

## Verwertung von Sulfitablauge zur Herstellung von Kunststoffen

Von Dr. HERMANN RICHTZENHAIN

Aus dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide.

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Das Problem, Sulfitablauge zu verwerten, ist ungefähr genau so alt wie die Sulfitzellstoffindustrie selbst. Bei der heutigen Sulfitzellstoffproduktion bleiben in Deutschland jährlich rund 1 Million t fester Substanz (Hemicellulosen und Ligninsulfosäure) in der Sulfitablauge gelöst. Daß die Verwertung einer derartigen Substanzmenge ein wirtschaftliches Problem ersten Ranges ist, braucht heute nicht mehr begründet zu werden. Da die Sulfitablauge aber auch nicht immer einfach abgelassen werden konnte, ohne eine besonders für die Fischerei äußerst schädliche Verschmutzung der Flüsse zu verursachen, wurde ihre Beseitigung für viele Zellstoffbetriebe eine Notwendigkeit. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Lauge einer rationellen Verwertung zuzuführen. Abgesehen von der Verwertung kleinerer Mengen zur Herstellung von Gerbstoffen, Wasch- und Textilhilfsmitteln und für sonstige Zwecke gibt es für die Hauptmenge auch heute noch keine nutzbringende Verwendung. In vielen Werken wird sie bis zu einem Gehalt von ungefähr 50 % Trockensubstanz eingedampft und verfeuert, was natürlich bei solchen großen Flüssigkeitsmengen mit einer erheblichen Kapitalsanlage verbunden ist. Das einzige Verfahren, das eine allgemeinere Anwendung gefunden hat, beruht auf der Vergärung eines Teils der in der Abblauge enthaltenen Zucker, wodurch Alkohol und neuerdings auch Butanol gewonnen wird. Aber auch hierbei bleibt die Hauptmenge der gelösten Substanzen unverwertet.

In den letzten Jahren wurde nun von Guy C. Howard in der *Marathon Paper Mills Co.* in Rothschild (Wisconsin) ein Verfahren entwickelt, das allem Anschein nach eine nutzbringende Verwertung der Sulfitablauge ermöglicht. Über dieses Verfahren, das noch dauernd weiterentwickelt wird, soll hier auf Anregung der Schriftleitung dieser Zeitschrift ein kurzer Überblick gegeben werden.

Der Hauptprozeß dieses Verfahrens<sup>1)</sup> besteht in einer fraktionierten Fällung der Sulfitablauge mit Kalk, wodurch eine Trennung in Calciumsulfit, basischen ligninsulfosauren Kalk und eine kohlenhydrathaltige Abblauge erreicht wird. An diesen Prozeß, der im folgenden beschrieben wird, schließt sich eine Reihe von Verfahren an, nach welchen der anfallende basische ligninsulfosaure Kalk zu wertvollen Produkten, insbesondere zu Kunststoffen, weiterverarbeitet werden kann.

Für die Kalkfällung wird die heiße Sulfitablauge aus dem Zellstoffkocher zusammen mit einem Teil der Waschwasser in großen Vorratsbehältern gesammelt, wobei mehr als 90 % der bei der Sulfitkochung aus dem Holz herausgelösten Substanz erfaßt werden. Vom Vorratsbehälter fließt die Sulfitablauge in das erste Reaktionsgefäß, in welchem sie mit Kalk bis  $pH = 10,5$  versetzt wird, wobei ein sich gut absetzender Niederschlag ausfällt, der aus Calciumsulfit neben wenig Calciumsulfat und einer kleinen Menge ligninsulfosaurem Kalk besteht und auf reines Calciumsulfit verarbeitet wird. Zu der vom Niederschlag abgetrennten Flüssigkeit wird im zweiten Reaktionsgefäß Kalk bis  $pH = 12$  zugegeben, wobei die Hauptmenge der Ligninsulfosäure in Form eines gelben, flockigen Niederschlags als basisches Kalksalz ausfällt, um weiter verwertet zu werden. Die von dieser Fällung abfließende Flüssigkeit wird in einem dritten Reaktionsgefäß mit überschüssigem Kalk behandelt, um den Rest der Ligninsulfosäure auszufällen, welche sich mit viel unverbrauchtem Kalk absetzt. Dieser letzte Niederschlag wird dann zur Fällung der frischen Sulfitablauge im ersten Reaktionsgefäß benutzt, so daß eine fast restlose Erfassung der Ligninsulfosäure erreicht wird. Die nach dieser dreimaligen Kalkbehandlung übrigbleibende Lauge enthält von den ursprünglich in der Abblauge gelösten Substanzen nur noch die Kohlenhydrate und kann, wenn für letztere keine Verwertungsmöglichkeit gefunden wird, ohne große Verschmutzungsgefahr abgelassen werden.

Obwohl bei diesem Prozeß beträchtliche Mengen Calciumsulfit zurückgewonnen werden und unter Kalk- und Schwefelersparnis zur Herstellung frischer Kochsäure dienen, hängt

seine Wirtschaftlichkeit von der Verwertung des ligninsulfosauren Kalks ab. Dieser wird nach der Fällung im zweiten Reaktionsgefäß mittels Drehfilter abgetrennt und bildet einen Filterkuchen mit ungefähr 70 % Wassergehalt, welcher sich durch weiteres Pressen auf 50 % verringern läßt. In diesem Zustand kann der ligninsulfosaure Kalk mit 10 % Kohlenstaub vermischt als Brennmaterial verfeuert werden. Abgesehen von dieser wenig nutzbringenden Möglichkeit, wurden aber noch bessere Verwertungsverfahren gefunden. Ausgehend von der längst bekannten Tatsache, daß die Ligninsulfosäure die Trägerin der gerbenden Eigenschaften der Sulfitablauge ist, gelang es, aus dem vorliegenden reinen Kalksalz viel wertvollere Gerbstoffe zu erhalten, als es durch bloßes Eindicken der Sulfitablauge möglich war. Diese sind als Natrium- und Magnesiumsalz der Ligninsulfosäure unter dem Namen „Maratan“ seit längerer Zeit im Handel. Ein anderes Produkt, das aus dem ligninsulfosauren Kalk seit längerer Zeit hergestellt wird und guten Absatz findet, ist ein Zementzusatzmittel. Dieses erhöht die Plastizität des Zements, so daß ein geringerer Wasserzusatz nötig ist und infolgedessen schnelleres Erhärten eintritt. Weitere Präparate finden Verwendung zur Reinigung von Kesselspeisewasser und als Dispergiermittel.

Einen weit größeren Erfolg als die bisher erwähnten Produkte brachte jedoch die Verarbeitung des ligninsulfosauren Kalks auf Vanillin, welche gleichzeitig eine Vorstufe für die Herstellung von Kunststoffen bildet. Obwohl auf Grund der Ansichten K. Freudenberg's über die Konstitution des Lignins die Möglichkeit einer technischen Gewinnung von Vanillin aus Lignin nahe lag und auch mehrmals versucht wurde, gelang es erst G. C. Howard, ein rentables Verfahren zu finden<sup>2)</sup>, nach welchem heute bereits mehr als ein Drittel der gesamten amerikanischen Vanillinproduktion gedeckt wird. Nach diesem Verfahren wird der ligninsulfosaure Kalk mit Natronlauge unter Druck erhitzt, wobei ungefähr 4 % des Lignins als Vanillin erhalten werden, welches ebenfalls nach einem äußerst einfachen Verfahren<sup>3)</sup> aus der alkalischen Lösung mit Butanol als Natriumsalz extrahiert wird. Nach der Extraktion des Vanillinnatriums wird die alkalische Lauge weiterverarbeitet, um daraus Ligninplatten, plastische Massen, die sich durch Pressen oder Spritzen verformen lassen, und Spezialharze für Lacke, Imprägnierungen und Klebstoffe herzustellen. Die Ligninplatten werden bereits seit längerer Zeit produziert, während für die plastischen Massen und die Spezialharze die Versuchsproduktion erfolgreich abgeschlossen ist.

Zur Herstellung von Ligninplatten wird Holzmehl mit der aus dem Vanillinbetrieb stammenden alkalischen Abblauge erhitzt, worauf aus dieser Mischung, der Papierfabrikation entsprechend, Bogen hergestellt werden. Es kommt also bei diesem Prozeß zu dem natürlichen Ligningehalt des verwendeten Holzmehls noch eine Harzkomponente aus den Abbauprodukten der Ligninsulfosäure hinzu, so daß gewissermaßen eine „lignin“-reichere Masse entsteht; ihr „Lignin“-Gehalt kann innerhalb gewisser Grenzen variiert werden, so daß verschiedene Sorten hergestellt werden können, um alle Bedürfnisse der Plattenindustrie zu befriedigen.

Die versandfertigen Ligninbogen sind braun gefärbt und können entweder in Rollen jeder Breite von 10–250 cm oder bereits fertig zugeschnitten geliefert werden. Sie sind etwa 0,38 mm dick, und 1 m<sup>2</sup> wiegt 195 g. Die Herstellung von Platten geschieht in der üblichen Weise, indem eine Anzahl Bogen aufeinandergelegt und heiß gepreßt wird. Die gepreßten Platten haben eine Dicke von ungefähr 40 % der Bogendicke vor dem Pressen. Z. B. geben 100 ungepreßte Bogen mit 3,8 cm Dicke eine etwa 1,5 cm dicke Platte. Die Ligninplatten können in verschiedenen Stärken von 0,15 mm durch Pressen eines einzigen Bogens bis zu 5 cm oder mehr hergestellt werden, je nach der Anzahl der verwendeten Bogen. Die Platten sind schwarz und können matt bis hochglänzend hergestellt werden. Wenn farbige Platten gewünscht werden, kann irgendeine gefärbte Preßmasse als Oberflächenschicht zusammen mit den Ligninbogen

<sup>1)</sup> Amer. Pat. 1 699 845, 1856558.

<sup>2)</sup> Amer. Pat. 2 057 117.

<sup>3)</sup> Amer. Pat. 2 104 701.

zur Platte gepreßt werden oder es können die fertigen Platten mit einer großen Zahl gefärbter, im Handel befindlicher Harze überzogen werden. Auf diese Weise können Platten mit der Farbe und den chemischen Eigenschaften derjenigen Masse hergestellt werden, die gerade als Oberflächenschicht verwendet wird. Die Ligninplatten lassen sich ausgezeichnet nageln und bohren und wie Metalle oder andere Preßstoffe bearbeiten. Sie sind ein zähes, ölfestes Material, das in dünnen Lagen äußerst biegsam ist. Seine Wasserfestigkeit reicht bis jetzt allerdings für viele Zwecke nicht aus und muß noch erheblich verbessert werden. Folgende Tabelle zeigt einige Eigenschaften dieses Produkts:

Dichte.....	1,36—1,40	Formdruck.....	70—140 kg/cm <sup>2</sup>
Zugfestigkeit.....	500—1050 kg/cm <sup>2</sup>	Formtemperatur.....	etwa 200°
Druckfestigkeit.....	1750—2450 kg/cm <sup>2</sup>	Wasseranfnahme in 24 h.	0,5—3%
Biegefestigkeit.....	770—1750 kg/cm <sup>2</sup>		

Neben diesen Ligninplatten verdient die Herstellung plastischer Massen steigende Beachtung. Diese lassen sich nach den üblichen Verfahren wie Pressen und Spritzen verarbeiten oder können durch Zusätze, z. B. Formaldehyd, genau wie Phenolharze, zu denen man sie ihrer chemischen Natur

nach vielleicht rechnen kann, gehärtet werden. Obwohl sie wegen ihrer dunklen Farbe nicht für alle Zwecke verwendet werden können, werden sie sich wegen ihrer leichten Verarbeitbarkeit, ihrer guten mechanischen Eigenschaften und ihrer außerordentlichen Billigkeit sicherlich bald einführen.

Zur Frage der Wirtschaftlichkeit des Howard-Prozesses ist zu bemerken, daß er in Amerika zurzeit erheblichen Gewinn bringt, der sich vermutlich durch Steigerung der laufenden Produktion und durch Herstellung neuer Produkte noch erhöhen wird. Um in Deutschland eine Verarbeitung der Sulfitablauge nach diesem Verfahren zu ermöglichen, ist es vor allen Dingen notwendig, die Wasserfestigkeit der bisher dargestellten Ligninkunststoffe zu verbessern. Wenn dieses Ziel nach weiteren Versuchen erreicht ist, so werden diese billigen Ligninkunststoffe trotz der scharfen Konkurrenz durch die große Zahl unserer hochwertigen Kunststoffe einen genügend aufnahmefähigen Absatzmarkt finden. Damit wäre für unsere Sulfitzellstoffindustrie sicherlich ein bedeutender Fortschritt erzielt.

Eingeg. 3. August 1940. [A. 60.]

## Die Lage des Acetessigester-Gleichgewichts in Kohlenwasserstoffgemischen

Von HEINZ FANDRE

Aus dem Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratorium Göttingen

Durch die Untersuchungen von K. Meyer<sup>1)</sup> wissen wir, daß die Lage des Gleichgewichts zwischen der Keto- und der Enolform des Acetessigesters durch ein Lösungsmittel stark beeinflusst wird. So liegen im reinen Acetessigester 7,7% Enolform vor, deren Menge sich beim Lösen in Wasser auf fast Null vermindert, in anderen Lösungsmitteln auf 12 (Äthylalkohol), 16,2 (Benzol) oder 46,4% (Petroläther) ansteigt. Zweck der vorliegenden Untersuchung war, zu prüfen, ob diese Verschiebung des Gleichgewichts dazu verwendet werden kann, die Zusammensetzung eines qualitativ bekannten Gemisches von Lösungsmitteln quantitativ zu analysieren. In dem untersuchten Fall der Mischungen von Kohlenwasserstoffen schien nach den Zahlen der Literatur die Möglichkeit hierfür vorzuliegen, da die Unterschiede der Enolprozentage z. B. in Benzol und Petroläther verhältnismäßig groß sind. Die Verschiebung des Gleichgewichts tautomerer Formen durch ein Lösungsmittel ist als eine Funktion der Löslichkeiten der einzelnen tautomerer Formen in dem Lösungsmittel erkannt worden [Van t'Hoff, Dimroth<sup>2)</sup>]. So schließt sich diese Methode im Prinzip anderen zur Analyse von Kohlenwasserstoffmischungen benutzten an, wie etwa der Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur im „Anilinpunkt“<sup>3)</sup>.

Lage und Einstellung des Gleichgewichtes. In der Mischungsreihe Acetessigester-Lösungsmittel ist der Gleichgewichtszustand nicht konstant, sondern von der Gesamtkonzentration an Acetessigester abhängig. In Abb. 1 ist diese Abhängigkeit der Enolprozentage des vorhandenen Acetessigesters von seiner Konzentration dargestellt. Man sieht, daß mit wachsender Verdünnung ein Anstieg der Enolisierung erfolgt, ohne daß ein Grenzwert zu erkennen wäre. Zur Charakterisierung eines Lösungsmittels durch die Lage des Acetessigester-Gleichgewichts ist es daher notwendig, eine bestimmte Acetessigesterkonzentration festzulegen. Diese Konzentration muß so gewählt werden, daß einmal die Unterschiede für die einzelnen Lösungsmittel möglichst groß werden, daß zweitens völlige Lösung des Acetessigesters vorliegt und daß drittens eine für die analytische Bestimmung ausreichende Menge Acetessigester vorhanden ist. Aus diesen Überlegungen wurde für die Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen eine Konzentration von 8 Vol.-% Acetessigester zugrunde gelegt.

Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, schwankt von Lösungsmittel zu Lösungsmittel sehr stark; in Benzinlösungen zieht sie sich über Tage hin. Diesem Nachteil für die analytische Bestimmung kann durch eine Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung abgeholfen

werden. Durch die Untersuchungen von Meyer und von Knorr<sup>4)</sup> ist bekannt, daß die Einstellung des Gleichgewichts durch Säuren und durch Basen katalysiert wird. Bei der Suche nach einem geeigneten Katalysator wurde gefunden, daß feste, wasserfreie Soda diesen Zweck in einfachster Weise erfüllt. In Tab. 1 sind Beispiele für den Verlauf der Gleichgewichtseinstellung mit und ohne Zusatz von Katalysator angegeben.

Tabelle 1.

	nach	15 min	30 min	1 h	5 h	24 h	50 h	
Benzol: ohne Soda		12,6	14,2	15,2	16,5	—	—	% Enol
mit Soda		14,3	15,7	16,5	16,5	—	—	% Enol
Hexan: ohne Soda		12,3	—	17,8	—	39,3	40,5	% Enol
mit Soda		31	—	40,5	—	40,5	—	% Enol

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. Chem. Ges. 44, 1138 [1911].

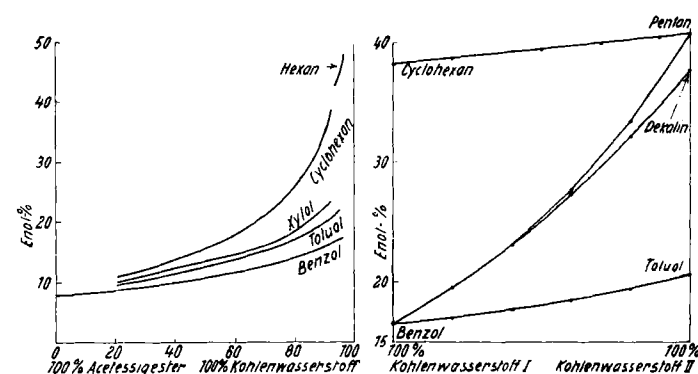


Abb. 1.

Abb. 2.

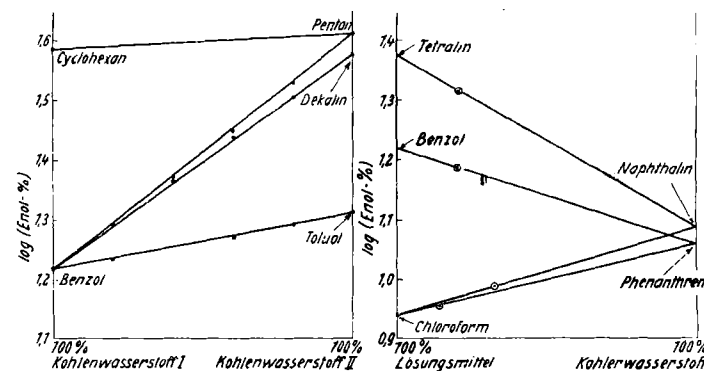


Abb. 3.

Abb. 4.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 380, 212 [1911]; Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2718 [1911].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 399, 91 [1913].

<sup>3)</sup> Engler-Höfer: Das Erdöl; Holde: Kohlenwasserstoffe und Fette.