

UIT HOUT VERVAARDIGDE NIEUWE MATERIALEN

(1e vervolg)

door

Dr. J. R. BEVERSLUIS.

Hoofdstuk III. *Chemische verwerking van het hout.*

Tot beter begrip van de hierna te bespreken bereiding van nieuwe materialen uit hout langs den chemischen weg, moge als inleiding een en ander gerecapituleerd worden betreffende de chemie van het hout.

A. *De chemische samenstelling van hout.*

Als algemeen beeld kan de volgende samenstelling opgegeven worden, in gewichtsprocenten van het absoluut droge hout:

1. *Cellulose* 40—50 % (Cellulose is een hexosaan, zie hieronder, met name glucaan.)

2. *Hemicellulosen* 25—30 % (De hoogere gehalten in loofhout.)

(Een betere naam hiervoor is: begeleidende koolhydraten.)

Deze bestaan uit pentosanen en hexosanen.

In *loofhout* in hoofdzaak (ruim 60 % van het totaal) *pentosanen* (xylaan (houtgom) en soms wat arabaan), vormende 15—20 % van het houtgewicht.

In *naaldhout* in hoofdzaak (bijna 80 % van het totaal) *hexosanen* (mannaan, galaktaan, laevulaan, fructaan).

De *pentosanen* vormen hier slechts 5—8 % van het houtgewicht.

3. *Lignine* ... 20—30 % (De hoogere gehalten in naaldhout.)

4. *Aschbestanddeelen* tot enkele procenten.

5. *Verdere bestanddeelen*, zoals hars, (wellicht wassen), vetten, stikstofbevattende stoffen enz. *) tot enkele procenten.

De elementaire samenstelling van enkele van de belangrijkste bestanddeelen van hout is als volgt:

<i>Cellulose.</i>	C 44,4 %
	H 6,2 %
	O 49,4 %

*) De aanwezigheid van pectine (vaak wordt gezegd, dat deze in de middenlamel van de celwanden zou voorkomen) is niet aangetoond kunnen worden.

Lignine C 63,5 %
H 5,5 %
O 31,0 %

Hars. (Kolophonium). Vaste stof. Niet vluchtig.
Gemakkelijk smeltbaar. Van zuren aard.
C 80 %
H 10 %
O 10 %

Terpentijnolie. Vloeistof. Vluchtig. Aromatisch.
C 88 %
H 12 %

Hars en terpentijnolie zijn beide in water onoplosbaar, doch gemakkelijk oplosbaar in vele organische oplosmiddelen, zooals alcohol en benzol.

Het kolophonium lost in verband met zijn zuren aard eveneens op in waterige alkalische oplossingen, in den vorm van de zoog. harszeepen.

De hoofdmassa van het hout wordt dus gevormd door koolhydraten, van tweeërlei aard: 1. hoogmoleculaire polysacchariden van het *cellulose*-type, die zeer bestendig zijn tegen chemische aantasting. Het cellulose-molecuul bestaat uit een lange keten van glucose-resten; bij de — overigens moeilijke — hydrolyse vindt bijna volledige omzetting plaats tot d-glucose. 2. polysacchariden, zeer verschillend van de cellulose, en allerminst op te vatten als een soort overgangsstadium naar cellulose, waarop de naam *hemicellulosen* schijnbaar zou kunnen doelen; een betere naam is dan ook *begeleidende koolhydraten*; over het algemeen zijn deze door inwerking van verdunde zuren gemakkelijk tot suikers te hydrolyzeeren; zij komen voor in den vorm van pentosanen en hexosanen (zie boven).

Het tweede hoofdbestanddeel van het hout is: 3. *lignine*. Daar de lignine zich slechts door sterk werkende chemicalien van de cellulose laat scheiden, waarbij het klaarblijkelijk zelf ook chemisch veranderd wordt. en waarbij ook andere bestanddeelen, b.v. een deel van de begeleidende koolhydraten, en zelfs een deel van de cellulose, mede in oplossing gaat, is de chemische aard van de lignine nog zeer onzeker. Zij kan slechts aangeduid worden als een complex van nog niet met zekerheid vastgestelde groepen. Vrij zeker is als resultaat der vele onderzoekingen echter wel geworden, dat een benzolring het koolstofgeraamte van het lignine-molecuul vormt. Daaraan zijn dan in het hoogpolymere (tevens heteropolymere) molecuul verbonden o.a. methoxyl-, acetyl- en formyl-groepen. (De lignine is dan ook de bron van de vorming van methylalcohol en van een deel van het azijnzuur bij de droge destillatie van hout; zuivere cellulose levert bij genoemde bewerking geen methylalcohol.)

B. Houtcellulose en katoencellulose ¹⁾).

Zonder diep in te gaan op overeenkomsten en event. verschillen, zijn enkele opmerkingen hier op haar plaats.

De cellulose wordt onderscheiden in α -, β - en γ -cellulose. β - en γ -cellulose zijn de in alkali oplosbare fracties. Het overblijvende is de α -cellulose, ook wel normaal-cellulose genoemd.

De zoogenaamde β - en γ -cellulose zijn waarschijnlijk echter geen chemisch afwijkende bestanddeelen die reeds van oorsprong af aanwezig zouden zijn, doch slechte afbraak-fracties van de cellulose, die door de bleeking met chloor ontstaan.

1. De beste houtcellulose, gebleekte vuren sulfietcellulose, „edelcellulose“, bevat nog: enkele procenten (tot hoogstens 7 %) pentosanen; enkele procenten (tot 4 %) hexosanen; kleine, doch goed meetbare hoeveelheden (tot ongeveer 3 %) lignine, en een kleine hoeveelheid aschbestanddeelen.

Het gehalte aan α -cellulose hiervan bedraagt tot 95 %.

2. De uit deze sulfietcellulose afgezonderde α -cellulose kan praktisch geheel vrij zijn van pentosanen en hexosanen. (Opgemerkt moge worden dat vooral de volledige verwijdering van pentosanen zeer moeilijk is.)

3. Gezuiverde katoencellulose bevat nog: enkele procenten (tot 1½ %) pentosanen; zeer geringe hoeveelheden hexosanen; geringe hoeveelheden (tot bijna 1½ %) lignine. Het gehalte aan α -cellulose hiervan bedraagt tot 97 %.

4. De uit deze katoencellulose afgezonderde α -cellulose is praktisch geheel vrij van pentosanen en hexosanen.

De α -houtcellulose en de α -katoencellulose zijn chemisch, fysisch-chemisch, (o.a. het draaigetal in koperoxyd-ammoniak oplossing), en röntgenspectografisch *identiek*.

Men mag er dan ook van uitgaan dat in beginsel houtcellulose voor dezelfde toepassingen gebruikt kan worden als katoencellulose. In de gevallen waarin thans nog de voorkeur gegeven wordt aan katoencellulose, of waarin thans nog technische bezwaren tegen de toepassing van houtcellulose aangevoerd worden, mag er met stelligheid op gerekend worden dat na voortgezet onderzoek, door middel van nieuwe ontsluitingsprocédés, of door verbeteringen of verfijningen van bestaande procédés, de houtcellulose haar zetgetocht op alle gebieden van cellulose-toepassing voortzet.

Het is op grond hiervan dat bij de volgende bespreking van de toepassingen van de cellulose ook enkele toepassingen genoemd worden, waarbij thans nog, of bij voorkeur, katoen als grondstof gebruikt wordt.

¹⁾ Voor nadere inlichting betreffende de katoenvezel, zie onder: kunstzijde II (Viscose-zijde).

C. *Overzicht van de inwerking van eenige chemicalien op hout.*

1. *Alkaliën.*

- a. *Zwakke concentraties* lossen allereerst een deel van de *hemicellulosen* op, vooral de hexosanen, doch deels ook de pentosanen (o.a. in den vorm van de zoog. houtgom (xylaan)). Ook hars, indien aanwezig, wordt verzeept oplosbaar.
- b. *Sterkere concentraties* doen daarnevens de *lignine* grootendeels in oplossing gaan.
Bij toepassing van het laatste onder hooge druk en bij hooge temperatuur, voltrekt zich deze oplossende werking sneller en vollediger, en wordt zelfs een deel van de cellulose in oplossing gebracht.
2. *Sulfiet-oplossingen* laten de *niet-cellulose bestanddeelen* grootendeels in oplossing gaan. Bij aanwezigheid van vrije hoeveelheden van het zwakke zuur worden hierbij de hemicellulosen grootendeels gehydrolyzeerd tot suikers.
3. *Chloor* maakt de *lignine* grootendeels oplosbaar in alkaliën en in neutrale sulfiet-oplossingen, en heeft hetzelfde effect ten opzichte van aanzienlijke hoeveelheden van de hemicellulosen.
4. *Oxydatie* met oxydatiemiddelen als salpeterzuur, salpeterigzuur, kaliumchloraat, kaliumpermanganaat, enz. doet wel in hoofdzaak de *niet-cellulose bestanddeelen* in oplossing gaan, doch heeft het nadeel dat ook de cellulose aangetast wordt.
5. *Sterk geconcentreerd zuur* (b.v. zoutzuur 41—43 %) hydrolyseert de cellulose en de hemicellulosen tot suikers, waardoor men de lignine (welke dan geringe hoeveelheden versuikerde koolhydraten bevat) overhoudt.

* * *

A. *Cellulose en daarvan rechtstreeks afgeleide materialen.*

a. *De vezelstructuur van de cellulose blijft behouden.*

16. *Cellulose-bereiding.*

In volgorde van belangrijkheid, naar de hoeveelheid hout die verwerkt wordt, vindt cellulose-bereiding plaats volgens onderstaande vier procédés:

1. *Sulfietprocédé.*

Het hout wordt in kleine stukjes gehakt. Dan onder druk in zuurbestendige, bemetselde stalen cilindrische ketels gekookt met een waterige calciumbisulfiet-oplossing, waarin vrij zwaveligzuur aanwezig is. De inhoud van een ketel is 150—350 m³. De hoeveelheid kookoplossing bedraagt 4 tot 5 × het gewicht van de houtspanen. De kookvloeistof wordt op eenvoudige wijze bereid in torens, door gestapelde kalksteen te besproeien met water, terwijl er een tegenstroom van zwavelig zuur in gasvorm doorheen geleid wordt.

Het chemische proces van deze koking is nog niet volledig duidelijk. Waarschijnlijk zijn er twee stadia te onderscheiden (Hägglund e.a.). In het eerste stadium bindt de lignine aanzienlijke hoeveelheden zwavelig zuur en kalk tot een vaste, in water niet oplosbare lignosulfonzure verbinding; deze niet-oplosbaarheid is waarschijnlijk hieraan te wijten, dat dit zout in het molecuul nog een koolhydraatrest bevat. In dit stadium gaan slechts kleine hoeveelheden koolhydraten in oplossing (als suikers). In het tweede stadium is de temperatuur gestegen, en komt de hydrolyseerende werking van de kookvloeistof sterker tot uting. Thans wordt de bedoelde koolhydraatrest gehydrolyseerd, en gaat deze als suiker in oplossing. Het aldus vrijkomende lignosulfonzure zout lost dan in de waterige vloeistof op.

In ieder stadium van de koking verdeelt de aciditeit van de vloeistof zich over de volgende zuren: zwavelig zuur, lignosulfonzuur, zwavelzuur, azijnzuur, mierenzuur, en het vaste lignosulfonzuur. Laat men het kookproces zoodanig verlopen, dat de sterke zuren een te groote rol spelen, dan wordt de kookvloeistof donker gekleurd. Wordt de koking na deze donkerkleuring eenigen tijd voortgezet, dan treedt min of meer plotseling het stadium in dat het product zwart wordt: „zwartkoking”. Dit vindt zijn oorzaak hierin, dat het gebonden lignosulfonzuur in de houtmassa bij de heerschende hooge temperatuur onder zwartkleuring gepolymeriseerd, of anders uitgedrukt, „verharst” wordt.

Bij dit procédé moet er dus voor gewaakt worden dat de temperatuur niet te hoog wordt, daar anders zwartkoking onvermijdelijk is.

Het kookproces wordt wat betreft concentratie van de kook-„loog”, temperatuur, en duur, aangepast aan de telkens aanwezige omstandigheden. De leiding ervan eischt bijzondere ervaring en „feeling”.

Twee procédé's vinden in het bijzonder toepassing, die zich als volgt onderscheiden:

Procédé	Temperatuur	Druk (atmosferen)	Kookduur (uren)	Opbrengst is % v. h. gew.
Mitscherlich (Tilghmann)	110—135	3—4	20—30	45—50
Ritter-Kellner	125—145	5—6	9—18	40—45

Na beëindiging van het kookprocédé wordt de cellulose — die eerst nog de vorm van de houtspanen heeft — warm uit de kookketels geblazen in vergaarbakken, grondig met koud water uitgewasschen, vervezeld, met chloor gebleekt, en geperst in groote dikke vellen of rollen, die dan o.a. naar de papierfabriek gaan.

In deze sulfietcellulose zijn — zooals uit den gang van het procédé begrijpelijk is — nog meer of minder aanzienlijke

hoeveelheden onoplosbaar gebleven lignosulfonzure verbindingen aanwezig, die niet met water, verdunde alkaliën of zuren zonder verwarming uitgewasschen kunnen worden.

Sulfietcellulose wordt o.a. gebruikt als bijmenging in de houtslijpmassa voor goedkope papiersoorten, waardoor het papier sterker wordt.

Ook is men er in geslaagd hieruit een viscose te bereiden, die tot volle tevredenheid verder te verwerken en te ver-spinnen is. (Zie bij „Viscose”).

De achterblijvende kookvloei-stof bevat uiteraard vele mogelijkheden tot de bereiding van diverse producten. Men is echter nog niet zoo ver, dat daarvan op groote schaal gebruik gemaakt wordt. Wel wordt in vele europeesche fabrieken sulfietspiritus daaruit bereid. Deze bereiding uit de daarin opgeloste suikers ligt voor de hand, doch is slechts rendabel te maken bij grootbedrijf. Het is mogelijk 10 tot 12 liter zuivere alcohol te winnen uit 1 m³ afvalvloei-stof.

Met het sulfietprocédé kunnen alleen harsarme naaldhoutsoorten (vuren en dennen), en van de loofhoutsoorten populieren, verwerkt worden, waarvan alle schors zorgvuldig verwijderd is.

2. Natronprocédé. Sodaprocédé.

Het hout wordt in spanen gehakt. Dan onder druk in cilindrische ketels (inhoud 35—75 m³) met 6—8 %-ige natronloog gekookt. De natronloog wordt op de fabriek zelve bereid, door natriumcarbonaat(soda) te behandelen met calciumoxyde.

De druk in de kookketels bedraagt 8 atm., de temperatuur 150° C. De kookduur is 6 uren of iets meer. Toevoeging van loog tijdens het kookproces is noodig om de gebonden hoeveelheden te vervangen.

Na het koken worden de cellulose-brokken uitgeblazen, uitgewasschen en verder behandeld zooals de sulfietcellulose.

Uit de achterblijvende kookloog wordt het betrekkelijk dure natrium weder teruggewonnen.

Het natronprocédé levert een zachte, dikke, echter niet sterke, vezel, die zeer geschikt is om gebruikt te worden voor de bereiding van boeken- en tijdschriften-papier. Natroncellulose wordt nooit uitsluitend verwerkt, doch steeds gemengd met een hoeveelheid sulfietcellulose, om de vereischte sterkte aan het papier te geven.

Met het natronprocédé kunnen allerlei houtsoorten, ook loofhout en harsrijke naaldhoutsoorten, zooals grenen, verwerkt worden.

3. Sulfaatprocédé. Juister: Natron en sulfaat procédé.

Dit is een variant op het natronprocédé.

Een vierde tot een derde deel van de totale kookstofhoeveelheid is hierbij natriumsulfide, de rest 6—8 %-ige natronloog. Het natriumsulfide wordt verkregen doordat men, in-

plaats van het natriumcarbonaat, dat men bij het zuivere natronprocédé tijdens het kookproces moet bijvoegen, ter aanvulling van het gebonden natrium, natriumsulfaat toevoegt. Dit wordt door het kookprocédé gereduceerd tot natriumsulfide, en men zorgt ervoor dat de hoeveelheid als bovenvermeld is. Door dit natriumsulfide heeft de koking een sneller verloop, en geeft deze een hooger rendement en een sterkere en soepelere vezel, omdat deze kookvloeistof de cellulose minder aantast dan eenige andere vloeistof.

Ook hierbij wordt het hout eerst in spanen gehakt. Dan in cilindrische kokers (inhoud 35—75 m³) gekookt bij een druk van 10 atm, en een temperatuur van 180° C. De kookduur bedraagt slechts 4—6 uren.

Na de koking worden de spanen uitgeblazen, uitgewaschen en verder behandeld als de sulfietcellulose. De ruwe cellulose is donker gekleurd, en moet door krachtige bleekprocessen opgeklaard worden.

De toevoeging van natriumsulfaat inplaats van soda berustte zeker allereerst vooral op de overweging dat het sulfaat belangrijk goedkooper is. Het bleek echter ook nog andere voordeelen te geven. Boven werd reeds vermeld dat het proces gunstiger verloopt. Doch verder is de terugwinning van het dure natrium eenvoudiger, omdat hierbij de volledige verbranding van de gebonden organische stof bij lagere temperatuur mogelijk is. Een groot nadeel is hierbij echter de vorming van buitengewoon onaangenaam stinkende organische zwavelverbindingen (vooral merkaptanen), die tot op grooten afstand de omgeving van de fabriek verpesten. 85 % van het natrium wordt aldus teruggewonnen.

Menging van de natronloog rechtstreeks met natriumsulfide, of gebruik van dit laatste alleen als kookvloeistof, wordt ook wel toegepast, doch sulfaatloogen zijn te verkiezen, omdat hierbij de verkregen cellulose beter gebleekt kan worden.

De chemie van de natronkoking is niet bekend. Het lignine gaat vermoedelijk over in oplosbare natriumlignine-verbindingen. De koolhydraten van het hout, ook de cellulose, worden in meer of minder sterke mate opgelost of aangetast. Bij de hooge temperatuur van de koking gaan deze opgeloste koolhydraten over in een mengsel van oxyzuren.

Het sulfaatprocédé levert een vezel van groote sterkte, welke speciaal geschikt is voor de bereiding van taai, sterk papier, gebruikt voor omslagen en verpakkingen. Het levert ook de grondstof voor de bekende Kraft-papieren (zie hieronder).

Zooals hierboven reeds vermeld wordt, is het uit financiële overwegingen noodzakelijk om uit het in de afvalloog aanwezige natriumligninezout het natrium weer terug te winnen. Deze terugwinning heeft men natuurlijk getracht

tevens dienstbaar te maken aan gelijktijdige bereiding van andere waardevolle producten, zooals methylalcohol, aceton, en andere. Rendabele oplossing van dit probleem is nog niet gevonden.

Heeft men harsrijke houtsoorten verwerkt, dan vindt met succes de volgende bereiding uit de afvalloog plaats: men laat de afvalloog staan; het verzeepingsproduct van de hars- en vetzuren van de hars scheidt zich dan af, welke afscheiding des te vollediger is, naarmate de concentratie van de vloeistof grooter is. Door toevoeging van zuren (b.v. 40 %-ig zwavelzuur) worden de hars- en vetzuren weer vrijgemaakt. Het aldus gewonnen product is onder den naam van „vloei-bare hars”, of „dennenolie”, in den handel. Bij de verwerking van uitsluitend grenenhout is de opbrengst ongeveer 30 kg op de ton cellulose. Het product wordt door destillatie gezuiverd. De opbrengst aan gezuiverd product is 60—70 %. Deze hars wordt in beperkte mate gebruikt als grondstof bij de zeepbereiding, en voor het lijmen van donkere papieren.

Met dit sulfaatprocédé kan men allerlei houtsoorten, ook loofhout en harsrijke naaldhoutsoorten, verwerken. Het heeft, met verbeterde methoden, speciaal in Duitschland in den laatsten tijd weer sterk uitgebreide toepassing gevonden, voor de bereiding van cellulose uit beukenhout, voor spin-vezel.

4. Salpeterzuur-procédé.

In recenten tijd (1937/1938) wordt speciaal met het oog op de verwerking van *beukenhout* voor *cellulosewol* (zie later) dit procédé in Duitschland met groot succes toegepast. (o.a. fabriek van de I. G. Farbenindustrie te Wolfen).

Ook andere loofhoutsoorten en grenen- en vurenhout, geven uitstekende resultaten met dit procédé.

De veredelde salpeterzure cellulose uit beukenhout heeft een gehalte van 98 % α -cellulose, bevat eenige procenten pentosanen en wat hexosanen, en heeft een uiterst gering aschgehalte, en is dan ook van een kwaliteit dat zij de katoenlinter voor alle verwerkings-doeleinden kan vervangen.

Bovendien zijn de papiertechnische eigenschappen van de salpeterzure cellulose van beukenhout zeer gunstig.

De voornaamste *verbruikers van houtcellulose* zijn de papier- en viscose-industrieën.