

ОЧИСТКА И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СМЕСЕЙ НАСЫЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ ОКИСЛЕНИЕМ КЕРОГЕНА СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Л. ПОБУЛЬ, А. ФОМИНА,

кандидаты технических наук

При окислении органического вещества (керогена) эстонского горючего сланца-кукерсита щелочным раствором перманганата калия [1] или азотной кислотой [2] образуется смесь кислых соединений различной сложности. Среди них преобладающее место занимают насыщенные дикарбонные кислоты, которые являются и самыми ценными продуктами окисления, так как они представляют из себя сырье для производства различных пластмасс, полиэфирных смазочных масел и мягчителей.

По данным Всесоюзного института пластических масс, для пластифицирования поливинилхлоридной смолы пригодна только фракция кислот C_6-C_{10} , но это относится к сложным эфирам 2-этилгексилевого спирта. По литературным данным, для изготовления полиэфирных пластификаторов на основе двух- и более атомных спиртов пригодна широкая смесь кислот, начиная от янтарной [3, 4]. Смесь кислот C_4-C_{10} также является хорошим сырьем для получения эфирных смазочных масел [5] и т. д.

Можно было бы привести много других областей применения, например, Чандлер [6] считает, что полиэферы — покрытия будущего. Однако для использования их в любой из областей синтеза необходимо иметь чистые кислоты. Они не должны содержать примесей побочных продуктов окисления и в случае использования в качестве окислителя азотной кислоты, остатков окислителя и органических азотсодержащих соединений.

При окислении анола (смесь циклогексанол-циклогексанона) азотной кислотой хотя и получается смесь кислот C_2-C_6 , но основным продуктом является легко кристаллизующаяся адипиновая кислота, очистка которой в промышленности осуществляется сравнительно несложными путями. Другое дело, когда в качестве целевого продукта получается смесь кислот, как, например, из керогена горючего сланца, C_4-C_{10} или из смеси парафиновых углеводородов (мягких и твердых парафинов) до пробковой включительно [7], или как получено в работах группы Б. Л. Молдавского [8, 9], при окислении оксидата воздушного окисления парафина азотной кислотой, смеси кислот от C_4 до C_{10} . Во всех трех приведенных случаях получаются смеси, в которых ни одна из кислот значительно не превалирует по содержанию. Кроме того, при получении адипиновой кислоты в составе образующейся смеси в небольшом количестве получается только одна кислота с нечетным числом углеродных атомов — глutarовая (малоновая кислота разрушается в процессе окисления), а в вышеуказанных смесях значительная доля падает на кислоты C_5, C_7, C_9 . В результате этого получающаяся смесь кислот не может быть выделена простой кристаллизацией. Она, вместе с побочными продуктами окисления, остается в растворе отработанной азотной кислоты. После отгонки окислителя получается смолистого вида (окрашенная в

оранжевый цвет) масса, из которой целевые кислоты — насыщенные дикарбоновые кислоты — должны извлекаться органическим растворителем. При экстракции целевых кислот вместе с ними извлекаются все же и примеси. Так, сырая смесь кислот, полученная из растворимых в слабой азотной кислоте продуктов окисления керогена дихлорэтаном, содержит от 10 до 20% примесей. При экстракции этиловым эфиром или ацетоном количество примесей заметно увеличивается.

Получение насыщенных дикарбоновых кислот из более дешевых источников сырья в виде смесей представляет большой промышленный интерес. В связи с этим в ряде стран уделяется значительное внимание вопросу очистки и разделения смесей кислот на фракции и индивидуальные кислоты. В патентной литературе имеется немало рекомендаций для этого, но до сих пор еще нет удовлетворительных способов, которые в действительности можно было бы рекомендовать промышленности. Так, Хигучи Такеру запатентовал, в качестве промышленного способа очистки и разделения смеси на индивидуальные кислоты, фактически аналитический способ распределительной хроматографии на силикагеле [9]. Несомненно этот способ совершенно непригоден для промышленных условий в том виде, в каком он предлагается в американском патенте.

С целью разработки приемлемого способа очистки и разделения смеси насыщенных дикарбоновых C_4 — C_{10} , получающихся при окислении керогена кукурсита, был опробован ряд способов, основные результаты которых могут представить интерес при получении смесей кислот и из других сырьевых источников. Для исследования использовались сырые смеси кислот, полученные в процессах окисления керогена кукурсита как щелочным перманганатом калия, так и азотной кислотой. Кислоты извлекались из продуктов окисления этиловым эфиром.

Ниже излагаются основные результаты исследований по трем способам: 1) очистка и разделение кислот через получение сложных эфиров; 2) очистка и разделение путем вакуумной дистилляции с перекристаллизацией дистиллированных кислот; 3) очистка и разделение кислот на силикагелевых колоннах.

1. Очистка и разделение смеси кислот через получение сложных эфиров

Для идентификации продуктов окисления органических соединений наиболее применяемым методом является этерификация [11, 12, 13, 14]. Ректификацией смеси эфиров с последующим омылением полученных фракций некоторыми авторами выделены чистые кислоты, как янтарная и адипиновая [12].

Большинство исследователей для этого готовят диметилловые эфиры, которые имеют самую низкую температуру кипения. При этерификации метиловым спиртом для получения лучшего выхода надо применять вспомогательные растворители (толуол, ксилол), с помощью которых образовавшаяся вода все время удаляется из реакционной смеси.

Проще и лучше протекает этерификация бутиловым спиртом. Последний сам дает с водой азеотропную смесь и, таким образом, является сам водбудаляющим веществом.

С целью разделения дикарбоновых насыщенных кислот, образовавшихся в процессе окисления керогена кукурсита, из них были синтезированы дибутиловые эфиры. Максимальный выход последних составлял 99% от теоретического. Полученные дибутиловые эфиры подвергались фракционированию ректификацией в вакууме (при 2 мм рт. ст.). Использованная ректификационная колонка имела 26 теоретических тарелок, число которых было определено по разделению смеси дихлорэтан-бензол [15]. Выход при дистилляции составлял 92,6%, остаток 3,2% и потери 4,2%.

Полученные фракции подвергались омылению. Освобожденные кислоты экстрагировались этиловым эфиром, и количество насыщенных дикарбоновых кислот в экстракте определялось хроматографическим методом [16]. Из данных табл. 1 видно,

что при омылении фракции, выкипающей до 118°, получается янтарная кислота и соединение с более короткой цепью, которое в ходе хроматографического анализа не элюируется из колонки раствором *n*-бутилового спирта в хлороформе. Последнее соединение в исходном веществе отсутствовало. Фракции, выкипающие в пределах

Таблица 1

Выход и состав кислот, выделенных омылением дибутиловых эфиров из фракций вакуумной дистилляции

№ фракции	Пределы кипения фракции дибутиловых эфиров при 2 мм рт. ст., °C	Выход кислот из эфиров на исходную смесь кислот, %	Компонентный состав полученных кислот по хроматографическому анализу, %								
			не выходит из колонки	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	
I	97—115	2,8	86,0	14,0	—	—	—	—	—	—	—
II	115—118	9,9	58,0	40,0	—	1,2	—	—	—	—	—
III	118—128	13,5	—	82,0	9,0	9,0	—	—	—	—	—
IV	128—140	13,3	—	16,5	47,7	35,8	—	—	—	—	—
V	140—150	4,7	—	3,2	25,6	73,0	—	—	—	—	—
VI	150—210	29,9	—	6,6	8,7	16,8	25,8	14,7	12,7	14,7	—
Всего		74,1									

118—150°, состояли из смеси дибутиловых эфиров янтарной, глутаровой и адипиновой кислот, причем с повышением температуры кипения количество низших компонентов уменьшается, количество высших компонентов увеличивается. Фракция, выкипающая при температуре выше 150°, содержит все кислоты, содержащиеся в исходной смеси, в том числе и янтарную кислоту, хотя дибутиловый эфир янтарной кислоты имеет температуру кипения 145° при вакууме 4 мм рт. ст. Выделенные после омыления кислоты представляли собой кристаллические вещества светло-желтого цвета. Послед-

Таблица 2

Компонентный состав смеси исходных кислот и кислот, полученных из дибутиловых эфиров

Наименование кислоты	Состав исходной смеси кислот, %	Состав смеси кислот из дибутиловых эфиров, %	Количество полученных кислот от исходного содержания, %
Янтарная	18,5	19,7	106,5
Глутаровая	21,7	11,2	51,7
Адипиновая	22,5	14,4	64,0
Пимелиновая	14,2	7,7	54,2
Пробковая	8,6	4,4	51,2
Азелаиновая	7,4	3,9	52,7
Себациновая и примеси	7,1	4,4	62,0
Всего	100,0	65,7	

няя фракция содержала кроме насыщенных дикарбоновых кислот примеси в количестве около 5%.

Результаты данной работы, а также опыты Робинсона [14] показывают, что ректификация смесей сложных эфиров дикарбоновых кислот не дает индивидуальных кислот. При этом образуются азеотропные смеси различного компонентного состава с широким распределением эфиров индивидуальных кислот по фракциям. Сравнением компонентного состава исходной смеси с составом кислот, полученных омылением (табл. 2), установлено уменьшение количества всех компонентов, за исключением янтарной кислоты, количество которой даже увеличивалось. Из полученных данных можно сделать вывод, что в ходе фракционирования и омыления эфиров происходит декарбоксилирование и окисление кислот. Таким образом, очистка и разделение кислот через сложные эфиры не дает ожидаемых результатов и кроме того приводит к значительным потерям кислот C_6-C_{10} , т. е. наиболее ценной части. В то же время сам процесс очистки и разделение через сложные эфиры является сравнительно дорогим, так как требует ряда операций: этерификации, дистилляции эфиров, омыления эфиров, выделения кислот из продуктов омыления и регенерации спирта.

2. Очистка и разделение смеси кислот вакуумной дистилляцией с последующей перекристаллизацией

Известно, что даже чистые дикарбоновые кислоты при нагревании способны к различного рода превращениям, ангидридации, декарбоксилированию и т. д. Тем более этого можно было ожидать в присутствии примесей.

Для вакуумной дистилляции были использованы сырые кислоты с различным содержанием неэлюирующихся примесей. Дистилляция проводилась в среде инертных газов (азот или двуокись углерода) из колбы Кляйзена. Несмотря на то, что до начала дистилляции вакуум составлял 2—3 мм рт. ст., к началу дистилляции вакуум падал до 11—12 мм. При этом давлении при температуре около 100° начиналась медленная дистилляция. После завершения реакций разложения основная масса кислот перегонялась при остаточном давлении около 2 мм рт. ст. в пределах температур 170—200°.

Результаты первой серии дистилляций сырых смесей кислот приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты вакуумной перегонки сырых кислот C_4-C_{10} из колбы Кляйзена

Номер опыта	Содержание насыщенных дикарбоновых кислот в исходной смеси, %	Выход дистиллята на сырье, %	Содержание в дистилляте истинных кислот, %	Получено дистиллированных кислот от исходного содержания, %
I	93,0	78,0	94,5	79,0
II	81,5	65,0	86,8	69,7
III	80,5	66,4	86,2	71,0
IV	61,0	45,7	76,1	57,0

Полученные результаты показали, что чем больше в сырых смесях кислот находится примесей, тем больше теряется в результате вакуумной перегонки истинных дикарбоновых кислот. Хроматографический анализ продуктов дистилляции позволил

установить потери индивидуальных кислот. Такой расчет для крайних по содержанию примесей сырых кислот приведен в табл. 4. Полученные результаты показывали, что во всех случаях основные потери приходятся на янтарную кислоту. Частично, очевидно, за счет потери в виде янтарного ангидрида. Однако чем меньше примесей, тем все же меньше потери и янтарной кислоты.

Таблица 4

Выход индивидуальных кислот при дистилляции в зависимости от состава исходного сырья

Наименование кислот	Выходы отдельных компонентов от исходного количества, %	
	Опыт I (табл. 3)	Опыт IV (табл. 3)
Янтарная	48,8	31,9
Глутаровая	70,0	52,3
Адипиновая	92,0	55,0
Пимелиновая	88,6	63,4
Пробковая	96,4	74,5
Азелаиновая	96,2	85,0
Себацдиновая и примеси	91,0	79,3
Общий выход	79,0	57,0

При содержании в сырых кислотах около 10% примесей потери целевых кислот в количестве 20% можно считать вполне удовлетворительными. Тем более, что основные потери падают на менее ценные, низшие компоненты смеси, а выход кислот C_6-C_{10} в среднем составляет свыше 90% от первоначального их количества. При этом кислоты содержат только около 5% примесей, которые можно удалить уже перекристаллизацией. Однако полученный дистиллят кислот представляет всю смесь C_4-C_{10} . С целью определения возможности получения более узких по компонентному составу фракций была проведена вторичная ректификация дистиллята в колонке, которая имела 6 теоретических тарелок. Вторичная дистилляция протекала без за-

Таблица 5

Характеристика фракций кислот, полученных в результате вторичной дистилляции с ректификационной колонкой

№ фракции	Пределы кипения при 2 мм рт. ст., °C	Выход фракции, %	Содержание азота, %	Компонентный состав, %							Выход из колонки, %
				C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	
I	100—165	21,3	2,2*	33,3	48,0	11,0	1,0	3,9	—	3,0	100,0
II	165—177	7,5	0,5	1,7	35,2	17,2	3,0	1,2	3,7	7,3	69,3
III	177—193	57,4	0,3	—	11,5	41,1	24,4	12,6	5,0	5,4	100,0
Остаток в колбе		11,8	1,5								
Потери		2,0									

* Исходные сырые кислоты содержали 1,8% азота.

метного разложения при остаточном давлении около 2 мм рт. ст. В результате этой разгонки были получены три фракции кислот с выходом 86,2% на первый суммарный дистиллят или 67,0% на смесь сырых кислот. Полученные фракции были охарактеризованы по содержанию азота и компонентному составу. Результаты анализа приведены в табл. 5.

Из приведенных данных видно, что в результате вторичной дистилляции получены две фракции кислот, которые могут быть охарактеризованы — первая, как концентрат низших кислот C_4 — C_5 и третья, не содержащая янтарной кислоты, как концентрат кислот C_6 — C_{10} . Промежуточная вторая фракция аккумулирует основные летучие примеси и по составу истинных кислот примыкает ближе к концентрату низших кислот C_4 — C_5 . Однако полученные кислоты, в особенности первая фракция, включают в себя также азотсодержащие соединения и поэтому остаются непригодными для синтезов. При перекристаллизации первой и третьей фракции кислот из дихлорэтана получают смеси кислот, свободные от азота. Таким образом, в результате двухкратной дистилляции можно получить две фракции кислот, которые могут иметь различное назначение. Однако вторичная фракционная дистилляция значительно увеличивает потери истинных кислот. Поэтому более целесообразным является использование всей смеси кислот с применением однократной перегонки, целью которой является отделение истинных дикарбоновых кислот от побочных продуктов окисления и нитрования, с последующей перекристаллизацией их для окончательной очистки от вязких азотсодержащих соединений.

Дальнейшими опытами было установлено, что промежуточная фракция и маточник перекристаллизации также могут быть использованы для последующей дистилляции, а в промышленных условиях потери вещества должны быть более низкими. В заключение данного раздела исследований можно прийти к выводу, что вакуумная дистилляция в комбинации с перекристаллизацией дистиллированных кислот может служить основой для разработки промышленного способа очистки сырых смесей кислот для технического чистого продукта.

3. Очистка и разделение кислот на силикагелевых колонках

Распределительная хроматография на силикагеле в качестве аналитического метода весьма удобна. Она дает возможность одновременно получить качественные и количественные результаты. В ряде областей промышленной химии силикагель уже используется для разделения смесей и на производстве. Поэтому весьма заманчивым представлялось использовать силикагель для очистки и разделения сырых смесей насыщенных дикарбоновых кислот C_4 — C_{10} . В качестве аналитического метода распределительная хроматография используется в исследовании в течение уже длительного времени, но для промышленного применения аналитическая методика непригодна. Во-первых, потому что для получения четкого разделения смеси на индивидуальные компоненты берется очень большое соотношение силикагель: анализируемая смесь примерно 140:1 по весу. Во-вторых, для выделения индивидуальных кислот всего ряда требуется две колонки, причем вторая, на которой разделяются кислоты C_7 — C_{10} , работает однократно. В-третьих, для выделения всех кислот в виде индивидуальных соединений требуется наличие целой серии элюэнтов, представляющих различной концентрации растворы *n*-бутилового спирта в хлороформе. Поэтому ранее цитированный патент Такеру Хигучи совершенно неприемлем в производственных условиях. Представлялось целесообразным изучить возможность использования силикагеля с частичным применением аналитического метода, именно только первой его части (1 колонка), где можно произвести разделение смеси C_4 — C_{10} на две фракции C_4 — C_6 и C_7 — C_{10} . Для исследований применялся силикагель отечественных марок АСК и КСМ в соотношении 1:1. Колонка заполнялась сухим способом [17].

Опыты проводились на малой колонке с загрузкой силикагеля в количестве 30 г. Для разделения использовались 2 и 5%-ые растворы сырых кислот в 1%-ом растворе третичного бутанола в хлороформе.

При разделении кислот на две фракции C_4-C_6 и C_7-C_{10} , последняя проходила через колонки вместе с растворителем. Для контроля состава кислот от каждых 50 мл выходящего из колонки раствора отбиралась 5 мл проба для анализа на отдельной колонке.

Полученные результаты для первой фракции приведены в табл. 6. Для удаления кислот C_4-C_6 использовалась вода.

Таблица 6

Состав проходящей через колонку части кислот в зависимости от концентрации и количества пропущенной через силикагель смеси

Количество вещества в растворе, %	Количество вещества, прошедшего через колонку, г	Компонентный состав растворов кислот, %			
		C_4	C_5	C_6	C_7 и выше
2	10	—	—	2,4	32,6
2	12,5	1,0	2,5	6,8	33,2
5	5	1,2	2,1	9,7	25,4
5	10	1,8	3,2	11,8	33,8
5	12,5	2,5	5,1	12,1	34,1
Состав исходной смеси кислот		16,5	18,0	17,0	36,7

Опыт показал, что при использовании 2%-ого раствора кислот можно при соотношении разделяемых кислот к силикагелю 1:3 получить фракцию кислот, свободную от низших компонентов C_4-C_5 . 5%-ый раствор кислот даже при соотношении 1:6 этого эффекта не дает.

Балансовый опыт был проведен на 4%-ом растворе кислот. Для большей гарантии удаления из колонки кислот выше глутаровой в балансовом опыте до промывки водой был использован 10%-ый раствор н-бутанола в хлороформе. При этом смесь распределилась на три фракции:

1. С растворителем через колонку прошло 65% исходных кислот.
2. 10%-ым н-бутанолом было элюировано 9% кислот.
3. Водой вымыто 26% исходных кислот.

Характеристика полученных фракций и выход кислот от исходного их количества иллюстрируются данными табл. 7.

Приведенные данные показывают, что даже 4%-ый раствор является слишком концентрированным для того, чтобы получить четкое разделение на низшие компоненты C_4-C_6 и высшие C_7-C_{10} . Это указывает на необходимость пропуска чрезмерно больших объемов растворителя, что в производственных условиях было бы весьма обременительным. Кроме того, в смеси оказывается больше примесей и увеличивается общий выход. Это можно отнести за счет образования эфиров бутилового спирта. При попытке использовать для растворения кислот н-бутанол основная часть их после прохождения силикагелевой колонки оказалась этерифицированной. Все эти недостатки указывали на то, что очистка и разделение кислот на силикагеле очень сложна и громоздка даже в том упрощении аналитического метода, которое было применено.

Тем не менее очистка и разделение кислот на адсорбентах представляет интерес и должна разрабатываться — она не бесперспективна. Таким образом, из трех опробованных методов наиболее осуществимым в ближайшее время оказался метод ва-

куумной дистилляции с последующей перекристаллизацией дистиллированных кислот из дихлорэтана. В особенности он удовлетворителен для очистки смеси кислот C_4 — C_{10} без разделения ее на фракции низших и высших компонентов смеси.

Таблица 7

Выход и состав кислот после очистки и разделения смеси на силикагеле

Насыщенные дикарбоновые кислоты	Фракция, проходящая через колонку, %	Фракция, элюируемая 10%-ым раствором, %	Фракция, вымываемая водой, %	Исходная смесь кислот, %	Суммарная смесь кислот после очистки и разделения, %
C_4	—	12,5	71,0	18,8	19,6
C_5	10,2	27,4	13,2	15,8	12,6
C_6	20,8	26,8	3,7	18,3	16,9
C_7 и выше	39,0	25,2	1,0	30,7	27,7
Выход из колонки	70,0	91,9	88,9	83,6	76,8

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль. Окислительная деструкция керогена кукурсита, Изв. АН ЭССР, 1955, т. IV, № 4, стр. 587.
2. З. А. Дегтерева, А. С. Фомина. Химическая переработка сланца-кукурсита на двухосновные насыщенные кислоты C_4 — C_{10} , Изв. АН ЭССР, 1959, т. VIII, сер. техн. и физ.-матем. наук, № 2, стр. 123.
3. D. H. Coffey, E. A. Packer. Англ. пат. 773986, 1. 05. 57.
4. B. D. Aitken, D. H. Coffey, E. A. Packer. Англ. пат. 744831, 15. 02. 56.
5. E. I. Krowley, H. J. Elder, N. W. Frank. Пат. США 2815358, 3. 12. 57.
6. R. H. Chandler. Paint. Manufact. 1958, 28, No. 5, 141.
7. C. N. Zellner, F. Lister, Ind. and Eng. Chemistry, 1956, No. 10, 1338.
8. Б. Л. Молдавский, М. В. Блинова, В. Т. Бабель, Е. Я. Буслович и М. Ш. Усманова. Получение двухосновных кислот окислением «оксикислот» азотной кислотой, ЖПХ, 1960, с. 33, № 2, 463.
9. Б. Л. Молдавский. Получение дикарбоновых кислот из оксикислот, Химическая промышленность, 1960, № 2, 24.
10. Higuchi Takery, Пат. США, 2744067, 1. 05. 56.
11. W. A. Bone, G. V. Parsons, R. H. Sapiro and C. M. Groosock. Prog. Soc., A., 1935, vol. 148, p. 492.
12. В. А. Ланин, М. В. Пронина. Об органическом веществе горючих сланцев, Изв. АН СССР, ОТН, 1944, № 10—11, стр. 745.
13. E. D. Holly, R. S. Montgomery. Fuel 1956, vol. XXXV, No. 1, p. 45.
14. W. E. Robinson, I. I. Cummins, K. E. Stanfield. Industrial and Engineering Chemistry 1956, vol. 48, No. 7, p. 1134.
15. А. Я. Берлин. Техника лабораторной работы в органической химии, стр. 131. Госхимиздат. М.—Л., 1952.
16. А. С. Фомина, Л. Я. Побуль. Окислительная деструкция керогена кукурсита, Изв. АН ЭССР, 1955, т. IV, № 1, стр. 48.
17. Л. Я. Побуль, А. С. Фомина, З. А. Дегтерева. Анализ смесей дикарбоновых кислот методом распределительной хроматографии на силикагеле, Химия и технология топлив и масел. 1961, 10, стр. 55.

PÕLEVKIVI KEROGEENI OKSÜDEERIMISEL SAADAVATE KÜLLASTATUD
DIKARBOONHAPETE PUHASTAMISEST JA ERALDAMISEST

L. Pobul, A. Fomina,
tehniliste teaduste kandidaadid

Resümee

Et välja selgitada kõige efektiivsemat meetodit põlevkivi kerogeeni oksüdeerimisel leeliseses või hapus (HNO_3) keskkonnas saadavate küllastatud dikarboonhapete C_4 — C_{10} puhastamiseks ja eraldamiseks, uuriti neist järgnevaid: hapete puhastamine ja eraldamine 1) nende estrite kaudu, 2) vaakuumdestillatsioonil koos järgneva ümberkristalliseerimisega ja 3) silikageeliga täidetud kolonnides.

Selgus, et käesoleval ajal on neist meetoditest kõige perspektiivsem vaakuumdestillatsioon, kusjuures puhaste hapete saagis on seda suurem, mida vähem lisandeid sisaldavad toorhapped.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
19. X 1961

PURIFICATION AND FRACTIONING OF MIXTURES OF SATURATED DICARBONIC
ACIDS OBTAINED AT THE OXIDATION OF KUKERSITE KEROGEN

L. Pobul, A. Fomina

Summary

The authors present data on the purification and fractioning of mixtures of saturated dicarbonic acids C_4 — C_{10} obtained at the oxidation of the kerogen of Estonian oil shale kukersite, in alkaline and acid media (HNO_3). Three methods have been studied: 1) purification and fractioning of acids by synthesis of compound ethers; 2) purification and fractioning by vacuum distillation with re-crystallization of the distilled acids; 3) purification and fractioning in silica columns.

The results of the investigations have shown that in present conditions the most efficient method is that of vacuum distillation. The yield of pure acids is the greater the lesser the amount of impurities in the raw acids.

Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry

Received
Oct. 19th, 1961