

Natrium und essigsäurem Kalium und Natrium auf die Löslichkeit des Zuckers bei verschiedenen Temperaturen untersuchte. Dieser Einfluß ist sehr verschieden, die Erhöhung der Löslichkeit des Zuckers wächst aber im allgemeinen mit der Menge des Nichtzuckerstoffes und mit der Temperatur.

Die Forschungen auf dem Gebiete der KrySTALLISATION haben bereits für die Praxis sehr wertvolle Resultate gezeitigt, aber tatsächlich macht man in den wenigsten Fabriken davon Gebrauch. Viele in den Handel gebrachten Rohzucker sind sowohl in Deutschland, als auch in Österreich, wie von Lippmann⁴⁰⁾ und Koydl⁴¹⁾ mehrfach hervorgehoben haben, von außerordentlich schlechter Beschaffenheit. Hierin dürfte aber wohl nicht eher eine Änderung eintreten, als bis die Raffinerien sich zu einer Bewertung der Rohzucker nach ihrer Güte entschließen. Leider stehen dem kaufmännische Bedenken gegenüber und ferner das Fehlen einer für den Handel brauchbaren Methode zur Unterscheidung schlechten und guten Rohzuckers. Die übliche Bewertung nach dem Rendement ist für diesen Zweck unbrauchbar, denn es ist leicht, auch den für die Raffinerien schlechtesten Zucker auf ein hohes Rendement zu bringen. Daß im übrigen für die Rohzuckerfabriken die Herstellung solcher Rohzucker von hohem Rendement bei der üblichen Bezahlung der Übergrade gewinnbringender ist, als die von Rohzuckern von niedrigem Rendement, ist neuerdings wieder von Güsewell⁴²⁾ eingehend berechnet worden.

Die Ansichten über das Vorhandensein unbestimmbarer Polarisationsverluste sind immer noch verschieden. Eine Lösung dieser für die Betriebskontrolle außerordentlich wichtigen Frage wird vielleicht durch die neuerdings vorgeschlagene und von Schnell⁴³⁾ und Claassen⁴⁴⁾ bereits für den Betrieb übernommene Kontrolle der Trockensubstanz herbeigeführt werden. Beide Forscher fanden durch die von ihnen für eine ganze Kampagne aufgestellte Bilanz der eingeführten und der in Produkten und Abfallstoffen nachgewiesenen Trockensubstanz der Rüben, daß die gesamte Trockensubstanz der Rüben wiedergefunden wird. Damit ist der Beweis erbracht, daß es keine wirklichen Zuckerverluste, die der Bestimmung entgehen können, gibt, daß also, wenn die Polarisation der Rüben in den Produkten nicht wiedergefunden wird, die Verluste eben nur Polarisationsverluste sind, die auf die Unvollkommenheit der Untersuchungsmethode zurückzuführen sind. [A. 80.)

Untersuchungen zur Holzverkohlung.

VON PETER KLASON, GUST. V. HEIDENSTAM
UND EVERT NORLIN.

I. Die trockene Destillation der Cellulose.

Bei der trockenen Destillation des Holzes werden, wie bekannt, außer Holzkohle noch folgende

wertvolle Nebenprodukte erhalten: Teer, Essigsäure, Holzgeist und brennbare Gase.

Von größter praktischer und theoretischer Bedeutung dürfte es sein, festzustellen, welche Bestandteile des Holzes Muttersubstanz der verschiedenen Produkte der Verkohlung sind. Weil das Holz zur Hälfte aus Cellulose besteht, mußte daher die trockene Destillation der reinen Cellulose einen Hauptteil dieser Untersuchung bilden. Das weitere Ziel war dann die Aufklärung der bei der trockenen Destillation obwaltenden thermochemischen Verhältnisse.

Es wurden folgende Rohmaterialien verwendet:

1. Cellulose als chemisch reine Baumwolle,
2. Sulfitcellulose von Kiefer (*Pinus silvestris*),
3. Sulfitcellulose von Fichte (*Picea excelsa*),
4. Cellulose von Birke (*Betula alba*), erhalten durch Kochen von Birkenholz mit Sulfitlösung,
5. Sulfitcellulose von Rotbuche (*Fagus sylvatica*) aus Schonen in Schweden, in derselben Weise dargestellt.

Die zur Verkohlung verwendete Apparatur (siehe Fig. 1.) besteht aus einer stehenden, zylindrischen Kupferretorte, die von drei konzentrischen Blechmänteln umgeben ist. Man erhitzt mit einem unten zwischen dem äußeren und dem mittleren Mantel angebrachten Gaskranzbrenner. Die heißen Gase steigen zwischen diesen Mänteln empor, treten oben durch Öffnungen des mittleren Mantels in den zweiten Raum, gehen hier nach unten, von wo sie durch Öffnungen des inneren Mantels in den Raum zwischen der Retorte und dem innersten Mantel gelangen, um schließlich durch Löcher im Dache, das an dem äußeren und inneren Mantel befestigt ist, zu entweichen. Der mittlere Mantel ist unten an einer mit drei Füßen versehenen, eisernen Platte festgeschraubt.

Im Zentrum der Retorte und auf derselben Höhe außerhalb der Retortenwand sitzen die einen Lötstellen zweier Thermoelemente, die aus Kupfer und Konstantan bestehen. Die anderen Lötstellen des Elements befinden sich in einem Thermostaten b, damit es bei konstanter Temperatur gehalten werden kann. Zu den Temperaturmessungen gehören Umschalter c und Millivoltmeter d. Mit dieser Anordnung kann die Temperatur schnell und sicher geregelt werden. Die sich entwickelnden Gase gelangen durch den am Boden der Retorte befindlichen Abzug in einen Metallkühler e, aus dem die kondensierten Dämpfe in graduiertem Meßgefäße f aufgefangen werden. Die gasförmigen Destillationsprodukte gehen von hier durch einen zweiten Metallkühler g zu einem mit Glaswolle gefüllten Rohre i, dessen unteres Ende mit einer Waschflasche verbunden ist. Die Kohlensäure, die sich in den Gasen befindet, und die zufolge ihrer Löslichkeit in Wasser sich schwierig darüber auf sammeln und messen läßt, wird in einer besonderen Einrichtung k absorbiert. Diese besteht aus einem niedrigen Kupferkasten und zwei Absorptionsflaschen und schließlich noch einem Sammler für die aus der letzten Absorptionsflasche überspritzende Flüssigkeit. Der Kupferkasten und die Flaschen sind mit Kalilauge teilweise gefüllt. Alle diese Gefäße sind auf der einen Schale einer Wage angebracht und mittels sehr weicher Gummi-

⁴⁰⁾ D. Zuckerind. 1908, 585.

⁴¹⁾ Österr. Z. Zuckerind. 1908, 897.

⁴²⁾ D. Zuckerind. 1908, 53.

⁴³⁾ Zentralbl. Zuckerind. 1908, 521.

⁴⁴⁾ Zentralbl. Zuckerind. 1908, 1246.

schläuche mit der Waschflasche j und einem T-Rohre l verbunden. Durch diese Anordnung ist es möglich, die Kohlensäure in jedem Augenblick der Operation zu wägen. Von dem T-Rohre l gehen die Gase weiter zum Behälter m, der von Anfang an mit Wasser gefüllt ist. Dieses wird unten durch einen Hahn weggeleitet, der mit einer Ablaufvorrichtung in Verbindung steht. Durch deren Heben und Senken kann der Druck in dem ganzen Verkohlungsapparate geregelt werden. Der in der Retorte herrschende Druck ist ein wenig niedriger als der Atmosphärendruck gehalten und wird mit dem Wassermanometer h gemessen, welches über dem Kühler g angebracht ist. Ein ähnliches Wassermanometer zeigt den Druck im Blechbehälter n. Auch die Temperatur des darin befind-

Außentemperatur langsam bis 400° gesteigert. Die Innentemperatur folgte dabei mit einer Differenz von etwa 20° nach, erreichte also ihr Maximum bei 380°. Sobald die Gasentwicklung aufhört, mithin der Verkohlungsprozeß beendet ist, sinkt die Innentemperatur noch etwa 10°.

Der Gasstrom ist zwischen 100—260° unbedeutend, wird aber sehr stark während der Reaktion. Er ist auch ziemlich stark während der Periode 300—375° und wird immer bei zufälligen Temperaturerhöhungen schnell gesteigert — es entstehen „Nachreaktionen“. Die Gase, die zwischen 275—350° gebildet werden, sind sehr reich an Kohlensäure (etwa 75%). Gegen Ende der Verkohlung entsteht immer mehr und mehr primär und sekundär gebildetes Kohlenoxyd, so daß der Kohlensäuregehalt auf etwa 50% sinkt. Am Ende des Prozesses wurde auch mehr Sumpfgas erzeugt.

Die Hauptmenge des Destillates geht während des ersten Teils der Verkohlung über, indem sie allmählich zwischen 250 bis 300° zunimmt. Zwischen 300 und 380° destilliert nur noch ein kleiner Rest.

Die mehrmals erwähnte Verkohlungsreaktion tritt bei etwa 270° ein und kennzeichnet sich durch starke Wärmeentwicklung, verursacht durch die exothermische Spaltung des Verkohlungsmaterials, wobei Gase und Destillate reichlich gebildet werden. Die Intensität dieser Reaktion ist von dem Verkohlungsmaterial, der Schnelligkeit der Erhitzung und der Isolierung der Retorte

abhängig. Die Menge und Zusammensetzung der Produkte wurde durch Analyse bestimmt und die Verbrennungswärme bei den Produkten, wo sie noch nicht bekannt war, festgestellt. In dem Verkohlungsmaterial und der Kohle wurden die Elementarzusammensetzung sowie der Wasser- und Aschengehalt bestimmt.

Die Gase wurden durch gewöhnliche Gasanalyse bestimmt. Nachdem das wässerige Destillat von Teer geschieden war, wurde es nach bekannten Methoden analysiert. In dem Teer und dem erhaltenen unreinen Natriumacetat wurde auch die Elementarzusammensetzung und die Verbrennungswärme ermittelt.

Resultate.

Die Resultate der Untersuchung sind in der Tabelle I zusammengestellt. Zuerst ist der Gehalt des Verkohlungsmaterials an Wasser, Asche und organische Substanz angegeben, dann die Zusammensetzung des Rohmaterials, der Cellulosekohle,

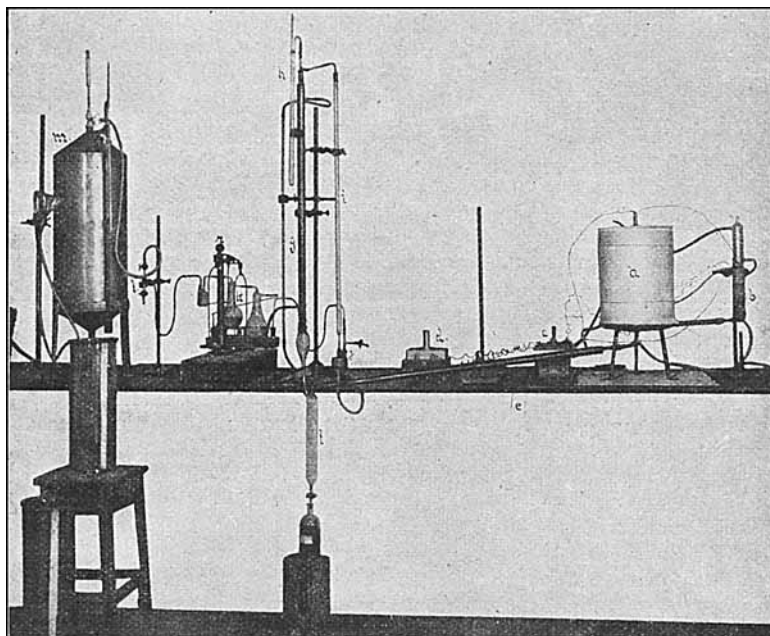


Fig. 1.

lichen Wassers wird gemessen. Wird nun das Volumen des ausfließenden Wassers in einem Meßzylinder bestimmt und der jeweilige Luftdruck am Barometer abgelesen, so hat man alle Faktoren, um das Gasvolumen bei 0° und 760 mm zu berechnen.

Bei den Verkohlungen wurde die Retorte mit etwa 1 kg brikkettierter Cellulose gefüllt. Diese Briketts, deren spez. Gew. 1,2—1,4 betrug, wurden in einer hydraulischen Presse dargestellt.

Die Verkohlung verläuft in folgenden Hauptphasen: Während der ersten vier bis fünf Stunden ist die Innentemperatur durch zugeführte Wärme auf ungefähr 270° gestiegen. Die Außentemperatur wurde so eingestellt, daß sie während der jetzt folgenden eigentlichen Destillation konstant blieb. Die Destillation selbst ist in ein bis zwei Stunden zum größten Teil beendet, wobei sich die Hauptmenge der flüssigen und gasförmigen Produkte bildet. In dieser Periode der „Verkohlungsreaktion“ wurde so viel Wärme freigesetzt, daß die Innentemperatur etwa 80° über die Außentemperatur stieg. Nach Beendigung der Reaktion wurde die

Tabelle I

	Produkte	Baumwolle				Kiefern-cellulose				Fichten-cellulose				Birken-cellulose				Buchencellulose				
		%	C	H	O	%	C	H	O	%	C	H	O	%	C	H	O	%	C	H	O	
Zusammen- setzung des Verkohlungs- materials.	Wasser	4,82																				
	Asche	0,13								6,44									7,81			
	Organische					5,60				0,49								0,92	0,77			
	Substanz	95,05				93,96					93,07							92,43	91,42			
Elementar- Zusammen- setzung.	Verkohlungs- material																					
	Cellulosekohle . .		44,33	6,15	49,52		44,19	6,09	49,72		45,06	6,02	48,92		46,2	6,6	47,2		44,9	6,1	49,0	
	Organ. Substanz		81,79	3,89	14,32		81,69	3,64	14,67		81,32	4,23	14,45		83,7	4,3	12,0		83,1	4,1	12,8	
	in NaOOCCH ₃		60,10	5,00	34,90		57,80	4,80	37,40		56,20	5,10	38,70		53,7	5,2	41,1		64,0	5,8	30,2	
Gewichts- prozent der Verkohlungs- produkte und deren Elementar- bestandteile.	Teer		65,30	6,10	28,60		66,70	5,80	27,50		61,30	6,80	31,90		68,6	7,7	23,7		64,9	6,7	28,4	
	Cellulosekohle . .	38,82	31,75	1,51	5,56	36,93	30,17	1,34	5,42	34,86	28,35	1,47	5,04	33,39	27,95	1,43	4,01	32,91	27,35	1,35	4,21	
	Gase CO ₂	10,35	2,82	—	7,53	12,83	3,50	—	9,33	11,94	3,26	—	8,68	11,14	3,04	—	8,10	11,96	3,26	—	8,70	
	C ₂ H ₄	0,17	0,15	0,02	—	0,21	0,18	0,03	—	0,19	0,16	0,03	—	0,41	0,35	0,06	—	0,25	0,21	0,04	—	
	CO	4,15	1,78	—	2,37	3,40	1,46	—	1,94	3,92	1,68	—	2,24	3,49	1,50	—	1,99	3,80	1,63	—	2,17	
	CH ₄	0,27	0,20	0,07	—	0,27	0,20	0,07	—	0,22	0,16	0,06	—	0,47	0,35	0,12	—	0,39	0,29	0,10	—	
	Methylalkohol . .	—	—	—	—	Sp.	—	—	—	0,07	0,04	0,01	0,02	—	—	—	—	0,19	0,07	0,02	0,10	
	Aceton	0,07	0,04	0,01	0,02	0,08	0,05	0,01	0,02	0,13	0,08	0,01	0,04	0,15	0,09	0,02	0,04	0,26	0,16	0,03	0,07	
	Essigsäure	1,39	0,56	0,20	0,63	2,18	0,87	0,15	1,16	2,79	1,11	0,19	1,49	3,89	1,56	0,26	2,07	3,50	1,40	0,23	1,87	
	Organ. Substanz																					
	in NaOOCCH ₃	5,14	3,09	0,26	1,79	4,22	2,44	0,21	1,57	8,50	4,78	0,44	3,28	7,72	4,15	0,40	3,17	8,67	5,55	0,50	2,62	
	Teer	4,18	2,56	0,29	1,33	4,85	3,04	0,39	1,42	6,28	3,85	0,43	2,00	9,58	6,57	0,74	2,27	5,23	3,39	0,35	1,49	
Wasser	34,52	—	3,83	30,69	34,17	—	3,80	30,37	29,99	—	3,33	26,66	29,35	—	3,26	26,09	31,88	—	3,54	28,34		
Verlust	0,94	—	—	—	0,86	—	—	—	—	1,11	—	—	—	0,40	—	—	—	0,93	—	—	—	
	Summe	100	42,95	6,19	49,92	100	41,91	6,00	51,23	100	43,47	5,97	49,45	100	45,56	6,29	47,74	100	43,33	6,16	49,58	

der organischen Substanz im Natriumacetat und im Teer. In der dritten Abteilung der Tabelle sind die Verkohlungsprodukte sowohl als deren Ele-

mentarbestandteile: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in Prozenten von dem Verkohlungs materiale angegeben.

Tabelle II.

Produkte	Baumwolle	Kiefern-cellulose	Fichtencellulose	Birkencellulose	Buchencellulose
Verkohlungsmaterial	4 188 Cal.	4 170 Cal.	4 300 Cal.	4 550 Cal.	4 350 Cal.
Cellulosekohle . . .	7 550 „	7 750 „	7 590 „	7 980 „	7 840 „
Organisch. Substanz in NaOCOCH ₃ .	4 250 „	3 760 „	4 050 „	3 610 „	4 060 „
Teer	6 780 „	6 690 „	6 360 „	7 455 „	6 670 „
CO ₂	57,87 Vol. %	66,59 Vol. %	62,90 Vol. %	59,90 Vol. %	61,54 Vol. %
C ₂ H ₄	1,53 „	1,74 „	1,56 „	3,49 „	2,04 „
CO	36,37 „	27,79 „	32,42 „	29,66 „	30,89 „
CH ₄	4,23 „	3,88 „	3,12 „	6,95 „	5,53 „

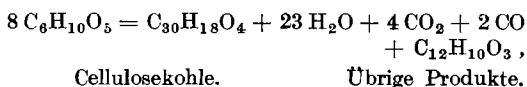
Die Tabelle II enthält die direkt bestimmten Wärmewerte und die Zusammensetzung des Gases in Volumenprozenten.

Die Verteilung des Kohlenstoffs auf die verschiedenen Produkte der trockenen Destillation in Gewichtsprozenten vom Kohlenstoffgehalte der Cellulose ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Baumwolle	Kiefern-	Fichten-	Birken-	Buchencellulose
Cellulosekohle.				
71,7	68,3	63,0	60,4	61,0
Teerstoffe.				
12,7	12,4	19,1	23,1	19,8
Summen der Cellulosekohle und Teerstoffe.				
84,4	80,7	82,1	83,5	80,8
Essigsäure.				
1,3	2,0	2,5	3,4	3,1
Kohlensäure.				
6,3	7,1	7,2	6,6	7,3
Kohlenoxyd.				
4,0	3,3	3,7	3,2	3,6
Übrige Stoffe und Verlust.				
4,0	6,9	4,5	3,3	5,2

Hieraus ist ersichtlich, daß die Verteilung des Kohlenstoffs in den verschiedenen Cellulosearten bei der trockenen Destillation derselben bedeutende Unterschiede aufweist, jedoch in der Weise, daß die Summen von Kohlenstoff in Kohle und Teer nur wenig differieren.

Der chemische Verlauf bei der unter den beschriebenen Bedingungen ausgeführten trockenen Destillation der Cellulose kann durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:



wie aus der folgenden Tabelle III hervorgeht:

Tabelle III.

Produkte	Berechnete Prozentgehalte	Erhaltene Prozentgehalte von				
		Baumwolle	Kiefern-cellulose	Fichtencellulose	Birkencellulose	Buchencellulose
Cellulosekohle .	34	38,8	36,9	34,8	33,39	32,91
Wasser . . .	32	34,5	34,2	31,0	29,35	31,88
Kohlensäure .	13,6	10,4	12,8	11,9	11,14	11,96
Übrige Produkte	4,3	4,2	3,4	3,9	3,49	3,80
Kohlenoxyd .	16,0	12,26	12,67	18,2	22,23	18,52

Zu bemerken ist, daß die unter Ausschluß der Luft dargestellte Kohle innen ziemlich die gleiche Zusammensetzung wie die Cellulosekohle hat und dazu fast genau einem relativ einfachen, stöchiometrischen Verhältnis entspricht, wie die folgende Tabelle IV zeigt.

Tabelle IV.

Ursprung	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff %	Asche %	Ausbeute Holzkohle von trockenem Holz
Holzkohle C ₃₀ H ₁₈ O ₄	81,5	4,1	14,1	—	—
Carboofen . . .	79,0	4,5	15,4	1,1	—
„ „ . . .	82,1	4,1	13,0	0,8	—
„ „ . . .	81,2	4,1	13,7	1,0	—
„ „ . . .	80,9	4,4	13,7	1,0	—
„ „ . . .	80,8	4,1	14,2	0,9	43,5
Rohröfen . . .	79,5	4,5	15,0	1,0	42,4
Gründalöfen . .	81,5	4,1	13,4	1,0	—
Cellulose Fichte .	81,32	4,23	14,45	—	34,86
„ Kiefer .	81,69	3,64	14,07	—	36,93
„ Baumwolle	81,79	3,89	14,32	—	38,82
„ Birke .	83,7	4,3	12,0	—	33,39
„ Buche .	83,1	4,1	12,8	—	32,91

Auch hier unterscheidet sich die Kohle der Birken- und der Buchencellulose von den übrigen Cellulose- und Holzkohlen durch einen um etwa 2% höheren Kohlenstoffgehalt. Infolgedessen haben auch die erstgenannten Kohlen einen größeren Wärmewert wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Baumwolle	Fichten-	Kiefern-	Birken-	Buchencellulose
7550	7590	7750	7980	7840 Cal.

Schließlich ist zu beachten, daß bei allen Cellulosearten Methylalkohol gar nicht oder nur in Spuren erhalten wird. Es ist also klar, daß der Methylalkohol nur aus dem Lignin des Holzes gebildet wird.

Bei der trockenen Destillation der Birken- und Buchencellulose wird bedeutend mehr Essigsäure als bei den übrigen Cellulosearten und bei der Baumwolle am wenigsten gebildet. Dies muß damit im Zusammenhang stehen, daß die Birken- und Buchencellulosen reich an Pentosen sind, während die Baumwolle sicherlich beinahe ausschließlich aus Hexosen besteht.

Graphische Darstellungen.

Da es von Interesse ist, den Verkohlungsverlauf zu verfolgen und den Zusammenhang zwischen Temperatur und Ausbeute an einzelnen Destillationsprodukten während der verschiedenen Perioden der Verkohlung zu beobachten, sind einige graphische Darstellungen beigelegt.

Tafel I, Fig. 1-2, Verkohlungen von Baumwolle,

„ II. „ 1	desgl. Kiefern-cellulose,
„ II. „ 2,	desgl. Fichtencellulose,
„ III. „ 1,	desgl. Birken-cellulose,
„ III. „ 2,	desgl. Buchencellulose.

Die ausgezogenen Kurven zeigen die Temperatur außerhalb der Retorte, die gestrichelten die im Innern herrschende. Die punktierten Rechtecke entsprechen dem Volumen des in einer halben Stunde erhaltenen Destillats, die schief gestrichelten bedeuten Gewichtsmengen Kohlensäure, und die wellengestrichelten Volumenmengen der übrigen Gase. Auf der Abszisse ist die Zeit in halben Stunden aufgetragen und auf die Ordinate rechts die Temperatur in Celsiusgraden, links das Destillat in Kubikzentimetern und die Gase in Litern bei 0° und 760 mm Druck.

Baumwolle. Taf. I, Fig. 1 zeigt einen sehr langsamen Verlauf der Verkohlung. Destillat und Gase sind sehr gleichförmig gebildet worden, und eine Verkohlungsreaktion ist kaum zu beobachten. Fig. 2 zeigt eine Verkohlung mit einer ziemlich heftigen Reaktion, wo die Innentemperatur während beinahe einer Stunde sich über der Außentemperatur hielt. Nach Ende der Verkohlung kommt nur eine sehr geringe Menge Destillat.

Die Verkohlungsreaktion ist bei der Baumwolle gewöhnlich schwach, und die Auskohlung nicht so groß.

Kiefern-cellulose. Die Verkohlungsreaktion ist hier sehr heftig, so daß die Auskohlung vollständiger ist als bei der Baumwolle. Wie aus Taf. II, Fig. 1 hervorgeht, entsteht bei der Kiefern-cellulose eine mehr oder weniger starke Nachreaktion.

Fichtencellulose. Die Fichtencellulose steht nach ihrem Verhalten bei der Verkohlung zwischen der Baumwolle und der Kiefern-cellulose. Die Verkohlungsreaktion fängt vielleicht ein wenig früher an als bei der Baumwolle. Fig. 2 zeigt eine sehr langsam betriebene Verkohlung. Die Reaktion hat gegen Ende der Verkohlung stattgefunden.

Birken-cellulose steht, nach ihrem Ver-

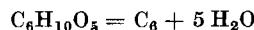
halten bei der Verkohlung, zwischen Fichten- und Kiefern-cellulose.

Buchencellulose. Die Reaktion ist hier noch heftiger als bei der Kiefern-cellulose, wie Taf. III, Fig. 2 zeigt.

Thermochemische Resultate.

Bisher war man allgemein der Meinung, daß die trockene Destillation des Holzes mit Aufnahme der Wärme von der äußeren Wärmequelle verbunden sei. Wenn man die trockene Destillation als einen wirklichen Dissoziationsprozeß auffaßte, mußte sie auch wirklich endothermisch sein. Man muß sich aber erinnern, daß dabei zum halben Gewichte Kohlensäure und Wasser erhalten werden, also thermochemisch energiefreie Körper und daß die entstandene Kohle kein elementarer Kohlenstoff ist.

Wenn die Cellulose in geschlossenem Raume bis etwa 275° erhitzt wird, so vollzieht sich eine trockene Destillation, die als eine nicht vollendete Reaktion nach der folgenden Gleichung betrachtet werden kann:

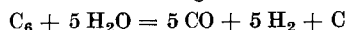


oder thermochemisch

$$164 \times 4200 = 6 \times 97\,200 + 105\,600 \text{ cal.}$$

Also werden 105 600 cal. oder etwa 15% des totalen Wärmewertes der Cellulose bei diesem Prozeß frei.

Denkt man sich dann die Temperatur bis etwa 1000° gesteigert, so entsteht ein neuer Reaktionsverlauf nach der Gleichung:



oder thermochemisch

$$105\,600 \text{ (frei)} + 583\,200 \\ = 5 \times 68\,000 + 5 \times 68\,000 + 97\,200 - 88\,400 \text{ cal.}$$

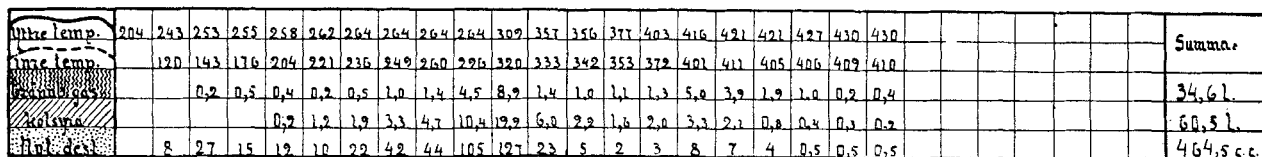
Die Reaktion ist also in diesem Falle endothermisch, indem von außen 88 400 cal. oder etwa 13% des Wärmewertes zugeführt werden.

Weil nun die trockene Destillation der Cellulose bei einer 400° nicht übersteigenden Temperatur verläuft, wo die Reaktion 2 mit endothermischem Verlauf gar nicht eintreten kann, ist es ohne weiteres klar, daß die trockene Destillation der Cellulose einen exothermischen Verlauf haben muß. Wieviel Wärme dabei freigemacht wird, kann selbstverständlich durch Berechnung der Menge und des Wärmewertes der Destillationsprodukte bestimmt werden, wenn auch das Resultat nicht völlig exakt sein kann.

Durch die Auffassung der Verkohlung als eines exothermischen Prozesses können mehrere Erscheinungen sehr leicht erklärt werden. Dazu gehören das „Schlagen“ der Meiler und das „Kochen“ der großen gemauerten Öfen. Diese Erscheinungen werden durch heftige Verkohlungsreaktionen verursacht, wobei eine so heftige und massenhafte Gasentwicklung eintritt, daß die Decke der Meiler oder die Deckel der Öfen emporgeschleudert werden.

Der thermochemische Verlauf kann aus der Zusammensetzung und dem Wärmewerte der Verkohlungsprodukte berechnet werden.

Die Verbrennungswärme des Verkohlungsmaterials sowohl wie der Produkte per Gramm bei 20° wurde entweder direkt bestimmt oder dem



Tafel II. Fig. 1. Kiefernncellulose.

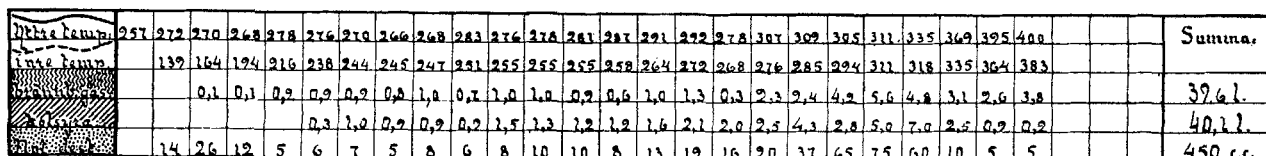
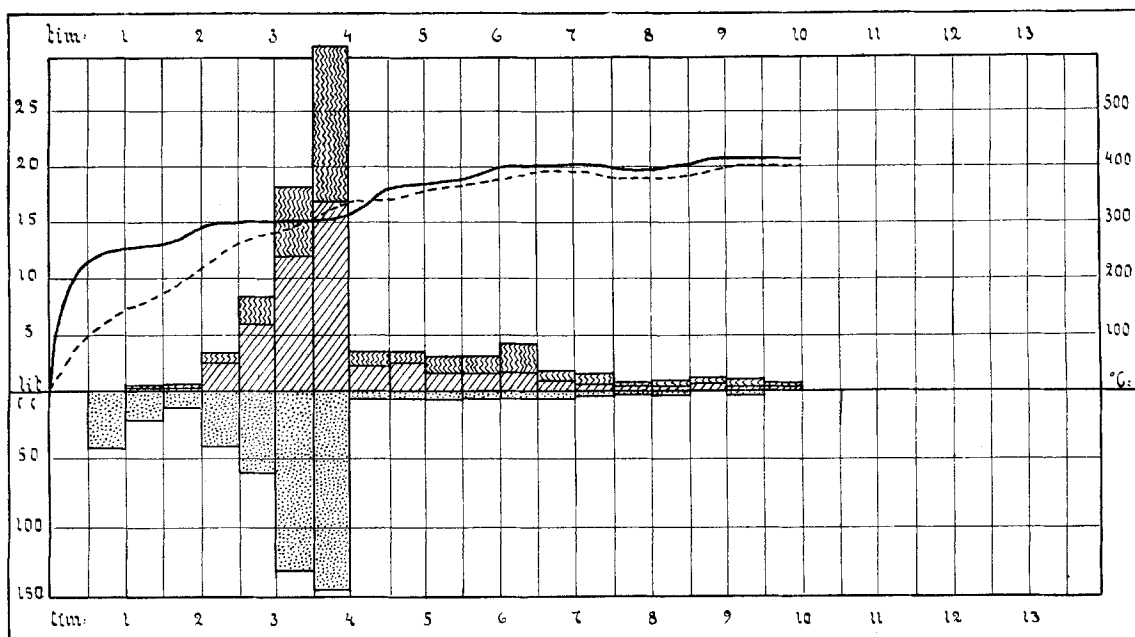
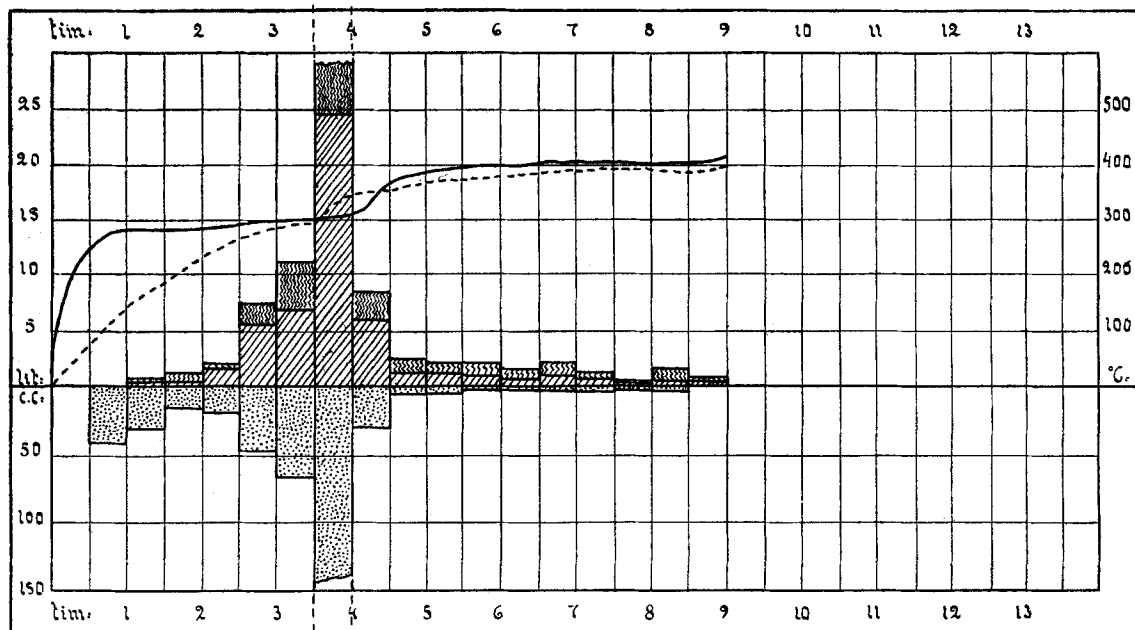


Fig. 2. Fichtencellulose.



Wasser temp.	231	259	263	291	302	302	307	313	361	362	378	391	401	401	395	391	405	413	416	416		Summa.
Wasser temp.	100	143	174	222	262	283	307	335	342	356	364	376	390	388	381	380	384	395	400	400		32.8 l.
Wasser dest.				0.1	0.5	1.2	2.4	6.0	9.8	1.4	1.1	1.7	1.7	2.7	1.0	1.0	0.4	0.6	0.6	0.9	0.3	49.1 l.
Wasser dest.				0.2	0.1	2.4	5.9	12.2	16.9	2.1	2.3	1.3	1.5	1.6	0.8	0.4	0.2	0.2	0.5	0.1	0.2	490 c.c.
Wasser dest.	40	20	12	28	60	130	147	7	6	5	5	5	7	13	1	2	0	2	0			

Tafel III. Fig. 1. Birkencellulose.



Wasser temp.	246	285	283	287	293	300	302	309	368	386	390	395	400	405	407	407	402	416			Summa.
Wasser temp.	145	184	234	259	281	294	317	353	368	372	378	384	389	391	391	387	400				34.0 l.
Wasser dest.				0.2	1.0	0.6	2.1	4.3	15.0	2.6	1.4	1.0	1.1	1.0	1.4	0.6	0.1	1.0	0.6		50.5 l.
Wasser dest.				0.2	0.2	1.6	5.5	5.9	24.7	5.8	1.1	1.0	0.9	0.8	0.6	0.3	0.3	0.1			494 c.c.
Wasser dest.	40	30	15	18	47	65	230	30	5	5	1	1	2	2	1	2	0				

Fig. 2. Buchencellulose.

physikalisch-chemischen Tabellenwerke von Landolt-Börnstein entnommen.

Weil die Verkohlungsreaktion im Durchschnitt bei 275° stattfindet, wird die Reaktionswärme bei dieser Temperatur berechnet, und darum sind die Wärmemengen, die das Verkohlungsmaterial und die erhaltenen Produkte bei einer Temperaturerhöhung von 20—275° aufnehmen, eingeführt. Die der Berechnung zugrunde gelegten Werte der spez. Wärme der Produkte in festem, flüssigem und gasförmigem Zustande sowohl als die Vergasungswärme beim Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeiten sind auch dem soeben erwähnten Tabellenwerke entnommen. Die gesuchte Reaktionswärme wird erhalten, wenn von der Summe der Verbrennungs- und aufgenommenen Wärme des Verkohlungsmaterials die Summe der Verbrennungs-

und aufgenommenen Wärme der Produkte abgezogen wird. Tabelle V gibt ein Beispiel von diesen Berechnungen.

Bei den Berechnungen ist keine Rücksicht auf diejenige Wärmemenge, welche infolge von Volumenveränderungen in Arbeit umgewandelt wird, genommen, denn sie beträgt nur 2 cal. nach folgender Berechnung. Ein Liter Verkohlungsmaterial gibt bei 20° etwa 90 l Produkte. Eine Literatmosphäre ist 24,19 cal. Die Arbeit per cem (d. i. ca. 1 g)

$$\frac{24,19 \cdot 90}{1000} = \text{rund } 2 \text{ cal.}$$

Die äußere Arbeit bei der Verflüchtigung der Flüssigkeiten und der Ausdehnung der Gase durch Temperaturerhöhung 20—275° ist in der spez. Wärme und in der Vergasungswärme inbegriffen.

Tabelle V.

Erhaltene Produkte	Gew. %	Verbrennungs- Wärme		Aufgenommene Wärme	
		Cal.	Cal. pr. Gew. %	Spez. Wärme Dampf.	Cal. pr. Gew. %
Cellulosekohle	38,82	7550	2930,9	spvf = 0,238	23,6
Kohlensäure	10,35	—	—	spvg = 0,218	5,8
Äthylen	0,17	11860	20,2	„ = 0,404	0,2
Kohlenoxyd	4,15	2430	100,8	„ = 0,243	2,6
Methan	0,27	13060	35,3	„ = 0,593	0,4
				spvfl = 0,606	—
Aceton	0,07	7300	5,1	spvg = 0,374	0,1
				Dampf. = 125,3	0,1
Methylacetat	0,003	5340	0,2	—	—
				spvfl = 0,536	0,7
Essigsäure	1,39	—	—	spvg = 0,400	1,0
				Dampf. = 85	1,2
Natriumacetat und Teerstoffe . . .	7,54	4250	320,5	—	—
				spvfl = 0,500	13,1
Diese Teerstoffe und Teer	11,45	—	—	spvg = 0,400	1,1
				Dampf. = 100	11,4
Teer	6,31	6780	427,9	—	—
				spvfl = 1,004	26,0
Wasser	32,39	—	—	spvg = 0,480	27,2
				Dampf. = 536	173,6
Summe			3840,9		288,1
Baumwolle	100,0	4188,0		spvf = 0,366	93,3

Baumwolle.

Freigemachte Wärme = 152,3 cal.

Prozent freigemachte Wärme = 3,6%.

Der Wärmewert der brennbaren Gase = 156,3 cal.

Der Wärmewert der brennbaren Gase in Prozenten = 3,7%.

In der Tabelle V bezeichnen:

spvf. spez. Wärme in festem Zustande,

spvfl. „ „ „ flüssigem Zustande,

spvg. „ „ „ Gaszustande,

Dampf. Vergasungswärme beim Siedepunkte.

Dagegen ist eine Korrektur für die Menge der Teerstoffe, die bei der Abdampfung und Eintrocknung des Natriumacetates verflüchtigt worden sind, gemacht. Es ist angenommen, daß diese Stoffe dieselbe Zusammensetzung und denselben Wärmewert wie der Teer der betreffenden Cellulosearten haben. Die Größe der Korrektur wird aus der Differenz zwischen dem Kohlenstoffgehalt des Verkohlungsmaterials und dem der Summe der Verkohlungsprodukte hergeleitet und als Prozentgehalt an verflüchtigtem Teer berechnet. In den Tabellen ist diese Zahl zu dem Prozentgehalt des Teers addiert und von den Prozentzahlen des Wassers subtrahiert, weil dieses bei der Analyse als Rest erhalten ist.

Tabelle VI zeigt die Resultate der Berechnungen für die fünf Cellulosearten.

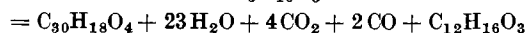
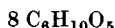
Das Mittel der Reaktionswärme beträgt bei Fichten-, Kiefern-, Birken- und Buchencellulose

etwa 5,2% der Verbrennungswärme der Cellulose. Selbstverständlich ist diese Zahl nicht ganz genau, da es hier mehrere Fehlerquellen gibt.

Tabelle VI.

P r o d u k t e	Baumwolle	Kiefern-cellulose	Fichten-cellulose	Birken-cellulose	Buchen-cellulose
	Calorien oder %				
Wärmewert des Cellulose	4 188	4 170	4 300	4 550	4 350
Aufgenommene Wärme der Cellulose	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3
Wärmewerte der Produkte . . .	3 840,9	3 854,6	3 896,8	4 135,3	3 902,5
Aufgenommene Wärme der Produkte	288,1	280,1	262,9	278,2	281,7
Freigemachte Wärme	152,3	158,6	233,6	239,8	279,1
Dieselbe in % der Wärmewerte der Cellulose	3,6	3,8	5,4	5,3	6,4
Wärmewert der Gase	156,3	142,8	146,5	194,7	172,8
Dasselbe in % der Wärmewerte der Cellulose	3,7	3,4	3,4	4,3	4,0

Unter Verwendung der Grundformel der Wärme $K = St$, wo K die Durchschnittszahl für die freigemachte Wärme und S die spez. Wärme der Reaktionsprodukte eines Gramms Cellulose, gemäß der früher angeführten Reaktionsgleichung:



ist, kann man die entsprechende augenblickliche Temperaturerhöhung t folgendermaßen berechnen:

$$t = \frac{212,7}{0,081 + 0,154 + 0,03 + 0,16} = 500^\circ.$$

Da aber die spez. Wärme bei höheren Temperaturen größer ist, muß diese momentane Erhöhung etwa 100° niedriger sein. Diese berechnete Temperaturerhöhung wird auch durch die Versuche bestätigt; denn bei der Verkohlungsreaktion ist eine Erhöhung der Innentemperatur um mehr als 50° über die Außentemperatur während einer Stunde und mehr wahrzunehmen, und bei der Destillation in den großen Verkohlungsöfen sind Temperaturdifferenzen von mehr als 100° selbst ohne Wärmezufuhr von außen nicht selten.

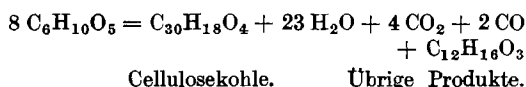
Theoretisch wird also keine Wärme bei der Verkohlung aufgenommen, sondern umgekehrt wird so viel Wärme freigemacht, daß sie genügt, um Wasser in einer Menge von etwa 30% des Gewichtes der Cellulose zu verflüchtigen.

Die Spaltung der Cellulose bei der trockenen Destillation ist demnach eine ausgeprägt exothermische Reaktion. Die Geschwindigkeit derselben ist, wie bei allen chemischen Reaktionen von der Temperatur abhängig. Sobald die Temperatur über 270° steigt, wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit. Es ist aber bewiesen, daß eine Spaltung der Cellulose, wenn auch sehr langsam, schon unter 100° stattfindet. Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird demnach die Cellulose gespalten, wenn auch fast unmerklich langsam.

In hohem Grade beachtenswert ist der Umstand, daß die bei der trockenen Destillation der Cellulose erhaltene Kohle beinahe dieselbe Zusammensetzung wie Steinkohle hat mit dem Unterschiede, daß die letztere einen höheren Gehalt an Wasserstoff und Stickstoff aufweist. Zu erwähnen ist hier schließlich auch, daß die Meilerkohle beinahe dieselbe Zusammensetzung wie Anthracit hat.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

1. Die Verkohlung der Cellulose ist hauptsächlich eine Reaktion nach der folgenden Gleichung:



2. Die Schnelligkeit, womit diese Reaktion verläuft, ist unterhalb 270° langsam, wird aber oberhalb sehr groß.

3. Die trockene Destillation der Cellulose bei dieser Temperatur stellt eine exothermische Reaktion dar. Die freigemachte Wärme beträgt etwa 5% von der Verbrennungswärme der Cellulose.

4. Die bei der trockenen Destillation entwickelten Gase besitzen eine Verbrennungswärme, die etwa 3,5% von derjenigen der Cellulose beträgt. Diese Gase enthalten keinen Wasserstoff und keine aromatischen Kohlenwasserstoffe.

5. Methylalkohol wird bei der trockenen Destillation der Cellulose nicht gebildet.

6. Die Cellulosekohle und Holzkohle aus den Öfen haben beinahe dieselbe Zusammensetzung wie Steinkohle, die Meilerkohle dagegen dieselbe Zusammensetzung wie Anthracit.

7. Birken- und Buchencellulose geben mehr Essigsäure als Baumwollen-, Fichten- und Kiefern-cellulose.