

ergibt auf diese Weise noch Methylalkohol. Über diese Versuche wird später berichtet werden. Diese Abspaltung von Methylgruppen erbartet die von K l a s s o n gegebene Theorie über die Bildung des Methylalkohols beim Kochen des Holzes nach dem Sulfit- oder Natronverfahren zur Gewinnung von Zellstoff. Es handelt sich in allen Fällen um eine mittels Säuren oder Alkalien vor sich gehende Verseifung der Methoxylgruppen des Lignins.

Die E s s i g s ä u r e ausbeute beträgt nur etwa $\frac{1}{3}$ der bei Fichtenholz erzielten, während sie bei Fichtenholzcellulose etwa $\frac{2}{3}$ davon ausmacht. Für die Bildung von Essigsäure bei der Verkohlung des Holzes kommen also sowohl der Celluloseanteil als auch das Lignin in Frage. Aber das Lignin ist nicht — wie C r o s s und B e v a n²³⁾ behaupten — als Hauptquelle der Essigsäure anzusehen. Auffallend bleibt allerdings die hohe Essigsäureausbeute aus Zellstoff im Vergleich zu der aus Baumwollellulose²⁴⁾, und noch mehr die Tatsache, daß Laubhölzer wesentlich mehr Essigsäure liefern als Nadelhölzer, nämlich etwa das Doppelte (bis zu 7% auf Holz bezogen). Gerade die Laubhölzer aber sind auch wesentlich reicher an Pentosanen. Es wäre also möglich, daß mehr als das Lignin und die Cellulose gerade diese Stoffe an der Bildung von Essigsäure beteiligt sind. Im Gegensatz hierzu steht die Auffassung B e r g s t r ö m s²⁵⁾: nach dessen Versuchen gibt Birkenholzgummi im Vergleich zum Birkenholz bei der Verkohlung und auch beim Erhitzen mit Wasser unter Druck nur ganz geringe Mengen Essigsäure.

Daß übrigens die aus Lignin gebildete Essigsäure nicht etwa auf einen Pentosan- oder Methylpentosangehalt des Lignins zurückzuführen ist, zeigt die Tatsache, daß unser Produkt bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure kein Furfurol mehr abspaltete. Andererseits enthält das Ligninmolekül somit selbst auch keine furfurolgebenden Gruppen, wie bisher verschiedentlich angenommen worden ist.

Über die Zusammensetzung des Teers wird später berichtet werden.

Z u s a m m e n f a s s u n g. 1. Das durch Einwirkung von hochkonzentrierter Salzsäure aus Fichtenholz gewonnene, sodann gereinigte und enttarzte Lignin spaltete mit 12%iger Salzsäure kein Furfurol ab, ein Zeichen, daß das Lignin weder durch Pentosane oder Pentosen verunreinigt war, noch auch im Molekül furfurolgebende Gruppen enthielt. Dagegen zeigte es ein beträchtliches Reduktionsvermögen; die Kupferzahl war 12,55.

2. Bei der trockenen Destillation des Lignins tritt die Verkohlungs temperatur etwa mit 270° ein. Bei 400 bis 450° wird die Reaktion am lebhaftesten, gekennzeichnet durch starke Gasentwicklung und reichliche Bildung von wässrigem Destillat. Die Verkohlungsreaktion des Lignins verläuft wie die des Holzes und der Cellulose exothermisch.

3. Die in der Zeiteinheit entwickelte Kohlendioxymenge ist zu Anfang der Gasentbindung bemerkenswerterweise am größten und nimmt dann nach anfänglich scharfem Abfall allmählich ab.²⁶⁾

4. Das Ligningas besteht im wesentlichen aus Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen C_nH_m und Methan. Bemerkenswert sind der geringe Gehalt an Kohlendioxyd und der hohe an Kohlenoxyd und Methan. Im Vergleich zu Holz, Zellstoff und Cellulose liefert das Lignin nur den 6. bis 7. Teil des aus diesen Rohstoffen gewinnbaren Kohlendioxys, dagegen zehnmal soviel Methan, wie Zellstoff und Cellulose und viermal soviel wie Fichtenholz. Der Kohlenoxydgehalt des Ligninges übersteigt den der anderen Rohstoffe um rund 15 Vol.-%. Infolge des Reichtums an Methan und Kohlenoxyd besitzt das Ligninges höhere Heizwert als das des Holzes, sowie des Zellstoffes und der Cellulose.

5. Lignin liefert wesentlich mehr Kohle und Teer als Fichtenholz, Fichtenholzellstoff und Baumwollellulose und fast ebensoviel Aceton und Methylalkohol wie Fichtenholz. Da Fichtenholzellstoff und Baumwollellulose kaum oder überhaupt keinen Methylalkohol liefern, so ist damit bewiesen, daß dieser lediglich aus dem Lignin stammt, wenn er bei der Verkohlung des Holzes entsteht. Auch bei der trockenen Destillation des Lignins tritt teilweise Zerfall der Methylgruppen bzw. Methylkörper, offenbar durch die hohe Temperatur ein, da sonst die Ausbeute an Methylalkohol,

²³⁾ C r o s s und B e v a n, Untersuchungen über Cellulose, 1903, S. 38.

²⁴⁾ Übrigens gibt auch nach B ü t t n e r und W i s l i c e n u s Filtrierpapier, also wohl Baumwollellulose, Essigsäureausbeuten von 2,5 bis 2,8%. (J. prakt. Chem. 1909, S. 177.)

²⁵⁾ B e r g s t r ö m, Papierfabrikant 11, 758 [1913].

entsprechend dem Ligningehalt des Holzes von etwa 30%, etwa dreimal so groß sein müßte wie auf Holz.

6. Auch das Lignin liefert bei der trockenen Destillation Essigsäure, wenn es auch nur $\frac{1}{3}$ soviel wie Fichtenholz ergibt. So sind also an der Bildung der Essigsäure bei der trockenen Destillation des Holzes sowohl die Cellulose als auch das Lignin beteiligt.

Aus der Abteilung für Cellulosechemie
der Technischen Hochschule Darmstadt.
[A. 151.]

Die Zerstörung und Vermeidung von Mineralölemulsionen.

Von Dr. RUDOLF KOETSCHAU, Hamburg-Kl. Grasbrook.
(Eingeg. 16.12. 1918.)

In einem interessanten Aufsatz berichten v. P i l a t und v. P i o t r o k o w s k i¹⁾ über die Verarbeitung von galizischer Rohöl emulsion, welche als lästiges Abfallprodukt in bedeutender Menge in Boryslaw-Turstanowice gewonnen wird. Diese Emulsion besteht in der Hauptsache aus Rohöl und Salzwasser in den verschiedensten Zwischenstufen in bezug auf Konsistenz und Haltbarkeit. Zur Trennung dieser Emulsion in technischem Maßstabe wurde ein neues Verfahren mit Erfolg angewendet, welches gegenüber den bisher bekannten Methoden neben dem Vorzug der Einfachheit den der Billigkeit besitzt.

Ein entsprechendes Verfahren war seitens des Verfassers, dem die Versuche in den galizischen Rohölgebieten nicht bekannt waren, während des Krieges in die Raffinationspraxis der Mineralölwerke Albrecht & Co. Gea m. b. H. in Hamburg zur Verarbeitung der bei der Raffination von rumänischen Maschinenöldestillaten häufig entstehenden Emulsionen eingeführt worden. Es beruht auf der Erkenntnis, daß wässrige Emulsionen bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Wassers rasch ihre Beständigkeit verlieren.

Da die Beobachtungen des Verfassers eine Ergänzung der bei der Rohölverarbeitung in Galizien gewonnenen Resultate darstellen, seien sie im folgenden kurz beschrieben. Zuvor noch einige Worte über den genannten Aufsatz von v. P i l a t und v. P i o t r o k o w s k i.

Es fällt bei dieser Arbeit angenehm auf, daß Ergebnisse der modernen Kolloidchemie zur Lösung einer wichtigen erdöltechnischen Aufgabe herangezogen werden. Der Mineralölchemiker begnügt bekanntlich auf Schritt und Tritt dispersen Gebilden, und es kann nicht oft genug betont werden, daß ein gründliches Studium der physikalisch-chemischen Verhältnisse, namentlich der Adsorptionserscheinungen, zu überraschenden praktischen Ergebnissen führt²⁾.

Die Emulsionen sind nach W. O s t w a l d und v. W e i m a r disperse Systeme mit zwei flüssigen Phasen; die Teilchengröße schwankt, sie beträgt 0,1 μ bei Rohöl und 0,4 μ bei Zylinderölemulsionen. Man hat zwei Arten von Emulsionen zu unterscheiden, je nachdem die eine oder die andere Phase „dispers“ oder „geschlossen“ ist.

Von den zahlreichen Trennungsverfahren werden folgende erwähnt:

1. Auswählende Filtration, zum Teil verbunden mit Elektrolyse. Diese Verfahren sind nach Ansicht der Autoren auf Gemische bestimmter Teilchengröße beschränkt.
2. Einwirkung chemischer Agentien, z. B. Säuren.
3. Verwendung hochgespannter, elektrischer Ströme, welche die Bildung großer Wassertropfen begünstigen sollen. So benutzen C o t t r e l l und S p e e d in Amerika anscheinend mit Erfolg Wechselströme von 10—15 000 Volt Spannung; ähnlich verfahren die Amerikaner L a i r d und R a n e y. Die Kosten der erstgenannten Methode sollen 0,015 Doll. je Barrel betragen.
4. Anwendung von Wärme; erfolgt diese in offenen Gefäßen, so wird die Emulsion „geklärt“, was bei Rohölémulsionen sehr unständlich ist.

In geschlossenen Gefäßen erfolgt jedoch nach v. P i l a t und v. P i o t r o k o w s k i bei Temperaturen von etwa 120—130°

¹⁾ Petroleum 13, 1046 ff. [1918]; Bergbau u. Hütte, Nr. 15 [1918].

²⁾ Vgl. die sehr lesenswerte Schrift von W. O s t w a l d, Die Welt der vernachlässigen Dimensionen. Dresden und Leipzig 1915.

schnellste und quantitative Trennung innerhalb weniger Stunden²⁾; dieses Verfahren wird seitens der „Metangesellschaft“ mit Erfolg auf den Gruben Renata und in Tustanowice im Großbetriebe (40 000 kg in einer Charge) ausgeführt³⁾ und bedeutet eine sehr glückliche Lösung des Problems.

Die Ergebnisse der modernen physikalischen Chemie forderten diese Lösung. Nach Wilhelm Ostwalds klassischer Darstellung⁴⁾ entwickelten sich die Kolloidchemie, nachdem die große Bedeutung der Oberflächenenergie erkannt worden war. Bei allen Körpern, welche wenigstens nach einer Richtung weniger als 1 μ messen, muß die Wirkung der Oberfläche in Rechnung gezogen werden. Eine Emulsion oder Milch ist nun ein charakteristisches disperse Gebilde, dessen Trennung von selbst meist sehr langsam erfolgt. Betrachten wir z. B. eine Emulsion von Mineralöl- und Naphthenseifenlauge, so werden wir annehmen, daß infolge des Unterschiedes der spezifischen Gewichte ein Streben nach Trennung verliegt. Dagegen wirkt jedoch die innere Reibung des dispersen Systems, welche um so wirksamer ist, je kleiner die Teilchen sind. Die Fallgeschwindigkeit der Kügelchen ist nämlich nach der Stokeschen Formel proportional dem Quadrat des Radius und nimmt daher schnell ab, wenn die Teilchen sehr klein werden.

Man kann die Schwerkraft wieder wirksam machen und so eine Trennung erzwingen, wenn man die von der Masse abhängige Zentrifugalkraft benutzt. Diese bei der Milchentfettung allgemein übliche Methode ist jedoch bei Mineralölemulsionen praktisch nicht anwendbar. Auch das häufig angewandte Mittel der Filtration kommt für letztere nur in beschränkter Weise in Betracht.

Die Mineralölseifenemulsionen scheinen zu denjenigen flüssigen Systemen zu gehören, welche einen „kritischen Lösungspunkt“ haben, in dessen Nähe eine Konstanz der Emulsion zu beobachten ist, die sich allen Trennungsversuchen hartnäckig widersetzt. Es bedarf chemischer und physikalischer Eingriffe, um das Emulsionsgleichgewicht zu stören. Beschleunigen kann man dieses nach Wilhelm Ostwald durch alles, was den Stoffverkehr zwischen den einzelnen Tröpfchen erleichtert, z. B. durch Temperaturhöhung, Zusatz von geeigneten Lösungsmitteln u. a. m.

Der Verfasser hatte Gelegenheit, bei der Raffination schwerer Texasöle und rumänischer Destillate Emulsionen kennenzulernen, die von großer Beständigkeit waren. Wurden jedoch derartige Emulsionen nur 2 Stunden auf 4—5 Atmosphären erhitzt, so erfolgte glatte Trennung in Seifenlauge und sehr leicht auswaschbares Öl. Zu diesem Zweck wird einfach zwischen Laugeständer und Klärstander ein Druckgefäß, der sogenannte „Zerstörer“, eingebaut, welcher innen mit direktem Dampf geheizt wird.

L. Gurwitsch beschreibt⁵⁾ sehr anschaulich, wie sehr Emulsionsbildung und Hydrolyse der Naphthenseifen den Laugungsprozeß bei der Raffination der hochviscosen Mineralöldestillate erschweren. Dieser Autor betont mit Recht, daß die Frage der Emulsionsbildung trotz ihrer Wichtigkeit noch nicht genügend wissenschaftlich geklärt ist, und daß daher in den Raffinerien die Schwierigkeiten, wenn überhaupt, so nur mit empirischen Kunstgriffen bewältigt wurden.

Als bekannte Mittel erwähnt er den Zusatz geringer Mengen Ölsäure oder auch Naphthensäure und beschreibt das mikroskopische Bild der emulsionshemmenden Wirkung dieser Säuren. Die Emulsionen können die verschiedenartigste Konsistenz besitzen, wobei das Verhältnis von Lauge und Öl ausschlaggebend ist⁶⁾. Man kennt ganz dünne, milchige und steife, cremeartige Gebilde, die sich mit dem Messer schneiden lassen. Durch Ansäuerung wird natürlich sofortige Zerstörung bewirkt, wobei jedoch das ursprüngliche saure Öl wieder entsteht.

Eins der bekanntesten Mittel, welches die Komponenten erhält, ist Alkohol, der die Seifen aus dem System in normaler Weise herausläßt. Er ist jedoch nach Gurwitsch für die Fabrikation der gewöhnlichen Schmieröle zu teuer; nur bei der Herstellung der sogenannten Weißöle (Vaselinöle), die mittels Oleum gewonnen werden, sei der Alkoholzusatz allgemein üblich.

²⁾ Die Vff. weisen dabei experimentell nach, daß lediglich die Erhöhung der Temperatur über 100°, nicht aber die des Druckes ausschlaggebend ist.

³⁾ Die Vff. verweisen auf den Aufsatz von Moscicki und Kling, Zeitschrift „Metan“, Lemberg 1917.

⁴⁾ Grundriß der allgemeinen Chemie, 5. Auflage.

⁵⁾ Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. Berlin 1913.

⁶⁾ Vgl. Robertson, Kolloid-Z. 7, 7 [1910].

Die Raffination von zersetzen Destillaten scheint infolge der erhöhten Bildung von Sulfosäuren aus den Carburen besonders leicht Emulsionen zu ergeben. Auch bei der erwähnten Behandlung mit Oleum hat man ja mit dem Eintritt der Sulfogruppe ins Molekül zu rechnen. Aus demselben Grunde bietet auch die Reinigung rumänischer Öle Schwierigkeiten infolge der Anwesenheit von Carburen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Über die Sulfosäuren sagt Gurwitsch⁸⁾ folgendes, was mit den Erfahrungen des Verfassers durchaus übereinstimmt:

„Da diese Sulfosäuren, im Gegensatz zu den Naphthen- und Fettsäuren, nicht nur in Form von Alkalosalzen, sondern auch in freiem Zustande wasserlöslich sind, und ihre Lösungen kolloiden Charakter zu besitzen scheinen (die Sulfosäuren lassen sich z. B. aus der wässrigen Lösung leicht aussalzen), so lassen sich saure Erdöldestillate nicht nur durch alkalische Laugen, sondern schon durch reines Wasser emulgieren, und zwar um so leichter, je mehr Sulfosäure sich bei der Säureraffination gebildet hat; die mit rauhender Schwefelsäure gereinigten Destillate zeigen daher eine besonders starke Tendenz zur Emulsionsbildung sowohl bei der Neutralisation wie schon beim Waschen mit Wasser.“

Man kann mit bestem Erfolg das Verfahren der Erhitzung über den Siedepunkt des Wassers auch auf solche sulfosäure Emulsionen anwenden.

Starkes Mischen befördert erfahrungsgemäß die Bildung von Emulsionen bei der Langzeit hochviscosen Destillate, weshalb Gurwitsch davon abrat. In einem Betrieb, wo die nötigen „Zerstörer“ vorhanden sind, kann man ohne Bedenken kräftig mischen und geradezu auf Emulsionen hinarbeiten, die sich dann spielend in wenigen Stunden trennen lassen.

Daß die Konzentration der Lauge nicht zu hoch sein darf, wenn man Emulsionen vermeiden will, leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß die öllöslichen Seifen sehr leicht ausgesalzen werden. Auch hierauf braucht man bei dem Druckverfahren keine Rücksicht zu nehmen, da dieses unter allen Umständen glatte Trennungen gewährleistet.

Angesichts der komplizierten Verhältnisse, welche bei der Hydrolyse der Naphthenseifen in Gegenwart von viscosen Mineralölen auftreten, kommt Gurwitsch zu dem Ergebnis⁹⁾, daß es eigentlich vorteilhaft sei, die Neutralisation und die Auswaschungen mit möglichst starken Laugen bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen. Aber wegen der Gefahr der Emulsionsbildung wäre gerade das Umgekehrte geboten, denn „da es immerhin viel weniger Mühe kostet, ein Öl von Natronseifen zu befreien als eine Emulsion zu zerstören, so muß schließlich doch der letzteren Forderung Rechnung getragen werden“.

Alle diese Bedenken werden nun durch die Anwendung der Druckerhitzung hinfällig. Dieses Verfahren ist von dem Verfasser sowohl bei der Raffination hochviscosen Maschinenöldestillate als auch bei der Aufarbeitung der sogenannten Abfallaugen, welche teilweise ebenfalls Emulsionen darstellen, mit gutem Erfolge benutzt worden. Die Frage der Zerstörung von Mineralölemulsionen im Raffinationsprozeß kann somit als gelöst betrachtet werden. Es schien jedoch geboten, schon von vornherein die Bildung von Emulsionen zu vermeiden. Dies konnte der Verfasser dadurch erreichen, daß die gesäuerten Destillate unmittelbar unter Druck, bei 3 bis 5 Atmosphären Wasserdampfspannung, gelaugt wurden¹⁰⁾.

[A. 181.]

Waschen von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten.

Von C. H. Borrmann, Essen-Ruhr.

(Eingeg. 1./11. 1918.)

In dem schätzenswerten Aufsatz von Dr. F. Raschig, Ludwigshafen, über:

„Auslaugung von Flüssigkeiten in Waschsäulen mit Raschigs Ringen“¹¹⁾

ist auf die vielfachen Aufgaben hingewiesen, die uns in der Praxis auf dem Gebiete der Extraktion von flüssigen Körpern in immer weiterem Umfang entgegentreten. Die Lösung dieser

⁷⁾ loc. cit. S. 207.

⁸⁾ loc. cit. S. 209.

¹⁰⁾ Das Verfahren wurde von den Mineralölwerken Albrecht & Co., Hamburg, zum Patent angemeldet.

¹¹⁾ Angew. Chem. 31, I, [1918].