

PŮVODNÉ OZNÁMENIA**Stanovenie metastabilnej oblasti pri kryštalizácii pentaerytritolu z vody**

Š. ĐURAŠ, K. SEIDL†, Š. HOLEČKO

Chemko, n. p., Strážske

Určila sa metastabilná oblasť pri kryštalizácii čistého pentaerytritolu (Pe), ako aj vplyv polyhydroxylúčenín na šírku metastabilnej oblasti.

Kryštalizácia pentaerytritolu je nevyhnutnou operáciou pri jeho výrobe, kde sa spravidla používa dvakrát, a to pri získavaní pentaerytritolu z reakčného roztoku vo forme tzv. surového pentaerytritolu a pri izolácii z rafinovaných roztokov, napríklad demineralizovaných, extrahovaných alebo rafinovaných za prídavku od-farbovacích prostriedkov (aktívne uhlie). Je tiež známe, že sa z týchto roztokov, najmä z reakčného roztoku získava pentaerytritol so značnými stratami. V dostupnej literatúre je málo prác, ktoré opisujú priamo proces kryštalizácie pentaerytritolu [1]. Rozpustnosť pentaerytritolu vo vode uvádza práca E. G. Cooka [2]. Pretože pre úspešné zvládnutie kryštalizačného procesu je znalosť metastabilnej oblasti základným predpokladom, uskutočnili sme jej experimentálne premeranie pri čistom produkte, ako aj produkte za prídania kontrolovateľného množstva polyhydroxylúčenín, ktoré vznikajú ako vedľajší produkt pri výrobe pentaerytritolu [7].

Experimentálna časť*Suroviny*

Ako rozpúšťadlo sa použila destilovaná voda. Pentaerytritol sa pripravil rekryštalizáciou produktu o b. t. 254—256 °C z vody. Bod topenia sa stanovil v Koflerovom bloku. Pentaerytritol sa najprv dvakrát prekryštalizoval z vody prerušovanou kryštalizáciou, čím sa dosiahol b. t. 258 °C. Z tohto produktu sa znova pripravil 36 % roztok, ktorý sa vyhrial na 100 °C a nechal sa samovoľne schladiť na teplotu miestnosti. Dvojnásobnou samovoľnou kryštalizáciou, ktorá trvala 24 hodín, získali sa kryštály, ktoré sa podľa veľkosti roztriedili na tri frakcie. Najväčší bod topenia mala frakcia odobratá ako prepad sitom o dĺžke strany oka 0,5 mm a zachytená na site o dĺžke strany oka 0,1 mm. Prepad pod 0,1 mm a zostatok nad 0,5 mm mali už body topenia nižšie. Rozmery sít sú podľa ČSN 153105. V literatúre [1, 3, 4] sa napríklad uvádza pri veľmi čistých vzorkách pentaerytritolu b. t. 261—262 °C. Nami pripravená vzorka mala bod topenia v rozsahu 262 až 264 °C.

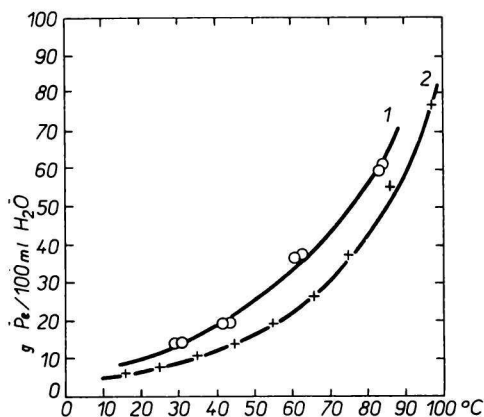
Aparatúra

Na stanovenie metastabilnej oblasti sa použila aparatúra podľa J. Nývlt a [5] s vizuálnym odčítaním zákalu a programovým riadením teploty. Tento typ aparatúry vyhovoval pre pracovný rozsah teplôt, ako aj s ohľadom na fyzikálnochemické vlastnosti pentaerytritolu vo vode, keďže tento nie je prehavý, ani nesublímujú.

Pokusy

Roztok, pri ktorom sa stanovovala šírka metastabilnej oblasti, zahrial sa na teplotu 95—100 °C. Potom sa prefiltraval sklenenou fritou 1 a pri tejto teplote sa udržiaval 20 minút. Z tejto teploty sa ochladil až na teplotu, ktorá zodpovedá krivke rozpustnosti (2), rýchlosťou 0,5 °C/min. Potom bola rýchlosť chladenia 0,25 °C/min. až do objavenia sa zákalu, t. j. začiatku kryštalizácie. Výsledky merania s čistým pentaerytritólom sú na obr. 1.

Vplyv polyhydroxylzlučenín na šírku metastabilnej oblasti uvádzame v tab. 1. Polyhydroxylzlučeniny sa pripravili extrakciou pentaerytritolu izolovaného odparením reakčného roztoku do sucha [6] pomocou metanolu, ktorý sa potom vákuovo odparil z extraktu.



Obr. 1. Metastabilná oblasť pri kryštalizácii pentaerytritolu.

1. hranica metastabilnej oblasti; 2. rozpustnosť pentaerytritolu.

Tabuľka 1

Vplyv polyhydroxylzlučenín, vznikajúcich pri výrobe pentaerytritolu, na šírku metastabilnej oblasti

Pokus	Koncentrácia Pe g/100 g H ₂ O	Množstvo poly- hydroxylzlučenín v % na váhu Pe	Teplota vzniku zákalu °C	Poznámka
1	13,4	0	33	
2	13,4	5	—	ani po 24 hodinách
3	19,4	0	44	
4	19,4		—	ani po 24 hodinách
	37,1	0	62,0	
6	37,1	5	53,0	
7	64,4	0	84,5	
8	64,4	5	82,0	

Takto izolované polyhydroxyzlúčeniny (tzv. cukornaté látky) sa pridali do roztoku čistého pentaerytritolu vo vode a sledoval sa ich vplyv.

Diskusia

Výsledky stanovenia metastabilnej oblasti pri čistom pentaerytritone možno využiť na kvalitatívne i kvantitatívne hodnotenie podmienok jeho kryštalizácie.

Z nameraných hodnôt vyplýva, že maximálne presýtenie sa vytvára v oblasti 40–70 °C. Polyhydroxyzlúčeniny majú nežiadúci vplyv (tab. I), pretože v ich prítomnosti sa metastabilná oblasť veľmi rozširuje, najmä pri nižších teplotách (pod 40 °C). Cirkulácia kryštalizačných lúhov, kde je vyššia koncentrácia polyhydroxyzlúčenín, veľmi sťažuje kryštalizáciu pentaerytritolu.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕНТАЭРИТРИТОЛА ИЗ ВОДЫ

Ш. Дюраш, К. Сайдл†, Ш. Голечко

Хемко, н. п., Стражске

Было выполнено качественное определение метастабильной области при кристаллизации чистого пентаэритрита и определено влияние полигидроксисоединений на ширину метастабильной области. На основе измеренных значений можно рассчитать кривую пересыщения для чистого пентаэритрита и переохлаждение.

Перевела Т. Диллингерова

DETERMINATION OF THE METASTABLE AREA ON CRYSTALLIZATION OF PENTAERYTHRITOL FROM WATER

Š. Ďuraš, K. Seidl†, Š. Holečko

Chemko, Strážske

Qualitative determination of the metastable area on the crystallization of pure pentaerythritol and determination of the influence of polyhydroxy compounds on the extent of the metastable area were performed. From the measured values the supersaturation curve and the supercooling of the pure pentaerythritol may be calculated.

Translated by V. Šašková

LITERATÚRA

1. Berlow E., Barth R. H., Snow J. E., *The Pentaerytritol*. Reinhold Publishing Corporation, New York—London 1958.
2. Cooke E. G., *Paint Manufacture* **18**, 125 (1948).

3. Ebert L., *Ber.* **64**, 114 (1931).
4. Filbert W. F. (E. I. du Pont de Nemours and Co.), U. S. pat. 2 358 697.
5. J. Nývlt, *Kryštalizácia z roztokov*, 48. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1967.
6. Holečko Š., Ďuraš Š., *Chem. zvesti* **18**, 867 (1964).
7. Salkind M., Ahern M., Albert A., *Ind. Eng. Chem.* **50**, 1106 (1958).

Do redakcie došlo 12. 10. 1967

V revidovanej podobe 10. 5. 1968

Adresa autorov:

Ing. Štefan Ďuraš, Ing. Štefan Holečko, Chemko, n. p., Strážske.