

Über die Ermittlung der wahren Verluste an Cellulose und Holzzucker beim Zellstoff-Aufschluß von Buchenholz

Von Dr. WILHELM OVERBECK*)

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof

Um die zunehmende Nachfrage nach Zellstoff für die chemische Verarbeitung zu befriedigen, hat die Zellstoffindustrie neue Wege eingeschlagen. Sie gehen im wesentlichen darauf hinaus, den Hauptanteil des Holzes, die Cellulose, rein zu gewinnen, eine Aufgabe, welche die möglichst vollständige Abtrennung der Cellulose-Begleitstoffe und des Lignins in sich einschließt. Bei dem sauren Holzaufschluß erscheint daher ein viel größerer Anteil der Hemicellulosen als Holzzucker in der Ablauge als in dem früher fast ausschließlich angewandten Kochverfahren zur Papierherstellung, welches bestrebt war, die Hemicellulosen im Zellstoff zu erhalten. Die Bemühung, diese größeren Mengen Holzzucker nutzbringend zu verwerten, entspricht der natürlichen Entwicklung. So zeichnen sich zwei Aufgaben als wesentlich ab:

1. Erhaltung der Cellulose während des Aufschlusses.
2. Möglichst verlustlose Abtrennung der Hemicellulose durch Überführung in verwertbare Holzzucker.

Die Cellulose unterscheidet sich von den Hemicellulosen einerseits physikalisch durch die Kettenlänge der Molekel. Die *Staudinger*-Schule trennt die Holzcellulose mit einem Polymerisationsgrad von größer als 1000 von den Hemicellulosen mit einem solchen von etwa 200. Letztere bezeichnet man zum Unterschied von der ersten als Holzpolyosen¹⁾ und diese Definition, die glücklich gewählt ist und sich allgemein eingeführt hat, ist auch den folgenden Ausführungen zugrunde gelegt. Andererseits differieren die beiden Polysaccharide des Holzes in ihren chemischen Eigenschaften, vor allem in ihrer Hydrolysierbarkeit. Aus beiden Gründen müßte eine Spaltung theoretisch leicht durchführbar sein. Die Schwierigkeit der Trennung beruht aber darauf, daß die Cellulose mit den Holzpolyosen und wahrscheinlich mit dem nativen Lignin chemisch verbunden ist.

Diese Bindungen überstehen häufig nicht nur den Kochprozeß, sondern auch — zum kleinen Teil — die Bleich- und Veredelungsbehandlung. Dazu kommt, daß alle ursprünglich im Holz vorhandene Substanz beim Aufschluß oder der analytischen Behandlung bis zu einem gewissen Grad chemisch verändert wird. So können neben der beabsichtigten Spaltung auch Kondensationsreaktionen eintreten, welche die Trennung erschweren oder sie zum mindesten in ihrer Vollständigkeit einschränken.

Während man nun die Holzpolyosen im sauren Aufschluß ohne Schwierigkeit in Holzzucker überführen kann und ihre Erfassung lediglich von der richtigen Führung des Kochprozesses abhängt, ist dies bekanntlich im alkalischen Aufschluß nicht ohne weiteres möglich. Einmal gelingt es dort nur unvollkommen, die beabsichtigte Spaltung von Cellulose und Holzpolyosen vorzunehmen, andererseits verfallen die gelösten Kohlenhydrate der Saccharinsäure-Oxydation und sind als Holzzucker nicht mehr verwertbar. Eine Trennung gelingt gemäß der wahrscheinlich im Holz vorliegenden Acetal-Bindung eben nur durch saure hydrolytische Einwirkung und es wurde daher — vor allem im letzten Jahrzehnt — die sog. Vorhydrolyse eingeführt. Im sauren wie auch im alkalischen Aufschluß geht Hand in Hand mit der besseren Erfassung der Holzzucker eine Qualitätssteigerung der gewonnenen Zellstoffe.

Trotz der verbesserten Zuckerausbeuten werden immer noch sehr beträchtliche Anteile an Kohlenhydraten entweder nicht erfaßt oder während des Kochens zerstört. Diese Arbeit soll daher für die in Frage stehenden Prozesse aus den insgesamt vorhandenen Kohlenhydraten — der Cellulose wie auch der Holzpolyosen — einmal den technisch verwertbaren Anteil, andererseits den auftretenden Verlust, exakt ermitteln und damit neue Wege öffnen, welche die Verluste vermindern können.

Solche Untersuchungen erstreckten sich einmal auf die mit einer Vorhydrolyse kombinierte Natron- oder Sulfatkochung, andererseits auf den Sulfitaufschluß.

Analyse des Buchenholzes

Als Grundlage zur Ermittlung der technischen Verwertbarkeit des Buchenholzes bedarf es einer möglichst einwandfreien Analyse des zur Kochung verwandten Materials, damit die zu Beginn des Zellstoffaufschlusses zur Verfügung stehende Menge, vor allem an Cellulose und Holzpolyosen, bekannt ist. Wir wollten nicht feststellen, ob die analytisch erfaßbaren Stoffe Bestandteile des ursprünglichen Holzes sind, oder wie heute allgemein eingeräumt wird, Reaktionsprodukte derselben. Vielmehr sollte eine Grundlage gesucht werden, um die Ausbeute- und Verlustzahlen an Kohlenhydraten während des Holzaufschlusses möglichst einwandfrei zu ermitteln. Mit wenigen Ausnahmen sind ja alle Verfahren der Holzanalyse im gewissen Sinne Aufschlußmethoden wie die technischen Prozesse, nur daß sie vollkommener trennen und den Anspruch erheben, verlustlos zu arbeiten. In diesem Sinne sind sie alle Konventionsmethoden. Das Hauptgewicht wurde auf die nach der heutigen Auffassung am besten begründeten Methoden gelegt, nämlich die Ermittlung der Cellulose und des Gesamtkohlenhydrates. Dabei wurde einerseits eine Arbeitsweise benutzt, bei der der Polysaccharid-Anteil in Substanz erhalten blieb, andererseits eine solche, welche die Kohlenhydrate in Lösung brachte, wo sie als Gesamtzucker einschließlich der Verluste erfaßt wurden.

Es sei kurz auf die Beschreibung der Analysenmethodik eingegangen:

Cellulose-Bestimmung. Ermittelt am vorhydrolysierten Holz durch Gewinnung der Skelettsubstanz mittels Chlordioxyd, nachbehandelt mit 5%iger Natronlauge unter Stickstoff, anschließende Behandlung mit Salpetersäure in alkoholischer Lösung nach *Kirschner*, pentosan-frei berechnet. Sämtliche Präparate zeigten Durchschnittspolymerisationsgrade von über 1000, gemäß der Anforderung, die man an die Cellulose stellt.

Neuartig ist die Vorschrift, kein Originalholz, sondern nur vorhydrolysiertes Holz zu verwenden. Man kann so verfahren, weil in der Vorhydrolyse, wie später noch dargelegt wird, kein Cellulose-Verlust eintritt. Unabhängig von der Stärke der hydrolytischen Behandlung erhält man nämlich stets den gleichen Cellulose-Anteil, nämlich 38,6% bezogen auf Holz. Vor allem gibt eine ganz schwache Hydrolyse, bei der unmöglich Cellulose gelöst werden kann, auch diese Zahl, während das Originalholz um 1% höhere und außerdem bei Wiederholung der Prüfung sehr schwankende Zahlen liefert. Um zu konstanten Zahlen bei der Cellulose-Bestimmung von Holz zu gelangen, muß also eine schwache Hydrolyse vor der Chlordioxyd-Behandlung angewendet werden, damit die Lignin-Kohlenhydrat-Verbindung des Holzes gespalten und vermieden wird, daß ein später nicht mehr nachweisbarer Lignin-Anteil mit in die Holzcellulose eingeht und deren Wert erhöht.

Gesamtkohlenhydrat-Bestimmung.

1. Durch Verzuckerung des Holzes, und zwar
 - a) durch Ermittlung der während einer Vorhydrolyse mit Wasser insgesamt ausgelösten leicht hydrolysierbaren Holzpolyosen.
 - b) Durch Verzuckerung des Restholzes mit 72%iger Schwefelsäure.

In beiden Fällen wurde der bei der Bestimmung zerstörte Zucker durch Messung des Zuckerabbaus mit erfaßt und in Rechnung gestellt.

2. Durch Ermittlung des Polysaccharid-Gehaltes (Ausbeute abzüglich Asche + Lignin) eines im Sulfitaufschluß gewonnenen Zellstoffes und zugleich der während der Kochung insgesamt ausgelösten Polysaccharide. Letztere wiederum korrigiert in Bezug auf den Zuckerabbau.

Nach beiden Methoden wurde in fast völliger Übereinstimmung ein Gesamtkohlenhydrat-Anteil von 68,4 und 68,8%, im Mittel 68,6%, bezogen auf Holz, gefunden. Aus der Differenz des Gesamtkohlenhydrat-Anteils und des Cellulose-Gehaltes (38,6%) ergibt sich der Holzpolyosen-Anteil mit 30,0%. In Tabelle I wird die auf dieser Grundlage aufgebaute Gesamtanalyse des Buchenholzes dargestellt.

*) Herrn Prof. *Meerwein* zur Feier seines 70. Geburtstages zugeeignet. Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure in Wiesbaden am 24. 9. 1948.

¹⁾ Vgl. *H. Staudinger* u. *E. Husemann*, „Bestimmung des Cellulosegehaltes in verschiedenen Holzsorten“, *Holz als Roh- und Werkstoff* 4, 343 [1941].

Cellulose	38,6	} 68,6
Holzpolyosen	30,0	
(Glucan, Pentosan, Uronsäuren ohne Acetyl u. Methoxyl)		
Lignin		22,6
(inkl. 4,9% Methoxyl)		
Acetyl		4,8
Methoxyl (am Kohlenhydrat)		2,0
Asche, Harz, Protein		2,0
		100,0

Tabelle 1

Analyse des Buchenholzes, % bezogen auf Holz.

Lignin-Bestimmung nach Hagglund mit 72proz. Schwefelsäure. Das Gesamt-acetyl (4,8%) geht in Lösung, vom Methoxyl bleiben 4,9% im Lignin, 2% werden mit dem Kohlenhydrat gelöst.

Man sieht, da die Summe aller Analysenprodukte 100% ergibt, daß in diesem Falle das Gesamtkohlenhydrat auch nach der Differenzberechnung, über deren Anwendbarkeit ja heute in allen Fachkreisen berechtigte Zweifel geäußert werden²⁾, bestimmbar ist. Diese darf daher wohl gegebenenfalls zur Bestätigung eines direkten Prüfverfahrens, nicht aber als allein gültige Methode benutzt werden.

Verhalten der Cellulose

In der Vorhydrolyse tritt also kein Cellulose-Verlust ein, gleichgültig ob man die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure, mit reinem Wasser oder mit Pufferlösungen vornimmt. Stets findet man im hydrolysierten Holz den gleichen Cellulose-Gehalt (bezogen auf das Ausgangsholz) wieder. Dagegen wurde ein bedeutender Cellulose-Verlust in dem anschließenden alkalischen Aufschluß beobachtet, der die Hauptursache für die im Vergleich mit der sauren Kochung niedriger liegende Zellstoffausbeute ist. Je stärker die Bedingungen der Vorhydrolyse, je größer die Zuckerauslösung dabei, um so höher der Cellulose-Verlust. So beträgt der Cellulose-Verlust beim Sulfataufschluß von unbehandeltem Holz schon etwa 1%, derjenige mit 20% Zuckerauslösung in der Vorhydrolyse 6%, und ein solcher mit 25% Auslösung 9%. Wie vorweggenommen sei, treten dieselben Verluste auch auf, wenn die Vorhydrolyse durch stufenweise Abtrennung des Hydrolysates oder als Perkolation bei niedriger Temperatur durchgeführt wird. Weiterhin bleiben Änderungen der Kochbedingungen in weiten Grenzen ohne Einfluß. Bemerkte sei noch einmal, daß sämtliche Cellulose-Präparate aus vorhydrolysiertem Holz einen Durchschnittspolymerisationsgrad von über 1000 hatten, die Cellulose also auch unter stärkeren Bedingungen in der Vorhydrolyse nicht merkbar abgebaut wurde.

Diese Feststellung erfährt eine Einschränkung durch Untersuchungen von Franz Zapf, Freiburg³⁾, wonach die Anwendung der Staudingerschen Viskositätsgleichung für Holzcellulosen nicht ohne weiteres anwendbar ist, weil diese im Gegensatz zur Baumwolle nicht molekular-einheitlich sind. So können also sehr wohl — bei konstant bleibendem Durchschnittspolymerisationsgrad — in der Vorhydrolyse kurzkettige Anteile entstehen, die unter den Bedingungen der Sulfatkochung alkalilöslich werden.

Die Unterschiede der Cellulose-Verluste in der normalen und der mit Vorhydrolyse kombinierten Sulfatkochung können daran liegen, daß in der Vorhydrolyse eine Aufspaltung der chemischen Bindungen zwischen Cellulose, Holzpolyosen bzw. Lignin stattfindet. Dadurch wird die Cellulose frühzeitig freigelegt und dem Alkaliangriff preisgegeben. In der normalen Sulfatkochung dagegen geht diese Aufspaltung erst allmählich während des Aufschlusses vonstatten.

Im Gegensatz zum alkalischen Aufschluß tritt in der Sulfatkochung kein Cellulose-Verlust auf, wie durch Prüfung der unter verschiedenen Kochbedingungen erhaltenen Zellstoffe festgestellt wurde. Dabei ergab sich im Mittel die Zahl 38,8%, bezogen auf Holz, ein Wert, der mit dem ermittelten Cellulose-Gehalt des Buchenholzes 38,6 gut übereinstimmt.

Verhalten der Holzpolyosen

Während einer Vorhydrolyse oder im Sulfitkochprozeß werden fortlaufend Zucker aus dem Holz ausgelöst, wobei zuerst Polyzucker und nach deren Hydrolyse Monosaccharide entstehen. Zu gleicher Zeit wird ein Teil der Zucker in sekundärer Reaktion zerstört. Daher kann die zur gegebenen Zeit ausgeführte Zuckerbestimmung weder über die Zuckerverluste noch über die insgesamt aus dem Holz ausgelösten Kohlenhydrate etwas aussagen. Zur

Ermittlung der wahren Zuckerverluste muß man daher entweder indirekt, durch Prüfung der Holzprobe vor und nach der Hydrolyse den insgesamt ausgelösten Kohlenhydratanteil errechnen und diesen in Beziehung setzen zu dem am Ende der Hydrolyse noch vorhandenen Zucker, oder aber die Abbaugeschwindigkeit der in Lösung befindlichen Zucker direkt bestimmen. Beide Methoden wurden angewandt, die erste mit Hilfe von Pentosan-Analysen, die zweite durch Ermittlung der Abbaukonstante von reinen Zuckerlösungen oder während der Vorhydrolyse abgetrennter Extraktproben.

Während der Vorhydrolyse des Holzes können Verluste an Holzpolyosen in folgenden Stadien eintreten:

1. Im Holz oder während der Auslösung aus dem Holz.
2. Während der Spaltung der Polyzucker in monomere Zucker.
3. An den in Lösung befindlichen monomeren Zuckern.

Nach 2 treten, wie durch Nachhydrolyse von Holzextrakten mit Mineralsäuren oder organischen Säuren in zahlreichen Versuchen festgestellt wurde, keine Verluste ein. Ebenfalls wird nach 1 kein wesentlicher Verlust beobachtet, wie später gezeigt wird. Der Abbau oder die Zerstörung der Zuckersubstanz tritt also ganz überwiegend an den in Lösung befindlichen monomeren Zuckern ein, worauf sich die folgenden Untersuchungen erstrecken.

Einige zum Verständnis notwendige Definitionen sowie die Beschreibung der Versuchsanordnung seien vorausgestellt:

Sämtliche zitierten Zahlen sind in Prozentteilen, bezogen auf unbehandeltes Holz, und die Zucker als Polysaccharide berechnet, in welcher Form sie, wie präsumiert wird, im Holz selbst vorhanden sind. Die Zucker-Bestimmung geschah nach Luff durch Reduktion des Kupfer(II)-salzes in citrat-gepufferter Lösung, wobei bekanntlich das Furfurol nicht mit erfaßt und die Reduktionswirkung von Zuckersubstanzen (Zuckerabbauprodukten bzw. Lignin-Kohlenhydrat-Verbindungen) weitgehend ausgeschaltet wird.

Als Zuckerausbeute wird, wie in der Technik üblich, der am Ende der Kochung analytisch erfaßbare und verwertbare Zuckeranteil definiert, während mit Zuckerauslösung das gesamte in Lösung gehende Kohlenhydrat, d. h. Zuckerausbeute + Zuckerzerstörung gemeint ist. Unter Zuckerabbau wird die Umwandlung der reduzierenden Zucker in Nichtzuckersubstanz verstanden, einschließlich der Bildung von Furfurol.

Die Versuche wurden in einem 350 l fassenden Versuchskocher durchgeführt, der mit Umpumpeinrichtung und indirekter Heizung versehen war. An die Umpumpleitung konnte ein Autoklav angeschlossen werden, in welchen Flüssigkeitsproben während der Kochung abgedrückt und unter gleichen Bedingungen wie im Versuchskocher weiter gekocht werden konnten.

Zunächst sei als Hauptteil das Verhalten der Holzpolyosen während des Sulfataufschlusses mit Vorhydrolyse betrachtet. Bezüglich der Technik der Vorhydrolyse hat sich herausgestellt, daß, abgesehen von extremen Bedingungen, die verschiedenartigsten Verfahren, wie die einfache Druckextraktion mit Wasser, die Vorhydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure, die Vorkochung mit Pufferlösungen usw., reaktionskinetisch auf gleiche Weise behandelt werden können. Am wirtschaftlichsten stellt sich eine Arbeitsweise, bei der die Zuckerauslösung aus dem Holz möglichst rasch verläuft und zugleich die Zucker-Abbaugeschwindigkeit klein bleibt. So wird von zwei Versuchen mit gleich großer Zucker-Abbaugeschwindigkeit derjenige einen höheren Gesamtverlust haben, bei welchem die Zuckerauslösung aus dem Holz langsam verläuft, weil dadurch die Kochzeit entsprechend verlängert werden muß.

Günstig verhalten sich die einfache Druckextraktion mit Wasser sowie die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (ca. 3–5%ig). Ungünstig ist das Ergebnis einer bei hohem pH-Wert (4,4–5,5) oder mit konzentrierten Salz- oder Pufferlösungen durchgeführten Vorhydrolyse.

Zur Berechnung der Abbaugeschwindigkeit konnte die Formel des monomolekularen Zerfalls angewandt werden, weil sich nirgendwo zeigte, daß das gebildete Abbauprodukt mit dem Ausgangszucker chemisch reagiert. Die Abbaukonstante beträgt also:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a_0}{a} = \frac{\text{Anfangszucker}}{\text{der zur Zeit } t \text{ noch vorhandene Zucker}}$$

K konnte aus Modellversuchen mit reinen Zuckerlösungen ermittelt

²⁾ Vgl. O. Müller, „Beiträge zur Chemie des Buchenholzes“, Liebigs Ann. Chem. 558, 81, 157 [1947].

³⁾ „Über Holzcellulosen“, Vorgetr. auf der Hauptvers. d. Vereins d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure in Wiesbaden (24. 9. 1948).

werden, in denen der Anfangszucker a_0 und der Endzucker a bekannt war. Außerdem wurde sie durch Nachkochen von Holzextrakten ohne Holz, ebenfalls in Kenntnis des zu Anfang und Ende gemessenen Zuckerwertes errechnet. Ist K bekannt, läßt sich nun leicht errechnen, wie groß der Verlust des Zuckers in einer bestimmten Zeit während der Kochung oder Vorhydrolyse ist.

Versuche ergaben den gleichen Wert für die Abbaukonstante K einerseits in Modellversuchen mit reinen Zuckerlösungen, andererseits in Nachkochen der aus dem Holz gewonnenen Extrakte, wobei im letzteren Fall das Mischungsverhältnis der im Extrakt vorhandenen Zucker bekannt sein muß. Diese Übereinstimmung zeigte als sehr wesentliche Feststellung, daß der Zuckerabbau in beiden Fällen nach der gleichen Kinetik verläuft.

Über Einzelheiten der zahlreichen Versuche und der angewandten Versuchsmethodik soll an anderer Stelle von dem Sachbearbeiter, Herrn Dr. G. Blomqvist, gesondert berichtet werden. Hier sei nur das zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendige gesagt und an Hand eines Beispiels erläutert.

Versuchstechnik: Druckextraktion mit Wasser in dem oben beschriebenen Versuchskocher bei 155°. Entnahme einer Flüssigkeitsprobe (Extraktprobe) durch Abdrücken während der Extraktion in einen Autoklaven, der wie oben erläutert, angeschlossen war.

Bild 1 gibt Aufschluß über die Berechnung der Zuckerverluste.

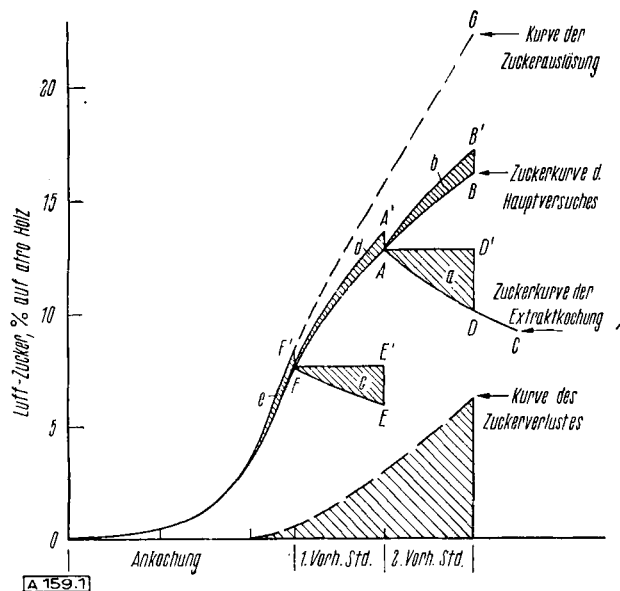


Bild 1
Aufteilung der Zuckerverluste auf die verschiedenen Phasen der Vorhydrolyse.

Abszisse: Kochzeit in Stunden. Ordinate: Die Luff-Zuckerwerte in % bezogen auf Holz. Aufteilung der Zuckerverluste für drei Kochabschnitte: Ankochung, erste Kochstunde und zweite Kochstunde. Innerhalb jedes Kochabschnittes wird getrennt geprüft: Der Anfangszuckergehalt und der im Kochabschnitt neugelöste Zucker.

Im Abschnitt der zweiten Kochstunde (A bis B) findet man den Anfangszuckergehalt im Punkt A. Dort erfolgt die Abtrennung einer Extraktprobe, welche ohne Holz unter gleichen Bedingungen wie der Hauptversuch weiter gekocht wird. Ermittlung des Abbaus derselben (A bis D) und Berechnung der Konstante K für die Abbaugeschwindigkeit. Ergebnis: Verlust bezogen auf den Anfangszuckergehalt (Segment a). Endzuckergehalt in Punkt B der Kurve. Von diesem wird der Zucker der Extraktkochen abgezogen. Es verbleibt der im Kochabschnitt neugelöste Zucker und zwar nach erlittenem Abbau. Dieser wird mit Hilfe der Formel für die Abbaugeschwindigkeit zurückgerechnet auf den neugelösten Zucker selbst, wobei die Reaktionszeit (t) in diesem Falle 30 Min. ist. Differenz der beiden letzten Zahlen: Verlust bezogen auf den im Kochabschnitt neugelösten Zucker (Segment b).

Auf gleiche Weise wird im Kochabschnitt der ersten Kochstunde verfahren und wiederum die Verluste des zu Anfang vorhandenen Zuckers und des im Kochabschnitt neu gelösten Zuckers getrennt behandelt. Zuletzt: Bestimmung des Zuckerverlustes während der Ankochzeit. Die Summierung der einzelnen Zuckerverluste ergibt die Kurve des Gesamtzuckerverlustes. Diese addiert zur Zuckergehaltskurve ergibt, in der gestrichelten Kurve, den aus dem Holz total ausgelösten Zucker (Zuckergehalt + Zuckerverlust).

In Tabelle 2 ist das Ergebnis einer derartigen Berechnung zusammengefaßt und den Zahlen gegenübergestellt, welche – im gleichen Versuch – aber auf andere Art, nämlich durch Pentosan-Analysen, erhalten wurden.

Extraktkochen: Durch direkte Ermittlung der Zuckerabbaugeschwindigkeit (s. o.) erhaltene einzelne Zuckerverluste und ihre Summe. Pentosan-Verlustmethode: Durch Pentosan-Bestimmung (auf alle pentosan-reichen Hölzer anwendbar) der Holzprobe vor und nach der Vor-

Pentosan-Verlustmethode: % bez. auf Originalholz	Extraktkochen: Zuckerverlust % bez. a. Orig.-Holz
Pentosan	
Originalholz 21,3	Beginn des Ankochens . . . 2,08 (schnell zerstört)
Vorhydrol. Holz 5,6	Ankochzeit 0,39
Ausgelöst 15,7	1. Kochstunde
Im Extrakt 10,2	Anfangszucker 1,32
Pentosanverlust 5,5 5,5	neugelöster Zucker . . . 0,81
Hexosan	
Ausgelöst 4,6	2. Kochstunde
Im Extrakt 4,2	Anfangszucker 2,22
Hexosanverlust 0,4 0,4	neugelöster Zucker . . . 0,64
Gesamtverlust 5,9%	Summe 7,46%
Abbaugeschwindigkeit $K \times 10^4$	
Pentosan 0,52	Gesamtverlust 7,5 %
Hexosan 0,17 (ber.)	des Zuckergemisches . . . 0,62

Tabelle 2
Zuckerverluste in der Vorhydrolyse nach zwei Methoden.

hydrolyse ermittelte Zuckerauslösung. Diese in Beziehung gesetzt zum Zuckergehalt des Extraktes ergibt den Pentosan-Verlust. Dazu den Verlust an Hexosan, dessen Abbaugeschwindigkeit aus Modellversuchen ermittelt wurde.

Die Gesamtverluste nach beiden Methoden sind, wenn auch nicht gleich, aber doch so weit angenähert, daß man von einer befriedigenden Übereinstimmung reden kann. Die für die Reaktionsgeschwindigkeit des Zuckerabbaus gefundenen Zahlen sind folgende: Pentosan = $0,52 \cdot 10^{-4}$, Hexosan = ca. $\frac{1}{3}$ des Pentosans = $0,17 \cdot 10^{-4}$, das Zuckergemisch der Extraktkochen = $0,62 \cdot 10^{-4}$.

Unter Benutzung dieser Zahlen ergibt sich Tabelle 3.

Pentosanverlustmethode	Extraktkochen
Pentosan 15,7%	Im Extrakt lt. Analyse . . . 14,4
Hexosan 4,6%	Gefundener Verlust 7,5
Sa. 20,3%	Sa. 21,9

Tabelle 3
Zuckerauslösung % bezogen auf Holz.

Gegenübergestellt ist die Menge der insgesamt aus dem Holz ausgelösten Zucker nach beiden Methoden berechnet. Aus der Übereinstimmung ist ersichtlich, daß der Zuckerabbau sich ganz oder weitaus überwiegend in Lösung abspielt und nicht im Holz, denn die rechts bezeichnete Zahl bezieht sich ausschließlich auf den in Lösung befindlichen Zucker, während die linksstehende – weil nach einer Differenzmethode ermittelt – einen Kohlenhydratabbau im Holz mit einschließen würde und deshalb größer erscheinen müßte.

Eine anschauliche Vorstellung von den Holzpolyosen-Verlusten während der Sulfatkochung mit Vorhydrolyse gibt Bild 2.

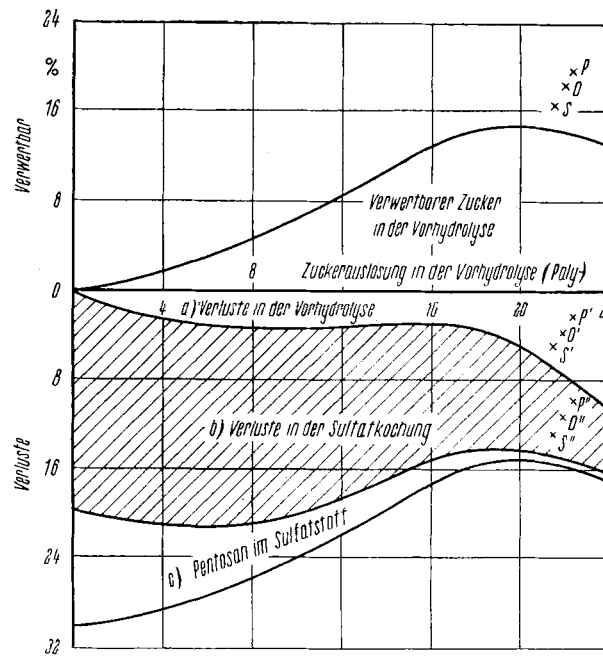


Bild 2
Verhalten der Holzpolyosen in der Sulfatkochung mit Vorhydrolyse. Abszisse: Zuckerauslösung während der Vorhydrolyse in Prozentteilen bezogen auf Holz. Ordinate: Im oberen Teil die verwertbaren, im unteren die in Verlust gehenden Holzpolyosen. Schraffiert: Der Verlust in der Sulfatkochung.

Unbehandeltes Holz gibt 20% Holzpolyosen-Verlust in der Sulfatkochung, 10% bleiben im Zellstoff. Bis zu 18% Zuckerauslösung bleiben die Verluste in der Vorhydrolyse klein (3%), während die Zuckerausbeute ansteigt. Bei 19–20% Auslösung: Optimum an Zuckerausbeute (15%) bei 4% Zuckerverlust. Darüber hinaus schnelle Zunahme der Zucker-Zerstörung in der Vorhydrolyse, gleichzeitig entsprechender Rückgang in der Sulfatkochung.

Die mit P, D und S bezeichneten Punkte beziehen sich auf eine als Perkolation, als Dampfextraktion und als Extraktion in mehreren Stufen durchgeführte Vorhydrolyse. Hierbei werden die Verluste in der Vorhydrolyse geringer. (Zuckerausbeute bis 20%), diejenigen der Kochung bleiben jedoch bestehen, ebenso, wie schon erwähnt, der Celluloseverlust in der Kochung.

Bei etwa 19–20% Zuckerauslösung entstehen Edzellstoffe mit unter 3% Pentosan-Gehalt. Diese im Zellstoff fest gebundenen, durch Hydrolyse nicht abtrennbaren Pentosan-Anteile werden von E. Haggund⁴⁾ als „Polysaccharide vom Cellulose-typus“ bezeichnet und konnten von H. Haas⁵⁾ mittels einer Methode der fraktionierten Auflösung der Skeletsubstanz des Holzes in Cuproxam-Lösung wechselnder Stärke analytisch bestimmt werden.

Bei der Untersuchung des Sulfatkochprozesses wurden im allgemeinen dieselben Methoden angewandt. Der Zucker wurde nach Luff bestimmt, der Zuckerverlust durch Pentosan-Analyse. Die Extraktkochung konnte bisher noch nicht angewandt werden, weil der pH-Wert wegen der anwesenden Ligninsulfosäure größeren Schwankungen unterworfen ist. Die Aufschlüsse wurden als Spezialkochungen ausgeführt, welche eine möglichst große Ausnutzung der Holzzucker gewährleisten, und zwar einmal mit einer Kochsäure von hohem SO₂ und niedrigem Kalkgehalt, andererseits mit einer normalen Kochsäure, wobei die Imprägnierzeit verlängert und die Kochtemperatur entsprechend herabgesetzt wurde. So erhält man beispielsweise eine Zuckerauslösung von 28,9%, entsprechend nahezu dem gesamten Holzpolyosen-Anteil, die mit einer Zuckerzerstörung von 7,0% verbunden ist, so daß die Ausbeute 21,9% beträgt. Dieser nach Luff bestimmte Zucker entspricht nach eigener Erfahrung etwa 24% Zucker nach der üblichen Bertram-Methode und etwa 27% als Monosaccharid berechnet. So kommt man zu einer Zahl, die auch schon in großtechnischen Versuchen unter Einhaltung der obengenannten schonenden Bedingungen erzielt worden ist⁶⁾.

Gegenüberstellung der Vorhydrolyse-Sulfatkochung und des Sulfitaufschlusses

Nachdem das Verhalten der Cellulose und der Holzpolyosen der Vorhydrolyse-Sulfatkochung und der Sulfatkochung dargelegt ist, ist es sehr reizvoll und wirtschaftlich interessant, diese beiden Kochverfahren – unter optimalen Bedingungen – miteinander zu vergleichen.

	Ausbeute			Verlust		
	Cellulose	Holzpolyosen	Gesamt	Cellulose	Holzpolyosen	Gesamt
Sulfatkochung	33	16	49	6	13	19
Vorhydrolyse normal	33	17	50	6	12	18
Vorhydrolyse Perkol.	38	22	60	0	8	8

Tabelle 4

Ausbeute und Verlustzahlen an Cellulose und Holzpolyosen; % bezogen auf Holz.

Links sind die Ausbeutezahlen dargestellt. Man hat im alkalischen Aufschluß, gleichgültig, ob man eine normale Vorhydrolyse oder eine Perkolation ausführt, einen Cellulose-Gewinn von 33%, dagegen in der Sulfatkochung 38%. Die Zahlen für die Holzpolyosen liegen bei 16 bzw. 17 und bei 22%, so daß sich die Verwertung des Gesamtkohlenhydrats in der alkalischen Behandlung auf etwa 50%, in der sauren auf 60% stellt. Diese Differenz wird erklärlich, wenn man die Verlustzahlen betrachtet und sieht, daß in der Sulfatkochung ein Cellulose-Verlust von 6% auftritt, während die Sulfatkochung keine Cellulose verliert. Dazu kommt noch der etwa 5% höhere Verlust an Holzpolyosen bei der Sulfatkochung.

⁴⁾ Holzchemie, II. Auflage, Seite 121.

⁵⁾ „Charakterisierung von Zellstoffen durch einen Hemicellulosegehalt“, Wbl. Papierfabrikat. 75, 45 [1947].

⁶⁾ Vgl. R. Schepp, „Über die Sulfitzellstoffkochung“, Papier 1, 140 [1947].

Das übersichtliche Bild 3 enthält die technischen Zellstoff- und Holzzucker-Ausbeuten beider Verfahren in Anteilen der Cellulose und der Holzpolyosen des Buchenholzes.

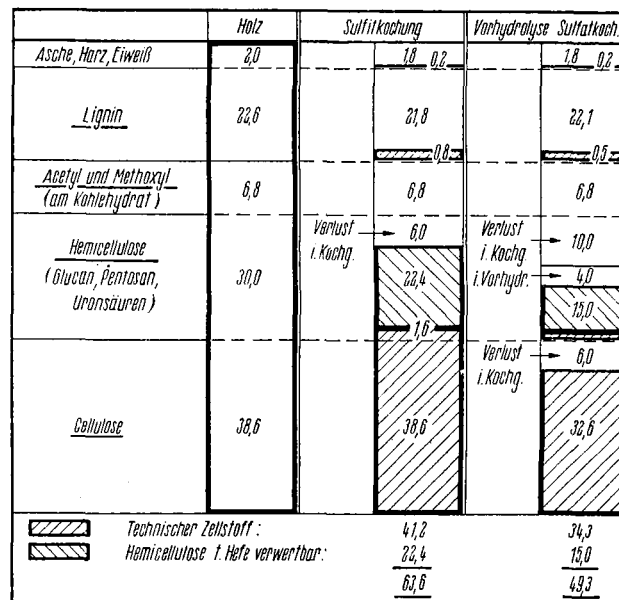


Bild 3

Daten der technischen Verwertbarkeit von Buchenholz (Entworfen und zur Verfügung gestellt von Dr. E. Schmidt).

Als Grundlage die Holzanalyse, darin als wesentlich der Cellulose-Anteil und weiterhin der Abschnitt der Holzpolyosen. Man sieht, daß im Sulfitaufschluß der gesamte Cellulose-Anteil ausgenutzt, dazu der größte Teil der Holzpolyosen verwertet wird. Der im alkalischen Aufschluß gewinnbare Zellstoff erfaßt nicht die gesamte Cellulose. An Holzpolyosen ist etwa die Hälfte verwertbar, das übrige wird in der Vorhydrolyse und in der Kochung zerstört.

Als Vergleichsbasis der beiden, die Cellulosegewinnung beherrschenden Prozesse interessiert die Analyse der gewonnenen Zellstoffe.

	Sulfitzellstoff (Spezialkochung)	Sulfatzellstoff mit Vorhydrolyse
Alphacellulose	92,5	96,1
Holzgummi	2,9	1,9
Pentosan	3,4	3,6
Cuoxam-Viscosität (Millipoisen)	210	225
Acetylierverhalten (Filtr. Vol. in % von Standard*)	76	72

*) Heißveredelter Sulfitzstoff

Tabelle 5
Zellstoffdaten

In beiden Fällen handelt es sich um Produkte, die keinerlei Nachveredelung erfahren haben. Im Hinblick auf die Alkalilöslichkeit scheinen die Sulfatzellstoffe zwar günstiger. Der als Verarbeitungskriterium wesentlich bedeutungsvollere Pentosan-Wert und das Acetylier-Verhalten stimmen aber praktisch überein. Die Acetylierung setzt als Vergleichsstoff mit 100% einen heiß veredelten Sulfitzstoff ein.

Schlußbetrachtung

Die Überlegenheit des sauren Aufschlußverfahrens für die Gewinnung von Chemiezellstoffen wird gegenüber der alkalischen Behandlung mit Vorhydrolyse evident. Insbesondere ist der unvermeidbare Cellulose-Verlust eine nicht zu verschmerzende Einbuße.

Andererseits hat die alkalische Kochung bekannte Vorteile. In der Papierindustrie erreicht man höhere Zellstoff-Festigkeiten, eine Qualität, die auch für Kunstseidenzellstoffe gilt und sich bei entsprechender Behandlung bis in die Seidenfestigkeit fortsetzen und erhalten kann. Ferner gelingt es, hochcellulosehaltige und noch genügend feste Stoffe mit dem für den alkalischen Aufschluß charakteristischen niedrigen Harzgehalt zu gewinnen, was zur Gewinnung von Spezialstoffen für die Zigarettenpapier- und Elektroindustrie bedeutsam ist.

Zum Schluß sei bemerkt, daß es viele Hölzer und cellulosehaltigen Stengel- und Graspflanzen gibt, die auf Grund ihrer Morphologie und infolge eines erhöhten Aschen- und Kieselsäure-Gehaltes oder bestimmter organischer Inhaltsstoffe bisher nur in der alkalischen Kochung aufschließbar sind, z. B. das Kernholz der Kiefer, das Getreidestroh und das Alfagras, das Schilf und die bambusähnlichen Arten. Zuletzt tritt an die Zellstoffindustrie die Frage heran, bei der über die ganze Welt verbreiteten Holz-

knaptheit an die riesenhaften Vorräte des Urwaldes heranzugehen, wie diejenigen des Amazonas- oder Kongogebietes. Infolge der großen Vielfalt der dort wachsenden Arten und ihres durch das tropische Klima bedingten erhöhten Gehaltes an Mineralstoffen, sind auch diese Pflanzen vorerst nur dem alkalischen Aufschlußverfahren zugänglich.

Eingeg. am 14. Oktober 1948.

[A 159]

Zur Technologie des Cellulosetriacetats

Von Dr. GERHARD HINZ, Schering A.-G., Braunschweig¹⁾

Obwohl die Acetylcellulose seit langer Zeit ein außerordentlich großes Anwendungsgebiet gefunden hat, wurden in Einzelfällen doch nicht alle Erwartungen, die man in das „unbrennbare Celluloid“ gesetzt hatte, voll erfüllt. So konnte sich die Acetylcellulose als Schichtträger photographischer Filme gegenüber der Nitrocellulose trotz der Schwerbrennbarkeit nicht allgemein durchsetzen. Zwar wurde die Verwendung von Nitrocellulose als Röntgen- und Schmalfilm gesetzlich verboten und damit der Weg für die Acetylcellulose frei gemacht. Als Kinofilm aber, wo der Wunsch nach Sicherheit am dringendsten war, erreichte die Acetylcellulose infolge ihrer geringeren Festigkeit bei weitem nicht die Lebensdauer des Celluloidfilms im Projektor. Außerdem machte ihre Verarbeitung in den photographischen Bädern Schwierigkeiten, da sich infolge der höheren Wasseraufnahme die Perforationsabstände durch Längsquellung änderten und der Filmtransport nicht mehr reibungslos vor sich ging.

Auch die Elektro-Industrie, die sich inzwischen in immer steigendem Maße auf Kunststoffe als Dielektrika umgestellt hatte, suchte nach einem Isolierstoff, der höhere Wärmebeständigkeit als die thermoplastischen Polymerisationskunststoffe besaß und trotzdem ein gutes Dielektrikum darstellte. Die Acetylcellulose hält, aber infolge der noch vorhandenen Spuren schädlicher Katalysator-Reste eine längere Wärmebeanspruchung bei höherer Temperatur nicht aus. Außerdem stört auch hier die erhebliche Wasseraufnahme, welche die elektrischen Eigenschaften verschlechtert.

Bei der Acetylierung der Cellulose tritt bekanntlich die im wesentlichen als Katalysator benutzte Schwefelsäure unter Bildung von Cellulosesulfoacetat in die Cellulosemolekel ein und macht das primär entstandene Triacetat, bei dem die drei Hydroxyl-Gruppen der Cellulose vollständig verestert sind, außerordentlich instabil. Bei seiner Weiterverarbeitung entstehen daher nur brüchige und leicht vergilbende Kunststoffprodukte. Bei der folgenden Desacetylierung tritt dann eine teilweise Hydrolyse des Primärtriacetats, das theoretisch 62,5% Essigsäure enthält und nur in Chloroform, Methylenchlorid, Phenol, Äthylenchlorhydrin und einigen anderen Lösungsmitteln löslich ist, zur acetone-löslichen handelsüblichen Acetylcellulose mit ca. 56% Essigsäure ein, wobei auch die Katalysator-Reste ziemlich weitgehend entfernt werden. Man erhält dabei allerdings infolge der Anwesenheit freier Hydroxyl-Gruppen ein Produkt mit beträchtlicher Wasseraufnahmefähigkeit. Da diese Hygroskopizität der acetone-löslichen Acetylcellulose der Verwendungsmöglichkeit als Elektroisolierstoff und Sicherheitskinofilm im Wege stand, blieb das Interesse an der Herstellung eines stabilen Triacetats bestehen, weil dies praktisch wasserbeständig ist.

Nahellegend war es, die Desacetylierung so zu leiten, daß bei möglichst vollständiger Hydrolyse des Sulfoacetats eine möglichst geringe Abspaltung von Essigsäure eintritt. Man hat auf diese Weise erhebliche Fortschritte erzielt und Acetylcellulosen mit verschiedenen Löslichkeitseigenschaften bis zu einem Essigsäure-Gehalt von etwa 60% erhalten, die auch in der Stabilität verbessert waren. Die Herstellung des reinen Triacetats mit 62,5% Essigsäure gelang jedoch auf diese Weise nicht.

Erfolgreicher waren die Versuche mit anderen Veresterungskatalysatoren. Zinkchlorid, bei der Acetylierung als diestark saure Chlorzinkessigsäure vorliegend, wirkt relativ schwach. Methionensäure²⁾, Methandisulfosäure und deren nitrierte bzw. halogenierte Derivate geben keine Sulfoacetate und sind schon wesentlich wirksamer. Als wirksamster Veresterungs-Katalysator wurde von D. Krüger die Überchlorsäure³⁾ gefunden, die unter geeigneten Bedingungen das theoretische Triacetat mit 62,5% Essigsäure ergibt. Von der Überchlorsäure bzw. ihren Salzen bleibt bei richtig geleiteter Acetylierung nicht die geringste Spur zurück, so daß man ein wirklich stabiles Triacetat erhält.

Es ist natürlich möglich, die Wasseraufnahme des Celluloseacetats auch durch Veresterung mit höheren Säuren herabzusetzen⁴⁾; es kommen hierfür vor allem die Propion- und Buttersäure in Frage. Cellulosetripropionat, Celluloseacetopropionat und -acetobutyrat haben zwar bei ähnlichen Eigenschaften den Vorteil, unempfindlicher gegen Fehler in der Verarbeitung zu sein, dafür liegen ihre Gesteungskosten entsprechend höher.

Die technische Herstellung des Cellulosetriacetats und seine Weiterverarbeitung, auf die hier näher eingegangen werden soll, gelang in befriedigendem Maße erst einige Jahre vor dem letzten Kriege. Man verwandte es wegen seiner hohen Wärmebeständigkeit und guten dielektrischen Eigenschaften als Elektrofolie und Kabelleide, ferner als Sicherheitsunterlage für Kinofilm.

Herstellung des Triacetats

Man kann die Cellulosemolekel grundsätzlich auf zweierlei Weise verestern: in Lösung und unter Erhaltung der Faserstruktur. Beide Verfahren werden technisch durchgeführt und haben ihre Vor- und Nachteile. Bei der Acetylierung mit einem Anhydrid-Eisessig-Gemisch tritt mit steigender Veresterung Lösung ein, die durch Zusatz von Methylenchlorid noch unterstützt werden kann. Bei der darauf folgenden Ausfällung durch Wasser geht das gesamte Anhydrid in Essigsäure über. Bei der Veresterung in Faserform, die unter Zusatz eines Nichtlösers wie Benzin, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff u. a. durchgeführt wird, bleibt das Anhydrid erhalten. Da bei der Acetylierung in Lösung die Primärlösung filtriert wird, gibt das Produkt im allgemeinen klarere Gieß- und Spinnlacke als das in Faserform hergestellte Produkt, bei dem alle in der Ausgangscellulose enthaltenen Verunreinigungen erst durch sorgfältige Filtration der Gieß- und Spinnlacke entfernt werden müssen. Dagegen hat die Acetylierung in Faserform den Vorteil, daß die Veresterung schonender für die Cellulosemolekel vor sich geht, d. h. es werden höher molekulare Celluloseester erhalten. Dies ist aber von beträchtlichem Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Filme oder Fäden. Reißfestigkeit, Dehnung und besonders Knickzahl sind bei hochmolekularem Triacetat höher als bei niedermolekularem.

Die Veresterung der Cellulose in Faserform, auf die hier näher eingegangen werden soll, erfordert apparative Einrichtungen, die während des ganzen Prozesses eine gleichmäßige Benetzung des Fasergutes gewährleisten. Rührapparate sind weniger geeignet, besser sind rotierende Trommeln oder Zentrifugen, bei denen die Achse hohl ist, so daß die Flüssigkeiten während des Rotierens zulaufen oder umgepumpt werden können.

¹⁾ Die hier beschriebenen Arbeiten und Verfahren, deren Einzelheiten in zahlreichen deutschen und ausländischen Patenten niedergelegt sind, sind durch intensive jahrelange Zusammenarbeit eines größeren Arbeitskreises von Chemikern und Ingenieuren der beiden Firmen Schering A. G., Berlin, und Boehringer & Söhne, Mannheim, entwickelt worden.

²⁾ DRP. 581 827, 591 936, 601 197, 588 214.

³⁾ DRP. 519 877, 531 276; Krüger u. Roman, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1830 [1936].

⁴⁾ Werner, Chemiker-Ztg. 66, 467 [1941].