

„KIVIÖLI” TUNNELAHJUDE PÕLEVKIVIÖLI KERGEIS FRAKTSIOONIDES SISALDUVAIST KARBOONHAPPEIST JA NENDE KASUTAMISVÕIMALUSEST

R. VALDEK.

tehniliste teaduste kandidaat

Tingituna NSV Liidu põlevkivitööstuse kiirest arengust ja kasvust osutub vajalikuks pöörata põlevkiviproduktide tootmise kõrvalsaaduste ratsionaalsele kasutamisele suuremat tähelepanu. Üheks selliseks kõrvalsaaduseks osutuvad põlevkiviõlibensiini ja -petrooleumi fraktsioonide leelislahusega puhastamisel saadavas, nn. fenolaadis sisalduvad karboonhapped.

Põlevkiviõli fenolaatide rahvamajanduslikult ratsionaalne kasutamine pole mõeldav ilma fenolaadi peamiste komponentide — fenoolide ja karboonhapete kasutamisprobleemi täieliku lahendamiseta.

Seni on põlevkiviõlides sisalduvaid karboonhappeid uuritud väga üldiselt, mistõttu puuduvad andmed põlevkiviõli karboonhapete üksikute individide isoleerimise ning identifitseerimise kohta.

P. Kogerman on kirjeldanud Kohtla-Järve generaatori toorõlis sisalduvate karboonhapete uurimusi, millede teostamisel kasutati hapete rühmade erinevaid lahustuvusi solventides, veeauruga destillatsiooni, fraktsioneerivat sadestamist AgNO_3 -ga ja elementaaranalüüsi; ühtlasi on esitatud üksikute karboonhapete fraktsioonide molekulaarkaalud ⁽²⁾. Generaatori toorõli karboonhapete sisaldavuseks märgitakse ca 2% kuni 200°/90 mm Hg õlifraktsioonis ja ca 2,4% 175—225°/40 mm Hg fraktsioonis ning järeldatakse, et need happed kuuluvad peamiselt küllastatud ja küllastamata rasvareahapete hulka.

Viimasele järeldusele tulid ka A. S. Broun ja A. S. Tseitlin Gdovi põlevkiviõlis (tunnelahju õlis) sisalduvate karboonhapete uurimisel ⁽¹⁾. Õlifraktsiooni 160—240° C töötlemisel bikarbonaatlahusega said nad karboonhappeid 0,52% õlifraktsiooni suhtes, milliste hapete etüülestriite segu fraktsioonide (10—20° piirides destilleeritud) elementaaranalüüsides ja keskmiste molekulaarkaalude alusel nad järeldasid neis 7—10 süsiniku aatomiga ühealuseliste küllastatud ja küllastamata orgaaniliste hapete sisaldust.

Alljärgnevalt on antud lühike kokkuvõte autori poolt Eesti NSV Teaduste Akadeemia Energeetika Instituudis teostatud põlevkiviõli karboonhapete uurimisest, mille algetapi teaduslikuks juhendajaks oli keemiateaduste kandidaat H. Raudsepp.

Uurimistöö lähteaineks kasutatud fenolaat toodeti kombinaadis „Kiviõli”, töötulemused käivad seega nimelt „Kiviõli” tunnelahjude põlevkiviõli kohta.

Põlevkiviõlide puhastamisel NaOH vesilahusega reageerivad (olenevalt nende dissotsiatsiooni konstantidest) esimestena peamiselt karboonhapped ja seejärel fenoolid. Seega võib väheste NaOH hulkadega õlisid puhastades saada karboonhapete Na-soolade vesilahuseid, s. o. karboonhapeterikkaid fenolaate suhteliselt väheste fenoolide sisaldusega. Ka siin kirjeldatava uurimistöö lähteaineks võeti ainult vähesel hulgal fenooli sisaldav karboonhapeterikas fenolaat, mille erikaal D^{15} oli 1,07, üldleelise hulk 5,7%, neutraalõli hulk 5,4% ja kõikide leelises lahustuvate üldsumma 14,5%. Fenolaat saadi toorbensiinist, millel $D^{15} = 0,825$, millest 95% kees temperatuuril kuni 298°C (Engleri j.) ja millel leelises lahustuvate üldsumma oli 6,1%.

Fenolaadist 50-protsendilise väävelhappe toimel eraldatud fenooli ja neutraalõlisid sisaldav karboonhapete segu destilleeriti pärast veege pesemist 16 mm Hg rõhu juures üksikuisse fraktsioonidesse. Destilleerimisel saadud fraktsioonides määrati õli ja fenoolid + karboonhapped (õigemini: leelises lahustuvate summa) Lazar'i gravimeetrilise meetodi järgi. Maksimaalne õlihulk (67%) sisaldus fraktsioonis kuni 125°C , vähenedes miinimumini (11%) fraktsioonis $157-185^{\circ}\text{C}$, et siis tõusta 40%-ni $205-238^{\circ}\text{C}$ fraktsioonis (vt. tab. 1).

Tabel 1

Fenoolide ja karboonhapete puhastamata segu vaakuumdestillatsioon ja fraktsioonide õlisisaldavus

Fraktsioonid 16 mm Hg juures	g %	Õli g %	Leelises lahustuvad %
Vesi	13,9		
Fraktsioon kuni 125°C	9,1	67	33
" $125-135^{\circ}\text{C}$	10,1	29	71
" $135-157^{\circ}\text{C}$	12,3	17	83
" $157-185^{\circ}\text{C}$	11,7	11	89
" $185-205^{\circ}\text{C}$	11,6	19	81
" $205-238^{\circ}\text{C}$	12,8	40	60
" $238-250^{\circ}\text{C}$	3,0	30	70
Jääk üle 250°C	13,5		
Kadu	2,0		
Kokku	100,0 %		
Fraktsioonide kogusumma	70,6 %	20,6 %	50,0 %

Saadud fraktsioone töödeldi 10-protsendilise NaOH vesilahusega, kusjuures suur hulk fraktsioonides sisalduvast õlist jäi lahustumata, kogunedes ülakihtina karboonhapete Na-soolade lahuseile ja moodustades näiteks esimese fraktsiooni puhul üle 80% ning teise fraktsiooni puhul üle 40%, arvatult kogu fraktsioonis sisalduva õli suhtes. Lahustamisel eraldumata jäänud, lahustunud (ja osalt emulgeerunud) õlid eraldati lahusest 5-kordse ekstraheerimise teel, kasutades ekstraheerimiseks bensooli ja etüüleetri segu (1:1). (Etüületrit peab B. M. Rõbak ⁽³⁾ parimaks solvendiks leelisjääkide puhastamisel õlidest, sest etüüleeter tõrjub seepidega partsiaalvalentsiga seotud süsivesinikud välja, astudes ise viimaste asemele, omades seepide suhtes suuremat sugulust kui õlimolekulid.) Vesilahusesse jäänud solvent eraldati destilleerimise teel.

Leelilahuseid töödeldi fenoolide eraldamiseks CO_2 -ga, kuid vabanevate fenoolide eraldumist kihina ei toimunud (ka mitte lahuste soojendamisel ega 48 tundi seista laskmisel), millest järeldus, et vabanenud fenoolid jäid karboonhapete Na-soolade lahusesse emulgeerunuina-lahustunuina. Fenoolide eraldamist ekstraheerimise teel ei peetud käesoleval juhul otstarbekaks, sest eelkatsed näitasid, et ekstraheerimisel CO_2 -ga

küllastatud keskkonnas lähevad ekstrakti üle koos fenoolidega ka hüdro-
lüüsitud karboonhapped; seejuures jääb väike osa fenooli ikkagi lahu-
sesse fenoolide Na-ühendina. Seepärast peeti sellist puhastamist ots-
tarbekamaks teostada pärast karboonhapete fraktsioneerimist kitsapiirilis-
teks fraktsioonideks.

Karboonhapete Na-soolade vesilahusest H_2SO_4 toimel vabastatud kar-
boonhapped eraldati, pesti Na_2SO_4 ja H_2SO_4 eraldamiseks vähese veega
ja destilleeriti ca 13 mm Hg rõhu juures ilma erilise deflegmaatorita.
Saadud karboonhapete laiad fraktsioonid fraktsioneeriti kitsapiiriliseks
fraktsioonideks (fraktsioonid nr. 15—64 — tab. 2 ja 3), milleks kasutati
tagasihajutiga, tilgalugejaga ja destillaadi äravoolu reguleeriva kraaniga
varustatud, soojendussärgiga ümbritsetud destillatsioonikolooni. Kolooni
kõrgus — 950 mm, seemine läbimõõt — 31 mm, täidiseks klaasist Rašigi
rõngad 4×4 mm, täidise kõrgus 850 mm. Fraktsioneeriti kiirusega
kuni 20 ml destillaati tunnis ja flegma puhul 1:70 kuni 1:30. Eel-
mainitud viisil fraktsioneeriti karboonhapped keemspiirkonnaga 53,5—
139,6° C (10 mm Hg) (vaakuumdestillatsioon I — fraktsioonid nr. 15—49
— tab. 2). Madalamate fraktsioonide osas paremate tulemuste saavu-

Tabel 2

Karboonhapete fraktsioonide (I vaakuumdestillatsioon) füüsikalise-keemilisi konstante

Fraktsiooni nr.	Fraktsiooni keemispunkt 10 mm Hg juures (°C)	Fraktsiooni hulk (g)	D_4^{20}	n_D^{20}	Happe- arv	Joodarv Margošesi järgi
1	2	3	4	5	6	7
15	53,5—63,0	9	0,9722	1,4094	542,1	11,1
16	63,0—69,5	13	0,9703	1,4372	447,5	16,3
17	69,5—74,1	66	1,0384	1,5061	166,1	30,5
18+	74,1—80,0	74	1,0169	1,4892	209,9	28,1
20	80,0—82,5	39	0,9654	1,4392	412,9	23,6
21	82,5—84,1	72	0,9596	1,4336	429,4	31,0
22	84,1—87,7	113	0,9878	1,4738	266,1	49,5
23	87,7—91,0	75	0,9994	1,4962	165,8	67,6
24	91,0—93,8	102	0,9742	1,4686	254,8	49,4
25	93,8—95,3	86	0,9519	1,4460	348,0	38,0
26	95,3—97,0	76	0,9442	1,4354	390,7	33,8
27	97,0—97,9	122	0,9410	1,4315	411,2	30,4
28	97,9—98,2	94	0,9394	1,4317	417,9	31,0
29	98,2—99,0	52	0,9408	1,4347	403,4	39,4
30	99,0—99,2	28	0,9445	1,4390	381,6	48,0
31	99,2—104,0	81	0,9487	1,4437	360,5	52,6
32	104,0—109,7	85	0,9424	1,4427	360,8	45,2
33	109,7—110,7	103	0,9339	1,4347	391,5	33,1
34	110,7—111,2	107	0,9298	1,4315	400,3	29,6
35	111,2—112,7	204	0,9270	1,4302	405,9	28,5
36+	112,7—115,5	103	0,9316	1,4340	396,0	41,9
37	115,5—121,3	62	0,9480	1,4467	349,5	50,2
38	121,3—122,7	74	0,9443	1,4458	350,0	49,2
39	122,7—123,8	96	0,9392	1,4432	351,0	46,9
40	123,8—124,1	112	0,9346	1,4410	357,8	43,9
41	124,1—124,7	84	0,9335	1,4406	360,5	42,8
42	124,7—127,5	96	0,9383	1,4440	356,4	45,2
43	127,5—132,3	72	0,9547	1,4550	334,1	52,3
44	132,3—134,0	48	0,9589	1,4586	323,7	53,5
45	134,0—135,0	110	0,9552	1,4573	324,6	52,0
46	135,0—136,0	98	0,9497	1,4553	327,0	50,9
47	136,0—137,0	71	0,9474	1,4549	323,1	54,6
48	137,0—139,6	67	0,9543	1,4609	304,0	67,5

tamiseks teostati vaakuumdestillatsioon II keemisiirkonnas 55,0—107,3° C (10 mm Hg) (fraktsioonid nr. 50—64 — tab. 3).

Kõrgemate fraktsioonide destilleerimisel osutus takistuseks nende suur fenoolide sisaldus, millest tingituna kõrge sulamistäpiga fenoolid äravoolukraani läbimisel selle ummistasid. Selle vältimiseks osutus vajalikuks fenoolide eemaldamine karboonhapete kõrgemaist fraktsioonidest enne nende kitsapiirilist fraktsioneerimist. Selleks lahustati karboonhapped

Tabel 3

Karboonhapete fraktsioonide (II vaakuumdestillatsioon) füüsikalise-keemilisi konstante

Fraktsiooni nr.	Fraktsiooni keemispunkt 10 mm Hg juures (°C)	Fraktsiooni hulk (g)	D_4^{20}	n_D^{20}	Happearv	Joodarv Margošesi järgi
1	2	3	4	5	6	7
50	55,0—72,0	89	1,0124	1,4689	292,5	27,2
51	72,0—74,5	85	1,0389	1,5096	145,7	31,8
52	74,4—81,3	110	1,0018	1,4737	278,1	28,1
53	81,3—82,6	95	0,9652	1,4378	419,4	25,5
54	82,6—82,9	91	0,9616	1,4354	424,9	31,5
55	82,9—85,0	99	0,9726	1,4504	362,6	43,5
56	85,0—87,5	107	0,9925	1,4820	230,8	53,1
57	87,5—90,0	99	0,9968	1,4927	178,9	57,8
58	90,0—92,5	98	0,9786	1,4723	248,3	48,0
59	92,5—93,7	102	0,9677	1,4610	289,8	46,2
60	93,7—96,5	184	0,9560	1,4485	342,2	38,6
61	96,5—97,6	172	0,9428	1,4351	397,9	27,5
62	97,6—98,0	309	0,9405	1,4318	410,7	27,4
63	98,0—98,3	156	0,9442	1,4378	385,7	37,4
64	98,3—100,6	98	0,9495	1,4479	343,2	47,2

Tabel 4

Karboonhapete fraktsioonide (III vaakuumdestillatsioon) füüsikalise-keemilisi konstante

Fraktsiooni nr.	Fraktsiooni keemispunkt 10 mm Hg juures (°C)	Fraktsiooni hulk (g)	D_4^{20}	n_D^{20}	Happearv	Joodarv Margošesi järgi
1	2	3	4	5	6	7
65	Eeljooks	94	0,9391	1,4452	357,5	24,0
66	83,0—136,3	111	0,9440	1,4538	355,4	28,0
67	136,3—138,2	48	0,9457	1,4568	350,3	32,8
68	138,2—141,2					
68	141,2—145,0	102	0,9699	1,4686	344,6	20,4
69	145,0—147,5	50	0,9649	1,4668	341,5	19,2
70	147,5—148,0	68	0,9487	1,4592	338,6	21,9
71	148,0—148,5	106	0,9350	1,4520	333,4	22,6
72	148,5—149,0	93	0,9296	1,4493	326,0	22,0
73	149,0—149,0	88	0,9287	1,4489	326,9	21,5
74	149,0—149,1	77	0,9301	1,4495	326,2	21,8
75	149,1—149,2	41	0,9355	1,4520	325,9	22,1
76	149,2—151,0	76	0,9490	1,4581	324,0	22,5

10%-lises NaOH vesilahuses, neutraliseerides kuni $pH = 7$ (indik. broom-tümoosini), ja ekstraheeriti etüüleetriga fenoolid välja. Karboonhapete Na-soolade vesilahusest vabastati karboonhapped H_2SO_4 lisandamisega, eraldati, pesti veega, kuivatati vesivaba Na_2SO_4 -ga ja destilleeriti. Destilleeritud karboonhapped fraktsioneeriti (vaakuumdestillatsioonid III ja IV — tab. 4 ja 5) kitsapiiriliseks fraktsioonideks, kasutades selleks 1400 mm pikkust destillatsioonikolooni; kolooni seesmine läbimõõt 22 mm, Rašig-täidise pikkus 1200 mm, fraktsioneerimise kiirus kuni 10 ml tunnis, flegma 1:80 kuni 1:40, destillatsiooni piirkond 83,0—183,5° C (fraktsioonid nr. 65—94 — tab. 4 ja 5). Fraktsioneerimise käigus eraldus fraktsioonidest nr. 86—89 tahke karboonhape, ummistades äravoolukraani, nii et osutus vajalikuks ummistuste lahtisulatamine soojendamise teel.

Tabel 5

Karboonhapete fraktsioonide (IV vaakuumdestillatsioon) füüsikalise-keemilisi konstante

Fraktsiooni nr.	Fraktsiooni keemispäirid 10 mm Hg juures (°C)	Fraktsiooni hulk (g)	D_4^{20}	n_D^{20}	Happearv	Joodarv Margošesi järgi
1	2	3	4	5	6	7
77	Eeljooks					
	48,0—149,5	37	0,9291	1,4658	196,1	47,9
78	149,5—152,0	65	0,9582	1,4690	320,0	22,7
79	152,0—154,2	44	0,9721	1,4769	321,2	20,3
80	154,2—157,5	82	0,9680	1,4748	314,1	18,9
81	157,5—160,1	100	0,9559	1,4675	310,4	20,5
82	160,1—161,0	104	0,9441	1,4631	306,4	22,2
83	161,0—161,7	103	0,9370	1,4603	301,7	22,1
84	161,7—163,0	66	0,9401	1,4630	301,5	23,6
85	163,0—168,2	75	0,9530	1,4705	291,3	21,8
86	168,2—169,8	47	0,9432	1,4632	283,2	20,2
87	169,8—171,2	52	0,9422	1,4632	274,9	23,6
88	171,2—171,8	37	0,9363	1,4629	275,3	23,0
89	171,8—172,0	28	0,9270	1,4612	246,8	23,5
90	172,0—172,5	28	0,9261	1,4645	237,0	22,1
91	172,5—177,2	28	0,9202	1,4642	231,3	21,1
92	177,2—179,6	37	0,9149	1,4635	241,1	19,0
93	179,6—183,2	28	0,9316	1,4700	223,0	28,8
94	183,2—184,6—183,5	48	0,9459	1,4841	162,6	34,3

Fraktsioneerimiskäike destilleerimiskõverate abil jälgides selgus, et kõveratel esinesid astmed, s. o. karboonhapete peafraktsioonid, moodustades kõverate peamise osa, kuna vahefraktsioonid osutusid suhteliselt väikesiks. Sama võib konstateerida ka tabeleis 2, 3, 4 ja 5 esitatud fraktsioonide hulki ja keemispäire vaadeldes. Tabeleis on esitatud ka fraktsioonide füüsikalise-keemilised konstandid.

Peafraktsioonide moodustajaiks on peamiselt fraktsioonid nr. 27—30, 33—36, 40—42, 46—48 (tab. 2), 53—54, 60—63 (tab. 3), 66, 70—75 (tab. 4), 82—84, 87—90 ja 92 (tab. 5); astmetevahelisi järskke tõuse moodustavad fraktsioonid nr. 19, 31—32, 38, 44, 52, 67—68, 76—80, 85—86, 91 ja 93.

Vaakuumdestillatsioonide peafraktsioonid omavad happearvude maksimaalseid väärtusi, seevastu viimaste minimaalsed väärtused kuuluvad peafraktsioonide vahelistele osadele. Ka I destillatsiooni eeljooksu (fraktsioon nr. 15 — tab. 2) võib tema suurt happearvu (542,1) arvesse võttes pidada üheks karboonhapete fraktsiooniks. I (tab. 2) ja II (tab. 3) vaakuumdestillatsiooni happearvudest võib järeldada, et karboonhapete peafraktsioonidevahelistesse fraktsioonidesse on kuhjunud saastaineid, mis omavad vastavaist karboonhappeist suuremaid erikaale, murdumisnäitajaid ja joodarve. Nagu kvalitatiivsed katsed üksikute I ja II vaakuumdestillatsiooni fraktsioonidega tõestasid, olid mainitud konstantide suurte väärtuste üheks põhjustajaks fenoolid.

Et III ja IV vaakuumdestillatsiooni puhul on tegemist peamiselt saastainest puhastatud karboonhapetega, siis tuleb panna nende fraktsioonide erikaalud, murdumisnäitajad ja joodarvud peamiselt karboonhapete arvele (tabelis 5 esitatud fraktsioonide nr. 87, 88 ja 89 füüsikalise-keemilised konstandid käivad nende fraktsioonide vedel-faaside kohta). Seda kinnitavad fraktsioonide happearvud, mis peafraktsioonide vahelistes osades ei näita erilist langust.

Karboonhapete peafraktsioonides sisalduvate hapete isoleerimisele ja identifitseerimisele asudes puhastati fraktsioonid eelkõige saastainest. Selleks võeti peafraktsioonid nr. 15 + 16, 54, 62, 35 + 36, 42, 47, 73 + 74, 82 + 83, 92 ja 94, s. o. fraktsioonid, millel olid suurimad happearvud ja kitsaimad keemispäärid. Fraktsioonid lahustati igaüks eraldi 10%-lise NaOH vesilahuses (neutraliseerimine kuni $pH = 7$; indikaator Br-tümoosini) ja ekstraheeriti etüüleetriga 5 korda, mida võeti igakord mahuliselt 100-protsendilises hulgas Na-soolade vesilahuse suhtes.

Ekstraheeritud vesilahuseid keedeti lahustunud eetri eemaldamiseks, jahutati ja karboonhapped vabastati 50-protsendilise H_2SO_4 -ga. Eraldatud karboonhapped pesti kontsentreeritud Na_2SO_4 lahusega, kuivatati kuumutatud Na_2SO_4 -ga ja destilleeriti vaakuumis.

Destilleeritud karboonhapped kristalliti külmutussegus 5—8 korda ja lahjendatud etüülalkoholis 3—5 korda, kuni saadi püsiva sulamistäpiga karboonhapped.

Umber ei kristallitud fraktsioone nr. 15 + 16 ja 54, millised ainult fraktsioneerivalt destilleeriti.

Fraktsioonide nr. 87, 88 ja 89 tahke, destilleerimisel väljakristallunud osa puhastati korduva ümberkristallimise teel, nagu teistegi ümberkristallitavate hapete puhul.

Ümberkristallitud karboonhappeile määrati nende füüsikalise-keemilised konstandid ja teostati elementaaranalüüs (Dennstedti ahjus põletamisel — Pt kontakt).

Ka valmistati isoleeritud ja ümberkristallitud happeist tionüülkloriidi abil üle happekloriidide amiidderivaadid, millised kristalliti ümber (5—12 korda) kuni konstantsete sulamistäppidega happeamiidide saamiseni.

Tulemused on esitatud alljärgnevas.

Fraktsioon nr. 15 + 16

Keemispäärid (760 mm Hg)	Murdumisnäitaja n_D^{20}	1,3994
162,5° C—163,0° C	Happearv	636,0
Sulamistäpp —8,0° C	Joodarv	0,9
Erikaal D_4^{20}	0,9592	

Molekulikaal: arvutatud happearvust $M = 88,2$
 „ teoreetiliselt $M_{C_{4}H_{10}O_2} = 88,10$

Amiidi sulamistäpp $114,5^\circ \text{C}$

Elementaaranalüüs: C — 54,38%; H — 9,13%; O — 36,49%

Butaanhape-I (teoreet.): C — 54,53%; H — 9,15%; O — 36,32%

Nagu nähtub esitatud andmeist ja elementaaranalüüsi tulemusist, vastab fraktsioonist nr. 15 + 16 isoleeritud karboönhape butaanhapele-I.

Fraktsioon nr. 54

Keemispäärid (760 mm Hg) Murdumisnäitaja n_D^{20} 1,4094

$186,0^\circ \text{C} - 186,2^\circ \text{C}$ Happearv 548,5

Sulamistäpp -36°C Joodarv 0,7

Erikaal D_4^{20} 0,9392

Molekulikaal: arvutatud happearvust $M = 102,3$

„ teoreetiliselt $M_{C_6H_{10}O_2} = 102,13$

Happeamiidi sulamistäpp $105,5^\circ \text{C}$

Elementaaranalüüs: C — 58,71%; H — 9,85%; O — 31,44%

Pentaanhape-I (teoreet.): C — 58,80%; H — 9,87%; O — 31,33%

Esitatud andmed võimaldavad järeldada, et fraktsioonist nr. 54 isoleeritud karboönhape vastab *n*-rasvareahappele — pentaanhape-I.

Fraktsioon nr. 62

Keemistäpp (760 mm Hg) $205,5^\circ \text{C}$ Murdumisnäitaja n_D^{20} 1,4158

Sulamistäpp $-2,0^\circ \text{C}$ Happearv 482,0

Erikaal D_4^{20} 0,9277 Joodarv 1,1

Molekulikaal: arvutatud happearvust $M = 116,4$

„ teoreetiliselt $M_{C_8H_{12}O_2} = 116,16$

Happeamiidi sulamistäpp $100,5^\circ \text{C}$

Elementaaranalüüs: C — 61,92%; H — 10,38%; O — 27,70%

Heksaanhape-I (teoreet.): C — 62,04%; H — 10,41%; O — 27,55%

Esitatud andmeist nähtub, et fraktsioonist nr. 62 isoleeritud karboönhape vastab *n*-rasvareahappele — heksaanhape-I.

Fraktsioon nr. 35 + 36

Keemistäpp (760 mm Hg) $223,0^\circ \text{C}$ Murdumisnäitaja n_D^{20} 1,4248

Sulamistäpp $-8,0^\circ \text{C}$ Happearv 430,6

Erikaal D_4^{20} 0,9176 Joodarv 1,3

Molekulikaal: arvutatud happearvust $M = 130,3$

„ teoreetiliselt $M_{C_9H_{14}O_2} = 130,18$

Happeamiidi sulamistäpp $96,0^\circ \text{C}$

Elementaaranalüüs: C — 64,40%; H — 10,81%; O — 24,79%

Heptaanhape-I (teoreet.): C — 64,58%; H — 10,84%; O — 24,58%

Andmeist nähtub, et isoleeritud karboonhape vastab *n*-rasvareahappele heptaanhape-1.

Fraktsioon nr. 42

Keemistäpp (760 mm Hg)	239,0° C	Murdumisnäitaja n_D^{20}	1,4287
Sulamistäpp	16,0° C	Happearv	389,3
Erikaal D_4^{20}	0,9104	Joodarv	1,7
Molekulikaal: arvutatud happearvust $M = 144,1$			
„ teoreetiliselt $M_{C_{11}H_{22}O_2} = 144,21$			
Happeamiidi sulamistäpp	105,0° C		
Elementaaranalüüs:	C — 66,49%; H — 11,18%; O — 22,33%		
Oktaanhape-1 (teoreet.):	C — 66,63%; H — 11,18%; O — 22,19%		

Andmeist järeldub, et fraktsioonist nr. 42 isoleeritud karboonhape vastab oktaanhappele-1.

Fraktsioon nr. 47

Keemistäpp (760 mm Hg)	254,0° C	Murdumisnäitaja n_D^{20}	1,4344
Sulamistäpp	12,0° C	Happearv	354,2
Erikaal D^{20}	0,9060	Joodarv	2,1
Molekulikaal: arvutatud happearvust $M = 158,4$			
„ teoreetiliselt $M_{C_{11}H_{22}O_2} = 158,23$			
Happeamiidi sulamistäpp	98,5° C		
Elementaaranalüüs:	C — 68,22%; H — 11,45%; O — 20,33%		
Nonaanhape-1 (teoreet.):	C — 68,31%; H — 11,47%; O — 20,22%		

Esitatud andmed tõendavad isoleeritud happe vastavust *n*-rasvareahappele nonaanhapele-1.

Fraktsioon nr. 73 + 74

Keemistäpp (760 mm Hg)	269,0° C	Murdumisnäitaja n_D^{40}	1,4292
Sulamistäpp	30,5° C	Happearv	325,2
Erikaal D_4^{40}	0,8860	Joodarv	1,1
Molekulikaal: arvutatud happearvust $M = 172,5$			
„ teoreetiliselt $M_{C_{12}H_{24}O_2} = 172,26$			
Happeamiidi sulamistäpp	108,0° C		
Elementaaranalüüs:	C — 69,63%; H — 11,66%; O — 18,71%		
Dekaanhape-1 (teoreet.):	C — 69,72%; H — 11,70%; O — 18,58%		

Esitatud andmeist järeldub isoleeritud happe vastavus dekaanhappele-1.

Fraktsioon nr. 83

Keemistäpp (10 mm Hg)	160° C	Murdumisnäitaja n_D^{30}	1,4312
Sulamistäpp	28,5° C	Happearv	300,7
Erikaal D_4^{30}	0,8878	Joodarv	1,9

Molekulikaal: arvutatud happearvust $M = 186,6$

„ teoreetiliselt $M_{C_{10}H_{16}O_2} = 186,29$

Happeamiidi sulamistäpp 102,5° C

Elementaaranalüüs: C — 70,80%; H — 11,87%; O — 17,33%

Undekaanhape-I (teoreet.) C — 70,92%; H — 11,91%; O — 17,17%

Andmeist nähtub, et fraktsioonist nr. 83 isoleeritud hape vastab undekaanhappele-I.

Fraktsioon nr. 87, 88, 89

Keemistäpp (10 mm Hg)	171,0° C	Murdumisnäitaja n_D^{60}	1,4270
Sulamistäpp	43,8° C	Happearv	279,8
Erikaal D_4^{60}	0,8650	Joodarv	0,8

Molekulikaal: arvutatud happearvust $M = 200,53$

„ teoreetiliselt $M_{C_{12}H_{18}O_2} = 200,31$

Happeamiidi sulamistäpp 110,0° C

Elementaaranalüüs: C — 71,79%; H — 12,05%; O — 16,16%

Dodekaanhape-I (teoreet.): C — 71,95%; H — 12,08%; O — 15,97%

Andmeist nähtub, et fraktsioonidest nr. 87, 88, 89 isoleeritud hape vastab dodekaanhappele-I.

Fraktsioon nr. 92

Sulamistäpp	41,0° C	Happearv	261,3
Erikaal D_4^{50}	0,8612	Joodarv	2,1

Murdumisnäitaja n_D^{50} 1,4298

Molekulikaal: arvutatud happearvust $M = 214,7$

„ teoreetiliselt $M_{C_{12}H_{18}O_2} = 214,34$

Happeamiidi sulamistäpp 97,8° C

Elementaaranalüüs: C — 72,70%; H — 12,20%; O — 15,09%

Tridekaanhape-I (teoreet.): C — 72,84%; H — 12,23%; O — 14,93%

Andmeist järeldub, et fraktsioonist nr. 92 isoleeritud hape vastab triidekaanhappele-I.

Fraktsioon nr. 94

Sulamistäpp	52,5° C	Happearv	245,1
Murdumisnäitaja n_D^{60}	1,4311	Joodarv	1,8

Molekulikaal: arvutatud happearvust $M = 228,9$

„ teoreetiliselt: $M_{C_{14}H_{22}O_2} = 228,36$

(Tetradekaanhappeamiidi ei valmistatud, sest tetradekaanhapet saadi isoleerimisel niivõrd vähe, et teda jätkus ainult ühe osa füüsikalis-keemiliste konstantide määramiseks ja elementaaranalüüsiks.)

Elementaaranalüüs: C — 73,51%; H — 12,32%; O — 14,17%

Tetradekaanhape-I (teoreet.): C — 73,63%; H — 12,36%; O — 14,01%

Nagu andmeist võib järeldada, vastab fraktsioonist nr. 94 isoleeritud hape tetradekaanhappele-1.

Karboonhapete ümberkristallimisel külmutussegudes esines kristallisatsioonijääkide sulamistäppide tunduv alanemine ja sellega kaasnev erikaalude ning murdumisnäitajate suurenemine. Seepärast võeti mõned kristallisatsioonijäägid (fraktsioonid nr. 42 ja 47) lähema vaatluse alla.

Kristallisatsioonijäägid külmutati kuni -22°C (fraktsioon nr. 42 kristallimisjääk) ja kuni -25°C (fraktsiooni nr. 47 kristallimisjääk), millel temperatuuridel nad filtreeriti ja kollase värvusega filtraadid puhastati nii kui eelmised fraktsioonidki, s. o. etüületriga ekstraheerides NaOH-ga kuni $pH = 7$ neutraliseeritud lahust. Puhastatud ja H_2SO_4 toimel eraldatud karboonhapped destilleeriti vaakuumis, kusjuures saadi värvusetud, rasvhapete lõhnaga vedelikud, millelele määrati mõned füüsikalis-keemilised konstandid:

**Fraktsiooni nr. 42 puhastatud kristallisatsioonijäägi (hapete)
füüsikalis-keemilisi konstante:**

Erikaal D_4^{20}	0,9470	Happearv	390,0
Murdumisnäitaja n^{20}	1,4444	Joodarv	32,6
Happearvu alusel arvutatud molekulikaal $M = 143,9$			

**Fraktsiooni nr. 47 puhastatud kristallisatsioonijäägi (hapete)
füüsikalis-keemilisi konstante:**

Erikaal D_4^{20}	0,9495	Happearv	361,1
Murdumisnäitaja n^{20}	1,4550	Joodarv	32,0
Happearvu alusel arvutatud molekulikaal $M = 155,4$			
Elementaaranalüüs: C — 68,86%; H — 10,05%; O — 21,09%.			

Võttes arvesse fraktsiooni nr. 47 kristallisatsioonijäägi elementaaranalüüsi andmeid ja tema joodarvu, võib teha järelduse fraktsioonis küllastamata ja alitsükliliste hapete sisaldavusest. Alitsükliliste hapete sisalduse kasuks kõneleb aine suhteliselt väike joodarv, samuti ka kõrge erikaal ja murdumisnäitaja (siinjuures tuleb märkida naftenhapete omaduse — paralleelselt molekulikaalude suurenemisega suureneb ka hapete erikaal, s. o. vastupidiselt n -rasvareahappeile).

Mis puutub kristallisatsioonijäägi joodarvusse, siis võib see olla osaliselt tingitud ka aine vähesest fenoolidesisaldusest (diasoteeritud p -nitraniliiniga teostatud kvalitatiivne katse fenoolidesisaldavuse suhtes andis positiivse tulemuse). Et selgitada, kuivõrd on siin tegemist fenoolide mõjuga joodarvudele ja kuivõrd küllastamata hapetega, selleks valmistati fraktsiooni nr. 47 kristallisatsioonijäägist etüülester (etüülalkoholiga esterifitseerides, H_2SO_4 — katalüsaator). Valmistatud etüülester pesti 3 korda 5% NaOH-ga ja destilleeriti neli korda. Destilleeritud ester ei andnud kvalitatiivselt fenoolide suhtes positiivseid reaktsioone.

Saadud puhas, fenoolide- ja karboonhapetevaba ester valastas aga Br-lahust, millest võis järeldada küllastamata happe etüülestri sisaldavust.

Etüülester bromeeriti -10°C juures ja destilleeriti seejärel vaakuumis neli korda, kusjuures bromeeritud produkt kõrgema keemistäpiga

ainena jäi destillatsioonijääki. Destillaat osutus pärast neljakordset destillatsiooni halogeenivabaks (Beilsteini reaktsioon oli negatiivne).

Küllastamata ühendeist vaba (joodarv Margošesi järgi 0,06) ester seebistati keetes alkoholse KOH lahusega. K-soolast H_2SO_4 -ga vabastatud, pestud, kuivatatud ja vaakuumis destilleeritud hape ei omanud joodarvu ja ei valastanud Br-lahust, osutudes seega näiliselt küllastatud happeks.

Mainitud happe elementaaranalüüsil selgus, et siin pole tegemist tavalise küllastatud rasvareahappega, vaid happega või hapetega, mille H-sisaldavus on väiksem kui rasvareahapetil. Seejuures ei erinenud elementaaranalüüsi lõpptulemused kuigi palju küllastamata ühendeist bromeerimise teel vabastamata happe elementaaranalüüsi tulemustest (tabel 6).

Tabel 6

Fraktsiooni nr. 47 kristallisatsioonijääkide elementaaranalüüsi tulemused:

	C%	H%	O%
I Enne puhastamist küllastamata ühendeist	68,86	10,05	21,09
II Pärast puhastamist küllastamata ühendeist	69,02	10,11	20,87

Ka fraktsioon nr. 46 puhastati karboonhapete Na-soolade lahust $pH = 7$ juures etüületriga ekstraheerides; H_2SO_4 -ga väljatõrjutud karboonhapped destilleeriti, esterifitseeriti ja bromeeriti. Etüülestriite fraktsioonil ($109^\circ - 112^\circ C$, 14 mm Hg) enne bromeerimist murdumisnäitaja $n_D^{20} = 1,4332$. Pärast bromeerimist ja destilleerimist jäi n_D peaaegu muutumatuks — olles 1,4320, kuigi bromeeritud produkti sisaldavate destillatsioonijääkide n_D oli suur (1,4770 esimese destillatsiooni järele).

Kõigest eeltoodust võib järeldada, et küllastamata hapete hulk uuritud fraktsioonides pole kuigi suur ja karboonhapete joodarvud tulevad panna käsitletud piirkonnas peamiselt neis sisalduvate fenoolide arvele.

Võttes arvesse fraktsiooni nr. 47 hapete suurt erikaalu ja murdumisnäitajat ning elementaaranalüüsi andmeid võib käsitletud fraktsiooni suhtes järeldada, et fraktsioon koosneb juba varem identifitseeritud pelargoonhappest ja sisaldab komponendina ka nafteenhappeid. Sellega on seletatav ka pärast pelargoonhappe väljakristallimist jääkhape kõrge erikaal ja suur murdumisnäitaja.

Sama nähtust võis konstateerida ka teiste kõrgemate rasvareahapete väljakristallimisel, kus vastavalt väljakristallitava rasvareahappe hulga suurenesid jääkhapete erikaalud ja murdumisnäitajad.

Üksikasjalisemale uurimisele võeti ka fraktsioon nr. 51 ($72,0 - 74,5^\circ C$, 10 mm Hg), milles oletati fenooli (oksübensooli) sisalduvust. 760 mm Hg juures saadi selle fraktsiooni keemistäpiks $180,5^\circ C$, nagu see ongi oksübensoolil. Fraktsioon neutraliseeriti 10%-lise NaOH-ga (indikaator — fenoolftaleiin) ja ekstraheeriti lahutuslehtis eetriga (sama suur maht) üks kord. Karboonhapete Na-soolade lahus eraldati ja eetrilahus loksutati kolm korda $\frac{1}{2}$ mahu veega, millele oli lisandatud paar tilka 10%-list NaOH lahust. Vesilahus eraldati. Seejärel loksutati eetrilahust 10%-lise NaOH vesilahusega. NaOH lahus (Na-fenolaat) eraldati ja loksutati veel kolm korda sama mahu eetriga (neutraalõli eraldamiseks). Na-fenolaadist 50%-lise H_2SO_4 lisandamisega vabastatud ja eraldatud fenoolne kiht pesti kontsenteeritud

Na_2SO_4 lahusega kolm korda ja kuivatati kuumutatud Na_2SO_4 -ga, millele järgnes destillatsioon tavalise rõhu (760 mm Hg) juures.

Destilleerimise tulemusena saadi kolm fraktsiooni, mis kõik tardusid jahtudes värvusetuks kristallmassiks. Teine fraktsioon ($182,2-182,5^\circ\text{C}$) omas erikaaluks 41°C juures 1,0604 ja tema kolorimeetrilised reaktsioonid andsid paralleelselt puhta oksübensooliga analoogseid tulemusi.

Fraktsioonis sisalduva fenooli identifitseerimiseks valmistati temast arüülksiaädikhappe-derivaat, mille sulamistäpiks saadi $99,0^\circ\text{C}$, mis vastab oksübensooli ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), s. o. fenooli derivaadi sulamistäpile.

Kõigi eespool esitatud isoleeritud karboonhapete füüsikalise-keemiliste konstantide, happeamiidide sulamistäppide ja elementaaranalüüside andmete alusel võib teha järelduse karboonhapete peafraktsioonide koostisest, millede hulka kuulub *n*-rasvareahapete liikmeid. Nii sisaldub fraktsioonides nr. 15 + 16 butaanhape-1 (*n*-võihape), fraktsioonides nr. 21, 53 ja 54 pentaanhape-1 (*n*-palderjanhape), fraktsioonides nr. 28, 61 ja 62 heksaanhape-1 (*n*-kaproonhape), fraktsioonides nr. 33, 34, 35 + 36 ja 37 heptaanhape-1 (*n*-õnanthape), fraktsioonis nr. 42 — oktaanhape-1 (*n*-kaprüülhape), fraktsioonis nr. 47 — nonaanhape-1 (*n*-pelargoonhape), fraktsioonides nr. 71—75 — dekaanhape-1 (*n*-kapriinhape), fraktsioonides nr. 82—83 — undekaanhape-1 (*n*-undetsüülhape), fraktsioonides nr. 87—89 — dodekaanhape-1 (*n*-lauriinhape), fraktsioonis nr. 92 — tridekaanhape-1 (*n*-tridetsüülhape) ja fraktsioonis nr. 94 tuleb järeldada tetradekaanhape-1 (*n*-müristiinhape) sisalduvust.

Fraktsioonis nr. 42, 47 ja teistes kõrgemais fraktsioonides tuleb fraktsioonide nr. 47 ja 42 kristallisatsioonijääkide füüsikalise-keemiliste konstantide ja elementaaranalüüsi andmete alusel järeldada ka kõrgete erikaalude ja murdumisnäitajatega alitsükliiliste, s. t. naftenhapete sisalduvust, kusjuures viimaste relatiivne hulk kõrgemais karboonhapete fraktsioonides suureneb. Ka võivad fraktsioonides sisalduda kõigi eespool mainitud hapete isomeerid.

Küllastamata hapete hulk karboonhapete fraktsioonides ei ole suur ja hapete fraktsioonide joodarvude üheks põhjustajaks küllastamata hapete kõrval tuleb pidada ka fraktsioonides saastainena sisalduvaid fenooli.

Põlevkivibensiinis sisalduvate karboonhapete fraktsioonide ligikaudsete hulkade selgitamiseks kasutati lähteaineks 1948. a. kombinaadi „Kiviõli” nn. bensiinifraktsioonide (ahjubensiin + gaasbensiin + kergeõli madalad fraktsioonid) segu, mille erikaal oli 0,763 ja Engleri destillatsioon:

dest. algus	30°C	kuni	$130^\circ\text{C} - 50\%$
kuni	$60^\circ\text{C} - 10\%$	„	$145^\circ\text{C} - 60\%$
„	$75^\circ\text{C} - 20\%$	„	$176^\circ\text{C} - 70\%$
„	$94^\circ\text{C} - 30\%$	„	$202^\circ\text{C} - 80\%$
„	$110^\circ\text{C} - 40\%$	„	$250^\circ\text{C} - 90\%$

Mainitud bensiin puhastati kombinaadis „Kiviõli” Tallinna Polütehnilise Instituudi orgaanilise keemia laboratooriumi töötajate poolt karboonhappeile ekvivalentse hulga ca $3n\text{-NaOH}$ lahusega ja saadud fenolaadist, s. o. karboonhapete Na-soolade lahusest tõrjuti H_2SO_4 -ga välja karboonhapped koos seal sisalduvate fenoolidega. Osa saadud toorkarboonhappeist lahustati-neutraliseeriti (kuni $\text{pH} = 7$) NaOH vesilahusega, millele järgnes lahuse neljakordne ekstraheerimine bensooliga, — fenoolide ja seega ka neutraalõli eraldamiseks.

Fenoolidest ja neutraalõlist enam-vähem puhastatud karboonhapete Na-soolade lahust kasutati Eesti NSV Teaduste Akadeemia Energeetika Instituudis karboonhapete orienteeruvate hulkade määramiseks.

Karboonhapped eraldati lahusest H_2SO_4 toimel ja neutraliseeriti kuni $\text{pH} = 7$ 10-protsendilise NaOH vesilahusega. Lahust ekstraheeriti viis korda etüüleetriga, karboonhapped vabastati H_2SO_4 lisandamisega, pesti kontsentreeritud Na_2SO_4 lahusega (ä $\frac{1}{3}$ hapete mahu suhtes) kolm korda ja kuivatati seejärel tahke, kuumutatud Na_2SO_4 -ga.

Kuivatatud karboonhapped destilleeriti 8 mm Hg rõhu juures ilma deflegmaatorita üle; saadud produkt omas erikaalu $d_{15} = 0,9415$, happearvu 414,2 ja molekulikaalu 135,5. Sellele järgnes fraktsioneerimine III ja IV vaakuumdestillatsioonil kasutatud kolonniga, kusjuures flegma vahetuse korral destillaadi suhtes oli 1:40 ja destillatsiooni keskmiseks kiiruseks ca 4–5 tilka destillaati minutis.

Destillatsiooni tulemusena saadi puhastatud karboonhappeid ca 0,2% lähteaine (bensiooni) suhtes. Fraktsioneeritud karboonhapete protsentuaalset koostist kujutavast tabelist 7 nähtub, et suurimaks karboonhapete fraktsiooniks on heptaanhapet sisaldav fraktsioon (102,0–114,0° C, 8 mm Hg), moodustades ca 21% karboonhapete üldhulgast.

Suuruselt järgnevad talle fraktsioonid 87,0–102,0° C ja 114,0–126,0° C, s. o. heksaanhapet ja oktaanhapet sisaldavad fraktsioonid, kumbki ca 19% suurusel hulgal ning nonaanhapet sisaldav fraktsioon ca 16-protsendilises suurusel.

Tabel 7

Karboonhapete V vaakuumdestillatsioon

Fraktsiooni nr.	Fraktsiooni keemispunktid 8 mm Hg juures (°C)	Fraktsiooni hulk		
		ml	g	% üldhulgast
1	53,2 – 69,0	23	19,3	1,71
2	69,0 – 87,0	100	97,5	8,61
3	87,0 – 92,7	95	88,3	19,45
4	92,7 – 94,0	101	93,5	
5	94,0 – 102,0	42	38,4	
6	102,0 – 107,0	115	109,7	21,04
7	107,0 – 108,7	105	96,8	
8	108,7 – 114,0	35	31,7	
9	114,0 – 119,5	110	101,8	19,24
10	119,5 – 123,0	105	97,5	
11	123,0 – 126,0	20	18,5	
12	126,0 – 131,7	100	94,5	15,86
13	131,7 – 140,8	90	85,0	
14	140,8 – 152,0	62	58,8	5,19
15	152,0 – 162,0	34	33,0	2,92
16	162,0 – 172,0	17	16,2	1,43
Kokku 53,2°–172,0°C 8 mm Hg üledestilleeritud Jätk üle 175,0°C (8 mm Hg) + kadu		1154 ml	1080,5 g	95,35%
			51,5 g	4,65%
Kokku			1132,0 g	100,0%

Seega moodustavad peamise osa karboonhappeist C_6 kuni C_9 n -rasva-
reahappeid ja naftenhappeid sisaldavad fraktsioonid, moodustades kokku
ca 75% kõigist bensiini-petrooli fraktsioonides sisalduvaist karboonhap-
peist. Väiksemas hulgas esinevad teised fraktsioonid, nagu n -palderjan-
happe (69,0—87,0° C) fraktsioon ca 8% suuruses.

Põlevkiviõlikarboonhapete tööstusliku rakendatavuse selgitamiseks kat-
setati eelkõige nende sobivust emulsool-tüüpi vees lahustuvate puurõlide
valmistamiseks. Katsetamisel kasutati destilleeritud karboonhappeid,
sest destilleerimata happed oma suure pigisisalduse tõttu jätavad töodel-
davaile metallosadele ja masinaile musta pigikorra. Katsetamistulemu-
sena selgus, et ka põlevkiviõlikarboonhapete kõrgemaist fraktsioonidest
valmistatud puurõlidest veega lahjendamisel saadud emulsioonid osutuvad
ilma stabilisaatorite lisandusest ebapüsivaks.

Et selgitada parfümeeriätööstusele sobivate estrite valmistamisvõima-
lusi, valmistati karboonhappeist etüülestreid, kasutades selleks nii puhast-
atud karboonhapete fraktsioone kui ka viimaseist isoleeritud ja mitme-
kordse ümberkristallimise teel puhastatud individuaalseid karboonhappeid.
Igaks katseks võeti ühe ekvivalendi karboonhappe kohta 1,5 ekvivalenti
etanooli ja $\frac{1}{8}$ ekvivalenti kontsentreeritud H_2SO_4 . Esterifitseeriti 8 tundi,
mille järel estrid pesti veega ja kaks korda 5% Na_2CO_3 lahusega. Järg-
nes pesemine 5% $NaOH$ lahusega ja seejärel veega, kuivatamine Na_2SO_4 -ga
ning destillatsioon. Destilleeritud estrid pesti 2%-lise $NaOH$ lahusega
ja fraktsioneeriti teistkordselt.

Saadud estreist omasid individuaalseist, ümberkristallimise teel puhast-
atud happest valmistatud estrid puhtamaid lõhnu kui hapete puhastatud
fraktsioonidest valmistatud estrid. Nii omasid etüülkapronaat ($Kp_{760} =$
 $= 167,5-168,0^\circ C$; $d_4^{20} = 0,8718$; $n_D^{20} = 1,4076$), etüülönantaat ($Kp_{760} =$
 $= 188,5-189^\circ C$; $d_4^{20} = 0,8692$; $n_D^{20} = 1,4138$) ja etüülkaprülaat ($Kp_{760} =$
 $= 207,5-208,0^\circ C$; $d_4^{20} = 0,8684$; $n_D^{20} = 1,4176$) mahedaid, õrnu puuvilja-
lõhnu, kuna nende puhastatud hapete fraktsioonidest valmistatud estrite
lõhnad olid tunduvalt teravamad.

Nagu katseist järeldub, on võimalik põlevkiviõli-karboonhappeist saada
puhtaid, hea lõhnaga, parfümeeriätööstusele sobivaid estreid, kuid nende
valmistamine on väga komplitseeritud ja kulukas.

Otstarbekam oleks kasutada põlevkiviõli-karboonhappeid lakitööstuslike
estrite valmistamiseks, millised ei nõua väga suurt puhtust ega eriti head
lõhna. Tingituna põlevkiviõli-karboonhapete suurest molekulikaalust võib
neist saada esterifitseerimise tulemusena suure molekulikaaluga estreid,
millised on lakitööstuse seisukohast lähtudes lahustajad väikese aktiivsusega
ja aeglase lenduvusega — võrreldes rasvareahapete ühe madalaima liikme,
s. o. äädikhape estritega, atsetaatidega. Seepärast tuleb lakitööstusele enam
sobivate (võimalikult väikese molekulikaaluga) estrite saamiseks karboon-
happeid esterifitseerida madalate alkoholidega; odavaimaks ja sobivaimaks
osutub metüülalkohol.

Energeetika Instituudis teostatud katsetused näitasid, et põlevkiviõli-
karboonhappeist lakitööstuslike metüülestrite tootmiseks osutub otstarbekaks
allmäärgitud viis.

Põlevkiviõlibensiini-petrooli fraktsioonid puhastatakse karboonhappeile
ekvivalentse hulga 5—10%-lise Na_2CO_3 lahusega (neutralisatsioon kuni
 $pH = 7$), sest esiteks on sooda seebikivist odavam ja teiseks ei seo ta
endaga niipalju fenooli ja asfaltogeenhappeid, kui seda teeb seebikivi-
lahus. Järgneb ülekuumendatud (130—150° C) auruga karboonhapete
lahusest neutraalõli, haisevate väävelühendite jne. eemaldamine, karboon-

hapete vabastamine H_2SO_4 -ga, pesemine, kuivatamine (vee eemaldamine kuumutamisel-destillatsioonil), esterifitseerimine (I ekvivalent karboonhappeid + 1,25 ekv. metanooli + 0,8 ekv. konts. H_2SO_4), pesemine veega, pesemine 10% Na_2CO_3 lahusega, pesemine kaks korda 10% NaOH lahusega, pesemine veega, I destillatsioon (fraktsioneerimine), fraktsioonide pesemine 10% NaOH lahusega (iga fraktsioon eraldi) ja II destillatsioon (lõplik fraktsioneerimine).

Eespoolkirjeldatud viisil toodetavad estrid omavad lakitööstusele vastuvõetavat lõhna. Tabelis 8 on esitatud ühel katsel valmistatud metüülestrite fraktsioonide omadused (esterifitseerimiseks võeti 1210 g karboonhappeid, 360 g metanooli ja 110 g H_2SO_4 , esterifitseerimisaeg — 8 tundi)

Tabel 8

Põlevkiviõli-karboonhapete metüülestrite füüsikalis-keemilisi konstante

Frakts. nr.	Estrite keemispilrid 760 mm Hg juures ($^{\circ}C$)	Hulk grammi-des	% üldhulgast	D_{20}^{20}	n_D^{25}	Lenduvus (eeter = 1)
I	90 — 140	71	7,3	0,8882	1,3995	21
II	140 — 160	223	23,1	0,8854	1,4070	45
III	160 — 180	213	22,1	0,8862	1,4142	114
IV	180 — 200	190	19,7	0,8874	1,4218	240
V	200 — 220	177	18,3	0,8892	1,4291	720
VI	220 — 240	60	6,2	0,8948	1,4348	1640
VII	jääk üle 240	32	3,3			
I — VII	Kokku	966 g	100,0 %			

Saadud estrite fraktsioonidest osutuvad I ja II fraktsioon nitrotselluloosi suhtes väga aktiivseiks lahustajaiks, kuna aktiivsus kõrgemais fraktsioonides väheneb. Samuti väheneb kõrgemate fraktsioonide lenduvus. Üldiselt annavad saadud estrid kõrge viskoossusega nitrotselluloosilahuseid.

Põlevkiviõli-karboonhapete estrid on nitrotselluloosi ja kunstvaikude lahustajatena ning želatineerijatena sobivad nitrolakkide valmistamiseks, kus nad leiaksid tarvitamist koos teiste lahustajatega. Mainitud estreid saab aeglase lenduvusega lahustajatena kasutada (Tallinna Lakitööstuse seisukohti) summaarselt lisandina nitrolakkidele kuni 20-protsendilises hulgas, kergemaid fraktsioone aga isegi kuni 40-protsendilises hulgas, kusjuures nad aeglustavad lakkide kuivamist, annavad lakikihi hea laiali-valgvuse ja kuivanult sileda, niiskustalukudeta, kõrgeläikelise lakikelme.

Seega on põlevkiviõli-karboonhapete üheks kasutamisevõimaluseks nende rakendamine toorainena lakitööstuslike estrite tootmisel.

Teiseks karboonhapete kasutamisevõimaluseks võiks olla nende rakendamine põlevkiviõlifenoolidest õlis lahustuvate vaikude valmistamisel, mil-lisel puhul jääb ära vajadus karboonhapete tülilaks eraldamiseks fenoo-lidest. Kuivõrd nad selleks sobivad, on küsimus, mis vajaks lähemat sel-gitamist.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Energeetika Instituut

Saabus toimetusse
15. X 1952

KIRJANDUS

1. А. С. Броун и А. С. Цейтлин, Исследование кислых фракций гдовской сланцевой смолы. Хим. тверд. топлива VII, вып. 2, 1936, стр. 136—143.
2. Р. Когерман, On the Chemistry of the Estonian Oil Shale „Kukersite“, Tartu, 1931.
3. Б. М. Рыбак, Нафтенновые кислоты, Ленинград, 1948.

О КАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ В ЛЕГКИХ ФРАКЦИЯХ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ ТОННЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ «КИВИЙЛИ» И О ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Р. Г. ВАЛДЕК,
кандидат технических наук

Резюме

Исходным продуктом при проведении работы являлся фенолат, полученный при очистке бензино-керосиновых фракций сланцевой смолы тоннельных печей малыми количествами едкой щелочи. Упомянутый фенолат состоял главным образом из раствора натриевых солей карбоновых кислот, содержащих фенолы лишь в небольших количествах. Эмульгированные — растворенные нейтральные масла были выделены из раствора экстрагированием. Карбоновые кислоты после выделения серной кислотой подвергались два раза перегонке в дестилляционной установке в вакууме, после чего производилось фракционирование их на узкокипящие фракции. Кривые кипения, построенные на основании полученных результатов, показали, что главные фракции образуют закономерную ступенчатость.

Для фракций карбоновых кислот определялись удельный вес, иодные числа по Маргошесу, кислотные числа, показатели преломления и температуры кипения при нормальном давлении.

Фракции карбоновых кислот, нейтрализованные раствором едкого натра до $\text{pH} = 7$, перед исследованием очищались методом экстрагирования этиловым эфиром. Очищенные карбоновые кислоты фракционировались разгонкой в вакууме.

Из очищенных и дестилированных фракций карбоновых кислот путем вымораживания были изолированы отдельные карбоновые кислоты.

Исследовались также кристаллизационные остатки изолированных карбоновых кислот, которые оставались жидкими при -22°C . Кристаллизационные остатки кислот очищались еще раз экстрагированием их натриевых солей (pH раствора $= 7$) этиловым эфиром. Очищенные и выделенные карбоновые кислоты подвергались разгонке в вакууме.

Часть содержащихся в кристаллизационных остатках карбоновых кислот была этерифицирована, бромирована и фракционирована, после чего были регенерированы карбоновые кислоты.

Изолированные карбоновые кислоты многократно перекристаллизовались, после чего был произведен их элементарный анализ и определены физико-химические константы. Из изолированных кислот приготовлялись амидопроизводные. После многократной перекристаллизации определялись их температуры плавления.

Из фракций карбоновых кислот были приготовлены метиловые эфиры и определены свойства последних.

В результате проведенной работы выяснилось следующее.

1. Физико-химические константы выделенных кислот и амидопроизводных, а также и данные элементарного анализа показали, что идентифицированными кислотами были: бутановая кислота-1, пентановая кислота-1, гексановая кислота-1, гептановая кислота-1, октановая кислота-1, нонановая кислота-1, декановая кислота-1, ундекановая кислота-1, додекановая кислота-1, тридекановая кислота-1 и тетрадекановая кислота-1, т. е. насыщенные нормальные кислоты жирного ряда.

2. Фракции сланцевых карбоновых кислот содержат также и циклические (нафтеновые) кислоты, относительное количество которых увеличивается в высших фракциях.

3. Содержание ненасыщенных кислот в исследуемых фракциях большое, и одной из причин наличия иодных чисел во фракциях карбоновых кислот являются фенолы.

4. При однократной очистке бензино-керосиновой фракции сланцевой смолы раствором едкого натра, взятого в эквивалентном количестве в отношении к карбоновым кислотам, можно получить очищенные и перегнанные карбоновые кислоты в количестве приблизительно 0,2% от веса бензина.

5. Фракции, содержащие гексановую, гептановую и октановую кислоты, присутствуют в наибольших количествах и составляют (вместе взятые) 60% от общего количества фракций карбоновых кислот.

6. Карбоновые кислоты, получаемые в качестве побочного продукта при очистке сланцевых смол, можно использовать как сырье для приготовления сложных эфиров в лаковой промышленности. Метилловые эфиры сланцевых карбоновых кислот медленно улетучиваются и обладают способностью растворять и желатинировать коллоксилин; они могут быть использованы в виде добавок при изготовлении нитролаков и эмалей для улучшения разлива и блеска пленки.

*Институт энергетики
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
15 X 1952