

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 55 (3)



INDUSTRISKE SVOJINE

Izdan 1. Jula 1931.

## PATENTNI SPIS BR. 8069

Fa. Dr. Otto C. Strecker, Darmstadt, Nemačka.

Postupak za okluziju biljnih vlakana i za pretvaranje fenola pomoću fenolatnog postupka.

Prijava od 6. juna 1930.

Važi od 1. oktobra 1930.

Traženo pravo prvenstva od 7. juna 1929. (Nemačka)

Okluzija biljnih vlakana kuvanjem sa tečnošću za kuvanje koja sadrži fenol je poznata je iz nemačkih patentnih spisa 64 809 i 486 533, kao i iz jugoslovenskog patentnog spisa br. 5506.

Sad je ustanovljeno, da se kod organskih sastojaka tečnosti za kuvanje i biljnih vlakana, bar dok su oni zajedno i dejstvuju jedno na drugo, radi o vrlo oselljivim telima, koja se ponašaju sasvim obrnuto dosadašnjim gledištim.

Doduše dosadašnje izvođenje fenolatnog postupka je zadovoljavalo, dok su se imale na raspoloženju sveže ili malo upotrebljene tečnosti za kuvanje, ali ono nije zadovoljavalo kad se isključivo ponovno upotrebljavaju fenolasta jedinjenja, koja su nastala iz biljnih vlakana, kako bi to zahtevala pravila ekonomije. Naime ustanovljeno je da se pri izvođenju fenolatnog postupka ne radi samo o dobijanju celuloze, nego da se u prvom redu mora obratiti pažnja, da se održi kakvoća fenolastih tela, koja se nalaze u tečnosti za kuvanje i da se ona ponovno proizvode sa potrebnim svojstvima i u izdašnjoj količini. Jer stanje tečnosti za kuvanje je vrlo važno za tok reakcija i za kakvoću proizvoda.

Prvo je trebalo da se dođe do saznanja o pravom stanju stvari, koje je dovelo do ovog postupka, što dozvoljava proizvodnju mnogo više jedinstvenih i boljih celuloza i jedinjenja iz lignita.

Teško je opisati sve poteškoće, koje je trebalo savladati. Hemiske pojave nisu bile jasne, pa se jedva moglo ustanoviti sam sastav i broj produkata, koji ulaze u tečnost za kuvanje. Oni su u svakom slučaju otežavali kuvanje ili su mnogo smetali svaku drugu upotrebu tečnosti za kuvanje. Doskočivalo se redovnim ili češćim dodavanjem sveže lužine ili čišćenjem pomoću taloženja i odvajanja fenolastih tela od tela, koja zaprljavaju lužinu i naponsetku dodavanjem tečnosti za kuvanje materije sa redupcionim dejstvom.

Novim putem opisanim u nastavku i time postignutim poboljšanjima znatno su proširene mogućnosti fenolatnog postupka i to izvan granica čistog dobijanja celuloze. Dalje, opširnije poboljšanje fenolatnog postupka ne može se više ni očekivati.

Osnovano je saznanje da sa uopšte i to vrlo jako može uticati na dobitak i na kakvoću fenolastih materija iz biljnih vlakana. U tom pogledu je najinteresantniji uticaj tako zvanih fermenta za disanje i sličnih tela na fenolatnu lužinu i zatim na natrium-karbonat, koji se nalazi kao propratna materija. Ti fermenti i encimi, koji igraju važnu ulogu pri disanju biljaka imaju još vrlo jako dejstvo čak u vrlo starom drvetu, koje je odležalo nekoliko godina. Tako oni razlažu ugljenu kiselinu ili čak natrium-karbonat iznad izvesnih koncentracija, zatim fenolasta tela, a možda i sama biljna vlakna, pri čemu nastaju kod feno-

lastih tela i kod biljnih vlakana u svakom slučaju neposredno ili posredno vrlo velike štete. Te reakcije nastaju i to vrlo brzo i onda kad se biljna vlakna sa fenolatom lužinom zagrevaju pa i pri visokim temperaturama do 100°C.

Tu se može pomoći kad se dotična tela učine neškodljiva pomoću dovoljno visokog zagrevanja biljnih vlakana na koji bilo način i to pre nego što se biljna vlakna podvrgnu fenolatnom postupku.

To se dejstvo postiže najekonomičnije time, što se odgovarajući zagrejana lužina za kuvanje naglo sprovede na biljna vlakna, odprilike istovremeno odozdo i odozgo u kotlu pri čemu se metalne mase i materija za kuvanje mogu preimaćušte već napred predgrejati. Potpuno je dovoljno kad zbog toga nastane odmah početna temperatura od 100 do 110°C. Može se još do dovoljnog oklanjanja vazduha kotao držati gore neko vreme otvoren, jer lužina za kuvanje ima višu tačku vrenja od vode. Da li je ta mera dovela do potpunog uspeha može se videti na pr. spravljenjem koncentracije  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  prethodno i naknadno. Ako se ustanovi da nije bilo razlaganje  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , onda je postupak pravilan, što će inače primećući već neslankom prilično neprijalnog zadaha fenolatnih tela, koji je zadaš poznat kod starijeg fenolatnog postupka.

Zatim treba obratiti vrlo veliku pažnju pri dovođenju bazisnih tela u tečnost (lužinu) za kuvanje za vreme uticaja fenolatnog postupka na biljna vlakna. Ovde postoji druga velika opasnost, da se fenolaste materije i sva biljna vlakna mogu znatno pokvariti pošto vrlo lako pri tome nastaju reakcije, koje se nikako ne žele.

Tu se pokazalo kao nepovoljno da se bazisna tela, koje se odvajaju iz postojećeg fenolata od slučaja do slučaja dopunjaju ili čak da se nova fenolasta tela, koja se obrazuju za vreme kuvanja, upotrebe odmah pri istom kuvanju za obrazovanje dopunskeg fenolata. Zatim se mora bezuslovno izbeći da unesene alkalije u nesjedinjenom ili još potpuno nesjedinjenom stanju sa sastojcima tečnosti za kuvanje dođu u dodir sa biljnim vlaknima. Pri tome nije rešeno kako se brzo može hemiski izvršiti samo obrazovanje fenolata. Ali je pouzdano da se pri unošenju koncentrisanih rastvora bazisnih tel u tečnost za kuvanje mogu lako promeniti fenolasta tela, čime mogu kao i pri nespretnom mešanju ili pri trenutno preteranom dodavanju bazisnih tela, pa da se tamo učvrste i izazovu štetu. Uopšte je potrebno radi više razloga da se dovođenje alkalija ne preduzme u prisustvu biljnih vlakana,

a da se izvrši što pre u ciklus tečnosti za kuvanje.

Pri dovođenju alkalija igra i temperatura neku ulogu, pošto je ona sve opasnija, što iznosi više stepeni topote. Dodavanje alkalija treba uopšte izbegavati pri temperaturi višoj od 160°C. Izvesno izjednačenje postiže se obrazovanjem sloja tečnosti za kuvanje iznad biljnih vlakana, ili upotreboru po mogućstvu kratkog ili širokog voda za cirkulaciju, zatim kad se ostavi da postoji ili dovodi uvek zaštitni višak nejediničnih fenola ili fenolastih tela, ili koji su samo delimično zasićeni bazisnim telima. Taj višak ima još jednu ulogu, pošto on inače povoljno ulice na postupak.

Do sad navedenim merama postiže se već u glavnom ublaživanje napadanja na biljna vlakna i zatim njihovo razlaganje u metilni alkohol, masne kiseline, oksimasne kiseline, humus-kiseline ili u fenolasta jedinjenja, koja liče materiji za štavljenje. Daljim radom na loj osnovi mogu se izvesti više koncentracije fenolata, što je takođe pronađeno kao potrebno a time i poštendno kuvanje sa kratkim trajanjem kuvanja. Polazeći sa tih mera ima se još i mogućnost za izdašno odvajanje tečnosti za kuvanje radi držanja dovoljno sveže i čiste tečnosti za njeno neprestano ponovno upotrebljivanje i to zbog male mogućnosti pojave razlaganja fenolastih tela i pošto se može postići dvostruki priraštaj fenolastih tela iz biljnih vlakana prema starom stanju fenolatnog postupka. Jer je vrlo važno da se vodi briga o mogućnosti izdašnog ponovnog uspostavljanja tečnosti za kuvanje, pošto se tako može učiniti neznačno trošenje fenolastih tela.

Zatim je donelo koristi proučavanje dejstva kiselog i bazisnog sastojaka fenolatne lužine.

Kiseli se sastojak pretvara neprestano naizmeničnim odnosom sa biljnim vlaknama, pa prima na sebe izvesne neizbežne škodljive uticaje u korist biljnih vlakana. Zatim on vodi neposredno do obrazovanja odgovarajućih tela iz biljnih vlakana, pri čemu nastaju u njihovoj strukturi pregrupiranja. Osim toga se iz učinjenih zapažanja a iz podataka i literature o obrazovanju fenol-lignina, zaključuje, da je za samo okluziono dejstvo fenola potrebno samo do izvesnog stepena, da su oni vezani za alkalije.

Bazisni sastojak ima kod fenolatnog postupka samo sporedne zadatke. Tako on služi da održava fenole ili tenolasta tela u rastvoru, da vezuje nastale kiseline, da rastvara silicisku kiselinu, belančevinu, vosak i smolu. Zatim se bazisni sastojak nähvala

uz materije slične šećeru, pa izaziva njihovo rastvaranje a izgleda da izaziva delimično njihovo obrazovanje iz biljnih vlakana, pri raskuvavanju veze vlakana. Na taj način ima bezisni sastojak ipak najveći uticaj za osnovno razdvajanje biljnih vlakana i za konačno razlaganje u pojedina vlakna. Ali alkalijski pri suviše labavom jedinjenju dovode do drukčijeg ispadanja reakcija, za obrazovanje metilnog alkohola, formaldehida, kao i pomenutih kiselina i do slabog dobitka i slabe kakvoće. Fenoli iz sveže tečnosti za kuvanje sjedinjuju se čvršće sa alkalijama nego fenolasta tela, koja se obrazuju docnije, izgleda zato, što su ove pored toga još drukčije hemiski jedinjenje.

Ali mora se obratiti dovoljna pažnja i na rednim okolnostima. Opili su pokazali, da se mora pravili razlika između rastvaranja fenolastih tela, razlabavljenja hemiskih jedinjenja u biljnim vlaknama i odvajanja veze vlakana. Razlabavljanje se vrši celishodno u glavnom pre primene najviših temperaturi. Naprotiv rastvaranje fenolastih tela, nastaje primetno tek isključivo pri višim temperaturama, koje pri preradi drva počinju odprilike od  $160^{\circ}\text{C}$ . Odvajanje veze vlakana ide prilično brzo već pri  $160^{\circ}\text{C}$ , dakle pri donjoj granice visoke temperature. Prema tome je dobro da se to raskuvanje veze vlakana udesi prema rastvaranju fenolastih tela tako, da se oba procesa dovrše otprilike istovremeno sa željenim krajnjim rezultatom. Prema iskustvu trebale bi temperature pri tome normalno da iznose  $170$  do  $175^{\circ}\text{C}$ , a primene tih najviših temperatura ne bi trebala da traje duže od  $2\frac{1}{2}$ — $4$  časa. Da bi se pri tome dobio željeni uspeh potrebna je normalno, dakle pri kuvanju većine vrsta drva, prosečno koncentracija fenolata oko  $5\%$  sračunato na NaOH. Zbog raznih pomenutih okolnosti povoljno je da se pri kraju kuvanja koncentracija smanji na pr. do  $4,5\%$ .

Poštedno rastvaranje fenolastih materija je potpuno moguće i ako se primenjuju visoke temperature do kakvih  $175^{\circ}\text{C}$ , zbog kratkog vremena uticaja tih temperatura, koje uslovjava upotreba velike koncentracije fenolata. Ali u svakom slučaju je upotreba velike koncentracije fenolata ekonomična tek time, što se poboljšanjima fenolastog postupka, koja su predmet ovog pronalaska, može dobiti mnogo više fenolastih tela i to sa naročito dobrim svojstvima. Za izvođene procesa za kuvanje u tom pravcu ne doprinosi samo upotreba nezasićenog viška fenola, za koji je ustaljeno da je preimljivo. Njegovo postojanje kod fenolatnog postupka doduše nije novo, pošto uvek kod najviših temperatura nastaju velike količine fenolastih tela, tako

da bi bar onda morao postojati višak tih tela. Ali taj višak, koji se pre mogao postići bez dodavanja, odprilike je donje granice, koja još može da pruži neko preimljstvo.

Ali za vreme naglog unošenja tečnosti za kuvanje, koja je neprestano u upotrebi, zatim pri dodavanju alkalija u tečnost za kuvanje, naročito pri temperaturama iznad  $100^{\circ}\text{C}$ , i naposletku porastom okluzije pri najvišim temperaturama povoljan je višak dvostruke do trostrukе količine fenolastih materija prema količini, koja se može srediti u dotičnoj količini fenolata. Da bi se to moglo izvesti, radi se preimljstveno prema izvedenim primerima navedenim u nastavku. Na svojstven način mogu se navedene povoljne mere i mere opisane u nastavku potpuno međusobno povezati.

Dovođenje alkalija za vreme kuvanja treba preimljstveno da se izvede tako, da se počne tek posle dužeg prethodnog tretiranja biljnih vlakana ispod najviših temperaturi pa da se u glavnom ili isključivo izvrši za vreme neke vrste pauze kuvarja. Ako se dovođenje alkalija vrši u dovoljno razblaženom obliku i pri niskoj temperaturi, onda se može, naročito ispod  $100^{\circ}\text{C}$ , izvesti konačno dovođenje alkalija bez ustanjanja do približnog zasićenja fenolastih tela. Preimljstveno se upotrebljava najviša koncentracija fenolata pre nego što se postignu najviše temperature, da bi se pri tim visokim temperaturama izbegao po mogućству isključivo škodljiv uticaj alkalija. Naime do izvesnog stepena je dovoljno, da se željena najviša koncentracija primeni bilo kad za vreme kuvanja. Dakle to se radi shodno na početku kuvanja ili još bolje izdašnim dovođenjem alkalija posle prethodnog tretiranja vlakana. Pri tome se može postupati tako, da se alkalijski dodaju potpuno ili delimično u tečnost za kuvanje, koja je prvremenno izvedena. Ali bolje je da se redovno odvajanje viška tečnosti za kuvanje ne izvrši na kraju svakog kuvanja, nego tek, bar u glavnom, kod narednog kuvanja na kraju prethodnog tretiranja, i to uz zamenu odgovarajuće količine hladnog rastvora alkalija. Ovaj rastvor može tada da bude vrlo razblažen, pa je jestiniji. Kad se tim dovođenjem alkalija uspostavi najviša sadržina fenolata, onda se tečnost za kuvanje na početku kuvanja ne mora dodati nikakva ili samo mala količina alkalija. Novo spravljenje tečnosti za kuvanje odnosno odvajanje suvišnih fenola najpreimljstvenije je, da se izvede pre nego što se primene najviše temperature, jer se onda po mogućству čista tečnost za kuvanje pri najopasnijim temperaturama. Pre svakog kuvanja postupa se tako, da se tečnost za kuvanje upo-

trebljava po mogućstvu u celom volumenu i u stanju u kom se nalazi na kraju kuvanja, pri čemu se ona količina tečnosti za kuvanje, koja je ispuštena na kraju kuvanja, dopunjuje tečnostima za kuvanje, koje su odvojene kao suvišne, jer su ove često još čistije od ostatka tečnosti za kuvanje, koje se nalaze u iznetoj celulozi, a koje se dobijaju kao ispirke.

Na normalan način pri upotrebi uvek uste tečnosti za kuvanje kuvače se odprilike ovako: Kad drvo sadrži 10—14% vode sastave sa 180 kg. iverja smrče ili odgovarajuće 200 kg. borovine ili kakvih 200 do 220kg bukovine vodeći obzira o onome, što je rečeno o tretiranju fermentata za disanije sa nekih 800 lit. višesiruko upotrebljene fenolatne tečnosti sa koncentracijom od 5—6% sračunato na NaOH. Temperatura se održava bez dovođenja bazinskih tela odprilike 2 časa između 110 i 125°C. Zatim se obuslavi loženje, pa se ispusti oko jedna četvrtina tečnosti za kuvanje kao suvišna i metne se na stranu. Sad se odmah ili docnije unosi ista količina vodenog rastvora natrium-hidrata pazeći na sve već pomenute mere predostrožnosti. Rastvor natrium-hidrata unosi se za vreme od pola časa do jednog časa, pa prema računu nastaje ponovna koncentracija od 6 do 6,5%. Posle ponovnog zagrevanja i pošto se postignu potrebne najviše temperature, treba kuvanje da se nastavi odprilike još 3 časa pri tim temperaturama. Od tečnosti za kuvanje uzima se posle dovršenog kuvanja koja se može ispušliti bez nezgode, pa se dopunjaju od prilike na normalni volumen zgusnutim ispirkama ili viškom tečnosti za kuvanje, eventualno i sa alkalijsama.

Opili su pokazali da se fenoli, koji su već kuvanjem pretvoreni i fenolasta tela, koja potiču iz biljnih vlakana ne mogu izdestilisati vodenom parom, bar ne iz takvi tečnosti za kuvanje, koje potiču iz okluzije drva i sličnih jako drvenastih biljnih vlakana. To se objašnjava time, što se nagomilaju izvesni drugi sastojci iz biljnih vlakana. Pošto očigledno u prvom redu viška temperatura izaziva ta nagomilavanja, to se to čvrsto ukopčavanje može postići na pr. i pri okluziji slame, kad se za tu okluziju inače dovoljna niska temperatura od kakvih 140°C povisi na nekih 160°C. To je jedinjenje korisno na pr. za proizvodnju lakvih jedinjenja, koja su određena za biološke celji.

Ali ako se ne mogu izdestilisati fenolasta tela, onda se može preimaćstveno preduzeti više ili manje izdestilisanje ugljovodonika i sličnih tela, koja se obrazuju u srazmerno malim količinama iz smola biljnih vlakana. To se izdestilisanje može izvesti

pri 140°C, pre ponovne upotrebe tečnosti za kuvanje, kad ne odlazi više nikakav gasi ili za vreme raslavaranja fenolastih materija iz biljnih vlakana, odprilike za vreme primene najviše temperature. Ti ugljovodonici ili gasovi, koji teško nastaju iz smola ometaju neposredno ili posredno dobijanje celuloza, koje su sposobne za beljenje i kvare kakvoču celuloze. Dobijanje ugljovodonika uobičajeno je inače na više načina, ali ne vrši se sa merama predostrožnosti, koje su ovde potrebne.

Ako se ti škodljivi sastojci izdestilišu, onda se oni mogu ukloniti bez znatnog odlasta pare, jer oni prelaze vrlo lako. Ali to izdestilisanje, ukoliko se ono vrši za vreme kuhanja, ne sme se izvesti neposrednim smanjivanjem pritiska u parnom prostoru kotla. Ono se može izvesti prema ovom pronalasku izbegavajući kakvo škodljivo dejstvo na biljna vlakna na pr. na taj način, da se ti sastojci vade iz pomoćnog sadržača koji je umetnut između crpke za ciklus i kotla za kuhanje, pri čemu je s jedne strane usisnim dejstvom pumpe i s druge strane zagušivačkim ventilom, smerenim između kotla i sadržača omogućeno svaranje parnog prostora u tom pomoćnom sadržaču iz kog se može sad izvesti izdestilisanje. Eventualno je za preporuku upotreba nekog plovca za regulisanje zagušivačkog ventila ili neke druge naprave, koja reguliše nivo tečnosti.

Isto tako su važne mere za poboljšanje završnog kuhanja. Radi poštete celuloze i fenolastih tela ne ispušta se para i pritisak iz parnog prostora kotla za kuhanje, nego se delimično odvoji tečnost za kuhanje po mogućstvu pri izbegavanju obrazovanja pare među biljnim vlaknima ili izlaženja pare iz kotla, i to samo dotle dok počne odprilike da izlazi para iz kotla, što se može izvesti shodno polaganim prevedenjem tečnosti za kuhanje kroz zagušivački ventil ili labirintski otvor ili kroz takav sud u kom vlada protivpritisak, koji se može regulisati, a koji je eventualno samo malo niži od dotičnog pritiska u kotlu za kuhanje. Zatim je za preporuku da se smanji temperatura zaostale sadržine kotla.

Kao dalja zaštita protiv škodljivih napada i protiv raslavaranja i razlaganja tečnosti za kuhanje može se upotrebiti zatvaranje prema gasovima atmosfere, kao što se to dobija na pr. podesnim izduvavanjem celuloze zajedno sa tečnošću za kuhanje, koja se još nalazi uz celulozu u neki zatvoreni difuzer.

Nije teško spravljati fenolasta tela iz biljnih vlakana. Ali je veština da se to čini sa najboljim iskoriscavanjem, da se razlaganjima i prevaranjima dobiju materije

koje se mogu dobro upotrebili za kuvanje, koje se mogu ekonomski iskoristiti i koje se mogu dobro odvojiti. Moglo bi se valjda reći da se ovde radi o tome, da se izbegne uticaj fenolastih tela u pravcu obrazovanja uglja i humin-kiselina, koje se opažaju na fenolastim telima u dejstvima fermenta za disanje i prenosioca kiseonika i u vezi sa razlaganjem ugljene kiseline i njenim prethodnim obrazovanjem iz čeliske substance, kao i iz obrazovanja i nahvatanja formaldehida i suviše čvrstog nahvatanja materija sa strukturom na način aldehida, koje vode poreklo takođe iz biljni vlakana. Uostalom zavise neke od potrebnih mera za preduzimanje od vanredno jakih apsorpcionih pojava u biljnim vlaknama, u celulozi i u fenolastim telima. Te su pojave duduše štelne za preradu iskuvane celuloze ali potpomažu vrlo lako prodiranje tečnosti za kuwanje u biljna vlakna.

I ako su razlaganja i pretvaranja biljnih vlakana i svih vrsta fenola već rešena novim načinom izvršivanja fenolastog postupka, to se ipak mora još razložiti suvišna tečnost za kuwanje, koja sadrži rastvorene materije, da bi se mogla dovršiti fenolasta tela za dalju upotrebu, kao što je to odgovarajući potrebno za celulozu, čiji je proces dobijanja dovršen tek posle potpunog odvajanja tečnosti za kuwanje. To razlaganje tečnosti za kuwanje vrši se inače poznatim uvođenjem ugljene kiseline ili dodavanjem drugih kiselina po mogućству slabog karaktera i lakvih jedinjenja, koja potpuno ili delimično primaju bazinsna tela, dakle većinom natrim, koja su se naslagala uz fenolaste materije. Nepažljivim suviše jakim ili suviše dugim uticanjem kiselinama dobijaju se lako kondenzacioni proizvodi, koji liče bakelitu, pa prema tome koji se većinom ne žele.

Najprostije je i najpouzdanoje da se uzme ugljena kiselina pa da se sprovodi kroz suvišnu tečnost za kuwanje, koja je eventualno razblažena vodama za ispiranje, pri čemu se radi na dnevnoj temperaturi ili u toploti i shodno upotrebljavajući tako zvanu Mammul-bateriju za mešanje. Pri tome nastaje soda tako da se fenolasta telu i to eventualno sa na njima naslaganim organskim materijama, mogu skoro potpuno taložiti. Ako ugljovodonici nisu ranije izdestilisani ili ako se oni sad dodaju, onda se u topлоти obrazuje talog u vidu pogače ali u drugom slučaju mrvičasti talog. U ovom drugom slučaju je shodno da se taloženje i odvajanje fenolastih tela, koja uostalom ostaju delimično sjedinjena sa alkalijama ili ga delimično zadržavaju u sebi, izvrši pri ladnoći, pa onda biva potpunije odva-

janje taloženih fenolastih materija od ostatog taloga. Slično dejstvuje prethodno treiranje tečnosti za kuwanje kalcijum hidratom ili kalcijum oksidom, koje treba eventualno izvesti kuwanjem. Pri tome se talože i izvesne koloidne materije pa posle uvođenja ugljene kiseline nastaje bolje menjanje fenolastih materija. Obe ove mere mogu se preduzeti naizmenično.

Taložena j odvojena fenolasta tela, mogu se na poznati način vrlo dobro opet upotrebiti kao polazne materije za fenolastu kuwanja na pr. za stavljanje u rad neke nove fabrike, ili kao polazne materije za hemiska pretvaranja razne vrste.

Naročito je važno, eventualno posle ispiranja vodom, nagomilavanje kreča i sličnih mallerija koje nemaju kondenzaciono dejstvo, kad se želi da se fenolasta tela potpuno odvaja od alkalija tečnosti za kuwanje i da se zaštite od napada gasova, koji se nalaze u atmosferi, da bi se ona mogla proizvoditi u obliku pouzdanom na vazduhu, što se opet primećuje na ne razvijanju materija sa neprijatnim zaudaranjem i posle dužeg ležanja. Nagomilavanje kreča vrši se na pr. kuwanjem sa kalcijum hidratom, eventualno dodavanjem kalcijum karbonata, pošto su te materije dobro pomešane. Telo, koje ovako nastaje da se vrlo dobro ispariti, taloži se lako na dno a može se dobro odvojiti kroz filter.

Za biološke celji razne vrste može se dobro upotrebiti na vazduhu postojan oblik fenolastih tela na pr. za poboljšanje zemljišta ili za spravljanje metana eventualno posle dodavanja neorganskih hranjivih materija. Pošto su fenolasta tela spravljena u pravcu dragocenih humusnih materija protivno materijama humin-kiseline i kondenzacionim proizvodima, koji liče bakelitu, to je razumljiva njihova upotrebljivost za biološke celje. Njihovo lako i jeftino spravljanje vrlo je važno zbog toga, jer takve materije često potpuno nema ili ih malo ima u zemljištu, a one su se do sad moglo veštački spravljati samo vrlo teško iz mrkog uglja i treseta. Obradivanje biljnih vlakana u tom pravcu zajedno sa proizvodnjom celuloze bilo je davno celj hemičara. Prema ovom postupku mogu se lako materije spravljati i pretvaranjem fenola zajedno sa podesnim biljnim vlaknama u fenolastom postupku. U ovom se slučaju može izvesti čak i kuwanje s obzirom na tu celj bez naročitog obzira na celulozu.

Druga upotreba fenolastih materija, dobijenih prema navedenim podacima sastoji se u obradi pomoću vakum-destilacije dodavanjem na pr. cink-amonium ili mag-

nezium-hlorida, pri čemu fenoli odlaze, a ostaje aktivni ugalj. Može se primeniti i vakum-destilacija sa pregrejanom parom, pri čemu se mogu ograničiti pojave razlaganja. Uostalom treba napomenuti da se kod celog postupka mora obratiti pažnja na dejstvo metala u aparaturi.

O dobijenim celulozama treba reći, da one imaju vrlo veliku čistoću u pogledu udruvljenih supstanaca, ostatak smola i belančevina, ali tako dobra vlakna da je na pr. stepen čvrstoće, koji se na uobičajen način ustanovi na hartijama, izrađenim od ove celuloze, vrlo visok i delimično vanredno visok. Delom je to posledica ponutlog dobrog prodiranja tečnosti za kuhanje. Tako se može objasniti i to, što kod ovog postupka protivno od drugiž postupaka ne igra ulogu starost i vrsta drveta za mogućnost okluzije. Mogu se na pr. uvek islam tečnošću za kuhanje i na način naveden u primeru obrađivati sve vrste četinara i brsnatog drveta pa i bambus. Uvek se dobijaju odlične materije i vanredno veliki dobitci. Naročito nagniju celuloze pri preradi u hartiju mnogoželjenom obrazovanju izdvojenih vlakana. Zbog svoje čistoće dadu se celuloze bez smetnji prerađivati u mašinama za hartiju a daju i odličnu veštačku svilu, koja ima dobra opšta svojstva i vanrednu mekoću.

Materije slične šećeru, koje vode po-reklo iz biljnih vlakana kao manan i ksilan, mogu se dobiti iz suvišnih tečnosti za kuhanje, čim se one odvoje od bazinskih tela, taloženjem ovih tela. One ne mogu fermentisati pošto se izvede tretiranje kakvom kiselinom. Ponovno dobijanje alkalija je poznato, ali kod ovog postupka sa raznih razloga može se izvesti s većim preimutstvom nego li kod natrium poštupka.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za okluziju biljnih vlakana i za pretvaranje fenola pomoću poznatog fenolastog postupka radi dobijanja celuloze izdvajanjem lignina iz tela po mogućstvu jednakog sastava i za proizvodnju fenolastih tela, koja pri tome nastaju i imaju takav sastav, da su ona upotrebljiva za spravljanje hemiskih prevorenih proizvoda za biološke celji i opet kao polazne materije za postupak okluzije, naznačen time, što se za to uzimaju takva biljna vlakna, čiji su fermenti za disanje i slična tela učinjeni neškodljivi (bez dejstva) zagrevanjem.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što su fermenti za disanje i slična tela pri početku procesa kuhanja učinjeni neškodljivim naglim dovođenjem odgovarajući visoko zagrejane tečnosti za kuhanje u

prethodno zagrejana biljna vlakna, koja se nalaze u eventualno vrelom kotlu za kuhanje.

3. Postupak za okluziju biljnih vlakana i za pretvaranje fenola pomoću poznatog fenolastog postupka upotrebljavajući tečnost za kuhanje, koja sadrži pored fenolata slobodan fenol ili slobodna fenolasta tela, radi dobijanja celuloze, izdvajanja lignina iz tela po mogućstvu jednakog sastava i za proizvodnju fenolastih tela, koja pri tome nastaju i imaju takav sastav da su ona upotrebljiva za spravljanje hemiskih prevorenih proizvoda, za biološke celji i opet kao polazne materije za postupak okluzije, naznačen time, što je sadržina slobodnog fenola ili sličnog za vreme procesa kuhanja delimično najmanje odprilike za polovinu veća nego što odgovara sadržini alkalija u dočnom fenolatu.

4. Postupak za okluziju biljnih vlakana i za pretvaranje fenola pomoću poznatog fenolastog postupka dovođenjem alkalija za vreme procesa kuhanja, radi dobijanja celuloze, izdvajanja lignina u telima po mogućstvu jednakog sastava i za proizvodnju fenolastih tela, koja pri tome nastaju i imaju takav sastav, da su upotrebljiva za spravljanje hemiskih prevorenih proizvoda, za biološke celje i opet kao polazne materije za postupak okluzije, naznačen time, što se alkalije dovode ispod najviših temperatura na taj način, da su one pri nailaženju na biljna vlakna već zasićene sastojcima tečnosti za kuhanje.

5. Postupak prema zahtevu 3, naznačen time, što se za vreme procesa kuhanja primenjuje najviša sadržina fenolata pre postizanja najviših temperatura.

6. Postupak prema zahtevu 4, naznačen time, što se alkalije unose za vreme procesa kuhanja samo ili većim delom tek posle prethodnog tretiranja biljnih vlakana ispod najviših temperatura.

7. Postupak prema zahtevima 1, 3 ili 4, kod kog se tečnost za kuhanje ponovno spravlju redovnim odvajanjem fenolnog sastojka, koji nije više potreban i dopunjavnjem tečnosti, naznačen time, što se ponovo spravljanje vrši tek pri narednom kuhanju pošto se delimično razlože biljna vlakna.

8. Postupak prema zahtevima 1, 3 ili 4, naznačen time, što se upotrebljavaju tako visoke koncentracije fenolata za vreme primene najviših temperatura, da je za rastvaranje fenolastih tela iz biljnih vlakana dovoljno vreme oko  $2\frac{1}{2}$  do 4 časa.

9. Postupak prema zahtevima 1, 3 ili 4, kod kog se gasovi, koji nastaju pri kuhanju i ugljovodnici uklanjuju, naznačen time, što se oni zbog izbegavanja sporednog dejstva, koje bi škodilo biljnim vlaknama

izdestilišu iz tečnosti za kuvanje posle kuvanja i pre ponovne upotrebe tečnosti za ili iz tečnosti za kuvanje, koja cirkuliše izvan dejstvujućeg prostora kotla za kuvanje i izvan pernog prostora, koji se nalazi nad tim dejstvujućim prostorom kotla.

10. Postupak prema zahtevima 1, 3 ili 4, naznačen time, što se fenolasta tela, koja se nalaze u suvišnoj tečnosti za kuvanje, stalože tretiranjem ugljenom kiselinom eventualno dodavanjem ugljo-vodonika ili pak posle potpune ili delimične izdestilacije postojećih ugljo vodonika.

11. Postupak prema zahtevu 10, nazna-

čen time, što se tečnost za kuvanje, koja se ima razložili, osim toga pre, za vreme ili neizmenično sa tretiranjem ugljenom kiselinom, tretira kalcijumom ili sličnim materijama.

12. Postupak prema zahtevu 10 ili 11, nazačen time, što se taloženje i odvajanje vrši pri niskoj temperaturi.

15. Postupak prema zahtevima 10, 11 ili 12, naznačen time, što se fenolasta tela posle njihovog odvajanja, eventualno posle prethodnog ispiranja, tretiraju zemno alklijama, njihovim karbonatima ili njihovim mešavinama.

PATENTN. — SPS ST. 8373

