

Da solche Notjahre aber oft nacheinander auftreten, so sind die Kapitalinvestitionen für die erforderlichen ungeheuren Talsperrenräume für solche Ausnahmefälle zu groß.

Daher muß der Untergrund zur Aufspeicherung von Wasser durch Grundwasseranreicherung in großem Maße herangezogen werden. Hierfür ist zwar der fünffache Raum gegenüber oberirdischer Speicherung erforderlich; dieser Raum steht aber im Untergrunde in praktisch unbegrenzter Größe hierfür zur Verfügung. Die Forschung, vor allem die der Bodenkunde, hätte hier anzusetzen, um Mittel und Wege zu zeigen, wo in natürlichen Stromgebieten derartige unterirdische Stauräume vorhanden sind, und wo sich landwirtschaftliche Bewässerung und systematische Grundwasseranreicherung vereinigen lassen. Durch eine im großen durchgeführte Anreicherung des Grundwassers könnten also oberirdische Stauräume gespart werden, hierdurch wertvolles Kulturland und Siedlungen erhalten bleiben, der landwirtschaftliche Ertrag gesteigert und die Wasserführung der Flüsse ausgeglichen werden.

Zur Prüfung aller hiermit zusammenhängenden Fragen ist jedoch genaue Erforschung der Bedingungen und Möglichkeiten notwendig. Alle Teilgebiete der Forschung müssen daher vereinheitlicht werden, desgleichen die Planung, damit sie nicht durch Förderung einzelner Berufsstände oder Interessengruppen, sondern vom einheitlichen volkswirtschaftlichen und siedlungspolitischen Standpunkte aus durchgeführt werden kann. Hier müssen sich Agrikulturchemie, Technik, Meteorologie und Landwirtschaft die Hand reichen, um nach einheitlichen Richtlinien für die Allgemeinheit zu forschen.

#### Literaturübersicht.

- (1) *Vageler, P.*, Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens. Berlin 1932. Verlag J. Springer.
- (2) *Regierungsbaudirektor Momber*, Der Ausbau der Oder für Landeskultur und Schifffahrt. Deutsche Wasserwirtschaft 1934.
- (3) *Fischer, K.*, Niederschlag und Abfluß im Havel- und Spreengebiet. Anhang zum Jahresbericht des Berliner Zweigvereins der Deutschen Meteorologischen Gesellschaft. Berlin 1913.
- (4) Statistische Jahrbücher des Deutschen Reiches 1880—1934.
- (5) Wirtschaft und Statistik 1934. Heft 17.
- (6) Beilage zu „Ernährg. d. Pflanze“ 1/15. III. 1918.
- (7) *Sehera*, „Die Düngemessung in Trockengebieten“. — Ernährg. d. Pflanze. 15. 1. 32.
- (8) *Sehera*, Über die Wasser- und Nährstoffversorgung der Pflanze. Die Ernährung der Pflanze. 15. 2. 1933.
- (9) *Köhne, W.*, Grundwasserkunde 1928. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung.
- (10) *Friedrich, W.*, Messungen der Verdunstung vom Erdboden. Sonderdruck aus deutscher Forschung.
- (11) *Hellmann, G.*, Regenkarte von Deutschland. Berlin 1919.
- (12) *Fischer, Karl*, Die durchschnittlichen Beziehungen zwischen Niederschlag, Abfluß und Verdunstung in Mitteleuropa. Sonderdruck der Zeitschrift des deutschen Wasserwirtschafts- und Wasserkraftverbandes. Jahrgang 1921.
- (13) *Fischer, Karl*, Niederschlag, Abfluß und Verdunstung im Wesergebiet.
- (14) *Keller*, Niederschlag, Abfluß und Verdunstung in Mitteleuropa. Jahrbuch für die Gewässerkunde Norddeutschlands. — Besondere Mitteilungen Band I, Nr. 4 (Landesanstalt für Gewässerkunde.) — Berlin 1906, Mittler u. Sohn.
- (15) *Oehler, Th.*, Bewässerung und Wasserwirtschaft. Deutsche Wasserwirtschaft 1934.
- (16) *Sperling, W.*, Langjährige Wasserstands- und Abflussschwankungen in deutschen Flüssen. Deutsche Wasserwirtschaft 1934, Heft 8.
- (17) *Friedrich, W.*, Die Messung von Verdunstung vom Mittellandkanal an der Sehnde. Sonderdruck aus Wasserkraft und Wasserwirtschaft 1928.
- (18) *Köhne*, Das Grundwasser als Nothilfe bei Niederschlagsmangel. Deutsche Wasserwirtschaft 1934, Heft 10. [A. 7.]

## Die Herstellung von Schmieröl, Paraffin und Asphalt aus deutschen Erdöldestillationsrückständen.

Von Dipl.-Ing. WIDDECKE, Berlin.

(Eingeg. 25. Mai 1934.)

Arbeit aus dem Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Techn. Hochschule Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln, 25. Mai 1934.

Die bei der Erdöldestillation anfallenden schweren Rückstände, deren Siedebeginn bei 300—330° liegt, enthalten außer Asphalt meist noch Paraffin und Schmieröl. Bei der Gewinnung dieser Stoffe aus den Destillationsrückständen durch Destillation entstehen selbst unter Anwendung von Vakuum und Wasserdampf infolge der Überhitzung wertmindernde Abbauprodukte, die die Güte der Destillate herabsetzen. Die Schmieröle nehmen einen ungesättigten Charakter, an und der Schmelzpunkt der Paraffine wird niedrig. Infolgedessen werden Schmieröle nur selten aus asphaltreichen Destillationsrückständen hergestellt.

Wird jedoch die Trennung des Destillationsrückstandes in Schmieröl, Paraffin und Asphalt mit selektiven Lösungsmitteln bei Temperaturen unterhalb 200°, also in der flüssigen Phase durchgeführt, so tritt eine thermische Zersetzung nicht ein.

Die Anwendung selektiver Lösungsmittel, um Paraffin aus Schmierölen abzuschcheiden, hat in Amerika bereits einen größeren Umfang angenommen. Das zu entparaffinierende Schmieröl wird in einem Lösungsmittel vollständig gelöst und die Lösung dann auf eine tiefe Temperatur abgekühlt. Das Paraffin scheidet sich als schwerer lösliche Komponente ab und wird durch Abpressen in Filterpressen oder durch Abschleudern in Zentrifugen in bekannter Weise gewonnen. Das entparaffinierte Schmieröl hat meistens

einen Stockpunkt, der der Kühltemperatur der Lösung entspricht.

Die Eigenschaften der verwendeten selektiven Lösungsmittel, für die besonders Alkohole, Ketone, Äther und Ester, sowie flüssige schweflige Säure und auch verflüssigte, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe in Betracht kommen, müssen ungefähr folgende sein:

Das Lösungsmittel muß bei niedriger Temperatur sowohl für Öl als auch für Paraffin ein hohes Lösungsvermögen aufweisen; dabei muß es bei tiefer Temperatur eine hohe selektive Löslichkeit besitzen, d. h. eine Entmischung zwischen Lösungsmittel und Schmieröl darf trotz der tiefen Temperatur nicht eintreten; das gelöste Paraffin dagegen muß infolge seiner Unlöslichkeit bei den tiefen Temperaturen ausgeschieden werden.

Das Lösungsmittel soll weiterhin hinreichend starke physikalische Unterschiede zwischen der flüssigen und der festen Phase des Gemisches, also zwischen der Schmieröllösung und dem ausgeschiedenen festen Paraffin hervorrufen, so daß das Gemisch gut voneinander getrennt werden kann. Auch muß das Lösungsmittel aus rein wirtschaftlichen Gründen ohne hohe Verluste zurückgewinnbar sein.

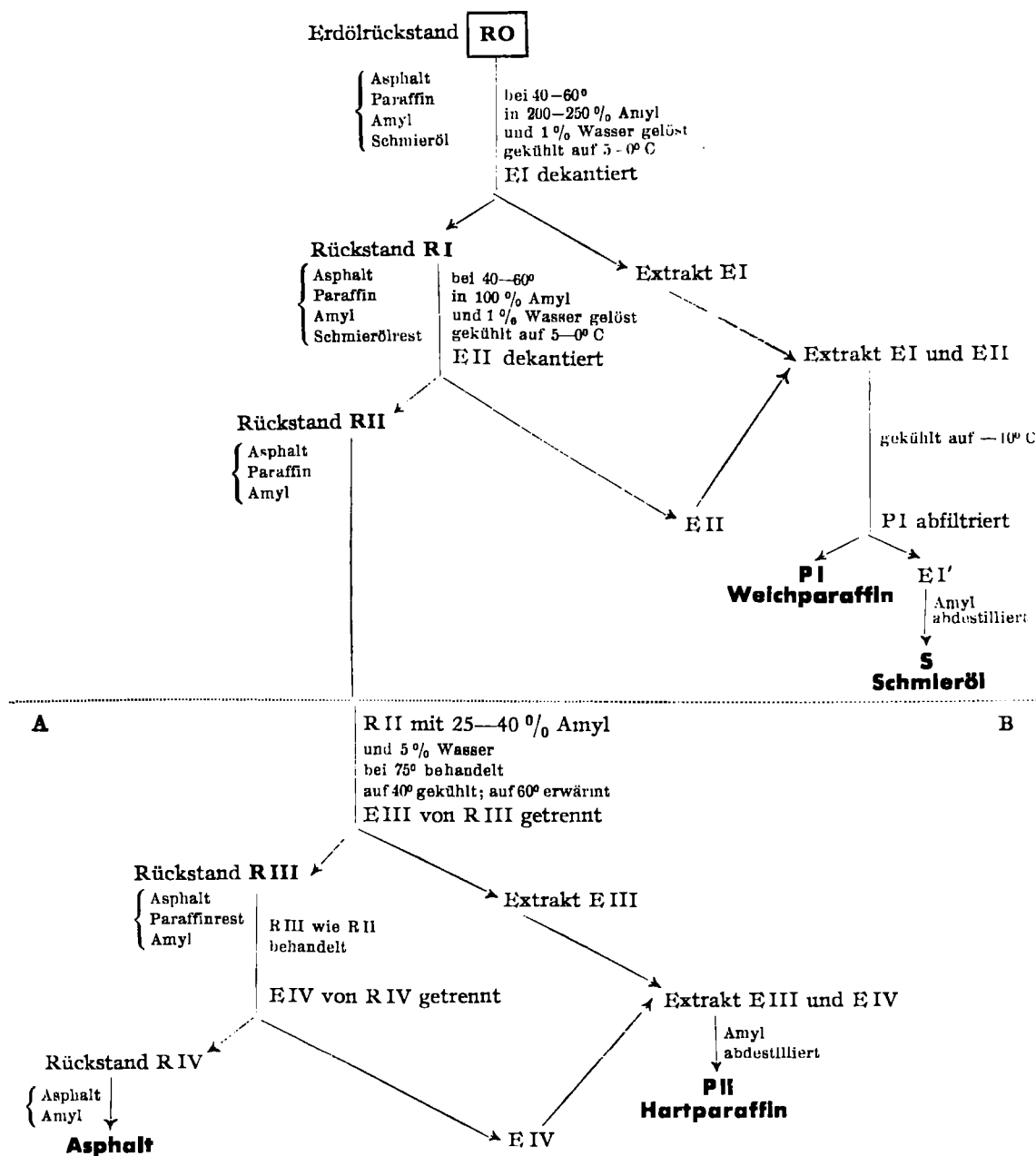
Die Anwendung selektiver Lösungsmittel nach dem beschriebenen Verfahren ist aber nicht möglich, wenn das zu entparaffinierende Öl noch Asphalt enthält, da durch

eine gleichzeitige Ausscheidung des Asphaltes die Paraffinschuppen zu kompakten Massen erstarren.

Nach dem Verfahren D. R. P. 549451 der Werschen-Weißenfelder Braunkohlen A.-G.<sup>1)</sup> können aus asphalthaltigen Destillationsrückständen unter Anwendung von Amylalkohol als selektivem Lösungsmittel Schmieröle gewonnen werden. Bei diesem Verfahren wird der Rückstand in Amylalkohol bestimmten Wassergehaltes heiß ge-

In Weiterverfolgung dieses Gedankens wurde das genannte Verfahren auf die Trennung des dann nur noch aus Asphalt und Paraffin bestehenden plastischen Bodensatzes in Paraffin und Asphalt ausgedehnt.

Der Bodensatz wird in stark wasserhaltigem Amylalkohol bei 75° gelöst. Bei der dann folgenden Abkühlung auf 50° scheidet sich Asphalt als flüssiger Bodensatz ab, das Paraffin bleibt aber gelöst. Durch nochmalige Extrak-



lost. Die Lösung wird dann auf 0° abgekühlt, wobei sich der Asphalt und das Paraffin als starre, nicht kristallisierte Masse ausscheiden. Die darüberstehende Lösung des Schmieröles wird dekantiert, und nach Abtreibung des Amylalkohols werden Schmieröle mit Stockpunkten von + 5° bis 0° erhalten. Durch nochmalige Extraktion können die letzten Reste Schmieröl aus dem abgeschiedenen Gemisch von Paraffin und Asphalt abgeschieden werden. Durch Tiefkühlung der Extrakte können aus diesen noch die Weichparaffine abgetrennt werden.

tion wird der Asphalt von dem restlichen Paraffin befreit. Das Paraffin scheidet sich beim Abkühlen des Extraktes auf + 10° vollständig aus und kann abgepreßt werden, wobei die Reste von Amylalkohol durch überhitzten Wasserdampf ausgetrieben werden.

An Hand der schematischen Skizze wird der Arbeitsgang bei der technischen Aufbereitung eines Destillationsrückstandes beschrieben.

Der Destillationsrückstand R 0 wird bei 40—60° in wäßrigem Amylalkohol gelöst, die Lösung wird unter Rühren auf 0° gekühlt; dabei scheidet sich ein Bodensatz R I aus Asphalt und Paraffin ab.

<sup>1)</sup> Vgl. Kohlenwasserstofföle Bd. 2, S. 457.

Von diesem Bodensatz wird der Extrakt E I abdekantiert. Zwecks vollständiger Entfernung des Schmieröles aus dem Rückstand R I wird dieser mit frischem wäßrigem Amylalkohol nochmals extrahiert; dabei fallen der Rückstand R II und der Extrakt E II an.

Die Schmierölextrakte E I und E II werden auf  $-10^{\circ}$  gekühlt. Dabei scheiden sich die Weichparaffine P I ab, die abfiltriert werden. Das aus dem entparaffinierten Extrakt E I' gewonnene Schmieröl S hat einen Stockpunkt von etwa  $-8^{\circ}$ .

Bei der Aufarbeitung des Rückstandes R II in seine Einzelbestandteile Paraffin und Asphalt wird dieser Rückstand bei  $75^{\circ}$  in stark wasserhaltigem Amylalkohol gelöst. Nur durch den hohen Wassergehalt von 5% wird beim Abkühlen auf  $40^{\circ}$  ein schnelles und vollständiges Absitzen des Asphaltes bewirkt, während Paraffin gelöst bleibt. Der Paraffinextrakt E III wird vom Rückstand R III durch Abhebern getrennt, dieser Rückstand R III daraufhin nochmals mit Amylalkohol durch Extraktion von den letzten Resten Paraffin befreit. Die beiden Paraffinextraktlösungen E III und E IV werden vereinigt und abgekühlt, wobei sich das Paraffin ausscheidet, das anschließend abgepreßt werden kann. Die Reste des Amylalkohols werden durch Wasserdampfdestillation abgeblasen, wodurch ein geruchfreies Hartparaffin P II erhalten wird. Aus dem Rückstand R IV wird der Amylalkohol abdestilliert; es bleibt der Asphalt zurück.

Der mit diesem Verfahren erzielte technische Fortschritt beruht darauf, daß bei vollständiger Rückgewinnung des Amylalkohols die Trennung eines Destillationsrückstandes unter Umgehung der Destillation und der

damit verbundenen unvermeidlichen thermischen Spaltung möglich ist.

In der anschließenden Tabelle sind Versuchsergebnisse mit deutschen Destillationsrückständen, die sich sowohl ihrer Herkunft, als auch ihrer Herstellung nach stark voneinander unterscheiden, angeführt. Da auf die Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen sowie auf die Verwendung gleicher Lösungsmittelmengen besonderer Wert gelegt wurde, können die Werte der Versuchsergebnisse unmittelbar miteinander verglichen werden.

	Volkenroda (Thüringen)	Nienhagen (Hannover)
<b>Erdöldestillationsrückstand:</b>		
Rückstand der ursprünglichen Erdölmenge in % .....	45	55
Stockpunkt in $^{\circ}\text{C}$ .....	28	5
Viscosität in $^{\circ}\text{E}$ bei $100^{\circ}\text{C}$ ...	4,5	6,3
Siedebeginn in $^{\circ}\text{C}$ .....	300	320
<b>Prozentuale Ausbeuten aus den Destillationsrückständen:</b>		
Schmieröl S I .....	63	36
(Stockpunkt $-5$ bis $-10^{\circ}$ )		
Weichparaffin P I .....	16	4,5
(Schmelzpunkt $30$ bis $40^{\circ}$ )		
Hartparaffin P II .....	11	2,5
(Schmelzpunkt $55$ bis $60^{\circ}$ )		
Asphalt R IV .....	7	54
Lösungsmittelrückstand und Verlust .....	3	3
	100,0	100,0
		[A. 4.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Quantitative „Lignin“-Bestimmung kleinster Holzmengen mittels Fluorwasserstoff.

Von Dr. WILLI KLATT.

(Eingeg. 7. Dezember 1934)

Chem. Institut der Universität Greifswald, Physikal.-Chem. Abteilung.

Es ist bekannt, daß wasserfreier Fluorwasserstoff Polysaccharide, wie z. B. Cellulose, unter Aufspaltung in einfache Zucker löst<sup>1)</sup>. Da das „Lignin“\*) hierbei ungelöst hinterbleibt, so ist damit eine Möglichkeit zur quantitativen Ligninbestimmung geschaffen.

Bei dieser Bestimmung hat man es ziemlich in der Hand, die Extraktion mittels Fluorwasserstoff so vorzunehmen, daß die Struktur des Holzes weitgehend erhalten bleibt, was hauptsächlich für Untersuchungen in botanischer Hinsicht von Bedeutung ist.

Andererseits wird es möglich, durch Variierung der Extraktionstemperatur helles bis dunkles Lignin zu erhalten, und zwar erhält man unterhalb Zimmertemperatur helleres Lignin. Es ist allerdings die Extraktionszeit bei tieferen Temperaturen wesentlich länger, so daß bei den nachfolgenden Bestimmungen stets bei Zimmertemperatur gearbeitet wurde. Für jede Bestimmung kamen etwa 0,5 g entharztes und getrocknetes Holz in Form von Schnitzel (etwa  $10-60\text{ mm}^3$  groß) zur Verwendung.

<sup>1)</sup> Vgl. K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, diese Ztschr. 46, 113 [1933].

\*) Bezüglich der sehr interessanten, mir leider nicht rechtzeitig bekannt gewordenen Arbeit von Prof. Hilpert, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 16 [1935] über die Nichtexistenz von Lignin im bisherigen Sinne sei folgendes beachtet:

Unter Lignin sind hier die bei der Entfernung der Cellulose (u. Pentosane) aus harzfreiem Holz mittels HF entsprechend anfallenden Produkte verstanden, obwohl gemachte Beobachtungen annehmen ließen, daß es sich um „verschiedene Lignine“ handeln könne. Einwirkungsart, -dauer und -temperatur des Fluorwasserstoffs waren hierbei nicht immer ohne Einfluß.

Die einzelnen Hölzer verhalten sich gegenüber Fluorwasserstoff verschieden; bei Pappelholz z. B. ließ sich zunächst die Struktur nicht erhalten. Das Lignin wurde hierbei stets als feine pulverförmige Masse gewonnen, während z. B. Fichten- und Kiefernholz recht robuste Einwirkungen des Fluorwasserstoffes vertrugen und in der Form der angewendeten Schnitzel weitestgehend erhalten blieben.

Für die Ligninbestimmung ergeben sich zwei Möglichkeiten der Ausführung: Bei nicht zerfallendem Lignin wird das getrocknete Holz einfach im Platinerlenmeyerkölbchen<sup>2)</sup> mit etwa  $20\text{ cm}^3$  wasserfreiem Fluorwasserstoff von etwa  $0^{\circ}$  übergossen, bei Zimmertemperatur ungefähr  $15-20$  min stehengelassen und dekantiert; der Vorgang wird 2-3mal in natürlich kürzeren Zeitabschnitten wiederholt. Nach dem letzten Dekantieren wird das Lignin langsam mit Wasser versetzt, dekantiert und eine kurze Zeit mit Wasser gekocht, um eventuell vorhandenes, rückgebildetes Polyglucosan zu hydrolysieren und herauszulösen, sowie auch adsorbierten Fluorwasserstoff, der verhältnismäßig fest zurückgehalten wird. Sodann wird noch warm abfiltriert und des öfteren mit kleinen Portionen heißem Wasser nachgewaschen, bei  $80-100^{\circ}$  zur Konstanz gebracht und gewogen.

Auf diese Weise wurde eine größere Zahl Ligninbestimmungen von Fichtenholz ausgeführt, die sehr gut übereinstimmende Resultate lieferten.

Beispiel: Es ergeben sich bei einer Durchschnittsprobe aus  $0,505\text{ g}$  Fichtenholz nach dieser Bestimmungsweise

<sup>2)</sup> Natürlich sind auch Kölbchen aus Ag, Cu, V2A-Stahl geeignet