

CZESŁAW KAJDAS

Katedra Technologii Nafty i Paliw Płynnych

EKSTRAKCYJNA KRYSZALIZACJA KARBAMIDEM  
FRAKCJI PETROLATUM

Badano udział i skład jakościowy węglowodorów tworzących połączenia addycyjne z karbamidem w jedenastu frakcjach petrolatum.

Surowcem wyjściowym było petrolatum otrzymywane w procesie rozpuszczalnikowego odparafinowania destylatów olejowych z rop parafinowych metodą "Barisol".

Petrolatum rozdestylowano na 8,2-8,5%-we frakcje. Destylację prowadzono w warunkach zachowawczych z kolby Claysena pod ciśnieniem 1 mm Hg. W celu zabezpieczenia najlepszej w tych warunkach rektyfikacji, boczny tubus kolby wypełniono stożkami z siatki żelaznej.

Otrzymane frakcje petrolatum poddano następnie ekstrakcyjnej krystalizacji nadmiarem stałego karbamidu (400% karbamidu w stosunku do frakcji). Nadmiar karbamidu stosowano celem zapewnienia całkowitego wydzielenia węglowodorów tworzących połączenia addycyjne. Dla frakcji wyjściowych i ekstraktów karbamidowych wykonano analizę fizykochemiczną oraz obliczono skład metodą Grossa-Grodego [1] i skład strukturalny metodą n-d-M [2]. Niektóre własności ekstraktów karbamidowych podano w tabelicy 1.

Wnioski

1. Ze wzrostem temperatury wrzenia frakcji petrolatum, wzrasta ich charakter parafinowy (wzrost procentowej zawartości węgla w strukturach parafinowych oraz spadek procentowej zawartości węgla w strukturach cyklicznych), co związane jest niewątpliwie ze wzrostem i-

Tabela 1

## Właściwości ekstraktów karbamidowych z frakcji petrolatum

Numer frakcji	Temperatura wrzenia przy 760 mm Hg, °C	Wydajność ekstraktu % wag.	Gęstość $d_4^{20}$	Współczynnik załamania światła $n_D^{20}$	Ciepła cząsteczkowy kowy X	Temperatura topnienia °C	Wzór sumaryczny	Wartość sumaryczna $S_w(1)$
1	316 - 438	45,0	0,7770	1,4327	389	54,0	$C_{H_{2n}} + 1,54$	4,9
2	438 - 449	45,0	0,7827	1,4357	432	59,0	-	6,8
3	449 - 460	44,3	0,7886	1,4372	448	60,5	$C_{H_{2n}} + 1,30$	8,5
4	460 - 470	43,1	0,7881	1,4385	456	62,5	-	9,8
5	470 - 477	41,0	0,7893	1,4392	460	63,6	$C_{H_{2n}} + 1,33$	10,2
6	477 - 485	37,1	0,7909	1,4398	470	64,6	-	11,1
7	485 - 492	27,6	0,7925	1,4405	485	66,3	$C_{H_{2n}} + 1,11$	11,6
8	492 - 504	19,0	0,7942	1,4417	489 <sup>xx)</sup>	67,8	-	12,0
9	504 - 516	6,7	0,7970	1,4434	486 <sup>xx)</sup>	69,6	$C_{H_{2n}} + 0,81$	13,5

x) Ciepła cząsteczkowy obliczono z danych analizy Irossa-Grodego [1] na podstawie znanej lepkości.

xx) Wyliczono z ciepłarów cząsteczkowych frakcji petrolatum i rafinatu.

łości węgla w podstawnikach bocznych węglowodorów cyklicznych. Dotyczy to w szczególności frakcji wyżej wrzących, w których obecność węglowodorów izoparafinowych jest mało prawdopodobna [3].

2. Wydajność ekstraktu z frakcji petrolatum maleje ze wzrostem temperatury wrzenia od 4,5% dla frakcji 1 (o granicach wrzenia 316–438°C) do 6,7% dla frakcji 9, wrzącej w granicach 504–516°C). Dalsze frakcje nie reagują z karbamidem. Można więc sądzić, że w wyżej wrzących frakcjach petrolatum (516–557°C) nie występują węglowodory n-parafinowe. Potwierdzeniem tego jest fakt, że spośród wydzielonych z petrolatum węglowodorów n-parafinowych, właściwościami zbliżonych do węglowodorów indywidualnych [4], najwyższy ciężar cząsteczkowy posiada frakcja nieznacznie różniąca się od n-heksatriakontanu, wrzącego w temperaturze 504°C [5].

3. Sumaryczna wydajność ekstraktów z frakcji, w przeliczeniu na petrolatum, wynosi 25,5% i jest niższa o 14,5% od wydajności ekstraktu z odparafinowania petrolatum surowego. Fakt ten można wytłumaczyć wpływem n-parafin na indukowanie reakcji z karbamidem innych grup węglowodorów.

4. Otrzymane z frakcji petrolatum ekstrakty karbamidowe, wykazują ze wzrostem temperatury wrzenia regularny wzrost własności fizycznych oraz spadek charakteru parafinowego. Wartość  $x$  we wzorze sumarycznym  $C_nH_{2n+x}$  maleje od +1,54 dla frakcji 1 do +0,81 dla frakcji 9, co świadczy o tym, że ze wzrostem temperatury wrzenia frakcji, maleje w ekstraktach koncentracja węglowodorów n-parafinowych.



## LITERATURA

- [1] Gross H., Grodde K.H.: Öl u.Kohle 38, 419 (1942).
- [2] Van Nes K., Van Westen H.A.: Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Elsevier Publishing Company, Inc., str. 344, New York 1951.
- [3] Bestougeff M.: Third World Petroleum Congress, Section VI, str. 11, the Hague 1951.
- [4] Kisielow W., Kajdas Cz.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, w druku.
- [5] Bogdanow N.F., Pierewierzew A.N.: Dieparafinizacija neftianych produktow, str. 42, Gostoptiechizdat, Moskwa 1961.