

WŁODZIMIERZ KISIEŁOW, CZESŁAW KAJDAS

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych

N-PARAFINOWE SKŁADNIKI PETROLATUM

Celem pracy było wydzielenie węglowodorów n-parafinowych z petrolatum.

Surowiec stanowił ekstrakt, wydzielony za pomocą ekstrakcyjnej krystalizacji stałym karbamidem z petrolatum, otrzymywanego w procesie rozpuszczalnikowego odparafinowania ciężkiego oleju parafinowego metodą "Barisol" w Rafinerii Nafty "Glinik Mariampolski".

W skład ekstraktu, oprócz węglowodorów n-parafinowych, wchodzi również węglowodory naftenowe i aromatyczne o podstawnikach n-parafinowych, o średnim ciężarze cząsteczkowym ok. 480.

W literaturze nie znaleziono odpowiednich metod wydzielenia węglowodorów n-parafinowych o tak wysokim ciężarze cząsteczkowym. Zadanie było tym bardziej utrudnione, że obecne w ekstrakcie węglowodory naftenowe o długich podstawnikach n-parafinowych są prawdopodobnie bardzo zbliżone zdolnością adsorpcyjną do n-parafin. Tym można by wytłumaczyć niepowodzenie prób rozdziału na węglu aktywnym czy w kolumnie wypełnionej trzema adsorbentami (żel krzemionkowy, tlenek glinu i węgiel aktywny).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wydzielenia n-parafin z ekstraktu dokonać można za pomocą wielokrotnego frakcjonowania nadmiarem stałego karbamidu. Wydzielone w fazie końcowej, całkowicie reagujące z karbamidem węglowodory, własnościami zbliżone są do n-alkanów.

Stosowano każdorazowo 400% karbamidu w stosunku do odparafinowywanej próbki i 15,8% metanolu (licząc na karbamid) jako aktywatora. Do rozpuszczenia ekstraktu używano 13 objętości benzyny ekstrakcyjnej o temperaturze

wrzenia 80–100°C. Odparafinowanie prowadzono do momentu uzyskania ekstraktu całkowicie reagującego z karbamidem, co osiągnięto po 5 stopniach odparafinowania.

Wydzielone w ten sposób węglowodory, chromatografowano na importowanym (Anglia) żelu krzemionkowym o uziarnieniu 50–100 mesh, w temperaturze 40°C. Węglowodory parafinowe wymywano izooktanem. Własności otrzymanych n-alkanów porównano z własnościami ekstraktu wyjściowego (tablica 1).

Tablica 1

Własności ekstraktu i n-alkanów

Własność	Ekstrakt	n-Alkany
Wydajność w stosunku do petrolatum, % wag.	39,7	15,9
Gęstość d_{4}^{70} , g/cm ³	0,7934	0,7834
Współczynnik załamania światła n_D^{70}	1,4414	1,4359
Ciężar cząsteczkowy	458	432
Temperatura topnienia, °C	61,5	67,5
Lepkość kinematyczna cSt 100	5,63	5,32
Wzór sumaryczny	C _n H _{2n+0,51}	C _n H _{2n+2,04}
Wartość sumaryczna S _w ^{x)}	15,2	-0,4

x) Wartość S_w obliczano ze wzoru Grossa-Grodego [4].

Otrzymane n-alkany poddano następnie frakcjonowaniu niedomiarem stałego karbamidu w celu rozdzielenia ich na węższe frakcje. Frakcjonowanie prowadzono porcjami 25% stałego karbanidu.

Otrzymano 13 frakcji.

Tablica 2

Porównanie własności niektórych frakcji n-alkanów z petrolatum z własnościami indywidualnych węglowodorów n-parafinowych

Numer frakcji	Współczynnik załamania światła n_D^{90}		Temperatura topnienia, °C		Ciężar cząsteczkowy		Wzór sumaryczny frakcji	Węglowodory indywidualne
	Frakcji	Węglowodorów indywidual. (1)	Frakcji	Węglowodorów indywidual. (2)	Frakcji	Węglowodorów indywidualnych		
I	1,4306	1,4308	75,3	75,9	498	506,9	$C_n^{H_{2n}} + 1,98$	C ₃₆
II	1,4301	1,4301	74,0	74,5	487	492,9	$C_n^{H_{2n}} + 2,00$	C ₃₅
III	1,4285	1,4290	71,8	71,8	468	464,9	$C_n^{H_{2n}} + 1,85$	C ₃₃
VI	1,4276	1,4278	67,5	67,3	436	436,8	$C_n^{H_{2n}} + 2,10$	C ₃₁
VIII	1,4270	1,4266	65,5	66,0	422	422,8	$C_n^{H_{2n}} + 2,04$	C ₃₀
X	1,4289/84	1,4285/84	63,5	63,6	408	408,8	$C_n^{H_{2n}} + 2,04$	C ₂₉

x) Ciężary cząsteczkowe obliczono ze wzoru Etessama i Savayera [3].

Spośród produktów frakcjonowania wyodrębniono 6 frakcji, które własnościami zbliżone są do następujących węglowodorów indywidualnych: heksatriakontanu, pentatriakontanu, tritriakontanu, hentriakontanu, triakontanu i nonankozanu (tablica 2).

Wnioski

1. Stwierdzono, że zastosowana metoda ekstrakcyjnej krystalizacji nadmiarem stałego karbamidu nadaje się do wydzielenia węglowodorów n-parafinowych o wysokim ciężarze cząsteczkowym z ich mieszaniny z węglowodorami cyklicznymi o długich podstawnikach n-parafinowych.

2. Zawartość węglowodorów n-parafinowych ($C_{25}/C_{26}-C_{36}$) w petrolatum wynosi 15,9% a w ekstrakcie karbamidowym z petrolatum 39,7%.

3. Wyodrębniono sześć frakcji węglowodorów, które własnościami zbliżone są do indywidualnych n-parafin o ilości węgla C_{36} , C_{35} , C_{33} , C_{31} , C_{30} i C_{29} .

LITERATURA

- [1] Obolencew R.D.: Fiziczeskije konstanty uglewodorodow židkich topliw i masiel, Gostoptiechizdat, Moskwa 1953.
- [2] Baranowskij N.F., Suchariw M.F.: Ozokierit, str.143, Gostoptiechizdat, Moskwa 1959.
- [3] Etessam A.H., Sawyer M.F.: J.Inst.Petrol. 25, 253 (1939).
- [4] Gross H., Grode K.H.: Ol u.Kohle 38, 419 (1942).