

ЕВГЕНИЯ БОНДАРЬ, Р. ВЕСКИ, А. ФОМИНА

СОСТАВ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОПУТСТВУЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВУ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

В Институте химии с участием Опытнo-технической базы АН ЭССР разработана схема промышленного производства насыщенных дикарбонoвых кислот из концентрата керогена кукерсита [1]. Из ранее проведенных исследований природы керогена кукерсита известно, что при его окислении различными окислителями наряду с насыщенными дикарбонoвыми кислотами образуются монокарбонoвые кислоты максимально около 5% на кероген по весу [2]. Результаты исследований состава монокарбонoвых кислот, полученных при окислении перманганатом калия в щелочной среде, методом колоночной хроматографии на силикагеле показали, что они представляют собой жирные кислоты нормального строения от уксусной до каприловой включительно [2]. В продуктах окисления азотной кислотой ($d=1,51$) были идентифицированы (тем же способом) только уксусная, пропионовая и масляная кислоты [3].

Целью данных исследований было выявить качественный и количественный состав монокарбонoвых кислот, образующих при окислении концентрата керогена кукерсита комбинированным окислителем азотной кислотой и кислородом воздуха.

Монокарбонoвые кислоты распределяются в конденсатах узла окисления и узла регенерации азотной кислоты. Конденсаты представляют собой водный раствор азотной кислоты с некоторым содержанием органических кислот, в том числе монокарбонoвых.

С целью выделения этих кислот конденсаты нейтрализовались твердым едким кали до слабощелочной реакции. Нейтрализованные растворы упаривались и высушивались. Кислоты экстрагировались из смеси их калиевых солей и нитрата калия серным эфиром, подкисленным серной кислотой. Эфирные экстракты после сушки безводным сернокислым натрием метилировались диазометаном.

Метилированные эфирные экстракты анализировались методом газожидкостной хроматографии на хроматографе УХ-2 Выруского завода газоанализаторов с пламенно-ионизационным детектором.

Так как органическая кислотность конденсатов, определяемая потенциометрическим титрованием, обусловлена присутствием в них не только монокарбонoвых кислот, для однозначной идентификации последних метилированные эфирные экстракты были анализированы на двух колонках с различными жидкими фазами: силиконовым каучуком, кондиционированным при 300 °С в вакууме, и дионилфталатом на хромосорбе W. На рис. 1 приведен график зависимости логарифма относительного удерживания от времени удерживания.

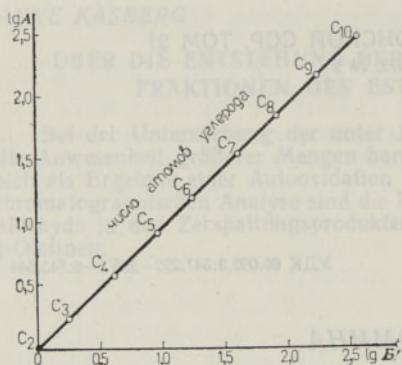


Рис. 1. Зависимость между логарифмом относительного удерживаемого объема на динонилфталате ($\lg A$) и логарифмом относительного удерживаемого объема на силиконовом каучуке ($\lg B$) для метиловых эфиров насыщенных жирных кислот C_2 — C_{10} .

живаемого объема на силиконовом каучуке от логарифма относительного удерживаемого объема на динонилфталате для метиловых эфиров монокарбоновых кислот C_2 — C_{10} , с помощью которого эти кислоты были идентифицированы в исследуемых смесях.

Количественный анализ был проведен на колонке длиной 1,25 м и диаметром 6 мм, жидкая фаза — 10% динонилфталата с добавкой 10% стеариновой кислоты на хромсорбе W фракции 0,2—0,25 мм. Скорость газа-носителя аргона 50 мл/мин, температура 100°.

Для расчета хроматограмм в качестве внутреннего стандарта был выбран метиловый эфир бензойной кислоты, пик которого выходит между метиловыми эфирами энантовой (C_7) и каприловой (C_8) кислот. Для определения поправоч-

ных коэффициентов были использованы калибровочные смеси метиловых эфиров монокарбоновых кислот C_2 — C_{10} и бензойной кислоты. На рис. 2 приведена хроматограмма смеси метиловых эфиров жирных кислот, выделенных из одного из конденсатов.

Количество отдельных монокарбоновых кислот в процентах (A_n) на кероген рассчитывали по формуле

$$A_n = \frac{G \cdot a_n \cdot M_n \cdot V}{1000 \cdot M_2 \cdot G_k},$$

где G — общее количество органических кислот в пересчете на уксусную кислоту в конденсатах, определяемое потенциометрическим титрованием исходного конденсата, г/л;

a_n — содержание монокарбоновой кислоты C_n в экстракте органических кислот, выделенных из соответствующего конденсата, % (определялось газожидкостной хроматографией);

M_n — молекулярный вес монокарбоновой кислоты C_n ;

M_2 — молекулярный вес уксусной кислоты;

V — количество конденсата, л;

G_k — количество керогена кукурсита, взятого на окисление, кг.

Результаты расчета приводятся в табл. 1.

Кроме водных конденсатов узла окисления и узла регенерации азотной кислоты, на содержание монокарбоновых кислот был исследован очень небольшой маслянистый слой из сборника конденсата узла окисления, распределяющийся по поверхности водного конденсата. После метилирования диазометаном маслянистый слой был качественно анализирован на хроматографе УХ-2 с катарометром на полярной (полиэтиленгликольдипинат) и неполярной (апнезон L^R) жидких фазах, что позволило однозначно идентифицировать содержащиеся в этом слое монокарбоновые кислоты. На рис. 3 приведена хроматограмма маслянистого слоя на колонке длиной 2 м и диаметром 6 мм с 10% полиэтил-ленгликольдипината на рысорбе, при 185° и скорости газа-носителя гелия 120 мл/мин.

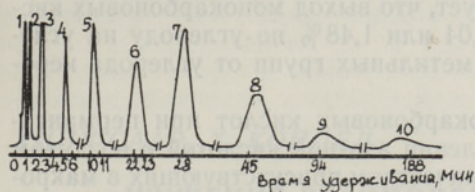


Рис. 2. Разделение смеси метиловых эфиров жирных кислот, содержащихся в конденсате узла регенерации азотной кислоты, на динонилфталате: 1 — уксусной, 2 — пропионовой, 3 — масляной, 4 — валериановой, 5 — капроновой, 6 — энантовой, 7 — бензойной (внутренний стандарт), 8 — каприловой, 9 — пеларгоновой, 10 — каприновой.

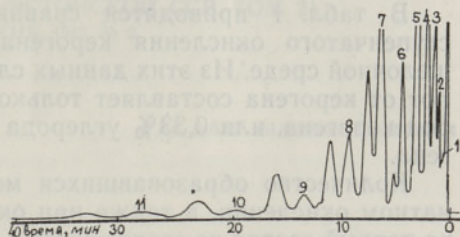


Рис. 3. Разделение метиловых эфиров монокарбоновых кислот, содержащихся в маслянистом слое, на полиэтиленгликоль-адипинате:

1 — валериановой, 2 — капроновой, 3 — энантовой, 4 — каприловой, 5 — пеларгоновой, 6 — каприновой, 7 — ундекановой, 8 — лауриновой, 9 — тридекановой, 10 — миристиновой, 11 — пентадекановой.

Из данных табл. 1 и рис. 2 и 3 следует, что в продуктах окисления керогена кукурсита удалось дополнительно к определенным ранее монокарбоновым кислотам C_2-C_8 идентифицировать пеларгоновую, каприновую, ундекановую, лауриновую, тридекановую, миристиновую и пентадекановую кислоты (C_9-C_{15}).

Источником образования монокарбоновых кислот при окислительной деструкции могут быть алифатические прямоцепочные боковые радикалы. К настоящему времени общим мнением является то, что одним из основных исходных компонентов материнского вещества керогена кукурсита являются непредельные, а также предельные, жирные кислоты [2, 4, 5].

Алифатическая природа значительной части керогена (около 70%) была доказана прямым выделением насыщенных дикарбоновых кислот при окислении керогена кукурсита [2]. На основе данных анализа смолы полукоксования сланца кукурсита был сделан вывод о том, что примерно 40% углерода керогена находится в прямолинейных цепях, содержащих преимущественно 12—16 атомов углерода [6]. Кроме того, из работы [7] известно, что кероген кукурсита содержит в С-метиловых группах 3,3% углерода от исходного в керогене, что согласуется с данными [6].

Образование монокарбоновых кислот на кероген кукурсита, %

Кислота	Условное обозначение	Окисление		При окислении перманганатом калия *
		с применением регенерированной азотной кислоты	с применением свежей азотной кислоты	
Уксусная	C_2	0,67	0,71	0,23
Пропионовая	C_3	0,30	0,01	0,32
Масляная	C_4	2,15	0,19	0,39
Валериановая	C_5	0,54	0,17	0,41
Капроновая	C_6	0,16	0,13	0,31
Энантовая	C_7	0,47	0,06	0,23
Каприловая	C_8	0,24	0,24	0,15
Пеларгоновая	C_9	0,22	0,03	—
Каприновая	C_{10}	0,16	—	—
Всего		4,91	1,54	2,04

* Рассчитано на основе экспериментальных данных (см. табл. 35 [2]).

В табл. 1 приводятся сравнительные экспериментальные данные ступенчатого окисления керогена кукурсита перманганатом калия в щелочной среде. Из этих данных следует, что выход монокарбоновых кислот от керогена составляет только 2,04 или 1,48% по углероду на углеводород керогена, или 0,33% углерода С-метильных групп от углерода керогена.

Количество образовавшихся монокарбоновых кислот при перманганатном окислении, а также при окислении азотной кислотой с воздухом на первый взгляд не согласуются с количеством присутствующих в макромолекуле керогена алифатических открытых цепей, указанных в работе [7]. Но, по всей вероятности, это кажущееся противоречие объясняется тем, что подавляющее количество образовавшихся монокарбоновых кислот в условиях опыта окисляется дальше до дикарбоновых кислот.

Идентификация в продуктах окисления керогена кукурсита азотной кислотой и воздухом жирных монокарбоновых кислот нормального строения C_9 — C_{15} является прямым подтверждением наличия в макромолекулярном веществе керогена кукурсита длинных боковых цепей нормального строения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фомина А. С., Вески Р. Э., Дегтерева З. А., Побуль Л. Я., Тальдер Э. С., Мянник А. О., Пярн А. В., Разработка и использование горючих сланцев. Труды I симпозиума Организации Объединенных Наций по разработке и использованию запасов горючих сланцев (Таллин, 1969). Таллин, 1970, с. 217.
2. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтерева З. Я., Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукурсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965.
3. Фомина А. С., Дегтерева З. А., Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем. и техн. наук, 5, 276 (1956).
4. Добрянский А. Ф., В сб.: Низкотемпературные каталитические превращения углеводородов. Изд. ЛГУ, 1962, с. 12.
5. Раудсепп Х. Т., В сб.: Генезис твердых горючих ископаемых. М., 1959, с. 57.
6. Клесмент И. Р., Химия твердого топлива (в печати).
7. Уров К. Э., Литвиновская В. И., Столер Э. И., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, № 270, 137 (1969).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/VII 1971

JEVGENIA BONDAR, R. VESKI, A. FOMINA

DIKARBOKSUÜLHAPETE TOOTMISEL KUKERSIIDIKEROGEENIST KÕRVALPRODUKTIDENA TEKKIVATE MONOKARBOKSUÜLHAPETE KOOSTIS

Kukersiidi kerogeeni oksüdeerimisel lämmastikhappe ja õhuhapnikuga tekib dikarbonsüülhapete kõrval vähesel määral ka monokarbonsüülhappeid. Gaasikromatograafi ÜX-2 abil määrati niisuguste kõrvalproduktidena äädik-, propioon-, või-, palderjan-, kaproon-, enant-, kaprüül-, pelargoon-, kapriin-, undekaan-, lauriin-, tridekaan-, müristiin- ja penta-dekaanhappe, neist seitse viimast tehti oksüdatsiooniproduktides kindlaks esmakordselt.

EUGENIA BONDAR, R. VESKI, A. FOMINA

THE COMPOSITION OF MONOCARBON ACIDS FORMED AT THE PRODUCTION OF DICARBOXYLIC ACIDS FROM KUKERSITE KEROGEN

At the production of dicarboxylic acids by the oxidation of kukersite kerogen with nitric acid and air oxygen, minor quantities of fatty acids are also formed.

Acetic, propionic, butyric, valeric, capronic, enantic, caprylic, pelargonic, capric, undecoic, lauric, tridecanoic, myristic, and pentadecylic acids have been identified in the oxidation products by chromatographic analysis, the seven latter for the first time. For this purpose, the gas-chromatograph ÜX-2 was used.