

NOVÝ DIAGRAM NA HODNOTENIE EXTRAČNÝCH REAKCIÍ

JOZEF SCHMIED

Výskumný ústav papiera a celulózy v Bratislave

Ak z viaczožkovej tuhej suroviny odstraňujeme nežiadúce zložky, a to tak, že ich chemickou cestou urobíme rozpustnými, celý proces izolácie žiadanej zložky môžeme nazvať extrakčnou reakciou. Typickými extrakčnými reakciami sú delignifikácia rastlinných materiálov, keď nežiadúcou zložkou je lignín, a zušľachtovanie buničiny, pri ktorom odstraňujeme hemicelulózy.

Chemikálie vhodné pre danú úlohu sa, žiaľ, neobmedzujú len na extrakciu nežiadúcich zložiek, ale napádajú aj tie zložky, ktoré chceme izolovať. Je preto potrebné hľadať také reakčné podmienky, ktoré zabezpečujú maximálny výtazok požadovanej zložky. Vzhľadom na mimoriadne zložitý mechanizmus niektorých extrakčných reakcií, napríklad delignifikácie dreva, hľadali sa cesty na uľahčenie rozboru experimentálnych údajov pomocou diagramov, ktoré by názorne ukazovali priebeh extrakcie nežiadúcej i žiadúcej zložky.

Na tomto poli dosiahol veľkú popularitu Rossov extrakčný diagram [1], s úspechom používaný pri štúdiu delignifikačných reakcií. Napriek tomu, že Rossov diagram znamená veľký krok dopredu v porovnaní s doterajšími spôsobmi hodnotenia experimentálnych údajov, nemôžeme nevidieť niektoré nedostatky tohto diagramu. Závažnou nevýhodou je, že čiary konštantného množstva nežiadúcej zložky ($X = \text{konst.}$) nie sú lineárne ani paralelné a že lineárne čiary konštantného množstva žiadúcej zložky ($Y = \text{konst.}$) nie sú rovnobežné. Preto nie je možné jednoducho zistiť deriváciu extrakčnej krivky $X = f(Y)$ a teda ani pomer extrakčných rýchlostí obidvoch zložiek v ľubovoľnom čase delignifikácie. Nevýhodné je aj to, že experimentálne údaje je potrebné prepočítať do málo významného pomeru X/Y , ktorý tvorí jednu zo súradníc Rossovoho diagramu. Hlavným nedostatkom je však zložitá a práca konštrukcia základnej siete diagramu.

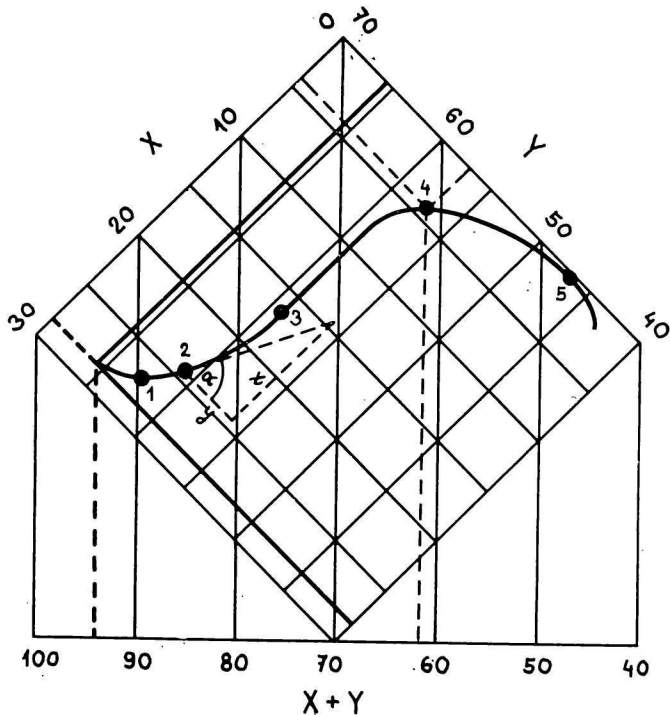
Ďalší známy extrakčný diagram, ktorý navrhli F. Löschbrandt a H. W. Giertz [2], vyznačuje sa mimoriadnou jednoduchosťou konštrukcie základnej siete. Tento diagram však dopláca na jednoduchosť zníženou citlivosťou a menšou názornosťou. Smernica dotyčnic k čiare experimentálnych údajov len nepriamo závisí od pomeru extrakčných rýchlostí nežiadúcej a žiadúcej zložky.

Na základe rozboru obidvoch diagramov sme skonštruovali nový extrakčný diagram, ktorý odstraňuje všetky uvedené nevýhody pri zachovaní podmienky jednoduchej konštrukcie základnej siete. Náš diagram umožňuje aj kinetické hodnotenie extrakčných reakcií bez straty prehľadnosti.

Základnou črtou nového diagramu je, že čiary $X = \text{konst.}$ sú lineárne a rovnobežné a pretínajú kolmo čiary $Y = \text{konst.}$, ktoré sú takisto lineárne

a rovnobežné. Derivácia krivky experimentálnych údajov v týchto súradniciach sa teda v ľubovoľnom bode rovná pomeru extrakčných rýchlostí nežiadúcej a žiadúcej zložky.

Ak východiskové množstvo suroviny označíme hodnotou 100 (100 g alebo 100 %), množstvo nežiadúcej zložky, ktorá zostala v produkte po určitej etape extrakcie, označíme X (g alebo % — počítané na východiskovú surovinu) a množstvo žiadúcej zložky analogicky Y , výťažok v danej etape extrakcie sa rovná $X + Y$. Pretože výťažok produktu je významným údajom extrakcie, musíme do diagramu uviesť i zväzok čiar $X + Y = \text{konst.}$ Podľa elementárnych pravidiel geometrie budú čiary $X + Y = \text{konst.}$ preponami v rovnoramenných trojuholníkoch, ktorých odvesny sú totožné s osami X a Y . Táto skutočnosť umožňuje veľmi jednoduchú konštrukciu základnej siete, ako je zrejmé z obr. 1. Vzájomnú spätosť hodnôt X , Y a $(X + Y)$ ukazuje konštrukcia bodu 4 na extrakčnej krivke v obr. 1. Bod 2 naznačuje grafické stanovenie derivácie funkcie



Obr. 1. Základná sieť extrakčného diagramu.

$X = f(Y)$. V tomto bode $\frac{dX}{dY} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{x}{y} = 2,1$. V etape extrakčnej reakcie, definovanej bodom 2, extrahuje sa teda nežiadúca zložka 2,1 krát rýchlejšie než izolovaná zložka. Extrakčná rýchlosť obidvoch zložiek je rovnaká v tých bodoch, v ktorých dotyčnica k extrakčnej krivke je rovnobežná s osou $(X + Y)$ (pozri body 1 a 4). Naproti tomu za bodom 3 sa zo suroviny extrahuje výhradne nežiadúca zložka, pokiaľ extrakčná krivka zostáva rovnobežná s čiarami $Y = \text{konst.}$ V okolí bodu 5 prebieha intenzívna agresia a rozpúšťanie žiadúcej zložky a za bodom 5 dochádza k rekondenzácii nežiadúcej zložky na produkt.

Číselné hodnoty na osiach X , Y a $(X + Y)$ v obr. 1 zodpovedajú hodnoteniu delignifikačnej reakcie smrekového dreva. Zloženie tejto suroviny je v tab. 1.

Tabuľka 1

Nežiadúca zložka	Žiadúca zložka	Ostatné zložky
lignín	polysacharidy	popol živice pektínové látky atď.
$X_{\max} = 28,3 \%$	$Y_{\max} = 65,6 \%$	6,1 %

Hodnoty X_{\max} a Y_{\max} vymedzujú na diagrame extrakčnú oblasť, ktorej hranice (hrubo vytiahnuté priamky) nemôže extrakčná krivka v nijakom prípade prekročiť. Ostatné zložky, ktoré nás nezaujímajú (popol atď.), sú rešpektované príslušným odsekom na osi $(X + Y)$. Je samozrejmé, že tieto zložky treba odpočítať od produktu v ktorejkoľvek fáze extrakcie. Napríklad pri delignifikácii dreva sa výťažok $X + Y$ a obsah žiadúcej zložky stanoví až po odpopolnení produktu a po extrakcii benzénalkoholovou zmesou. Pri menej presnej práci je však možné považovať zvyšok uvedených zložiek (ktoré sa ešte neodstránili pri delignifikačnej reakcii) jednoducho za súčasť zložky.

Náš diagram zatiaľ analyzuje postup extrakčnej reakcie len z hľadiska žiadúcej a nežiadúcej zložky. Pre každú reakciu je však veľmi významná i kinetická stránka. Riešenie kinetiky extrakčnej reakcie priamo na našom diagrame predpokladá zavedenie času ako ďalšej súradnice. Pretože rad extrakčných reakcií sa dá formálne opísať kinetickou rovnicou prvého poriadku a pretože nás predovšetkým zaujíma odstraňovanie nežiadúcej zložky, treba do diagramu postaviť logaritmus X proti času. Potom lineárna závislosť

$$\log X = \log X_0 - \frac{k}{2,303} t \quad (1)$$

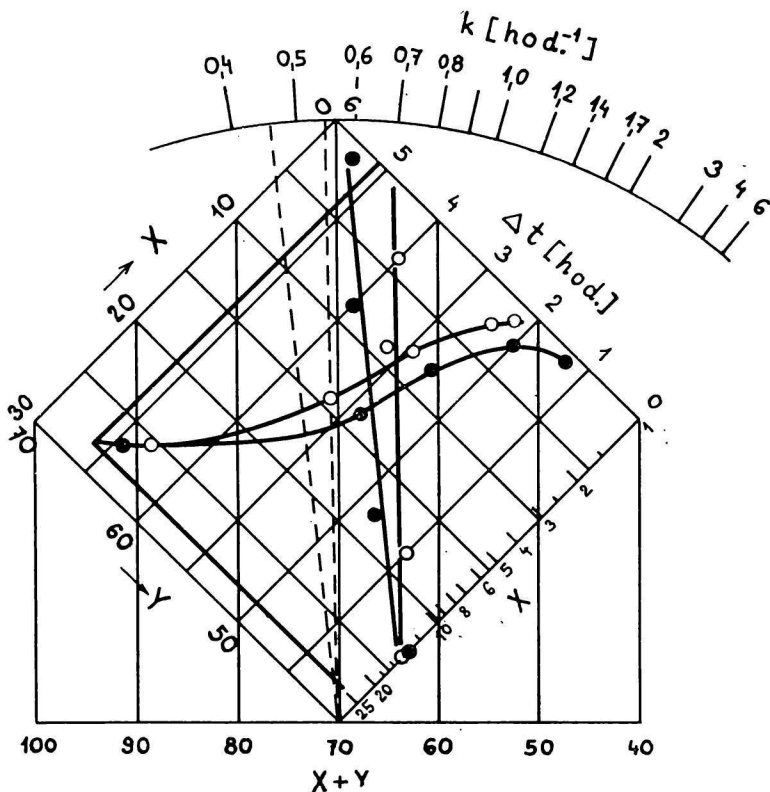
umožní pohodlné určenie konštanty reakčnej rýchlosti k .

Kinetika extrakčných reakcií prebiehajúcich za vyšších teplôt je skomplikovaná tým, že reakcia začne prebiehať už v priebehu vyhrievania sústavy na konečnú teplotu. J. M. Calhoun, F. M. Yorston a O. Maass [3] udávajú spôsob výpočtu korigovaného času, zodpovedajúceho reakcii, myslenej hneď od počiatku pri konečnej teplote. Tento spôsob je však dost zložitý a okrem toho vyzáduje znalosť teplotného koeficienta konštanty k . Nevyhnutnosť korekcie času však možno jednoducho obísť. Kinetická rovnica prvého poriadku rozvedená do tvaru (1) totiž ukazuje, že v tomto tvare smernica priamky nezávisí od hodnoty $\log X_0$. Preto je možné zvoliť za počiatok súradnice teplôt moment dosiahnutia konečnej teploty a namiesto času od počiatku reakcie t dosadzovať časy na konečnej teplote Δt .

Umiestenie časovej súradnice Δt a súradnice $\log X$ v našom diagrame ukazuje obr. 2, na ktorom sú spracované údaje dvoch Ca-hydrosulfitových várok smrekového dreva [4], z ktorých jedna (prázdne krúžky) prebiehala pri maximálnej teplote 125 °C, avšak s počiatočnou koncentráciou 10 % SO_2 v kyseline, kým druhá pri maximálnej teplote 140 °C a počiatočnej koncentrácii 4 % SO_2 v kyseline. Zahrievanie na maximálnu teplotu trvalo v prvom prípade 5 hodín, v druhom prípade 7 hodín.

Ako vidieť, štvorec základnej siete diagramu je využitý aj pre kinetické hodnotenie delignifikácie, bez toho, že by sa znížila prehľadnosť diagramu.

Základná sieť diagramu je obohatená o ďalšiu súradnicu konštánt reakčnej rýchlosti k na oblúku kružnice, opísanej zo spodného vrcholu štvorca X, Y . Hodnoty k sú vypočítané podľa rovnice (1) pre celé rozpätie diagramu. Vzhľadom na rozmer časovej súradnice Δt má k rozmer [hod.⁻¹].



Obr. 2. Rozšírená sieť diagramu pre priame kinetické štúdiu extrakčných reakcií.

Ak teda body závislosti $\log X = f(\Delta t)$ ležia na priamke (obidve naše várky), ide o reakciu prvého poriadku. Konštanty reakčnej rýchlosti sú potom určené polomerom kružnice hodnôt k , rovnobežným s uvedenou priamkou. V našom prípade (pozri obr. 2) vychádza pre prvú reakciu $k = 0,54 \text{ hod.}^{-1}$ a pre druhú $k = 0,45 \text{ hod.}^{-1}$ (polomery sú čiarkované). Tým spôsobom vylučujeme význam premenlivosti hodnôt $\log X$ v čase $\Delta t = 0$.

Pomocou nášho diagramu sa určenie k stáva jednoduchou geometrickou operáciou. Pretože v jedinom diagrame spracúvame všetky dôležité hodnoty, získame veľmi dobrú predstavu o priebehu študovaných extrakčných reakcií, ako aj o spoľahlivosti experimentálnych údajov.

Súhrn

Opisuje sa konštrukcia a použitie nového diagramu na hodnotenie extrakčných reakcií, pri ktorých sa z tuhej suroviny pôsobením chemikálií odstraňujú

nežiadúce zložky spolu s určitým množstvom zložiek, ktoré chceme izolovať v tuhom stave. Nový diagram sa vyznačuje konštrukčnou jednoduchosťou, citlivosťou a možnosťou kinetického rozboru študovaných reakcií. Diagram je určený predovšetkým pre rozbor delignifikačných reakcií a iných extrakčných reakcií v priemysle buničiny.

НОВАЯ ДИАГРАММА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКСТРАКЦИОННЫХ РЕАКЦИЙ

ЙОЗЕФ ШМИД

Исследовательский институт бумаги и целлюлозы в Братиславе

В работе описанна конструкция и применение новой диаграммы для оценки экстракционных реакций, при которых из твердого сырья действием химикалий устраниаются нежелательные компоненты вместе с определенным количеством компонентов, которые надо изолировать в твердом состоянии. Новая диаграмма отличается конструкционной простотой, чувствительностью и возможностью кинетического анализа изучаемых реакций. Диаграмма назначена для анализа делигнификационных реакций и других экстракционных реакций в целлюлозной промышленности.

Поступило в редакцию 11. 8. 1960 г.

NEUES DIAGRAMM FÜR DIE BEWERTUNG VON EXTRAKTIONSREAKTIONEN

JOZEF SCHMIED

Forschungsinstitut für Papier und Cellulose in Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die Konstruktion und der Gebrauch eines neuen Diagramms für die Bewertung von Extraktionsreaktionen beschrieben, bei welchen aus dem festen Rohstoff durch Einwirkung von Chemikalien unerwünschte Bestandteile zusammen mit einer bestimmten Menge jener Bestandteile entfernt werden, welche man im festen Zustand zu isolieren beabsichtigt. Das neue Diagramm zeichnet sich durch seine konstruktive Einfachheit und seine Empfindlichkeit aus, sowie durch die Möglichkeit einer kinetischen Analyse der untersuchten Reaktionen. Dieses Diagramm ist vor allem für die Analyse von Delignifikationsreaktionen (Aufschlussreaktionen) und anderen Extraktionsreaktionen in der Zellstoffindustrie bestimmt.

In die Redaktion eingelangt den 11. 8. 1960

LITERATÚRA

1. Strapp R. K., Pulp Pap. Mag. Can. 56, č. 3, 179 (1955). — 2. Giertz H. W., Norsk Skogind. 10, 389 (1956). — 3. Calhoun J. M., Yorston F. M., Maass O., Can. J. Research 15, 457 (1937). — 4. *Spravočnik bumažníka-technologa I*, Moskva 1955, 263.

Do redakcie došlo 11. 8. 1960

Adresa autora:

Inž. Jozef Schmied, Bratislava, Lamačská 5, Výskumný ústav papiera a celulózy.