

Werk

Titel: Über die Gewinnung von Sprit aus Sulfitablauge

Autor: Hägglund , Erik

Ort: Berlin

Jahr: 1918

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0006 | LOG_0023

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Herausgegeben von

Dr. Arnold Berliner und Prof. Dr. August Pütter

Sechster Jahrgang.

18. Januar 1918.

Heft 3.

Über die Gewinnung von Sprit aus Sulfitablauge.

Von Dr. Erik Hägglund, Essen.

Sulfitablauge ist, wie bekannt, ein Abfallprodukt der Zellulosefabrikation nach dem Sulfitverfahren. Dabei wird Holz, vorzugsweise Fichtenholz, bei einer Temperatur bis zu etwa 140° mit einer Lösung von Calciumsulfit in schwefliger Säure behandelt. Nach der Kochung bleibt die Zellulose des Holzes zurück, während die sogenannten inkrustierenden Bestandteile in Lösung gehen. Diese Lauge nennt man Sulfitablauge.

Zum richtigen Verständnis des Sulfitzellstoffprozesses ist es notwendig, die Zusammensetzung des Fichtenholzes zu kennen, die durch die bahnbrechenden Arbeiten von *Klason*¹⁾ aufgeklärt worden ist. Auf aschefreie Substanz berechnet, enthält Fichtenholz:

Zellulose	etwa 50 %
Andere Kohlenhydrate	„ 16 %
Lignin	„ 30 %
Protein	„ 0,7 %
Harz und Fett	„ 3,3 %
	100 %

Den mit „andere Kohlenhydrate“ bezeichneten Produkten hat *Klason* den Namen Lignosane gegeben. Sie sind deshalb von großem Interesse, weil sie den Ursprung der in der Sulfitablauge vorhandenen Kohlenhydrate bilden, und infolgedessen das Ausgangsmaterial für den Sulfit-sprit ausmachen.

Die ersten eingehenden Untersuchungen über die Lignosane wurden von *Tollens* und *Lindsey*²⁾ und von *Krause*³⁾ ausgeführt. Letzterer hat im wesentlichen Pentosen, Mannose, Fruktose und kleine Mengen Galaktose nachgewiesen, dagegen keine Glukose. Der Verfasser hat gefunden, daß die Lignosane im wesentlichen aus Pentosen, Mannose und kleinen Mengen Galaktose und Fruktose bestehen⁴⁾. Glukose konnte nicht nachgewiesen werden. In letzter Zeit hat *Klason*⁵⁾ seine früheren Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzgummis fortgesetzt. Er geht wie *Krause* und der Verfasser von der Sulfitablauge aus und es ist ihm gelungen, die Lignin-substanzen von den Kohlenhydraten vollständig zu

trennen, wodurch es möglich war, eine genauere Bestimmung der Lignosane zu bekommen. Er gibt die Zusammensetzung wie folgt an:

	% des Holzgewichtes	% der Lignosane
Glukose	7,9	49,4
Mannose	2,5	15,6
Galaktose	1,3	8,1
Arabinose	4,3	26,9
	16,0	100,0

Diese Zuckerarten sind nicht als solche im Holze vorhanden, sonst würde man ja schon durch Extraktion mit Wasser erheblich mehr, als in Wirklichkeit der Fall ist, herauslösen können. Es wird vielfach angenommen, daß die Lignosane glukosidartig an Lignin gebunden sind. Andererseits glaubt man, die Zuckerarten seien im Holze als Polysaccharide vorhanden. Es ist wahrscheinlich, daß ein Teil der Lignosane chemisch gebunden ist, denn durch wiederholte Behandlung mit siedendem Wasser und Alkohol war es nicht möglich, mehr als etwa 10 % des Holzgewichtes an Lignosanen herauszulösen, während, wie bereits angegeben wurde, das Holz etwa 16 % davon enthält.

Wird das Holz unter Druck mit verdünnter Säure behandelt, so gehen die Lignosane zuerst in Lösung. Gleichzeitig löst sich ein Teil der Zellulose. Bei Calciumbisulfitlösungen ist es dagegen möglich, die Zellulose unverändert zu lassen, während die Lignosane in Lösung gehen. Ein Teil der Kohlenhydrate bleibt als Polysaccharide in der Lauge. Sie reduzieren Fehling-Lösung nicht oder nur sehr wenig. Die Vergärbarkeit derselben ist sehr gering. Eine notwendige Bedingung für einen hohen Gehalt an vergärbarem Zucker in der Abblauge ist also, die Zellstoffkochung so zu leiten, daß die Lignosane ausgelöst und hydrolysiert werden, ohne daß dabei die Qualität der Zellulose verschlechtert wird. Man muß ferner darauf achten, daß die in Lösung gegangenen Zuckerarten durch einen nicht zu hohen Gehalt der Kochlauge an schwefliger Säure zu stark abgebaut werden. Der Verfasser hat aus einer Reihe von Versuchen in *Bergvik* die Bedingungen für einen guten Gehalt der Ablauge an vergärbarem Zucker festgestellt, unter gleichzeitiger Gewinnung eines starken Zellstoffes in höchster Ausbeute. Über diese Versuche hat der Verfasser in der Monographie „Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol“ berichtet. Es heißt dort S. 11 ff:

„Aus diesen Versuchen wurden dann alle diejenigen zusammengestellt, bei welchen alle Bedingungen, außer einer einzigen, nämlich der

¹⁾ Vgl. die Monographie von *Klason*: Beiträge zur Kenntnis der chem. Zusammensetzung des Fichtenholzes. Berlin 1911.

²⁾ Liebigs Annalen 267, 341 (1891).

³⁾ Chem. Ind. 29, 217 (1906).

⁴⁾ Biochem. Zeitschr. 70, 416 (1915).

⁵⁾ Festschrift Dr. *Kemp*, S. 217. Stockholm 1917.

Konzentration der freien SO_2 ähnlich waren. Da in der Praxis im allgemeinen die Temperatursteigerung des Kochers eine fast konstante ist, so richtet sich das Hauptaugenmerk auf den Einfluß der Kochlauge auf die Zuckerbildung.

Bei diesen Versuchen war die Konzentration der gebundenen schwefligen Säure 1,15 %, während die freie schweflige Säure 3,00 bis 2,40 % betrug. Das Maximum der Temperatur der Kochung war 135° und die Erhitzung der Kocher wurde so geführt, daß die Temperatur der Kocher nach 4 bis 5 Stunden 100 bis 105° war. Der Anstieg und der Verlauf der Temperatur während der Kochung ist aus der Kurvenzeichnung Fig. 1 deutlich zu ersehen.

Ich habe in Fig. 1 graphisch den Verlauf der Zuckerbildung unter vier verschiedenen Bedingungen dargestellt. Dabei wurden sowohl Kurven für den durch Reduktion bestimmten Zucker, wie solche des gärfähigen Zuckers eingezeichnet.

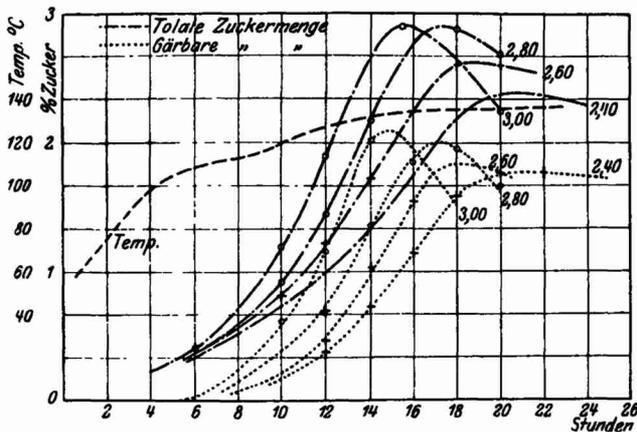


Fig. 1.

Jede von diesen ist aus den Ergebnissen einer größeren Anzahl von Untersuchungen, welche in der Tat nur wenig voneinander abwichen, durch Interpolation bestimmt worden.

Bei Betrachtung dieser Kurven sieht man nun, daß mit steigender Konzentration der freien SO_2 die Auflösung des Zuckers beschleunigt wird. Bei einer Laugenzusammensetzung von 1,15 % gebundener SO_2 und 3,00 % freier SO_2 wird das Maximum der Zuckerbildung bei einer Kochzeit von 15 Stunden erreicht, während man die Höchstaussbeute an Zucker bei einer Lauge mit 1,15 % von gebundener SO_2 und 2,40 % freier SO_2 erst nach einer Kochzeit von 18 bis 20 Stunden erreichen kann¹⁾.

Hierbei ist aber noch etwas anderes zu bemerken: Je höher die Konzentration der freien SO_2 ist, desto eher und schneller wird die erhaltene Zuckermenge wieder zerstört. Die schließliche Zuckerquantität ist also in hohem

¹⁾ Es muß hier bemerkt werden, daß die schweflige Säure vor der Abstellung des Kochers durch teilweise Abgasung nicht entfernt werden darf.

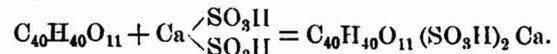
Grade davon abhängig, wann die Kochung beendet wird. Aus der Figur scheint hervorzugehen, daß die vergärbaren Zuckerarten leichter zerstört werden als die Pentosen.

Glücklicherweise trifft es sich nun im allgemeinen, daß bei größerem Gehalt an freier SO_2 die Kocher „rascher gehen“, d. h. die Kochung früher beendet ist. Aus diesem Grunde ist die Kochung häufig zu derselben Zeit fertig, wenn das Maximum von Zucker gerade erreicht ist.

Daß die Zuckerbildung bei höherem Gehalt an freier SO_2 rascher verläuft, ist in vollkommener Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie. Für die Inversions- bzw. Hydrolysegeschwindigkeit ist offenbar der Gehalt an freien Wasserstoffionen maßgebend. Die Konzentration der H-Ionen beruht nur auf der Menge von „freier“ schwefliger Säure. Wenn man bei konstantem Gehalt der Gesamtmenge von SO_2 die gebundene SO_2 , d. h. die Kalkmenge, vermehrt, dann muß die Geschwindigkeit der Zuckerbildung kleiner werden. Dies wurde auch vom Verfasser beobachtet.

Die oben erwähnte, für die Zuckerbildung günstige Zusammensetzung der Kochlauge ist auch nach den Erfahrungen in der Praxis für die Herstellung von gutem Sulfitzellstoff besonders geeignet. Es ist nämlich eine seit langem bekannte Tatsache, daß die Kochung am besten verläuft, wenn der Gehalt an freier schwefliger Säure etwa 70 % der Gesamtmenge bildet¹⁾.

Das Lignin geht bei der Kochung in Lösung unter Bildung eines lignosulfosauren Calciumsalzes:



Dieses letztere Salz kann noch 2 Moleküle SO_2 binden. Diese werden jedoch nur reversibel gebunden. Das erklärt der Umstand, daß die Abblauge, wenn sie längere Zeit in freier Luft steht, Gips absondert. Mit kaustischem Kalk ist es, wie der Verfasser nachgewiesen hat, möglich, den reversibel gebundenen Sulfit abzusondern. Diese Abspaltung geht besonders in der Hitze glatt.

Die Abblauge enthält nach dem Verlassen der Kocher freie und an Kalk gebundene schweflige Säure und außerdem Calciumsulfit, das, wie erwähnt, schwach an Lignin gebunden ist. Vor der Vergärung ist es notwendig, diese vollständig zu entfernen. Schweflige Säure ist, wie bekannt, für die Hefe ein sehr starkes Gift, so daß schon sehr kleine Mengen genügen, um innerhalb kurzer Zeit die Gärung zu verhindern.

Die Abblauge wird daher heiß neutralisiert. Das geschieht, wie der Verfasser nachgewiesen und im Betrieb durchgeführt²⁾ hat, am besten mit Kalk und feingemahlenem Calciumcarbonat. Es würde hier zu weit führen, näher darauf ein-

¹⁾ Vgl. Klason, Arkiv för Kemi, mineralogi och geologi 4, Nr. 1 (1910).

²⁾ Bei der Sulfitfabrik Bergvik in Schweden.

zugehen¹⁾. Es kann nur kurz erwähnt werden, daß es durch diese Maßnahmen gelungen ist, aus der Lauge leicht ausscheidbaren Gips oder Calciumsulfit auszufällen, sei es, daß diese Verbindungen in übersättigtem Zustand in Lösung vorhanden sind, sei es, daß sie aus der Ligninsulfosäure durch Spaltung derselben entstehen. Durch diese Vorkehrungen wird es auch möglich, eine für die Gärung günstige Acidität der Lauge herzustellen und gleichzeitig eine vollständig klare Gärflüssigkeit zu erhalten, was von großer Bedeutung ist. Die innige Mischung zwischen Neutralisationsmittel und Lauge wird durch gute Umrührung, welche zweckmäßig mit Druckluft ausgeführt werden kann, erreicht.

Da große Mengen Ablaugen zu bewältigen sind, z. B. bei einer größeren Fabrik von 35 000 t Zellstoff Jahresproduktion etwa 500 cbm pro Tag, so wären die Gefäße verhältnismäßig sehr groß. Bis jetzt wurden Turmbottiche von etwa 100 cbm Inhalt benutzt.

Die Neutralisation geschieht zweckmäßig folgendermaßen: Nachdem die Lauge in die Türme eingepumpt ist, wird etwas Kalk zugesetzt, dessen Menge ungefähr der in der Lauge befindlichen Menge von freier schwefliger Säure entspricht. Nach einiger Zeit wird mit feingemahltem Kalkstein nachneutralisiert, bis der geeignete Aciditätsgrad erreicht ist. Die Vermischung der Neutralisationsmittel mit der Lauge geschieht, wie bereits erwähnt, durch Einblasen von Luft.

Es hat sich erwiesen, daß die bei dieser Lüftung entstandene Oxydation von organischen Stoffen für den Gärungsprozeß belanglos ist. Der Zweck ist also nur ein rein mechanischer, den man natürlich auch auf andere Weise, z. B. durch eingebaute Rührwerke, erzielen kann.

Die Neutralisation ist nach etwa 4 Stunden beendet. Man läßt dann die Lauge im Neutralisationsbehälter etwa eine Stunde stehen, wobei die festen Bestandteile sich am Boden absetzen. Der Schlamm besteht größtenteils aus Calciumsulfit und Gips. Das Calciumsulfit könnte ja für den Zellstoffprozeß wieder benutzt werden. Bis jetzt haben diese Bestrebungen keinen Erfolg gehabt.

Nachdem sich der Schlamm abgesetzt hat, wird die neutralisierte Lauge in ein Bassin abgelassen, wo die vollständige Klärung erfolgt.

Vor der Gärung wird die neutralisierte Lauge — die Sulfitmaische — auf eine für die Gärung geeignete Temperatur gebracht (von etwa 30°). Die Abkühlung kann entweder durch ein Gradierwerk erfolgen, wobei gleichzeitig die Lauge ein wenig eingedickt wird, was vorteilhaft ist, oder direkt mit Wasserkühlung. Das letztere ist insofern geeignet, weil es dadurch gelingt, die Temperatur der Lauge genau zu regeln.

Der springende Punkt der Sulfitspiritfabrika-

tion liegt zweifellos in der *Gärung der Sulfitmaische*. Da die Sulfitablauge kein gutes Gärungssubstrat ist, so sind die Schwierigkeiten hier entschieden viel größer, als bei Vergärung von anderen Brennereimaischen. Die großen Mengen von unvergärbaren Stoffen in der Ab-lauge wirken, wenn die Gärung nicht in richtiger Weise durchgeführt wird, sehr störend.

Wie bereits erwähnt, ist natürlich die Art der Vorbehandlung, die Kochung und die Neutralisation von großer Bedeutung für die Erzielung einer guten Ausbeute von Alkohol. Was die Kochung betrifft, so wurden schon früher die Bedingungen für eine gute Zuckerausbeute besprochen. Der Zucker, der auf diese Weise gewonnen wird, ist schon im wesentlichen in Form von einfachen Zuckerarten in der Lösung vorhanden. Die nach den Ergebnissen der Gärungsversuche berechneten Mengen vergärbaren Zuckers laufen mit den analytisch bestimmten Zuckermengen parallel. Da man weiter annehmen muß, daß bei der Kochung die Gesamtmenge der Lignosane in Lösung geht, abgesehen von den Mengen, die bei der Kochung zerstört werden, so ist es klar, daß Laugen, welche geringe Ausbeuten geben, obgleich sie nach allen Regeln einer richtig durchgeführten Gärung behandelt worden sind, Kohlenhydrate enthalten, die erst nach einer vorhergehenden Hydrolyse vergoren werden können. Das ist durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren möglich. Eine solche Operation hat sich aber nicht als ökonomisch erwiesen. Nach meiner Erfahrung kann man ebenso glatt zu demselben Ziel gelangen, wenn man bei der Kochung dafür sorgt, daß durch das Vorhandensein von genügend viel Überschuß an SO₂ die Hydrolyse schon im Sulfitzellstoffkocher vor sich geht.

Es wurde oben erklärt, daß die Neutralisation nicht nur den Zweck der Entfernung der schwefligen Säure hat, sondern daß dadurch auch der für die Gärung optimale Gehalt der Sulfitmaische von Wasserstoffionen herbeigeführt wird. Die Bedeutung der richtigen Acidität für die alkoholische Gärung ist für die Gärungstechnik allgemein bekannt²⁾.

Empirisch habe ich den optimalen Säuregrad bei einigen Sulfitzellstofflaugen entsprechend etwa 10 ccmⁿ/₁₀ NaOH für 20 ccm Lauge bestimmt. Es ist nicht gesagt, daß das Optimum bei allen Ablaugen dasselbe ist. Es ist doch wohl anzunehmen, daß die Schwankung verhältnismäßig gering ist.

Für die Gärung ist es offenbar von großer Bedeutung, die richtige Wahl des Hefestammes zu finden. Zweifellos können verschiedene Heferassen bei einmaliger Gärung gute Alkoholaus-

¹⁾ Diese Sache ist eingehend in meiner schon erwähnten Schrift „Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol“ behandelt.

²⁾ Ich verweise auf meine Monographie „Hefe und Gärung in ihrer Abhängigkeit von Wasserstoff und Hydroxylionen“. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge Bd. XXI, 4 (1914). Dasselbe auch Literatur.

beuten geben. Es kommt doch in erster Linie darauf an, daß bei wiederholten Gärungen die Hefe durch Adaptierung an das neue Milieu ihre Resistenz und Gärkraft erhöht. Es hat sich in der Praxis erwiesen, daß solche adaptierte Hefe eine nicht unwesentlich höhere Ausbeute an Alkohol gibt, als hochvergärende Brennereihefen bei der ersten Gärung. Bei richtiger Gärungsführung ist es möglich, eine einmal eingeführte und adaptierte Hefe jahrelang zu benutzen, ohne daß das Gärvermögen verändert wird.

Die neutralisierte und abgekühlte Sulfitlauge ist offenbar ganz steril. Das ermöglicht die Einführung der sogenannten kontinuierlichen Gärung in der Sulfitbrennerei. Es gibt verschiedene Arten von kontinuierlichen Gärungen, die aber bei weitem nicht alle in gleich hohem Grade geeignet sind. Die goldene Regel, daß die „toten Punkte der Gärungsführung“ vermieden werden müssen, soll erfüllt sein. Gleichzeitig ist es notwendig, darauf zu achten, daß die Hefe in genügender Aussaat und in gutem physiologischen Zustand in der Hauptgärung vorhanden ist. Es muß also für eine geeignete Hefenahrung, die gleichzeitig billig und leicht zu beschaffen ist, gesorgt werden. Der Verfasser hat eine solche in einer Mischung von Ammonsalzen und Phosphaten in alkalischen Erden gefunden und in der Sulfitbrennerei mit gutem Erfolg eingeführt. Das Nahrungsgemisch erwies sich für die Sulfitablauge sogar vorteilhafter als der Bauersche Hefeextrakt, der bekanntlich aus einer Abkochung von Hefe besteht.

In verschiedenen Brennereien wird während der Gärung gelüftet. In einigen Sulfitbrennereien ist auch die Lüftung benutzt worden. Verfasser ist der Meinung, daß man mit Lüften während der Gärung sehr vorsichtig sein muß. Durch die Sauerstoffzufuhr tritt eine kräftigere Hefevermehrung auf Kosten von vergärbarem Zucker ein. Durch ein zu starkes Hefewachstum entsteht leicht eine Herabsetzung des Gärvermögens der einzelnen Hefezellen. Oft genügt die Menge Sauerstoff, die teils mechanisch gelöst, teils reversibel in der Sulfitmaische gebunden ist, um die zur Aufrechterhaltung der kontinuierlichen Gärung notwendigen Hefemengen herbeizuführen.

Nach der Art des Betriebes können die Alkoholausbeuten außerordentlich stark schwanken, zwischen 0,5 und 1,2 Vol.-Proz. Ausbeuten bis 1,4 Vol.-Proz. können vorkommen, deuten aber auf einen zu weitgehenden Aufschluß des Holzes, der gewöhnlich für die Qualität des Zellstoffes schädlich ist. Es ist nämlich möglich, die Sulfitzellstoffkochung so zu führen, daß die Zellulose angegriffen wird.

Der Rohsprit hat nach Untersuchungen des Verfassers folgende Zusammensetzung und Eigenschaften:

	Gew.-Proz.
Äthylalkohol	91,0
Wasser	5,2
Methylalkohol	3,2
Aldehyd	0,35
Fuselöl	0,24
Säuren	Spur
Asche	0,008

Geruch: Schwacher Geruch von Aldehyd und Fuselöl.

Farbe: Farblos, wasserhell (auch nach Verdünnung auf 30 Vol.-Proz.).

Den Sulfitrohsprit kann man also als einen mit Methylalkohol schwach vergällten, gewöhnlichen Kartoffelsprit betrachten. Die Verunreinigungen von Aldehyd und Fuselöl sind in diesem Falle nicht größer als in anderen Rohspritsorten. Ohne Entfernung des Methylalkohols ist der Sulfitrohsprit zu Genußzwecken unbrauchbar. Der Unterschied der Siedeverhältnisse von Methyl- und Äthylalkohol macht die Annahme berechtigt, daß es technisch möglich ist, den Methylalkohol abzuschneiden. Bei der Sulfitzellstoffkochung bildet sich Cymol, das beim Abgasen des Überschusses von schwefliger Säure mit überdestilliert. Im Sulfitrohsprit ist nach Untersuchung des Verfassers kein Cymol vorhanden.

Bei der Destillation bekommt man ein Vorlaufprodukt, das zu etwa 20 % aus Aldehyden, Aceton und Methylalkohol besteht.

Als Nachlaufprodukt bekommt man ein Fuselöl, dessen Zusammensetzung von den bei den landwirtschaftlichen Brennereien gewonnenen verschieden ist. Der Gehalt an Amylalkohol z. B. ist bedeutend kleiner. Die höher siedenden Bestandteile des Nachlaufproduktes enthalten *Borneol*, dessen Menge so klein ist, daß sich eine Isolierung kaum lohnt.

F. Ehrlich hat gezeigt, daß das Fuselöl aus Spaltungsprodukten von Eiweißstoffen entsteht. Da die Laugen selbst wenig Proteinstoffe enthalten, so muß der Ursprung des bei der Sulfitbrennerei gewonnenen Fuselöls in den Eiweißabbauprodukten der Hefenahrung liegen, was sich auch tatsächlich erwiesen hat.

Die abgebrannte Sulfitmaische enthält hauptsächlich lignosulfonsaures Calcium, kleine Mengen von Pentosen⁴⁾ und Stickstoffverbindungen, die hauptsächlich von der Hefe bzw. Hefenahrung stammen. Außerdem enthält die Schlempe suspendierte Hefezellen. Eine Verwertung der Schlempe ist noch nicht technisch durchgeführt worden, obwohl es nicht an Vorschlägen gefehlt hat, die organischen Stoffe für verschiedene Zwecke zu bearbeiten. Eine rationelle Lösung des Sulfitlaugenproblems in seinem ganzen Umfange liegt immer noch nicht vor.

Es ist seit langem die aktuelle Frage gewesen, welche Substanzen in der Sulfitablauge für das

⁴⁾ Ein Teil der Pentosen wird während der Gärung als Kohlenstoffnahrung für die Hefe verbraucht.

Tier- und Pflanzenleben der Seen und Flüsse wirklich schädlich sind. Diese Sache ist eingehend von *Hofer*¹⁾ studiert und beantwortet worden. Er kam zu dem Schluß, daß nicht nur die schweflige Säure, sondern auch die gärfähigen Zuckerarten entfernt werden müssen, um die Lauge unschädlich zu machen. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß Sulfitablauge ununterbrochen in Rinnen abgeleitet wurde. Es trat dabei die bekannte Pilzwucherung (von *Sphaerotilus natans*) auf. Wurde die Sulfitablauge neutralisiert und vergoren, so trat keine Pilzwucherung mehr ein. Die Lösungen von Hexosen wirkten anregend zum üppigen Wuchern, während Pentosen (Arabinose, Rhamnose und Xylose) ohne Einfluß waren. Es ist also höchst wahrscheinlich, daß die Abwässerschwierigkeiten der Sulfitzellstofffabriken durch die Sulfit-spritfabrikation behoben werden. Bis jetzt war es nicht möglich, bei den Sulfit-spritfabriken, die schon seit langem in Betrieb sind, die Abwässerfrage zu studieren, weil bei allen die Vorfluten so wasserreich waren, daß eine Abwässerschwierigkeit auch früher nicht vorlag.

Die Spritgewinnung aus Sulfitablauge ist bis jetzt die billigste Methode der Alkoholherstellung. Das gilt selbstverständlich nur unter der Voraussetzung, daß der Betrieb gut geleitet ist und die Ablauge kostenlos zur Verfügung steht. Die außerordentlich große Bedeutung einer guten Alkoholausbeute für die Wirtschaftlichkeitsrechnung geht aus folgenden Angaben über die Herstellungskosten von Sulfit-sprit hervor, unter Zugrundelegung von Friedenspreisen bei verschiedenen Ausbeuten einer mittelgroßen Sulfitfabrik (20 000 t Zellstoff Jahresproduktion):

Ausbeute in Ltr. 100proz. Alkohol pro cbm Lauge	Unkosten, inkl. Zinsen und Amortisation Pfg. pro Ltr. 100proz.
10	17,7
9	19,6
8	22,1

Das wirtschaftliche Ergebnis einer mit schlechter Ausbeute arbeitenden Anlage wird noch ungünstiger, wenn man in Betracht zieht, daß durch die Verschlechterung der Ausbeute auch die Produktion erheblich herabgesetzt wird.

Außerlich betrachtet ist die Sulfit-spritfabrikation ein außerordentlich einfacher Prozeß. In Wirklichkeit stellt sich die Sache doch nicht so einfach. Die Alkoholausbeute, die die Grundlage der Wirtschaftlichkeit ist, ist von einer so großen Anzahl von Faktoren abhängig, daß es notwendig ist, nicht nur in den Sulfitzellstoffprozeß, sondern auch vor allen Dingen in den eigenartigen Gärungsvorgang einen tiefen Einblick zu besitzen, um den technischen Prozeß richtig durchzuführen und um jederzeit imstande zu sein, den leicht eintretenden Störungen rechtzeitig abzu-

helfen. Ist das aber der Fall, dann können beträchtliche Mengen Spiritus gewonnen werden.

Der Gedanke, Sprit aus Sulfitablauge herzustellen, stammt von *Mitscherlich*, einem der Gründer der Sulfitzellstofffabrikation, der ein Patent auf Spritherstellung nahm. Später wurden auch Versuche von *Tollens* und *Lindsey* (a. a. O.) über die Vergärbarkeit von Sulfitablauge gemacht. *Krause* (a. a. O.) hat solche Versuche wiederholt. Letzterer hat die Untersuchungen auf Anregung von der Zellstofffabrik in Aschaffenburg gemacht. Es war bis vor kurzem in Deutschland nicht möglich, eine ökonomische Sulfit-spritgewinnung einzuführen, da die Steuerverhältnisse eine solche Fabrikation hinderten. In Schweden, wo in den letzten 20 Jahren die Sulfitzellstofffabrikation sich außerordentlich entwickelt hat, lag ein gesetzliches Hindernis für die Sulfit-spritfabrikation nicht vor. Die Anregungen, die von *Klason* ausgingen, führten dazu, daß das Interesse für die Ablaugenverwertung größer wurde. So wurden im Jahre 1906 von *Wallin* die ersten erfolgreichen Versuche in Schweden gemacht, dem es gelang, im kleineren Maßstab aus Sulfitablauge Sprit herzustellen. Für die Förderung der Sulfit-spritindustrie hat der verstorbene Generaldirektor *Ljungberg* der Stora-Kopparbergs-Bergslags-Aktiebolag in Falun außerordentlich viel getan. Auf seine Veranlassung wurde im Jahre 1907 die erste große Anlage in Skutskär gebaut, deren Leitung *Ekström* übernahm. Eintretende Patentstreitigkeiten zwischen den verschiedenen Interessenten der Sulfit-spritsache führten zur Bildung der Aktiengesellschaft Ethyl, an welcher auch *Wallin* mit seinem Patent, dem Hauptpatent von Ethyl, beteiligt wurde¹⁾.

Außer Skutskär wurde bei einer anderen Sulfitzellstofffabrik im Besitze von Stora-Kopparbergs-Bergslags-Aktiebolag eine kleinere Sulfit-spritfabrik gebaut (1910—1911). Gleichzeitig wurde auch eine dritte Spritfabrik in Bergvik in Betrieb gesetzt. Die Fabrik in Bergvik war erheblich größer als die früher genannten Fabriken. Die Entwicklung der Sulfit-spritfabrikation in Schweden hörte dann auf einmal auf. Das beruhte nicht allein darauf, daß es schwierig war, genügenden Absatz für den Sprit zu finden, es lag noch ein anderer Umstand vor. Die Ausbeute der Fabrik in Bergvik, die anfangs unter Leitung von *Ethyl* stand, war außerordentlich schlecht. Die Leitung des Betriebes ging dort dann in andere Hände über. Das Ergebnis war, daß die Alkoholausbeute allmählich stieg. Nachdem durch eingehende Untersuchungen die grundlegenden Bedingungen bekannt wurden, war es schließlich möglich, in jahrelangem Dauerbetrieb etwa 20 % höhere Ausbeuten als in den von *Ethyl* geleiteten Fabriken zu erzielen. In den letzten Jahren hat Bergvik ebensoviel Sprit produziert, wie die beiden anderen Fabriken zusammen. Angeregt durch

¹⁾ Vgl. Referat von *Vogel*, Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 750 (1900).

¹⁾ Dieses Patent ist kürzlich in Schweden vernichtet worden.