

5 grudnia 1929 r.

2

URZĄD PATENTOWY



D 21 C 3/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 10857.

Kl. 55 b 1.

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

Sposób otrzymywania drzewnika przez rozpuszczanie roślinnych włókien.

Zgłoszono 7 stycznia 1927 r.

Udzielono 3 sierpnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 29 kwietnia 1926 r. dla zastrz. 8—13 (Niemcy).

W celu otrzymywania drzewnika przez rozpuszczanie roślinnych włókien, np. drzewa sosnowego, słomy i tym podobnych materiałów używa się najczęściej wrzących cieczy alkalicznych lub kwaśnych. Przy użyciu alkalicznych cieczy wydajność jest mała, a otrzymany drzewnik nie daje się przeważnie dobrze bielić. Ciecze kwasowe sprawiają trudności, bo nagryzają naczynia. W obu przypadkach pozostają ługi, dające się trudno zużytkować lub wogóle bezwartościowe. Ługi zwykle się zagęszcza i spala, albo spuszcza do rzek, co jest marnotrawstwem, bo ługi te zawierają więcej niż połowę surowego materiału.

Oprócz wspomnianych cieczy używa się także związki obojętne, lub słabokwaśne jak np. epichlorhydrina C_3H_5OCl , lub fenol

C_6H_6O . Środki te są jednak zbyt kosztowne.

W ostatnich czasach stosuje się do rozkładania trawy gazowy chlor lub ciecze, zawierające chlor. Sposób ten wymaga jednak uciążliwej pracy, aparatów odpornych na działanie chloru i narazie daje się stosować tylko do trawy.

W myśl niniejszego wynalazku można zapobiec powstawaniu nieużytecznych ługów, można spożytkować wszystkie składniki włókien roślinnych, przyczem otrzymuje się bezpośrednio drzewnik pierwszej jakości. Wydajność jest bez mała stuprocentowa.

Ciecze do gotowania (nazywane w dalszym opisie ługiem do gotowania) stosowane w myśl wynalazku nie nagryzają na-

wet żelaza. Chemikalia służące do rozpuszczania roślinnych włókien nie działają na nie chemicznie, gdyż są obojętnymi solami. Rozpuszczone części włókien ulegają rozkładowi tylko w nieznacznym stopniu. Ilość odpadków jest stosunkowo mała i daje się łatwo i dobrze spożytkować. Uzyskany drzewnik jest praktycznie wolny od innych składników roślinnych włókien. Właściwości łągu do gotowania są takie, że można go używać do otrzymywania drzewnika z najróżnorodniejszych włókien roślinnych, jak np. z drzewa świerkowego, grabowego, bambusu, słomy, z drzew żywicznych, jak sosna i t. p.

Ługi te zawierają w myśl wynalazku głównie jeden lub kilka związków tlenowych szeregu izocyklicznego, przyczem w związkach tych co najmniej jeden atom grupy tlenowej jest zastąpiony przez metal.

Jako metale wchodzi w rachubę przede wszystkim metale grupy potasowcowej, pewne metale ziem alkalicznych i metale grupy magnezu.

Jako związki tlenowe szeregu izocyklicznego mogą służyć niżej podane połączenia, których nazwy międzynarodowe, tak zwane genewskie są podane w nawiasach.

1) Fenole np. fenol (oksybenzen) C_6H_6O lub kresol (oksytoluen) C_7H_8O ;

2) Fenole alkoholowe, np. alkohol fenolowy (oksybenzylowy) lub dioksymetylobenzen) $C_7H_9O_2$;

3) Cykloheksenol (czterohydrofenol) $C_6H_{10}O$;

4) Fenole wodorowane, np. cykloheksanol (sześćhydrofenol) $C_6H_{12}O$;

5) Naftole, np. alfa-naftol (oksynaftalen) $C_{10}H_8O$;

6) Uwodornione naftole, np. oksynaftalenoczwahydrod $C_{10}H_{12}O$ lub oksynaftalenodekahydrod $C_{10}H_{18}O$;

7) Metylocykloheksanol (heksahydrooksytoluen) $C_7H_{14}O$;

8) Wielotlenki np. rezorcyna (dwuoksybenzen) $C_6H_6O_2$;

9) Oksysulfony, np. sulfooksybenzen $C_{12}H_{10}O_2-SO_2$;

10) Kwasy sulfinowe lub karboksylowe wyżej wymienionych związków i sole tych kwasów, oraz sole metali, rozkładające się przy ogrzewaniu i wytwarzające związki tlenowe, oraz sulfokwasy lub karbonyowe, np. kwas oksybenzenosulfonowy $C_6H_4OH SO_3H$; lub kwas oksybenzenokarbonowy $C_6H_4OH COOH$ i ich sole sodowe $C_6H_4ON_2SO_3 Na$ lub $C_6H_4O Na CO_2 Na$;

11) Funkcyjne pochodne fenolu i jego homologów, mianowicie takie, które zawierają grupy alkiłowe i ewentualnie aryłowe, oddzielające się przy stapianiu z alkalijskimi, o ile mają jedną lub kilka grup tlenowych, których atom wodoru można zastąpić metalem.

Homologi i pochodne homologów wyliczonych związków mogą być również używane. W wyliczonych związkach jedno i wielotlenowych, w których zastępuje się wodór grupy tlenowej metalem, można też podstawić w łańcuchu rdzennym, lub bocznym grupy chlorowe, bromowe, jodowe lub nitrowe. W grupach dwutlenowych można zastąpić jeden atom wodoru, a w grupach wielotlenowych można zastąpić więcej atomów wodoru grupami alkiłowymi, aryłowymi lub acetyłowymi, o ile co najmniej jedna grupa tlenowa może być jeszcze obsadzona kationem metalicznym.

Budowa drobinowa tych związków nie ma znaczenia; można też używać mieszanin kilku takich związków. Tak np. można używać oddzielnie lub w mieszaninie orto-krezolu, meta-krezolu i para-krezolu.

Wliczone metale łączą się jako kationy z wymienionymi związkami tlenowymi jako anionami i tworzą związki podobne do soli, np. fenolany lub fenoloalkoholany. Jony mogą działać na włókna roślinne oddzielnie, albo już w postaci soli i mogą być

stosowane przy zwykłej lub podniesionej temperaturze.

Do przeróbki roślinnych włókien używa się wyliczone związki w roztworach lub w trwałych emulsjach i w razie potrzeby można emulsjom nadać trwałość przez zastosowanie znanych środków, które dodaje się do emulsji. Do środków takich należą np. mydło z oleju rycynowego, cykloheksanol $C_6H_{12}O$, sole kwasu huminowego. Domieszki można też tak dobierać, żeby one przyspieszały lub opóźniały proces przeróbki włókien roślinnych albo żeby były pod tym względem obojętne. W każdym razie jest rzeczą obojętną, czy na włókna roślinne działają jony lub sole w roztworach, względnie w emulsjach, czy też w stanie nierozpuszczonym w obecności rozpuszczalników lub środków emulgujących.

W celu przyspieszenia nasiąkania włókien można stosować domieszkę soli alkalicznych, obojętnych lub słabo kwaśnych, np. fosforan trójsodowy Na_3PO_4 słabych kwasów obojętnych albo reagujących zasadowo, albo alkalicznie, lub kwasowo metaliczne zasady, alkohole alifatyczne lub aromatyczne, alkohole fenolowe, oraz ich homologi i funkcyjne pochodne, do których należą pochodne fenolu o nieznanej budowie. W tym samym celu można użyć środków działających katalitycznie, jak np. nadtlenek barowy BaO_2 .

Czas trwania procesu (czas gotowania) zależy od rodzaju i własności przerabianych włókien, od rodzaju i siły ługu do gotowania, od temperatury ciśnienia, oraz od mechanicznego ruchu ługu, względnie przerabianej masy.

Proces można znacznie przyspieszyć, jeżeli przed gotowaniem usunąć powietrze zawarte w włóknach roślinnych zapomocą innych gazów, lub przez zastosowanie próżni. W tym samym kierunku działa podwyższenie temperatury i ciśnienia. Jeżeli przytem zachodzi obawa, że ług do gotowania

mógłby się zepsuć, np. wskutek utleniania, to można temu zapobiec przez dodanie w czasie gotowania, lub wcześniej domieszek redukujących, reagujących obojętnie, lub alkalicznie, np. obojętne sole kwasu siarkawego, jak Na_2SO_3 , sole kwasu mrówczanego, np. $H-COCNa$, alkaliczne sole kwasu winnego, np. $C_4O_6H_4Na_2$ i kwasu jabłkowego, np. $C_4O_5H_5Na_2$, siarczan sodowo fenylowy $C_6H_5O_3SNa$, jego homologi i produkty zastępcze jak tlenek cyny SnO i tym podobne związki.

Jeżeli roślinne włókna przerabia się zapomocą wymienionych ługów do gotowania, to składnik katjonowy ługu znika ze związku bardzo szybko. Można stwierdzić, że z roślinnych włókien powstają kwasy, z którymi składnik katjonowy tworzy sole. Jeżeli ług do gotowania jest np. wodnym roztworem fenolanu sodowego C_6H_5ONa , powstałym z sody żrącej, $NaOH$ jest anjonem, a C_6H_5O — katjonem, to część alkaliczna zużywa się wiążąc kwas, a fenol staje się wolny. Ług traci aktywność wskutek chemicznego rozkładu, a oprócz tego działa też niekorzystnie na roślinne włókna.

Aby zapobiec całkowitemu zużyciu katjonu dodaje się w czasie gotowania do ługu jakiś związek metaliczny w ilości wystarczającej do utrzymania w przybliżeniu pierwotnej zawartości alkaliów i zapobieżenia rozkładowi ługu przez kwasy. Jako takie związki metaliczne nadają się np. pewne alkaliczne zasady i sole, które oddzielają alkalia hydrolityczne, pewne wodorotlenki ziem alkalicznych, jak wodorotlenek barowy $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ oraz metale z grupy magnezu, np. wodorotlenek magnezowy $Mg(OH)_2$. Najlepiej używać tego związku metalicznego (w tym przykładzie wodorotlenek sodu $NaOH$), którego dostarcza katjon ługu do gotowania. W pewnych przypadkach dobrze jest, gdy zawartość alkaliów w ługu maleje w czasie gotowania.

Przy wielokrotnym gotowaniu powstaje z kwasów znaczna ilość obojętnych soli, które zachowują się w tym stanie nawet przy silnem stężeniu, lecz zwykle nie przeszkadzają rozpuszczaniu roślinnych włókien.

W czasie gotowania powstają też nowe substancje, które mogą się łączyć z katjonem ługu do gotowania, więc zwiększają lub uzupełniają zawartość anjonu (w tym przykładzie fenol) w ługu, a nawet mogą go zastąpić jakkolwiek nie są fenolem C_6H_6O . Aniony ługu do gotowania można więc uzyskiwać w czasie gotowania z samych włókien roślinnych, które rozkładają się przy dalszej przeróbce z katjonem (z ewentualnym dodatkiem katalizatora), przez co powstają ługi do gotowania odpowiednie do przeprowadzenia procesu według wynalazku. Reakcja ta rozpoczyna się już w czasie rozkładu roślinnych włókien.

Próby wykazały, że ługu do gotowania można używać bez przerwy, co nie wpływa niekorzystnie na jego działanie. Z końcem każdego pojedynczego zabiegu gotowania trzeba tylko oddzielić małą część ługu, poczem ogrzewa go się znowu dodając katjonu i środek rozpuszczający, względnie emulgujący, przyczem jak już wspomniano powstają zamiast fenolanu C_6H_5ONa nowe związki, które w obranym przykładzie odpowiadają fenolowi w pierwotnym ługu do gotowania i uzupełniają wydzielone składniki. To uzupełnianie względnie zwiększenie zawartości anjonu w ługu do gotowania ma ogromne znaczenie praktyczne, bo cena kupna anjonów jest wysoka, a wielkich ilości potrzebnych fenolów nie możnaby inaczej otrzymać. Przebieg uzupełniania anjonów kontroluje się przez analizę.

Aniony można też otrzymywać z zużytych ługów do gotowania albo też można je otrzymywać wraz z katjonem. Ponieważ z drzewa uzyskuje się jeszcze nowe związki,

więc całkowita ilość otrzymanego anjonu pokrywa nie tylko nieuniknione straty, lecz może jeszcze służyć do otrzymywania zużytego ługu związków tlenowych szeregu izocyklicznego i t. d.

Gotowanie można też rozpoczynać w rozcieńczonym ługu, który potem stopniowo się wzbogaca, bo związki wydzielające się w czasie gotowania zużytkowuje się przy dodaniu katjonu do wytwarzania anjonu aż do osiągnięcia korzystnego stężenia ługu do gotowania.

Opisane odświeżania ługu do gotowania umożliwia ciągłe spożytkowywanie zawartego w nim ciepła. Po skończonym procesie przeróbki włókien roślinnych można część ługu spuścić, zachowując jego temperaturę i ewentualnie ciśnienie potem uzupełnić zawartość katjonu i środka rozpuszczającego, względnie emulgującego i zaraz uzupełnić zawartość anjonu przy ewentualnem słabszem ogrzaniu. W ten sposób ług może być dalej używany bez rozmyślnego oziębiania. Zawartość środka rozpuszczającego, względnie emulgującego, można też uzupełnić dopiero po zwiększeniu zawartości anjonu.

Nowy sposób można przeprowadzić jeszcze bardziej ekonomicznie przy użyciu naczyń do gotowania zasilanego włóknem roślinnem i opróżnianiem z drzewnika sposobem ciągłym albo też przy użyciu baterij połączonych ze sobą gotowniczków. Jeżeli np. gotowniczek jest zasilany i opróżniany bez przerwy, to przepływ ługu może być jednostajny, to znaczy ilość odprowadzanego ługu ciągle się uzupełnia bez oziębiania. Zastosowanie gotowniczków połączonych szeregowo umożliwia używanie świeżego ługu, którego składniki uzupełnia się pomiędzy poszczególnymi gotowniczkami aż do osiągnięcia pewnego najwyższego stężenia ługu początkowo rozcieńczonego.

Stosowanie jednego tylko anjonu, chemicznie ściśle określonego, nie jest ko-

nieczne, lecz użyty anjon lub anjony muszą mieć charakter fenolów i muszą być chemicznie związane z jakimś kationem.

Do przygotowania ługu do gotowania nadaje się najlepiej sól sodowa jakiegoś fenolu, np. krezolan sodowy C_7H_7ONa . 130 części krezolanu sodowego rozpuszcza się w 1000 częściach wody albo też 108 części kwasu karbolowego C_7H_8O jasnego (handlowa mieszanina krezolanu) i 40 części wodorotlenku sodu $NaOH$, chemicznie czystego, rozpuszcza się w 1000 częściach wody ($C_7H_8O + NaOH = C_7H_7ONa + H_2O$). Można też używać takich rozpuszczalnych soli alkalicznych, które oddzielają łatwo wodzian sodu, np. trójfosforan sodowy Na_3PO_4 . Jako środek redukcyjny można też dodać obojętny siarczyny sodowy Na_2SO_3 , mianowicie 10 do 20 części soli zawierającej krystaliczną wodę. Ilość ługu do gotowania powinna być wystarczającą, aby włókna roślinne w gotowniku były pokryte cieczą. Poniżej podano kilka przykładów procesu przeprowadzonego w myśl wynalazku:

Przykład I. 160 części słomy, lub trawy „Esparto” ogrzewa się przez dłuższy czas do $70^\circ - 100^\circ C$ w ługu o podanym stężeniu zawartym w otwartym naczyniu, które posiada podwójne dziurkowane dno i dziurkowaną nakrywę poniżej górnej krawędzi. Cyrkulację ługu wywołuje się zapomocą pompy znajdującej się wewnątrz gotownika. Skład ługu utrzymuje się bez zmiany przez dodawanie alkaliów. Proces jest ukończony, gdy drzewnik daje się łatwo rozdzielać na włókno.

Przykład II. 160 części słomy lub trawy „Esparto” ogrzewa się w 1200 częściach ługu zawartego w zamkniętym gotowniku, zaopatrzonym w urządzenie do cyrkulacji ługu. Temperaturę podwyższa się bardzo powoli w przeciągu około 4 godzin do $140^\circ C$, poczem przez 4 — 6 godzin podtrzymuje się temperaturę $150^\circ - 160^\circ C$. Al-

kalja można dodawać zewnątrz gotownika po stwierdzeniu składu ługu przez miareczkowanie. Przy pompowaniu można dodawać alkalja w postaci stałej lub płynnej.

Przykład III. 220 części drzewa, np. świerkowego, układa się w gotowniku, zaopatrzonym w urządzenie do cyrkulacji ługu i ogrzewa się w 1300 częściach ługu o podanym stężeniu. Z początku ogrzewa się powoli w ciągu 5 — 6 godzin do $120^\circ C$ i w tym czasie dodaje się alkalja w ilości około 16 — 18% ciężaru drzewa. Potem ogrzewa się szybko do $180^\circ C$ i tę temperaturę podtrzymuje się naogół przez 4 — 6 godzin. W celu zapobieżenia utlenianiu się ługu do gotowania dodaje się (zachowując wyżej podane stosunki ilościowe) 20 części obojętnego, krystalicznego siarczyny sodu SO_3Na_2 lub inny siarczyny alkaliczny, albo jakieś siarczyny, które nie przeszkadzają reakcji.

Przykład IV. Stosunki ilościowe i sposób pracy jak w przykładzie III, tylko zamiast wodorotlenku sodowego bierze się fosforan trójsodowy Na_3PO_4 , co nie wpływa na alkaliczność roztworu, bo jeden z trzech atomów Na w fosforanie zostaje oddzielony przez trzeciorzędowe alkohole, wskutek czego powstaje znowu fenolan, podczas gdy fosforan dwusodowy Na_2HPO_4 reaguje alkalicznie. Ilość alkaliów wynosi wtedy 44% ciężaru drzewa, lecz tylko część 18% wodorotlenku sodowego można również zastąpić fosforem. Można również użyć np. fosforanu trójpotasowego K_3PO_4 .

Przy gotowaniu traw powstaje amonjak i pochodne amonjakalne. Produkty rozkładu białka roślinnego przechodzą przy gotowaniu w słabym roztworze sody w roztwór w ilości 2 — 3%.

Proces może się również odbywać bez cyrkulacji ługu i bez uzupełniania alkaliów, lecz wtedy potrzeba większej ilości ługu i większego gotownika. Cel gotowania

jest osiągnięty, gdy w masie reakcyjnej znajduje się surowa celuloza, jedyny nierozpuszczalny składnik. Zaleca się płókanie 0,5%-wym roztworem sody, a potem około 0,2%-ym roztworem kwasu solnego.

Część zużytego ługu usuwa się, a reszta rozcieńcza się wodą i gotując z dodatkiem alkaliów czyni się ją znowu zdatną do użytku po osiągnięciu podanego stężenia wynoszącego 40⁰/₀₀ wodzianu sodowego związanego z fenolami, przyczem musi się stwierdzić, że wodzian sodowy jest związany z fenolem bez reszty. Do tego celu służą specjalne metody badania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania drzewnika przez rozpuszczanie roślinnych włókien, znamienny tem, że używa się cieczy (ługów) do gotowania, które zawierają jeden lub więcej rozpuszczalnych związków tlenowych szeregu izocyklicznego, przyczem co najmniej jeden atom wodoru grupy tlenowej jest zastąpiony przez metal.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w związkach tlenowych jeden lub kilka atomów wodoru jest zastąpionych przez metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych albo jakiś metal z grupy magnezu (katjon).

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako związki tlenowe szeregu izocyklicznego (anjon), których jeden lub więcej atomów wodoru należy zastąpić metalem, można stosować jeden lub kilka z wyżej wymienionych związków: fenole, fenole alkoholowe, cykloheksenol, uwodornione fenole, naftole, uwodornione naftole, metylocykloheksanol, wielotlenki, oksy-sulfony, kwasy sulfonowe i kwasy karbowe wymienionych związków oraz sole tych kwasów i także ich sole metaliczne, a mianowicie takie, które przy ogrzaniu tworzą związki tlenowe, oraz siarczyny i wę-

glany, funkcyjne pochodne fenolu, także takie, które pod działaniem płynnych alkaliów wydzielają grupy alkyłowe i ewentualnie aryłowe, homologi i pochodne homologów podanych związków, jedno i wielo-tlenowe związki z podstawionymi w łańcuchu rdzennym, lub bocznym grupami chlorowemi, bromowemi, jodowemi lub nitrowemi, związki alkyłowe, aryłowe i acetyłowe połączeń tlenowych i wielo-tlenowych.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że z roślinnymi włóknami miesza się jony oddzielne, lub zespolone w sole zimne lub ogrzane, w obecności lub z późniejszym dodatkiem środka rozpuszczającego względnie emulgującego.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do ługu do gotowania dodaje się jedną z następujących domieszek: sole alkaliczne, obojętne lub słabo kwaśne, słabe kwasy reagujące zasadowo, słabo alkaliczne, obojętne lub kwasowo metaliczne zasady, alkohole alifatyczne lub aromatyczne, alkohole fenolowe, ich homologi i pochodne.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ług do gotowania zawiera domieszkę jednego lub kilku związków działających katalitycznie, jak np. nadtlenek barowy.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ług do gotowania zawiera domieszkę (dodawaną zaraz lub w czasie gotowania) działającą redukcyjnie, a reagującą obojętnie, lub alkalicznie.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w czasie gotowania dodaje się do ługu jakiś związek metaliczny jako katjon, w ilości wystarczającej do przemiany kwasów wydzielających się z roślinnych włókien na sole, które nie działają na drzewnik, a uniemożliwiają rozkład ługu wskutek działania tych kwasów.

9. Sposób według zastrz. 1 i 8, zna-

mienny tem, że jako domieszki używa się tych samych związków metalicznych, które stanowią katjon ługu do gotowania.

10. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że anjony potrzebne do sporządzenia ługu do gotowania uzyskuje się lub uzupełnia z przerabianych włókien roślinnych, w czasie ich gotowania.

11. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że po każdorazowym użyciu oddziela się część ługu do gotowania i przyrządza go się do następnego gotowania przez uzupełnienie jego ilości i jego stężenia zapomocą dodatku tylko katjonu i środka rozpuszczającego, względnie emulgującego, oraz przez ogrzanie.

12. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że ze składników roślinnych włókien, znajdujących się w zużytym ługu po jego jednorazowym, lub kilkakrotnem użyciu, wydziela się i uzyskuje anjony, ewentualnie w postaci ich związków z katjona-

mi, poczem używa się do sporządzenia świeżego ługu do gotowania.

13. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że początkowo rozcieńczony ług do gotowania stęża się w pożądanym stopniu w czasie jednego lub kilku procesów gotowania zapomocą dodatku samego tylko katjonu.

14. Sposób według zastrz. 1 i 12, znamien-ny tem, że ługu używa się ponownie do gotowania niedopuszczając do jego oziębienia, względnie odprężenia, ewentualnie podgrzewając go tylko nieco.

15. Sposób według zastrz. 1 i 12—14, znamien-ny tem, że ługu do gotowania używa się w gotowniku zasilanym i opróżnianym bez przerwy lub w większej liczbie gotowników połączonych szeregowo.

Firma Dr. Otto C. Strecker.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.