

## STUDJA TECHNO-CHEMICZNE NAD MAŁOPOLSKIMI ROPAMI NAFTOWEMI.

PRACA I-sza. (Ciąg dalszy).

### BADANIE t. zw. „EKSTRAKTU TOLUOLOWEGO“

(OPRACOWANE WSPÓLNIE Z PP. M. STRUSZYŃSKIM, R. DOBROWOLSKIM  
I R. MAŁACHOWSKIM)

#### 4. Nitrowanie ekstraktu.

Wszystkie próby nitrowania przeprowadzaliśmy w warunkach, możliwie zbliżonych do stosowanych przy fabrycznem otrzymywaniu nitrozwiązków aromatycznych, szczególnie nitrotoluoli. Poddawany nitrowaniu ekstrakt (w ilości zwykle 200 gr) umieszczano w kolbie z kulistym dnem, ustawionej w łaźni wodnej, która służyła, stosownie do potrzeby, bądź do ochładzania bądź do ogrzewania. Kolba zaopatrzona była: a) w chłodnicę zwrotną, b) w lejek rozdzielczy do wkraplania mieszaniny nitrującej i c) w mieszadło śmigłowe, o znacznej liczbie obrotów (100—120 na minutę), uszczelnione zapomocą rtęciowego zamknięcia. Jako mieszaniny nitrującej, używano mieszaniny odpowiednio obliczonej ilości kwasu azotowego ( $d = 1,48$ ) z różnemi ilościami kwasu siarkowego lub „oleum“, zależnie od tego, czy nitrowano na jedno-, dwu- czy trój-nitrozwiązki.

Z wielu wykonanych prób nitrowania podajemy następujące, których wyniki prowadzą do ogólniejszych wniosków.

Próbie I-szą wykonano z przysłanym początkowo z fabryki ekstraktem całkowitym, niereaktyfikowanym.

Nitrowanie na jednonitrotoluol. Do 200 gr ekstraktu całkowitego, o zawartości 52% objętościowych, czyli 55,6% wagowych węglodorów aromatycznych, dodawano z wkraplacza, powoli w przeciągu 4-ch godzin, mieszaninę nitrującą z 90 gr  $NHO_3$  ( $d = 1,50$ ) [co odpowiada 20% nadmiaru w porównaniu z teoretyczną ilością] i 90 gr  $H_2SO_4$  ( $d = 1,84$ ). Przez cały czas usilnie mieszano i oziębiano zimną wodą do temp.  $15^\circ$ . Następnie w przeciągu 4-ch godzin, mieszając w dalszym ciągu, ogrzewano stopniowo do  $30^\circ$  i w końcu do  $40^\circ$ . Przy ogrzewaniu powyżej  $25^\circ$ — $30^\circ$  zaczęły się wydzielać w niewielkiej ilości czerwone tlenki azotu. Po ukończeniu nitrowania i oziębieniu wiano do lejka rozdzielczego. Otrzymano dwie warstwy: górną — benzynowo-nitrozwiązkową i dolną — kwasową. Już z dawniejszych naszych doświadczeń nad nitrowaniem benzyn aromatycznych wiedzieliśmy, że przy nitrowaniu na jednonitrozwiązki warstwa kwasowa zawiera zaledwie ślady nitrozwiązków, które całkowicie zawarte są w roztworze

benzyny w warstwie górnej. Po oddzieleniu warstwy kwasowej, warstwę benzynowo-nitrozwiązkową starannie, wielokrotnie przemyto wodą, następnie roztworem wody i znów wodą.

Mycie wodą, roztworem sody i znów wodą musi być wykonane przy nitrowaniu ekstraktów, zawierających benzynę, wielokrotnie i bardzo starannie. W razie niedostatecznego przemycia przy następnej destylacji, w celu odpędzenia benzyny od nitrozwiązków, występują zjawiska rozkładu, które jak się o tem w początkowych doświadczeniach przekonaaliśmy, mogą doprowadzić przy oddestylowaniu resztek benzyny, w temperaturze np. powyżej  $150^{\circ}$ , do zesmolenia pozostałości, ewentualnie do gwałtownego rozkładu, przypominającego wybuch.

Z porównania rozmaitych prób przekonaaliśmy się, że ze względu na czystość otrzymywanych jednonitrozwiązków i przydatność ich do dalszego nitrowania, oraz ze względów bezpieczeństwa, lepiej jest odpędzać benzynę zapomocą pary wodnej, aniżeli przez bezpośrednie ogrzewanie.

Biorąc pod uwagę wskazówki dopiero co podane, oddestylowaliśmy benzynę z przemytej warstwy benzynowo-nitrozwiązkowej zapomocą pary wodnej, początkowo zwykłej, a następnie słabo przegrzanej do  $120^{\circ}$ — $130^{\circ}$ . Odpędzanie benzyny prowadziliśmy aż do ukazania się w destylacie nitrozwiązków, pozbawionych prawie zupełnie benzyny, co poznawaliśmy przez to, że krople destylatu, które uprzednio pływają po wodzie, zaczynają szybko tonąć. W praktyce fabrycznej, przy operowaniu z dużemi masami, moment ten może być dokładnie oznaczony przez określanie ciężaru właściwego destylatu. Pozostałe w kolbie destylacyjnej nitrozwiązki w doświadczeniu niniejszem destylowano dalej z parą wodną przegrzaną, początkowo do  $170^{\circ}$ — $180^{\circ}$ , a ostatecznie do  $200^{\circ}$ .

W razie niedostatecznego przemycia nitrozwiązków lub też w razie niewłaściwego przeprowadzenia nitrowania (np. zastosowania zbyt wysokich temperatur, zbyt znacznego nadmiaru  $NHO_3$ ) destylacja nitrozwiązków z parą mocniej przegrzaną staje się operacją niebezpieczną, mogącą spowodować rozkład nitrozwiązków o charakterze wybuchowym. Mieliśmy taki wypadek w jednym z początkowych doświadczeń. Należy więc o d r a d z a ć w praktyce fabrycznej destylowania nitrozwiązków z parą wodną mocno przegrzaną; zresztą operacja ta, jak to zobaczymy z dalszych prób, przy prawidłowo prowadzonej robocie staje się zbyteczną i wystarczy odpędzenie benzyny z parą wodną słabo przegrzaną.

Po odpędzeniu nitrozwiązków z przegrzaną parą wodną pozostało w kolbie destylacyjnej około 10 gr „smoły“, zawierającej prawdopodobnie niewielkie ilości dwunitrozwiązków oraz produkty rozkładu.

Destylat w ilości 160 gr, po oddzieleniu wody i wysuszeniu zapomocą  $CaCl_2$  (przy wstrząsaniu) poddano destylacji cząstkowej i otrzymano:

- 1) od 170°—200° — 6 gr (resztki benzyny)
- 2) „ 200°—210° — 10 gr
- 3) „ 210°—245° — 125 gr
- 4) pozostałość — 15 gr
- 5) straty — 4 gr

Z granic wrzenia uzyskanych jednonitrozwiązków widzimy, że oprócz nitrotoluoli zawierały one nitrobenzol i nitroksylole.

Nitrowanie jednonitrozwiązków na dwunitrozwiązki. 133 gr jednonitrozwiązków (frakcje 2-ga i 3-cia) nitrowano dalej na dwunitrozwiązki w sposób następujący. Dodawano z wkraplacza powoli w przeciągu 8 godzin, mieszając i stopniowo podnosząc temperaturę od 30° do 80°, mieszaninę nitrującą z 80 gr  $NHO_3$  i 120 gr  $H_2SO_4$ . Po znitrowaniu i oziębieniu utworzyły się dwie warstwy; wylano je razem na lód.

Warstwa dolna kwasowa zawiera nieznaczne ilości nitrozwiązków i może być (na gorąco) oddzielona od warstwy dwunitrozwiązkowej i odpowiednio dalej (do pierwszego nitrowania) użyta. Tak postępowaliśmy w dalszych doświadczeniach.

Przy wylaniu na lód dwunitrozwiązki wykrystalizowały, tworząc rodzaj „masła“, które oddzielono, przemyto kilkakrotnie gorącą wodą, roztworem sody i znów wodą i wysuszono. Otrzymane, w postaci oleju (w pokojowej temperaturze), dwunitrozwiązki przy dłuższym staniu zakryształizowały, ale tylko częściowo, część zaś pozostała w pokojowej temperaturze ciekłą. Wydajność — 160 gr, czyli 90% teoretycznej ilości, licząc na wzięte do [nitrowania jednonitrozwiązki. Otrzymanie dwunitrozwiązków częściowo ciekłych świadczy o zanieczyszczeniu pierwotnego ekstraktu oprócz toluolu, jeszcze innymi węglowodorami aromatycznymi, głównie ksylolami.

Bezpośrednie nitrowanie całkowitego ekstraktu, wobec trudności rozdzielania i oczyszczania otrzymanych nitrozwiązków nie może być zalecane. Doświadczenie to było wykonane, zanim poznaliśmy dokładnie skład ekstraktu całkowitego.

Próba II-ga była przeprowadzona z fabrycznym ekstraktem, czyli z ekstraktem rektyfikowanym przez fabrykę jakoby w granicach 100°—125°, w rzeczywistości zaś, jak to wykazały nasze badania, w granicach daleko szerszych.

Do 200 gr ekstraktu 2) o zawartości 54,0% objętościowych, czyli 57,8% wagowych węglowodorów aromatycznych, dodawano powoli z wkraplacza w przeciągu 4-ch godzin mieszaninę nitrującą z 90 gr  $NHO_3$  ( $d = 1,50$ ) i 140 gr  $H_2SO_4$  ( $d = 1,84$ ). Ponieważ z poprzednich prób przekonano się, że podnoszenie temperatury nawet w granicach do 40° źle wpływa na jakość otrzymanych nitrozwiązków (kwas azotowy w wyższej remperaturze działa i na węglowodory niearomatyczne) przeto w tem i w dalszych doświadczeniach

utrzymywano temperaturę przy nitrowaniu możliwie niską, o ile pozwalała temperatura wody wodociągowej, a więc w granicach  $10^{\circ}$ — $12^{\circ}$ , a to w przeciągu 7 godzin. Przez następne 3 godziny, wciąż mieszając, stopniowo podniesiono temperaturę do  $25^{\circ}$ , a w końcu do  $30^{\circ}$ . Przez użycie większej ilości  $H_2SO_4$  i przedłużenie czasu nitrowania starano się powetować obniżenie temperatury.

Po ukończeniu nitrowania rozdzielono warstwy, a górną (benzynowo-nitrozwiązkową), jak i poprzednio, starannie przemyto wodą, wodą z sodą i znów wodą i odpędzono benzynę z parą wodną. Pozostałość w kolbie po wysuszeniu chlorkiem wapnia [waży ona 164 gr, co odpowiada 95,0% ilości teoretycznej] nitrowano dalej na dwunitrozwiązki. Dodano mieszaninę nitrującą z 90 gr  $NHO_3$  i 140 gr  $H_2SO_4$  powoli (w przeciągu 4 godzin), wciąż usilnie mieszając i podnosząc stopniowo temperaturę od  $30^{\circ}$  tak, że w końcu, po 10 godz. nitrowania, temperatura doszła do  $90^{\circ}$ . Po ukończeniu nitrowania otrzymano w lejku rozdzielczym nad dolną kwasową warstwą krystaliczną warstwę dwunitrozwiązków. Po spuszczeniu warstwy kwasowej warstwę dwunitrozwiązkową wielokrotnie przemyto gorącą wodą, roztworem sody i wodą i wysuszono. Otrzymano 190 gr, czyli 87,1% ilości teoretycznej względem jednonitrozwiązków lub 82,7% względem toluolu, produkt przy staniu zakrystalizował za wyjątkiem nieznacznej części. Otrzymany dwunitrotoluol zawierał dwunitroksylole.

Próba III-cia miała dać odpowiedź na pytanie, czy można prowadzić nitrowanie ekstraktu na dwunitrozwiązki bez uprzedniego odpędzania benzyny od otrzymanego jednonitrozwiązku.

200 gr ekstraktu 2) przenitrowano na jednonitrozwiązki, jak w próbie II, i po oddzieleniu warstwy benzynowo-nitrozwiązkowej, nie myjąc jej i nie odpędzając z niej benzyny, nitrowano ją dalej na dwunitrozwiązki, według recepty podanej w opisie próby II. W czasie tego nitrowania, poczynając od temperatury  $50^{\circ}$ , a szczególnie w  $60^{\circ}$ — $70^{\circ}$  nastąpiło obfite wydzielanie czerwonych tlenków azotu, które potem w  $70^{\circ}$ — $80^{\circ}$  ustało. Po ukończeniu nitrowania i wiania do lejka rozdzielczego utworzyły się trzy warstwy: 1) dolna, kwasowa, 2) średnia, nitrozwiązkowa, z domieszką rozpuszczonej w niej benzyny i 3) górna, benzynowa z domieszką rozpuszczonych w niej nitrozwiązków. Warstwę średnią, która nie zdradzała tendencji do krystalizacji, przemyto jak zwykle i oddestylowano z niej z parą wodą benzynę. Pozostałość pomimo to nie krystalizowała nawet wtedy, kiedy przegrzaną parą wodną odpędzono z niej około 40 gr nitrozwiązków (najwidoczniej jednonitrozwiązków). Zjawiska, które wystąpiły w tej próbie, tłumaczymy sobie w sposób następujący: przy nitrowaniu na dwunitrozwiązki bez uprzedniego oddzielenia benzyny, w temperaturze wyższej ( $60^{\circ}$ — $70^{\circ}$ ) kwas azotowy działa nie tylko na węglowodory aromatyczne, lecz również i na niearomatyczne (naftenowe, parafinowe), utleniając je czy nitrując. Wobec tego znaczna

część  $NHO_3$  została użyta na te niepożądane reakcje i zabrakło go na donitrowanie do końca jednonitrozwiązków na dwunitrozwiązki; widać to choćby z tego, że w końcu nitrowania, w  $80^\circ$  i powyżej, ustało wydzielanie tlenków azotu, z powodu braku  $NHO_3$ . Warstwa kwasowa była bardzo ciemna, czego nie było w innych przypadkach, i po rozcieńczeniu wodą wypadał z niej brunatny bezpostaciowy osad, czego również w poprzednich próbach nie zauważyliśmy. Z powodu braku  $NHO_3$  część jednonitrozwiązków pozostała niedonitrowana, wobec czego dwunitrozwiązki nie zakryształizowały. Ażeby sprawdzić to przypuszczenie, dodano do otrzymanych uprzednio dwunitrozwiązków, w celu donitrowania ich, jeszcze 40 gr  $NHO_3$  i 40 gr  $H_2SO_4$  i nitrowano przez 4 godziny podnosząc temperaturę do  $80^\circ$  i przez 1 godz. w  $80^\circ$ — $90^\circ$ . Tym razem otrzymano, jak w próbie II, górną warstwę w postaci krystalicznych nitrozwiązków.

Ta próba III nauczyła nas, że nie należy nitrować ekstraktu na dwunitrozwiązki bezpośrednio po otrzymaniu jednonitrozwiązków bez oddzielenia benzyny, ponieważ w ten sposób znacznie zwiększa się rozchód  $NHO_3$  i otrzymuje się mniej czyste produkty.

Próbie IV dokonano już z właściwą frakcją toluolową ekstraktu, otrzymaną przez dwukrotną laboratoryjną rektyfikację, a wrzącą w granicach  $100^\circ$ — $120^\circ$ . Frakcja ta zawierała 52,0% objętościowych, czyli 56,0% wagowych toluolu.

200 gr tej frakcji przenitrowano na jednonitrotoluol ściśle w ten sam sposób, jak to uczyniono w próbie II. Po odpędzeniu benzyny z parą wodną otrzymano 158 gr (co odpowiada 95,0% ilości teoretycznej) bardzo ładnego prawie bezbarwnego jednonitrotoluolu. Jednonitrotoluol nitrowano na dwunitrotoluol w sposób wskazany przy próbie II. Otrzymano ostatecznie 195 gr (co odpowiada 93% ilości teoretycznej względem jednonitrozw.) całkowicie krystalizującego prawie bezbarwnego dwunitrotoluolu, o p. t.  $55,5^\circ$ .

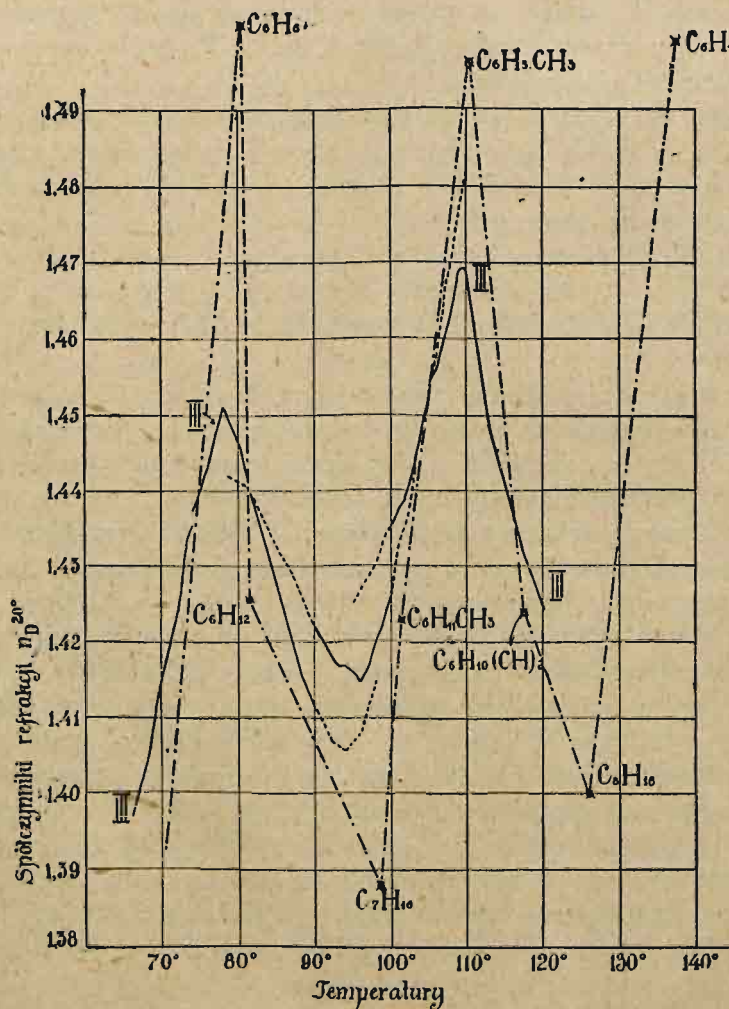
Część tego dwunitrotoluolu (100 gr) nitrowano dalej na trójnitrotoluol. Użyto 90 gr dwunitrotoluolu + 315 gr oleum 20%-ego + 75 gr  $NHO_3$  ( $d = 1,50$ ); zaczęto nitrować w  $60^\circ$ , dodając mieszaninę nitrującą po kropli, nitrowano 7 godzin:  $2\frac{1}{2}$  godziny w  $60^\circ$ — $90^\circ$ ,  $2\frac{1}{2}$  godziny w  $90^\circ$ — $120^\circ$  i 2 godziny w  $120^\circ$ . Produkt nitrowania wylano na lód. Kryształy trójnitrotoluolu przemyto wodą i t. d. i wysuszono w suszarce. Otrzymano 99 gr trójnitrotoluolu, co odpowiada 88,7% od dwunitro- lub 78,3% od toluolu względem ilości teoretycznej. Produkt otrzymano krystaliczny, słabo zabarwiony, z odrobiną części oleistej; p. t.  $76^\circ$ . Przekryształizowano go ze  $450\text{ cm}^3$  alkoholu +  $30\text{ cm}^3$  benzolu; otrzymano 84 gr bardzo ładnego jasnożółtego produktu o punkcie krzepnięcia  $79^\circ$ .

Ta próba przekonała nas, że opracowane przez nas metody rektyfikacji ekstraktu i nitrowania dają możliwość otrzymania dobrego trójnitrotoluolu (trotylu).

# 5. Dalsza rektyfikacja ekstraktu. Badanie frakcji 90°—100° i 100°—106° po usunięciu węglowodorów aromatycznych.

## a) III rektyfikacja frakcji wrzających do 120°.

W celu przekonania się, czy przez dalszą rektyfikację nie uda się osiągnąć znacniejszego stężenia toluolu, oraz w celu wyjaśnienia składu frakcji 90°—100°, przeprowadziliśmy z destylatami od II rektyfikacji jeszcze jedną III rektyfikację. Poddano rektyfikacji frakcje: do 80°, 80°—90°, do 90°, 90°—100°, 100°—110°



Wykres V-ty.

Trzecia rektyfikacja ekstraktu toluolowego.

i  $110^{\circ}$ — $120^{\circ}$ , według zasady wyłuszczonej w opisie II rektyfikacji, z tą tylko różnicą, że po osiągnięciu dla każdej frakcji jej granicznej temperatury, destylowano jeszcze pozostały „ogon“ dalej, póki pozwalała na to ilość pozostałości w kolbie. Ta rektyfikacja części „ogonowej“ frakcji pozwoliła nam dokładniej rozdzielić składniki zawarte w niej, na co zwracaliśmy już uwagę w rozdziale 3 a).

Rezultaty osiągnięte przez III rektyfikację zestawiamy na wykresach V i VI, z których pierwszy daje nam krzywą zależności refrakcji i temperatur, a drugi — krzywą zależności ilości frakcji od temperatur. Na wykresie V linie całkowite dotyczą głównej frakcji, zaś kropkowane — przedgonów jej lub ogonów.

Wykres ten wskazuje nam:

1) że przez III rektyfikację osiągnęliśmy dalszy dokładniejszy rozdział składników, co zaznaczyło się w dalszem wypiętrzeniu krzywej refrakcji w temperaturach  $80^{\circ}$  i  $110^{\circ}$ , oraz w znacznym pogłębieniu „doliny“ między temi wierzchołkami;

2) że w granicach  $90^{\circ}$ — $100^{\circ}$  następuje przełamanie krzywych refrakcji w temperaturze  $94^{\circ}$ — $96^{\circ}$ , w których refrakcja osiąga minimum; przełamanie to z wielkiem prawdopodobieństwem może być przyjęte za punkt przejściowy od frakcji benzolowej do toluolowej;

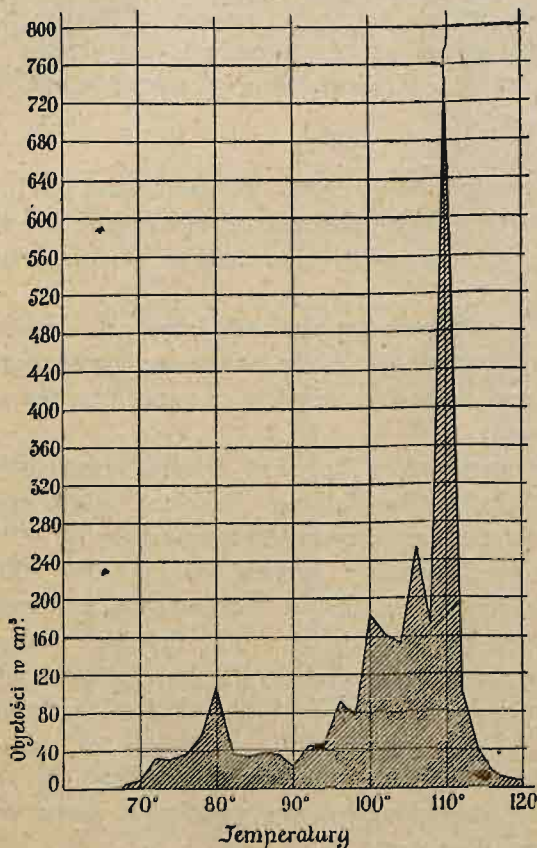
3) że we frakcjach, wydestylowanych z „ogona“ frakcji poprzedniej, następuje lepsze rozdzielenie składników, aniżeli we frakcjach właściwych następnych; ilustruje to bardzo dobrze: a) krzywa (kropkowana)  $90^{\circ}$ — $98^{\circ}$  z „ogona“ frakcji  $80^{\circ}$ — $90^{\circ}$  w porównaniu z krzywą frakcji  $90^{\circ}$ — $100^{\circ}$ ; b) krzywa  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$  z ogona frakcji  $90^{\circ}$ — $100^{\circ}$  w porównaniu z krzywą frakcji  $100^{\circ}$ — $110^{\circ}$ . Osiągnęliśmy tu z frakcji ogonowych najniższą refrakcję w t. =  $94^{\circ}$  z  $n_D^{20} = 1,4058$  oraz najwyższą refrakcję dla frakcji toluolowej w  $110^{\circ}$  z  $n_D^{20} = 1,4816$ , co odpowiada zawartości toluolu około 85% (objętościowych).

Na tym samym wykresie przeprowadziliśmy też krzywą „idealną“, łączącą między sobą punkty wskazujące refrakcję głównych węglowodorów, zawartych we frakcjach od  $65^{\circ}$  do  $120^{\circ}$ , a mianowicie:

n-heksanu,	z p. wrz.	$\infty 68,5^{\circ}$	i	$n_D^{20} = 1,3754$
benzolu,	„	$80,2^{\circ}$	„	$= 1,5011$
cykloheksanu,	„	$\infty 81^{\circ}$	„	$= 1,4258$
n-heptanu,	„	$98^{\circ}$ — $99^{\circ}$	„	$= 1,3881$
metylocykloheksanu,	„	$101^{\circ}$ — $102^{\circ}$	„	$= 1,4230$
toluolu,	„	$110,5^{\circ}$	„	$= 1,4962$
1,3-dwumetylocykloheksanu	„	$118^{\circ}$ — $119^{\circ}$	„	$= 1,4234$
n-oktanu,	„	$125,5^{\circ}$	„	$= 1,4007 (15,1^{\circ})$
ksylioli,	„	$\infty 139^{\circ}$	„	$= 1,4985 (14,7^{\circ})$

Z rozpatrzenia wykresów I i V dochodzimy do wniosku, że w miarę coraz to dalej posuniętego rozdzielania składników krzywe refrakcji coraz to bardziej zbliżają się do krzywej idealnej.

Sądzymy, że wykresy podobne mogą często ułatwić: a) zorientowanie się w stopniu rozdzielania składników, osiągniętego przez rektyfikację, i b) wykrycie niektórych przynajmniej składników w złożonej mieszaninie



Wykres VI-ty.

Trzecia rektyfikacja ekstraktu.  
Krzywa objętości destylatów.

poddanej rektyfikacji. Tak np. wykresy nasze pozwoliłyby z całą pewnością przypuścić istnienie określonych związków chemicznych w temperaturach: 80°, 110°, około 140°, związków o wysokim współczynniku refrakcji, oraz w granicach 93°—96° związku o niskim współczynniku refrakcji. Dotyczy to oczywiście przypadku, kiedy składniki nie tworzą mieszaniny o maksimum lub minimum prężności pary.

Sądząc z przebiegu krzywej frakcji toluolowej możnaby zapewne przez wielokrotną, starannie wykonaną rektyfikację dojść do czystego toluolu. Inna rzecz, czy opłaciłoby się to pod względem technicznym; prawdopodobnie — nie.

Wykres VI daje nam krzywą zależności ilości destylatów od temperatury. Widzimy tu znaczne zwiększenie się frakcji 108°—110°, czyli najbardziej stężonego toluolu.

Tablica VII, (str. 265), ułożona analogicznie do tablicy V,

(str. 236) wskazuje nam, że po III rektyfikacji ilości toluolu, zawarte we frakcji 100°—110° wynoszą 85% od całej jego ilości, we frakcji 96°—100° : 6,5%, we frakcji 110°—120° : 8,6%. Ogólne stężenie toluolu we wszystkich toluolowych frakcjach wynosi ok. 52%, we frakcji 108°—110° (51% całego toluolu) — 67%. (Porównaj także wykres VII, na str. 266).

TABLICA VII.

Obliczenie ilości toluolu, zawartej w poszczególnych frakcjach ekstraktu od 96° do 120°, po III rektyfikacji.

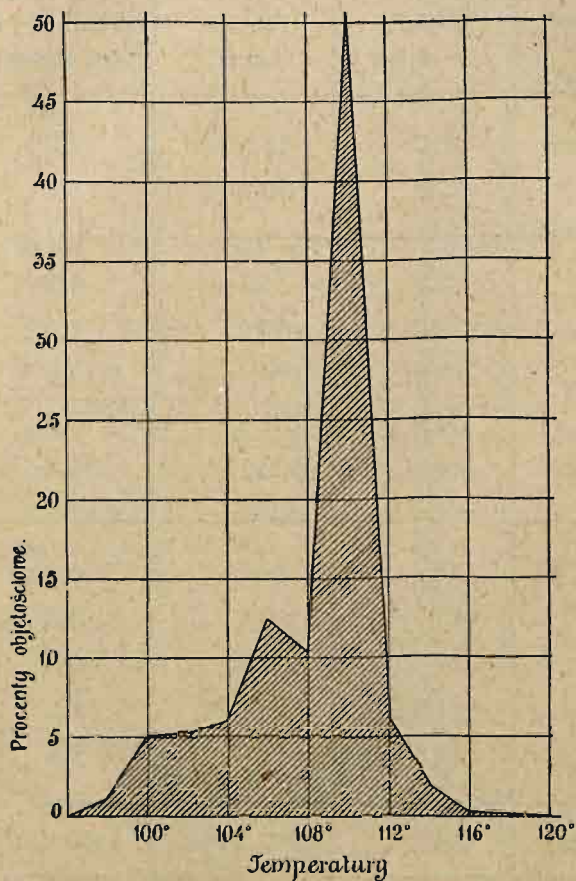
Nr. frakcji	Granice wrzenia frakcji	Ilość frakcji, $cm^3$	Zawartość toluolu, % objęt.	Ilość toluolu, $cm^3$	% toluolu od całkowitej jego zawart.
1	96°—98°	77 $cm^3$	15,0%	11,5 $cm^3$	1,2%
2	98°—100°	183 „	27,7 „	50,7 „	5,1 „
3	100°—102°	161 „	31,9 „	51,3 „	5,2 „
4	102°—104°	153 „	38,8 „	59,3 „	6,0 „
5	104°—106°	255 „	48,8 „	124,4 „	12,5 „
6	106°—108°	173 „	58,9 „	101,9 „	10,3 „
7	108°—110°	752 „	66,9 „	503,1 „	50,8 „
8	110°—112°	100 „	60,7 „	60,7 „	6,1 „
9	112°—114°	42 „	45,7 „	19,2 „	1,8 „
10	114°—116°	12 „	34,5 „	4,1 „	0,3 „
11	116°—118°	12 „	24,4 „	3,0 „	0,2 „
12	118°—120°	5 „	18,8 „	1,0 „	0,1 „
Ogółem:		1924 $cm^3$	54,1%	990,2 $cm^3$	100,0%

b) Badanie frakcji 90°—100° i 100°—106° po usunięciu węglowodorów aromatycznych.

Badanie ekstraktu uzupełniliśmy przez próbę określenia węglowodorów niearomatycznych, zawartych we frakcjach 90°—100° i 100°—106°.

Początkowo chodziło nam głównie o stwierdzenie we frakcji 90°—100° obecności czy nieobecności dwumetylopentametylenów, których obecność na zasadzie wykresów refrakcji i ilości destylatów po II rektyfikacji skłonni byliśmy przypuszczać w temperaturach ok. 94°.

Później, kiedy jak to zobaczymy dalej, obecność dwumetylopentametylenów stała się wątpliwą, zajęliśmy się stwierdzeniem obecności *n*-heptanu i metylocykloheksanu i próbę obliczenia ich względnej zawartości we frakcjach 90°—100° i 100°—106°. Zdawało się nam bowiem na zasadzie określić, przytoczonych na str. 229, że ekstrakt Edeleanu powinien zawierać więcej



Wykres VII-my.

Trzecia rektyfikacja ekstraktu.  
Ilość toluolu w % od ogółu.

W celu uwolnienia frakcji 90°—95° i 95°—100° od węglowodorów aromatycznych poddano je, każdą z osobna, działaniu dymiącego kwasu siarkowego o 2½%  $SO_3$ , dwa razy, za każdym razem z połową objętości kwasu, starannie przytem w przeciągu półgodziny wstrząsając.

Po przemyciu wodą, roztworem sody, znów wodą i wysuszeniu wyde-

węglowodorów naftenowych w stosunku do parafinowych w porównaniu z benzyną wyjściową, czyli że ciekły  $SO_2$  jest lepszym rozpuszczalnikiem dla węglowodorów naftenowych niż dla parafinowych.

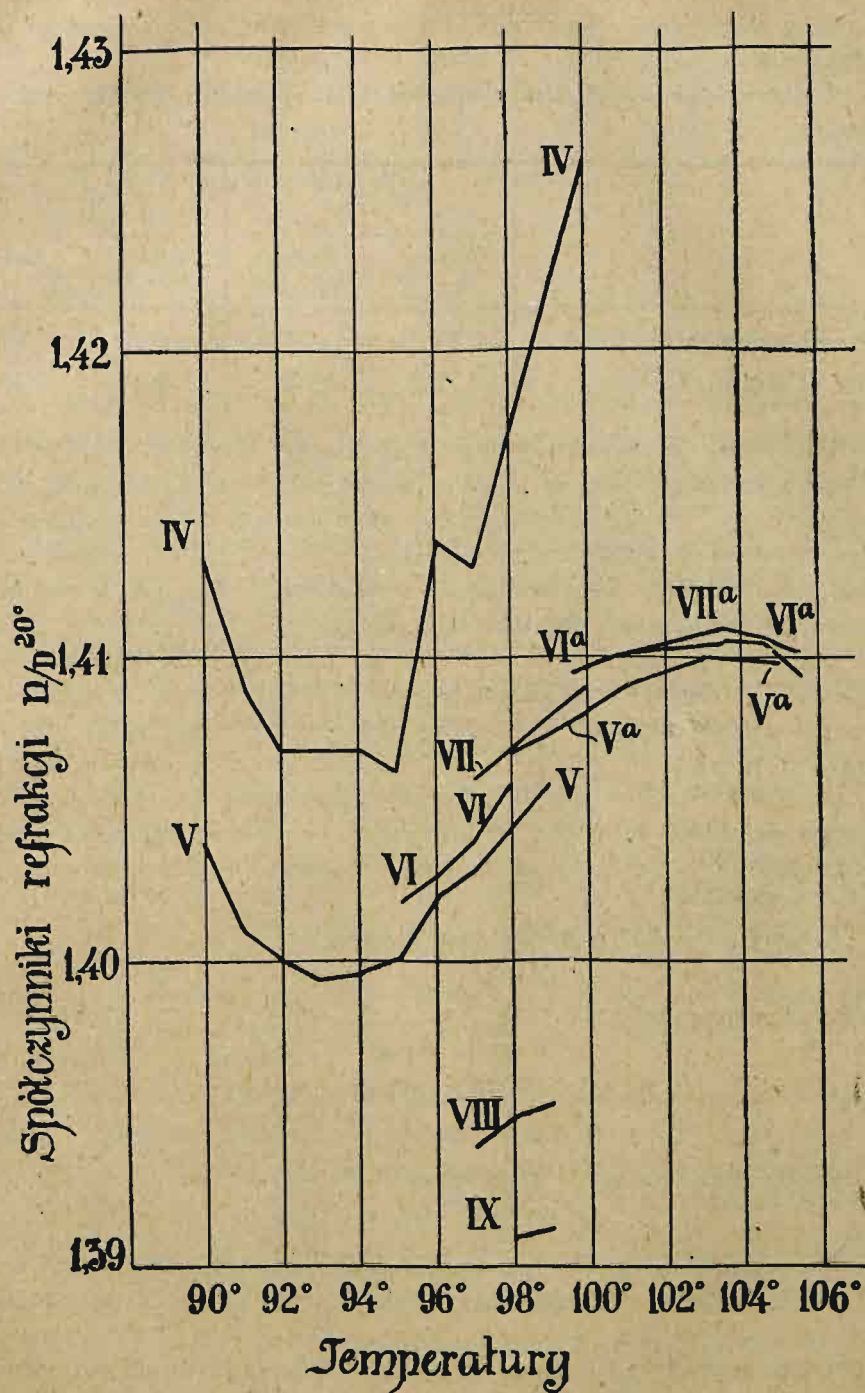
Rozpoczęliśmy od dalszej (IV z kolei) rektyfikacji wszystkich zebranych uprzednio destylatów wrzących w granicach 90°—100°.

Z ogólnej ilości 420  $cm^3$  otrzymaliśmy:

frakcji poniżej 90°—	70 $cm^3$
„ 90° do 95°—	90 „
„ 95° do 100°—	160 „
„ powyż. 100°—	70 „

Skurczyła się więc frakcja 90°—95° znacznie, dając zaledwie 2,2% od ekstraktu wyjściowego.

Na wykresie VIII (s. 267) krzywa IV—IV wskazuje nam zależność refrakcji od temperatury. Krzywa ta posiada minimum w granicach temperatur, 92°—95°, podobnie jak przy rektyfikacji III.



Wykres VIII-my.

Krzywe refrakcji przed usunięciem i po usunięciu węglowodorów aromatycznych.

stylowano pozostałość. Reakcja Nastjukowa wykazała nieobecność węglowodorów aromatycznych.

Ciężary właściwe i refrakcje przed i po działaniu kwasu siarkowego wyniosły:

	$d_{40}^{20}/_{40}$		$n_D^{20}$	
	frakcja 90°—95°	frakcja 95°—100°	frakcja 90°—95°	frakcja 95°—100°
Przed działaniem $H_2SO_4$ :	0,7313	0,7440	1,4087	1,4167
Po działaniu $H_2SO_4$ :	0,7195	0,7265	1,4011	1,4049

Uwolnione od węglowodorów aromatycznych frakcje 90°—95° i 95°—100° poddano rektyfikacji. Krzywa V—V na wykresie VIII podaje zależność refrakcji od temperatury. Posiada ona wyraźne minimum w  $t = 93^\circ$ . Jednakże nawet w tym punkcie destylat posiada refrakcję  $n_D^{20} = 1,3995$ , znacznie wyższą, aniżeli to odpowiada węglowodorom parafinowym, wrzącym w pobliżu tej temperatury (izo-heptany, norm. heptan), dla których  $n_D = \text{ok. } 1,388$ . Świadczy to o znacznej domieszce węglowodorów naftenowych. Węglowodorami tymi mogą być: 1) dwumetylopentametyleny,  $(CH_3)_2 C_6 H_8$ , których kilka znanych izomerów wre w granicach  $89^\circ$ — $94^\circ$  i posiada  $n_D^{20} = \text{ok. } 1,414$ ; 2) cykloheksan, o p. wrz.  $81^\circ$ — $82^\circ$  i  $n_D^{20} = 1,4258$  oraz 3) metylocykloheksan, o p. wrz.  $101^\circ$  i  $n_D^{20} = 1,4230$ . Wpływ cykloheksanu i metylocykloheksanu zaznaczył się dosyć widocznie na krzywej V—V: pierwszego przez spadający w granicach  $90^\circ$ — $93^\circ$  odcinek krzywej, drugiego — przez wznoszenie się krzywej powyżej  $93_0$ .

Frakcja  $92^\circ$ — $93^\circ$  poddana została analizie:

$d^{20}_D/40$	0,7154	$n^{20}_D$	1,3995	Obliczono dla	
Analiza elementarna:				$C_7H_{16}$	$C_7H_{14}$
	I	II	średnio		
C	84,70	84,60	84,65	84,0	85,7
H	15,22	15,38	15,30	16,0	14,3

Ciężar cząsteczkowy z gęstości pary metodą V. Meyer'a:

1)	100,4	100,9	100,6	100	98
----	-------	-------	-------	-----	----

Z danych tych analiz oraz z odpowiednich danych dla wyżej wskazanych węglowodorów naftenowych i heptanu daje się wyliczyć następujący skład frakcji  $92^\circ$ — $93^\circ$ :

a) jako mieszaniny dwumetylopentametylenów i n-heptanu (ewent. izoheptanów):

według $d_{40}^{20}$ :	naftenu	43,5%
	heptanu	56,5%

według $n_D^{20}$ :	naftenu	43,7%	
	heptanu	56,3%	
według $C$ i $H$ :	naftenu	38,3% (z $C$ ) lub	41,2% (z $H$ )
	heptanu	61,7%	58,8%

b) jako mieszaniny metylocykloheksanu i n-heptanu:

według $d^{20}_4$ :	naftenu	32,8%
	heptanu	67,2%
według $d^{20}_4$ :	naftenu	37,0%
	heptanu	63,0%

według  $C$  i  $H$ , jak wyżej pod p. a).

Na zasadzie tych obliczeń należy uznać za jednakowo prawdopodobną obecność we frakcji  $92^\circ$ — $93^\circ$  dwumetylopentametylenu czy metylocykloheksanu. Z rozpatrzenia przebiegu krzywej V—V również określonego wniosku w tej sprawie wyciągnąć nie można. Rozstrzygnięcia tej sprawy spodziewać by się można dopiero po zbadaniu chemicznego zachowania się tej frakcji, np. przy utlenianiu zapomocą kwasu azotowego; zbyt mała ilość posiadanej substancji niepozwoiliła nam wykonać tego badania.

We frakcji  $92^\circ$ — $93^\circ$  możliwą jest też obecność jednego z izoheptanów.

Frakcja  $95^\circ$ — $100^\circ$  poddane były jeszcze jednej (VI) rektyfikacji, zaznaczonej na wykresie przez odcinek krzywej VI—VI.

Frakcja  $100^\circ$ — $106^\circ$ . Odpowiednio wrzące frakcje z poprzedniej rektyfikacji III poddane zostały, w ilości  $560\text{ cm}^3$ , IV rektyfikacji, przy której zebrano w granicach  $100^\circ$ — $103^\circ$ :  $430\text{ cm}^3$  destylatu o  $d^{20}_4 = 0,7859$  i  $n_D^{20} = 1,4417$ , zawierającego 40% węglowodorów aromatycznych. Węglowodory aromatyczne usunięto przez nitrowanie. Do  $400\text{ cm}^3$  frakcji dodano  $140\text{ gr NHO}_3$  ( $d = 1,48$ ) i  $210\text{ gr H}_2\text{SO}_4$ , nitrowano 10 godz., doprowadzając w końcu temperaturę do  $30^\circ$ . Otrzymano 3 warstwy: dolną-kwasową, środkową-nitrozwiązkową i górną-benzynową. Z warstwy środkowej i górnej odpędzono benzynę z parą wodną, poczem po wysuszeniu poddano ją rektyfikacji.

Krzywa  $Va$ — $Va$  na wykresie VIII wskazuje zależność refrakcji od temperatury. Główna ilość destylatów przeszła w granicach  $97^\circ$ — $100^\circ$  (ok. 65%). Na krzywej  $Va$  widzimy powolne wznoszenie się refrakcji aż do temperatury  $103^\circ$ , a potem powolny spadek, co zgadza się dobrze z obecnością metylocykloheksanu, wrzącego w  $101^\circ$ — $102^\circ$ . Frakcje wrzące  $100^\circ$ — $105^\circ$  poddano następnej (VI) rektyfikacji, uwidocznionej na wykresie przez krzywą  $Vla$ — $Vla$ . Wskazuje ona jeszcze wyraźniej maksimum refrakcji w  $t = \text{ok. } 103^\circ$ .

Frakcje  $97^\circ$ — $100^\circ$  i  $100^\circ$ — $105^\circ$ , po dodatkowym oczyszczeniu zapomocą stężonego  $H_2SO_4$  (w celu usunięcia śladów nitrozwiązków) rektyfikowano raz jeszcze (VII-my). Rezultaty rektyfikacji uwidaczniają krzywe VII—VII i  $VIIa$ — $VIIa$ . (Krzywa  $VIIa$  położona jest pomiędzy krzywami  $Va$  i  $Vla$ ).

Główne ilości przeszły: a) w granicach  $97^{\circ}$ — $99,5^{\circ}$  ( $110\text{ cm}^3$ ) oraz  $101^{\circ}$ — $103^{\circ}$  ( $24\text{ cm}^3$ ).

Frację  $101^{\circ}$ — $103^{\circ}$  poddano analizie:

$d_{40}^{20}$	0,7390	$n_D^{20}$	1,4101
	I	II	średnio
C	85,08	85,00	85,04
H	14,96	15,08	15,02
Cieężar cząsteczkowy	106	105	—

Z analiz tych obliczyć się dają zawartości metylocykloheksanu i n-heptanu:

według $d_{40}^{20}$ :	naftenu	64,5%	
	heptanu	35,5%	
według $n_D^{20}$ :	naftenu	63,2%	
	heptanu	36,8%	
według C i H:	naftenu	61,2% (z C) lub 57,7% (z H)	
	heptanu	38,8%	42,3%

Wysoka cyfra ciężaru cząsteczkowego zdaje się wskazywać na obecność oktanu (izooktanu, wrzącego od  $106^{\circ}$ — $107^{\circ}$ ?)

Główna ilościowo frakcja  $97^{\circ}$ — $99^{\circ}$  posiadała:

$d_{40}^{20}$	0,7306	$n_D^{20}$	1,4060
---------------	--------	------------	--------

skąd skład jej daje się wyliczyć jako:

metylocykloheksanu	52,5%	n-heptanu	47,5%
--------------------	-------	-----------	-------

Z podobnych obliczeń wynika, że frakcja ekstraktu, wrząca  $90^{\circ}$ — $105^{\circ}$ , po usunięciu węglowodorów aromatycznych, zawiera ok. 50% węglowodorów naftenowych i 50% parafinowych, a głównie: n-heptan i metylocykloheksan, w małych ilościach: izo-heptany, izo-oktan cykloheksan; dwumetylopentametyleny pozostają pod znakiem zapytania.

W jednej z dalszych prac zajmujemy się sprawą składu frakcji benzyny  $90^{\circ}$ — $120^{\circ}$ , a szczególniej stosunkową zawartością w niej węglowodorów naftenowych.

Próby otrzymania czystego n-heptanu. Z frakcji  $97^{\circ}$ — $99,5^{\circ}$  o  $n_D^{20} = 1,4070$ , zawierającej, według obliczeń, analogicznych do wyżej przytoczonych, ok. 48% n-heptanu i 52% metylocykloheksanu, spróbowano usunąć węglowodory naftenowe i izo-parafinowe, w celu otrzymania czystego n-heptanu. Zastosowano w tym celu przede wszystkim metodę, wskazaną dawno przez Markownikowa, t. j. działanie dymiącego kwasu azotowego. Próby przedwstępne wykazały, że działanie takiego kwasu ( $d = 1,5$ ) na zimno jest bardzo powolne i niecałkowite, na gorąco zaś kwas, działając bardzo energicznie i burzliwie, z wydzieleniem kłębow  $NO$ , niszczy również i n-heptan. Wybrano wtedy następującą metodą postępowania. Do  $100\text{ cm}^3$

frakcji  $97^{\circ}$ — $99,5^{\circ}$  dodano porcjami po  $40$ — $50\text{ cm}^3$  ogółem  $500\text{ cm}^3$  kwasu azotowego ( $d = 1,5$ ), lekko nagrzewając i wstrząsając dopóki reakcja nie ustaje. Pozostałość benzyny od reakcji, przemyta, wysuszona i przedestylowana przeszła od  $97,5^{\circ}$  do  $99,5^{\circ}$ . Ilość  $= 70\text{ cm}^3$  o  $n_D^{20^{\circ}} = 1,4030$ , a więc o zawartości naftenu jeszcze ok. 43%.

Przez dalsze działanie  $350\text{ cm}^3$  kwasu azotowego w temp.  $50^{\circ}$ , otrzymano  $25\text{ cm}^3$ , wrzących  $97^{\circ}$ — $99^{\circ}$  o  $d^{20^{\circ}}_{40} = 0,7007$  i  $n_D^{20^{\circ}} = 1,3944$ . (Wykres VIII, krzywa VIII).

Przez działanie na ten produkt  $50\text{ cm}^3\text{ NHO}_3$  w przeciągu 6 dni na zimno i bez mieszania, otrzymano wreszcie  $17\text{ cm}^3$  węglowodoru o  $n_D^{20^{\circ}} = 1,3910$ , a więc o zawartości n-heptanu ok. 92%. (Wykres VIII, krzywa IX).

Prócz tego wypróbowano działanie na wskazaną frakcję  $97^{\circ}$ — $99,5^{\circ}$  o  $n_D^{20^{\circ}} = 1,4070$  kwasu chlorosulfonowego, który według J o u n g'a<sup>1)</sup>, A s c h a n'a<sup>2)</sup> i inn., posiada właściwość usuwania węglowodorów naftenowych i izo-parafinowych, na które energicznie działa, z wydzielaniem  $\text{HCl}$ , oszczędzając jednocześnie węglowodory parafinowe. Próby nasze wykazały, że działanie kwasu chlorosulfonowego w pokojowej temperaturze zachodzi bardzo energicznie i prowadzi do zesmolenia, dając mieszaninę nieodpowiednią do dalszego badania. Zesmolenia dało się uniknąć, traktując benzynę kwasem chlorosulfonowym w temp. —  $5^{\circ}$  do —  $10^{\circ}$ . Pozostała benzyna miała  $n_D^{20^{\circ}} = 1,3992$ , a więc zawierała już ok. 86% n-heptanu.

Próba ta zdaje się świadczyć o tem, że kwas chlorosulfonowy może oddać dobre usługi przy oczyszczaniu normalnych węglowodorów parafinowych od naftenowych i izo-parafinowych.

## 6. Badanie frakcji ksyłolowej. Otrzymanie czystego m-ksylolu.

Wyżej już wskazywaliśmy na wysoką zawartość węglowodorów aromatycznych (ok. 70% objęt.) we frakcji ksyłolowej ekstraktu. Wiedząc, że czyste ksylole, a szczególnie m-ksylol, znajdują zastosowania techno-chemiczne (m-ksylidyna, trójnitro-m-ksylol) spróbowaliśmy otrzymać z ekstraktu ksylole w czystej postaci.

W tym celu wybraliśmy znaną już i stosowaną w technice metodę otrzymywania kwasów sulfonowych ksyli i następnego (po rozcieńczeniu wodą mieszaniny sulfonacyjnej) rozkładu ich przez destylację na ksylole i kwas siarkowy. Przez zachowanie odpowiedniego postępowania przy sulfonowaniu i destylacji można przytem zgrubsza rozdzielić mieszaninę ksyli na m-ksylol, o- i p-ksylol. Mianowicie przez sulfonowanie zwykłym stężonym kwasem siarkowym przy umiarkowanym ogrzewaniu przeprowadzamy w kwasy

<sup>1)</sup> Ch. Centralbl. 1899 I, 665 i 825.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. 31, 180.

sulfonowe m- i o- ksyłol, pozostały nieprzesulfonowany p-ksylol sulfonujemy dalej zapomocą dymiącego  $H_2SO_4$ ,

Wzięto do badania  $250\text{ cm}^3$  frakcji  $130^\circ\text{—}140^\circ$  ekstraktu „toluolowego“, o  $n_D^{20} = 1,4700$  i zawartości węglowodorów aromatycznych =  $67\%$  objętość. Sulfonowano  $250\text{ cm}^3$  stężon.  $H_2SO_4$  w  $30^\circ\text{—}40^\circ$  przez 5 godz., energicznie przez cały czas mieszając. Przeszło do mieszaniny sulfonacyjnej  $142\text{ cm}^3$ , czyli  $57,0\%$  od objętości ekstraktu. Po sulfonowaniu dodano do warstwy kwasowo-sulfonowej  $150\text{ cm}^3$  wody i destylowano, dodając wody w miarę ubywania. Destylacja szła przez cały prawie czas w temp.  $140^\circ\text{—}150^\circ$ , podnoszącej się dopiero w końcu do  $180^\circ\text{—}200^\circ$ . Po oddzieleniu wody od destylatu, wymyciu i wysuszeniu otrzymano warstwy węglowodorowej  $130\text{ cm}^3$  (cz.  $52\%$  od ekstraktu). Przy rektyfikacji główna część (ok.  $90\%$ ) przeszła w granicach  $136,5\text{—}139,5$ .  $n_D^{20} = 1,4961$ .

Z ksyłoli tych otrzymano w zwykły sposób trójnitroksylol, który po przekrystalizowaniu z alkoholu dał p. t. =  $179^\circ$ , co wskazuje na to, że otrzymane ksylole są technicznie czystym m-ksylolem.

W następnych pracach powrócimy do sprawy ścisłego badania frakcji ksyłolowej naszych rop naftowych i wykazania w nich obecności m-, p- i o-ksyloli oraz etylobenzolu.

Pracę niniejszą wykonano w drugiej połowie r. 1920.

## STRESZCZENIE.

Ropa naftowa, zdaniem autora, ma dużo danych potemu, ażeby w niedalekiej przyszłości stać się jednym z podstawowych surowców dla przemysłu chemicznego syntetyczno-organicznego.

1) Praca I-sza poświęcona jest badaniu t. zw. ekstraktu toluolowego, otrzymanego fabrycznie według metody Edeleanu, przez ekstrakcję małopolskiej benzyny aromatycznej ciekłym bezwodnikiem siarkawym. Ekstrakt ten, w czasie wojny, stosowany był w Austrii do otrzymywania nitrotoluoli.

2) Tablica II-ga podaje zestawienie określeń analitycznych, dokonanych nad wyjściową benzyną, ekstraktem całkowitym, frakcją fabryczną ekstraktu „do  $100^\circ$ “, frakcją „ $100^\circ\text{—}125^\circ$ “, pozostałością od rektyfikacji, i benzyną oczyszczoną. Zawartość węglowodorów aromatycznych w wyjściowej benzynie =  $13,2\%$  objęt., w ekstrakcie całkowitym =  $51,8\%$ . Ekstrakcja węglowodorów aromatycznych ciekłym  $SO_2$  zachodzi prawdopodobnie według prawa rozdziału substancji między dwoma rozpuszczalnikami: ciekłym  $SO_2$  i oczyszczoną benzyną. Procentowa zawartość węglowodorów aromatycznych w ekstrakcie obliczona być może w przybliżeniu według wyprowadzonego wzoru, uwzględniającego współczynnik rozpuszczalności węglowodorów niearomatycznych w ciekłym  $SO_2$ ; ceteris paribus, zależy ona głównie od  $\%$ -wej zawartości węglowodorów aromatycznych w pierwotnej benzynie.

3) Rozdzielenie ekstraktu całkowitego i frakcji fabrycznej „100°—125°” na frakcje przez dwukrotną rektyfikację wykazało, że dają one pewną ilość destylatu do 90°, zawierającego benzol, oraz znaczną ilość destylatu 120°—150°, zawierającego ksylol. Rezultaty rektyfikacji zestawione są w tablicach: III, IV, V i VI oraz na wykresach: I, II, III, IV, wskazujących zależność ilości destylatów oraz współczynników refrakcji od temperatur wrzenia. Wykresy te poglądowo ilustrują wnioski, do których prowadzą rezultaty rektyfikacji. Jako frakcję toluolową, nadającą się do przerobu na czyste nitrotoluole, należy uważać frakcję 100°—120°, zebraną po starannej rektyfikacji; zawiera ona ok. 53,0% objęt. toluolu i wynosi ok. 9% od benzyny wyjściowej.

4) Nitrowanie frakcji toluolowej ekstraktu daje się skutecznie z dobrą wydajnością i dostateczną dla celów technicznych jakością nitrotoluoli, w warunkach zbliżonych do stosowanych w fabryce przy nitrowaniu czystego toluolu, według metody następującej. Przy nitrowaniu na jednonitrotoluol należy unikać działania wyższej temperatury, cały czas usilnie chłodząc, a ogrzewając dopiero w końcu nitrowania do 30°—40°; po ukończeniu nitrowania i oddzieleniu warstwy kwasowej — przemyć dokładnie warstwę nitrotoluolową i oddestylować z niej benzynę z parą wodną. Pozostałość od destylacji (jednonitrotoluole) nitrować dalej na dwu- i trój-nitrotoluole według zwykłych metod fabrycznych. Otrzymany w ten sposób trójnitrotoluol po jednorazowej krystalizacji posiada punkt krzepnięcia 79°.

5) Dalsza, trzecia rektyfikacja ekstraktu dała rezultaty, uwidocznione na wykresach V, VI i VII oraz w tablicy VII. Badanie frakcji 90°—110° i 100°—106°, po usunięciu z nich węglowodorów aromatycznych przez sulfonowanie i nitrowanie, doprowadziło do wniosku, że frakcje te składają się głównie z n-heptanu i metylocykloheksanu, którego ilość wynosi ok. 50% objęt. Przez działanie nadmiaru dymiącego kwasu azotowego w  $t = 40^{\circ}$ —50° lub kwasu chlorosulfonowego w  $t = -5^{\circ}$  do  $-10^{\circ}$  z mieszaniny n-heptanu i metylocykloheksanu można otrzymać prawie czysty n-heptan. (Porównaj wykres VIII).

6) Z frakcji ksylolowej ekstraktu (130°—140°), zawierającej 65% objęt. ksyloli, przez sulfonowanie i rozkład mieszaniny sulfonacyjnej przez destylację po rozcieńczeniu jej wodą, otrzymano z dobrą wydajnością technicznie czysty m-ksylol.

Warszawa, Politechnika, w lutym 1923 r.

Z ZAKŁADU TECHNOLOGII OGÓLNEJ ORGANICZNEJ.