tu przyłączenie się innych składników roślinnego materiału włóknistego. Ponieważ powodem owego przyłączania jest w pierwszym rzędzie wysoka temperatura, więc można również uzyskać także mocne połączenie np. przy rozkładaniu słomy podnosząc odpowiednią niską tem-

peraturę np. 140° prawie do 160°C. Takie przyłączanie jest np. szczególnie ważne przy otrzymywaniu związków, służących do celów biologicznych.

Chociaż w ten sposób nie można oddestylować ciał fenolowych, to jednak udaje się mniej lub bardziej dokładnie oddestylować stosunkowo małe ilości węglowodorów i podobnych ciał, tworzących się z żywic roślinnego materiału włóknistego, już w temperaturze 140°C przed regeneracją łągu, aż do chwili zaprzestania wydzielania się gazu lub podczas wyługowywania fenolowych ciał z roślinnego materiału włóknistego, ewentualnie przy zastosowaniu najwyższych temperatur. Te węglowodory oraz gazy, powstające z żywic, przeszkadzają bezpośrednio lub pośrednio przy otrzymywaniu dobrze bielącego się błonnika i wpływają ujemnie na jego jakość. Otrzymywanie węglowodorów odbywa się również i obecnie, jednakże bez stosowania niezbędnych środków ostrożności.

Składniki te destyluje się bez znaczącego zużycia pary, gdyż przechodzą one bardzo łatwo. Jednakże, o ile oddestylowanie ma się odbywać podczas gotowania, to nie należy tego skutecznić przez bezpośrednie zmniejszenie ciśnienia w parowej przestrzeni warnika. Według wynalazku destylację węglowodorów można skutecznie unikając szkodliwego wpływu na roślinny materiał włóknisty np. w ten sposób, że prowadzi się ją z pomocniczego kotła, ustawionego między pompą obrotową i warnikiem, przyczem dzięki ssącemu działaniu pompy, oraz dzięki umieszczeniu pomiędzy nią i warnikiem zaworu dławiącego w pomocniczym kotle powstaje przestrzeń parowa, z której właśnie odbywa się destylacja. Dobrze jest zastosować pływak do regulowania zaworu dławiącego lub inne urządzenie, regulujące wysokość poziomu cieczy.

Celem ochrony błonnika i fenolowych ciał nie należy wypuszczać z parowej

przestrzeni warnika pary i obniżać ciśnienia, lecz oddzielać łąg, możliwie unikając tworzenia się pary wewnątrz materiału włóknistego oraz unikając częściowego uchodzenia pary z warnika, co można uskutecznić przez wolne przepuszczanie łągu przez zawór dławiący lub też labiryntowy opór, albo przepuszczając go do naczynia, w którym panuje dające się regulować przeciwcisnienie, zaledwie nieco mniejsze od chwilowego ciśnienia wylotowego. Po dokonaniu tej operacji należy obniżyć temperaturę pozostałej zawartości warnika.

Jako dalszy zabieg, mający na celu ochronę łągu przed szkodliwymi wpływami rozkładu, służy zabezpieczenie zawartości warnika przed dopływem gazów atmosferycznych; dokonywa się to np. przez odpowiednie przetłoczenie błonnika razem z zawartym jeszcze w warniku wraz z nim łągiem lub cieczą do zamkniętego dyfuzora.

Otrzymywanie fenolowych ciał z roślinnego materiału włóknistego nie jest trudne, ale ważnem jest dokonać to z najlepszą wydajnością tak, aby skutkiem rozkładu i przemian powstawały produkty przydatne do gotowania, mające gospodarcze znaczenie i dające się łatwo oddzielić. Można by powiedzieć, że chodzi tutaj o to, by uniknąć wpływu fenolowych ciał w sensie tworzenia się węgla i kwasów huminowych przejawiającego się w działaniu fermentów oddechowych i przenośników tlenu, w rozkładzie kwasu węglowego i jego uprzedniego powstawania z substancji komórkowej, jak również w tworzeniu się i przełączaniu aldehydu mrówkowego i stałem przełączaniu się ciał o aldehydowej budowie, powstałych również z roślinnego materiału włóknistego, do ciał fenolowych. W każdym razie kilka niezbędnych zabiegów łączy się z nadzwyczaj silnymi zjawiskami adsorbcji w roślinnych materiałach włóknistych w błonniku i ciałach fenolo-

wych. Zjawiska te są co prawda niekorzystne dla gotowego, wygotowanego błonnika, lecz tłumaczą przyczynę nadzwyczaj łatwego przenikania ługu do roślinnego materiału włóknistego.

Choć rozkład i przemiany roślinnego materiału włóknistego oraz wszelkiego rodzaju fenoli przy pomocy nowego rodzaju zastosowania sposobu fenolanowego są już ukończone, to należy jeszcze rozłożyć nadmiar ługu, zawierający rozpuszczone ciała, celem otrzymania niezbędnych do dalszego użytku fenolowych ciał, co jest zresztą konieczne dla samego błonnika, którego proces otrzymywania kończy się dopiero po całkowitem oddzieleniu ługu. Dzieje się to w znany sposób przez przepuszczenie kwasu węglowego lub przez dodatek innych możliwie słabych kwasów i takich związków, któreby całkowicie lub częściowo usuwały zasadowe ciała, przyłączone do fenolowych ciał, a więc głównie wodorotlenek sodowy. Przy nieostrożnym, zbyt silnym lub zbyt długim traktowaniu kwasami łatwo powstają zbliżone do bakelitu, a więc przeważnie niepożądane produkty kondensacji.

Najlepiej postępuje się w ten sposób, że przez nadmiar ługu, rozcieńczony wodą płóćkową, przepuszcza się kwas węglowy, przyczem proces można prowadzić w temperaturze otoczenia lub na gorąco. Powstaje soda, dzięki czemu ciała fenolowe mogą być prawie całkowicie oddzielone wraz z przyłączonymi do nich organicznymi ciałami. Jeśli uprzednio nie oddestylowano węglowodorów lub jeśli takowe dodano, wówczas tworzy się na gorąco piaskowy osad. W tym ostatnim przypadku dobrze jest wytrącać i oddzielać fenolowe ciała, które jeszcze zawierają częściowo alkalja lub są z niemi związane na zimno, przyczem po wytrąceniu fenolowe ciała dają się całkowicie oddzielić. W podobny sposób działa wstępne traktowanie ługu wodorotlenkiem lub tlenkiem wapnia w

czasie gotowania. Również i w tym przypadku tracą się pewne ciała koloidalne, przyczem po późniejszym przepuszczeniu kwasu węglowego zachodzi lepsze skłótkowanie fenolowych ciał. Oba te procesy można wykonywać kolejno.

Wytrącone i oddzielone fenolowe ciała mogą być w znany sposób doskonale użyte jako materiał wyjściowy do gotowania fenolanu, np. przy uruchomieniu nowej fabryki, lub jako materiały wyjściowe do najrozmaitszych chemicznych reakcyj.

Szczególnie ważnem jest oprócz wymycia wodą ciał fenolowych jeszcze działanie na nie wapnem i innemi, niekondensującymi ciałami, gdy chodzi o całkowite oddzielenie ciał fenolowych od alkalij, zawartych w ługu oraz o ochronę przed niepożądanym wpływem gazów atmosfery, aby otrzymywać je w postaci, nadającej się do przechowywania na powietrzu, co się przejawia w nietworzeniu się przykro wniejących ciał nawet przy dłuższem trzymaniu na składzie.

Przyłączanie odbywa się np. przez gotowanie z wodorotlenkiem, ewentualnie z dodatkiem np. węglanu wapnia po uprzednim dokładnem zmieszaniu tych ciał. Powstające przytem ciało daje się dobrze wymyć, łatwo osiada na dnie i daje się dobrze odsączyć. W ten sposób proces otrzymywania fenolowych ciał jest zakończony.

Trwałe na powietrzu ciała fenolowe nadają się doskonale do całego szeregu biologicznych reakcyj do poprawiania gleby lub do otrzymywania gazu błotnego, ewentualnie po dodaniu nieorganicznych pożywek. Użyteczność fenolowych ciał do celów biologicznych łatwo wytłumaczyć sposobem ich otrzymywania wobec obecności wartościowych ciał humusowych w przeciwstawieniu do kwasów huminowych i zbliżonych do bakelitu produktów kondensacji. Łatwość i taniość ich otrzymywania jest wtedy szczególnie ważna, gdyż w gle-

bie brak całkowicie lub bardzo tego rodzaju materiałów, a otrzymywano je dotychczas sztucznie z trudem z brunatnego węgla i torfu. Przerób roślinnego materiału włóknistego w tym właśnie kierunku połączony z otrzymywaniem błonnika, już od dłuższego czasu był celem prac chemików. Według niniejszego sposobu tego rodzaju ciała otrzymuje się przez przemianę fenoli łącznie z przeróbką roślinnego materiału włóknistego sposobem fenolanowym. W tym przypadku, aby uzyskać tego rodzaju produkty, gotowanie przeprowadza się bez zwracania specjalnej uwagi na wytwarzanie błonnika.

Inne zastosowanie fenolowych ciał, otrzymywanych według przytoczonego sposobu, polega na przeróbce ich przy pomocy destylacji próżniowej z dodatkiem np. chlorku cynku, chlorku amonu, lub chlorku magnezu, przyczem fenole przechodzą w destylacie, a pozostaje aktywowany węgiel. Można również do tegoż celu zastosować destylację próżniową z przegrzaną parą wodną, co pozwala ograniczyć rozkład. Należy zresztą zaznaczyć, że w całym sposobie należy zwrócić uwagę na działanie metalu aparatury.

Otrzymany w ten sposób błonnik jest bardzo czysty i wolny od substancji zdrewniałych, resztek żywicy i ciał białkowych, a przytem posiada włókna o tak dobrych własnościach, że np. wszystkie dane wytrzymałości, określane dla wyrobianego z niej papieru, są nadzwyczaj wysokie. Należy to częściowo przypisać dobremu przenikaniu ługu. Również dzięki temu łatwo wyjaśnić, że w przeciwstawieniu do innych sposobów wiek i rodzaj drzewa mają dla procesu rozkładania tylko uboczne znaczenie. Tak np. tym samym ługiem oraz sposobem podanym w przykładzie można traktować wszystkie rodzaje drzew iglastych i krzewów np. bambus. W każdym przypadku otrzymuje się doskonałe produkty i dobre wydajno-

ści. W szczególności przy przerobie błonnika na papier wykazuje on korzystną dążność do tworzenia włókien łatwo się dzielących. Dzięki swej czystości błonnik taki można bez przeszkód przerabiać na maszynie papierniczej lub otrzymywać z niego sztuczny jedwab o dobrych ogólnych własnościach i niezwyklej miękkości.

Ciała, pochodzące z roślinnego materiału włóknistego, zbliżone do cukrów, np. mannan i ksylan, można oczywiście wydzielać z nadmiaru ługu po oddzieleniu ich od ciał zasadowych, które przytem strącają się. Poddaje się je potem traktowaniu kwasami. Regenerowanie alkali jest naogół znane, lecz w niniejszym sposobie z rozmaitych względów przebiega ono lepiej niż przy użyciu sody żrącej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób fenolanowy otrzymywania błonnika, rozszczepiania drzewnika na ciała o możliwie jednakowym składzie i otrzymywania powstających przytem fenolowych ciał, znamienny tem, że roślinny materiał włóknisty przed przeróbką zostaje pozbawiony roślinnych fermentów oddechowych i podobnych ciał przez ogrzanie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że fermenty oddechowe oraz podobne ciała zostają unieszkodliwione na początku gotowania przez raptowne doprowadzenie odpowiednio bardzo gorącego ługu do znajdującego się w gorącym warniku i uprzednio podgrzanego roślinnego materiału włóknistego.

3. Sposób fenolanowy otrzymywania błonnika, rozszczepiania drzewnika na ciała o możliwie jednakowych własnościach oraz otrzymywania powstających przytem ciał fenolowych przy zastosowaniu do gotowania ługu, zawierającego obok fenolanu wolny fenol lub wolne ciała fenolowe, znamienny tem, że zawartość wolnych fenoli lub podobnych ciał w tym ługu jest

przynajmniej o połowę większa od zawartości alkali, związanych w postaci fenolanów.

4. Sposób fenolanowy otrzymywania błonnika, rozszczepiania drzewnika na ciała o możliwie jednakowych własnościach oraz otrzymywania powstających przytem fenolowych ciał, znamieny tem, że alkalia doprowadza się ogrzane poniżej najwyższej temperatury reakcji w wanniku.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tem, że alkalia doprowadza się podczas gotowania po wstępnem traktowaniu roślinnego materiału włóknistego poniżej najwyższej temperatury reakcji.

6. Sposób według zastrz. 1—4, przy którym ług do gotowania zostaje regenerowany przez regularne oddzielanie niepotrzebnej już części fenolu i przez dodatek świeżego ługu (wodorotlenku alkalicznego), znamieny tem, że owo regenerowanie dokonywa się dopiero po częściowem rozłożeniu roślinnego materiału włóknistego.

7. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tem, że stosuje się tak wysokie stężenia fenolanu podczas najwyższych temperatur gotowania, iż do wyługowania ciał fenolowych z roślinnego materiału włóknistego wystarcza okres czasu od $2\frac{1}{2}$ do 4 godzin.

8. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tem, że gazy i węglowodory, po-

wstające przy gotowaniu, celem uniknięcia ich szkodliwego ubocznego działania na roślinny materiał włóknisty, usuwa się przez oddestylowanie bądź po gotowaniu i przed regeneracją ługu z tego ostatniego, bądź podczas gotowania z krążącego ługu nazewnątrz czynnej przestrzeni wannika oraz znajdującej się w nim przestrzeni parowej.

9. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tem, że znajdujące się w ługu w nadmiarze fenolowe ciała wytrąca się bezwodnikiem kwasu węglowego, ewentualnie po dodaniu węglowodorów lub po całkowitem albo częściowem oddestylowaniu zawartych w ługu węglowodorów.

10. Sposób według zastrz. 9, znamieny tem, że rozkładany ług przed, podczas lub naprzemian z traktowaniem bezwodnikiem kwasu węglowego traktuje się wapnem lub podobnemi ciałami.

11. Sposób według zastrz. 9 i 10, znamieny tem, że wytrącanie i oddzielanie fenolowych ciał odbywa się w niskiej temperaturze.

12. Sposób według zastrz. 9 i 11, znamieny tem, że fenolowe ciała po oddzieleniu ich i uprzedniem przemyciu traktuje się wodorotlenkami lub węglanami metali ziem alkalicznych lub ich mieszaninami.

Firma Dr. Otto C. Strecker.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.