

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

О. В. Шевченко

**ОСНОВНІ ДЖЕРЕЛА СИРОВИНИ
ДЛЯ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ**

ПІДРУЧНИК

для здобувачів першого (бакалаврського) рівня
спеціальності 102 Хімія

ОДЕСА
ОНУ
2024

**УДК 547:67.03(075.8)
Ш-379**

Автор:

О. В. Шевченко, доктор хімічних наук, доцент, професор кафедри органічної та фармацевтичної хімії.

Рецензенти:

О. В. Харченко, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фармації та технології органічних речовин ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»;

С. А. Курта, академік АТН України, доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

*Рекомендовано до видання вченою радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 2 від 19 вересня 2023 р.*

Шевченко О. В.

Ш-379 Основні джерела сировини для органічного синтезу : підруч. для здобув. першого (бакалавр.) рівня спец. 102 Хімія / О. В. Шевченко. Електронні текстові дані (1 файл: 6,8 МБ). Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2024. – 203 с. ; табл., рис.

ISBN 978-617-689-553-4

У підручнику представлений теоретичний матеріал дисципліни «Основні джерела сировини для органічного синтезу», щодо природної сировини відновлювального та невідновлювального характеру, а також методів її перероблення на базові продукти для важкого органічного синтезу: парафіни, олефіни, ароматичні сполуки, ацетилен і синтез-газ.

Підручник рекомендований для аудиторної та самостійної роботи студентів. Видання також може бути корисним здобувачам ЗВО, до області знань і наукових інтересів яких, входить хімія і технологія органічних речовин.

УДК 547:67.03(075.8)

ISBN 978-617-689-553-4

© Шевченко О. В., 2024

© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2024

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ВІДНОВЛЮВАЛЬНА СИРОВИНА РОСЛИННОГО І ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ	11
1.1. Цукро- та крохмалевмісна сировина	13
1.1.1. Виробництво сахарози з цукрового буряку	14
1.1.2. Сахароза та відходи її виробництва як біотехнологічна сировина	19
1.1.3. Потенційне застосування цукровмісної сировини для добування сполук на основі фурфуролу	24
1.1.4. Перероблення картоплі	27
1.1.5. Перероблення зерна	29
1.2. Клітковинувмісна сировина – деревина та способи її перероблення	32
1.2.1. Склад деревини	32
1.2.2. Суха перегонка деревини	35
1.2.3. Одержання клітковини (целюлози)	36
1.2.4. Гідроліз деревини	42
1.2.5. Оброблення «деревини на кореню»	43
1.2.6. Перероблення соломи	47
1.3. Олії. Жири. Воски	48
1.3.1. Олійні рослини, добування олій	48
1.3.2. Естерні (ефірні) олії та інші запашні речовини	50
1.3.3. Рослинні і тваринні жири	53
1.3.4. Походження і властивості восків	58
1.4. Натуральні барвники. Лікарські препарати.	
Білки	63
1.4.1. Барвники природного походження	63
1.4.2. Алкалоїди	70
1.4.3. Вітаміни	74
1.4.4. Природні білки	80
1.5. Біогаз	84
Контрольні запитання	88

РОЗДІЛ 2. ГОРЮЧІ КОПАЛИНИ ТА МЕТОДИ ЇХ ПЕРЕРОБЛЕННЯ НА ОРГАНІЧНІ РЕЧОВИНИ	91
2.1. Вугілля та способи його переробки	91
2.1.1. Види та склад вугілля	92
2.1.2. Екстракція	94
2.1.3. Окиснення	95
2.1.4. Піроліз	98
2.1.5. Газифікація	101
2.1.6. Гідрогенізація	103
2.2. Газова сировина	104
2.3. Нафта та способи її переробки	109
2.3.1. Каталітичний крекінг	110
2.3.2. Гідрокрекінг	113
2.3.3. Олігомеризація газоподібних олефінів	113
2.3.4. Алкілування	114
2.3.5. Каталітична ізомеризація	115
2.3.6. Реформування (риформінг)	115
2.3.7. Термічний крекінг	117
2.4. Торф	121
2.4.1. Екстракція	123
2.4.2. Окиснення	124
Контрольні запитання	125
РОЗДІЛ 3. ВИХІДНІ СПОЛУКИ ДЛЯ ПРОМИСЛОВОСТІ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ	127
3.1. Парафіни	127
3.1.1. Нижчі парафіни	128
3.1.2. Вищі парафіни	132
3.1.3. Окремі представники парафінів, їх промислове значення	137
3.2. Олефіни	142
3.2.1. Нижчі олефіни	143
3.2.2. Вищі олефіни	151
3.2.3. Окремі представники олефінів, їх промислове значення	154

3.3. Ароматичні вуглеводні	164
3.3.1. Каталітичний риформінг	166
3.3.2. Коксування кам'яного вугілля	172
3.4. Ацетилен	179
3.4.1. Карбідний метод	183
3.4.2. Піролізний метод	185
3.5. Карбон(II) оксид та синтез – газ	190
Контрольні запитання	198
Словник технологічних термінів	200
Література	202

ВСТУП

Виробництво органічних речовин зародилося у давнину. Спочатку органічні речовини одержували шляхом ферментації (зброджування) сільськогосподарських продуктів. До 1860 р. цим методом виробляли лише харчові речовини, такі як оцет та алкогольні напої, наприклад, винний (етиловий) спирт. Наприкінці ХІХ ст. було налагоджено промислове виробництво ферментаційної молочної кислоти, а пізніше – ферментаційного гліцерину, ацетону, бутанолу-1, лимонної кислоти та ряду бактеріальних та грибкових ферментів.

У 1940–1960 рр. асортимент продуктів значно розширився. До нього увійшли такі складні сполуки, як антибіотики, вітаміни, амінокислоти та стероїди. На початку ХХ ст. стало швидко розвиватися виробництво органічних сполук із кам'яного вугілля. Багатотонне виробництво коксу послужило приводом для створення промисловості вуглекислого синтезу.

Друга світова війна сприяла швидкому розвитку нафтохімії, що зумовлювалося переважно виникненням гострої потреби у стратегічних матеріалах, як-от каучук і бензин. Так, в США в період із 1925 по 1940 р. виробництво хімічних продуктів із нафтової сировини збільшилося від 100 т до 1 млн т, а в повоєнний період обсяг виробництва продуктів нафтохімічного синтезу становив 49 млн т (станом на 1967 р.).

У 40-і роки ХХ століття промисловість основного органічного синтезу відокремилась у самостійну галузь. Загальна тенденція розвитку хімічної промисловості полягала в тому, щоб уникати використання сільськогосподарської сировини у тих випадках, коли можливе інше технологічне рішення. Це було зумовлено нестабільністю виробництва сільськогосподарської продукції та безперервним зростанням цін на неї. Крім цього, масштаби виробництва хімічних продуктів настільки зросли, що отримання їх з рослинної сировини могло б спричинити нестачу харчових продуктів.

У даний час виробництво органічних продуктів в основному базується на викопній органічній сировині: нафті, природному газі, вугіллі. У процесах їх фізичного розділення, термічного чи каталітичного розщеплення (шляхом крекінгу, піролізу, риформінгу

та конверсії) отримують п'ять головних груп вихідних речовин для синтезу багатьох тисяч інших сполук, на які спирається промисловість органічного синтезу (схема 1):

1. Парафіни.
2. Олефіни.
3. Ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, ксилоли, нафталін).
4. Ацетилен.
5. Оксид вуглецю та синтез-газ (суміш CO та H₂).

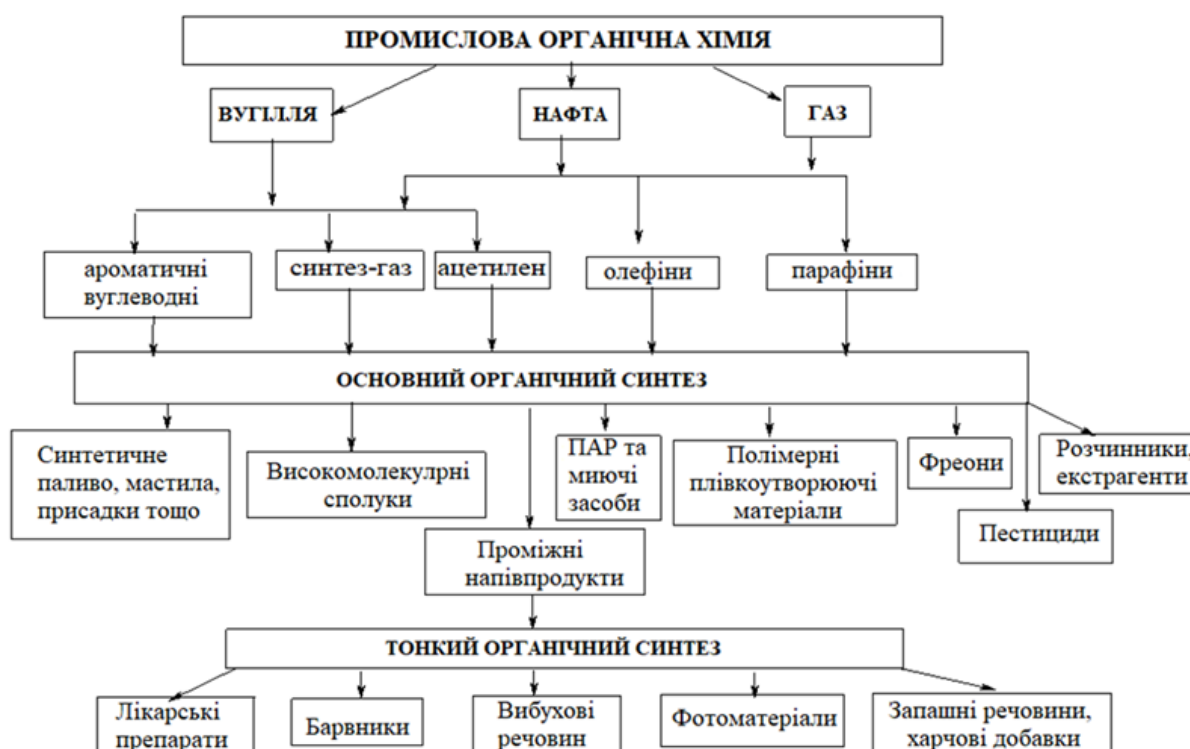


Схема 1. Основні джерела сировини та асортимент продукції промисловості органічного синтезу

Продукція промислової органічної хімії різноманітна та обчислюється багатьма сотнями тисяч та мільйонами на рік. Промислове виробництво органічних речовин поділяється на 2 типи.

Основний (важкий) органічний синтез – сукупність виробництв органічних речовин відносно простої будови, що виготовляються у дуже великих кількостях і використовуються як цільові продукти, так і напівпродукти в інших галузях органічної технології. Як напівпродукти використовуються найпростіші представники гомологічних рядів вуглеводнів, спиртів, альдегідів, кетонів, органічних кислот тощо.

Тонкий органічний синтез – сукупність виробництв органічних речовин з більш складною будовою, що виробляються у відносно невеликих кількостях і використовуються переважно як цільові кінцеві продукти. До них належать: барвники, фармацевтичні препарати, вибухові речовини, продукти для харчової та парфумерної промисловості тощо.

Найважливішими тенденціями розвитку промислової органічної хімії, спрямованими на підвищення економічної ефективності виробництва, є:

- створення нових технологічних процесів, що базуються на більш доступній та дешевій сировині;
- підвищення селективності процесів за рахунок оптимізації параметрів, підбору високоселективних каталізаторів та апаратури;
- скорочення числа стадій виробництва, тобто розробка найперспективніших методів синтезу товарів;
- економія енергії та підвищення коефіцієнта корисної дії агрегатів, зокрема за рахунок використання вторинних енергоресурсів та впровадження енергозберігаючих технологій;
- перехід від непрямих до прямих методів синтезу.

Одним із важливих критеріїв в оцінці виробництва є *охорона навколишнього середовища*. Тут своєю чергою проявляються декілька тенденцій. Одна з них полягає в обмеженні або забороні випуску продукції, яка в умовах свого застосування шкідливо впливає на природу або на людину (наприклад, токсичних пестицидів, біонерозкладних ПАР). Інша полягає у різкому скороченні або виключенні шкідливих викидів у навколишнє середовище в результаті утилізації побічних та супутніх речовин, що призводить до загального зниження втрат. З газів, що утворюються при виробництві, спочатку рекуперують віднесені ними леткі речовини, очищають ці речовини від шкідливих домішок і далі спалюють у спеціальних печах. Зі стічних вод також спочатку відновлюють цінні речовини, а потім їх очищають від токсичних домішок методами відпарювання, екстракції, адсорбції, окислення, мікробіологічної очистки і лише після цього скидають до водоймищ.

Хімічна промисловість України загалом і промисловість органічного синтезу, зокрема, більшою мірою орієнтована на промислових споживачів, аграрний сектор, експорт. Найбільшим попитом

українська хімічна продукція користується в аграріїв і переробників сільськогосподарської продукції (добрива, засоби захисту рослин, пакувальні матеріали, полімери). Крім того, українська хімічна продукція використовується як напівфабрикат у металургії, легкій і текстильній промисловості, фармацевтиці. Розвитку та функціонуванню хімічної промисловості в Україні, в першу чергу сприяє те, що Україна володіє потужною сировинною базою для хімічної промисловості (запаси майже всіх видів мінеральної хімічної сировини: вугілля, природного газу, нафти, сірки, карбонатної сировини тощо).

Специфікою хімічної галузі України, яка залишилась їй у спадок з часів СРСР, є те, що хімічні підприємства є сировинно-орієнтованими, тобто розміщуються регіонально, зазвичай поблизу від сировинної бази. Позитивним фактом є часткові зміни у бік збільшення виробництва первинних пластмас і виробів із пластмас та хімічної продукції споживчого призначення. Хімічні підприємства України територіально розосереджені по різних регіонах, що запобігає конкуренції, але робить їх природними монополістами в регіоні.

Особливістю хімічної промисловості є складна виробнича структура. Технологічні процеси поєднують близько 200 виробництв, які поділяють на чотири великі групи:

- гірничо-хімічна промисловість;
- виробництво хімічних речовин і хімічної продукції;
- виробництво фармацевтичних продуктів і препаратів;
- виробництво гумових і пластмасових виробів.

Заводи з виробництва напівпродуктів для отримання полімерів розташовані в містах Лисичанську, Северодонецьку, Горлівці, Кам'янському, Запоріжжі. Штучні (з целюлози) і синтетичні (з синтетичних смол) хімволокна виготовляють підприємства у містах Чернігів, Київ, Черкаси, с. Соколи (Львівська обл.). Серед виробників, що переробляють полімери – Дніпровський шинний завод «Дніпрошина», Білоцерківський комбінат шин та гумово-азбестових виробів. Серед інших галузей хімічного комплексу важливими є лакофарбова (міста Дніпро, Львів, Одеса та ін., промисловість синтетичних барвників (м. Рубіжне у Луганській обл.), хіміко-фармацевтична (міста Київ, Харків, Одеса, Львів).

До 24 лютого 2022 року частка хімпрому становила ~ 3 % ВВП, в Україні працювало близько 4 тис. підприємств хімічної галузі. Військова агресія проти України з боку РФ спричинила руйнування частини підприємств та коопераційних зв'язків між підприємствами, що негативно відобразилися на промисловості органічного синтезу та хімічній промисловості в цілому. Хімічна галузь України попри війну продовжує працювати, однак, вона зазнала дуже серйозних втрат – у нашій державі знищені або пошкоджені практично всі ключові підприємства. Зокрема, внаслідок військових дій був повністю знищений завод у Рубіжному, зазнав обстрілів «Сумихімпром», було пошкоджено виробничу інфраструктуру Донецького заводу хімічних виробів; Горлівське ПАТ «Концерн Стирол», ПАТ «Стаханівський завод технічного вуглецю», Лисичанський нафтопереробний завод залишилися на непідконтрольних територіях. Як наслідок – наразі 78 % усієї хімії, яку споживає Україна, – це імпортна продукція. Деякі підприємства на Західній Україні вже відновили свою роботу. Передовсім це стосується виробництва такої продукції як гуми, пластмаси, синтетичні миючі засоби, косметика, парфуми, добрива, засоби захисту рослин тощо. Відновлення хімічної галузі, як однієї зі стратегічних, у повоєнний період буде одним з пріоритетів країни, що наряду з інвестиціями потребуватиме і відповідних кадрових ресурсів – значної кількості професіоналів-хіміків.

РОЗДІЛ 1

ВІДНОВЛЮВАЛЬНА СИРОВИНА РОСЛИННОГО І ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Аналіз розвитку хімічної промисловості показує, що основною сировиною для виробництва органічних речовин можуть бути продукти сільськогосподарського виробництва, його відходів, ліс, кам'яне вугілля, природний газ та нафта. Водночас, якщо розглянути далеку перспективу та відкинути економічні міркування, то всі органічні продукти можна синтезувати з вуглецю та води. Але в такому разі більшість способів були б достатньо складними і, відповідно, дорогими.

До середини минулого століття практично всі органічні речовини отримували з рослинної або тваринної сировини. Сьогодні головним джерелом одержання різноманітних органічних речовин є карбонвмісні сполуки (газ, нафта тощо). Водночас синтетичні методи отримання органічних продуктів не виключають застосування як сировини продуктів тваринного та рослинного походження.

Основні джерела сировини для промислового органічного синтезу можна відобразити схемою, зображеною на рис. 1.1.

Використовуючи продукти рослинного та тваринного походження, кам'яне вугілля та газ, можна отримувати хімічні продукти з застосуванням економічних і менш складних технологічних процесів. Вибір сировини для виробництва продуктів органічного синтезу визначається низкою чинників, до яких перед усім належить:

- характер продукту та відходів виробництва;
- наявність відповідної технології;
- доступність та дешевизна вихідних речовин;
- вартість води та енергоносіїв у місці розташування хімічного підприємства.

Сировина рослинного та тваринного походження – це, насамперед, сільськогосподарська сировина, з якої ферментацією виробляють оцтову, цитринову (лимонну) і молочну кислоти, етиловий спирт, гліцерин, ацетон, бактеріальні та грибові ферменти тощо.

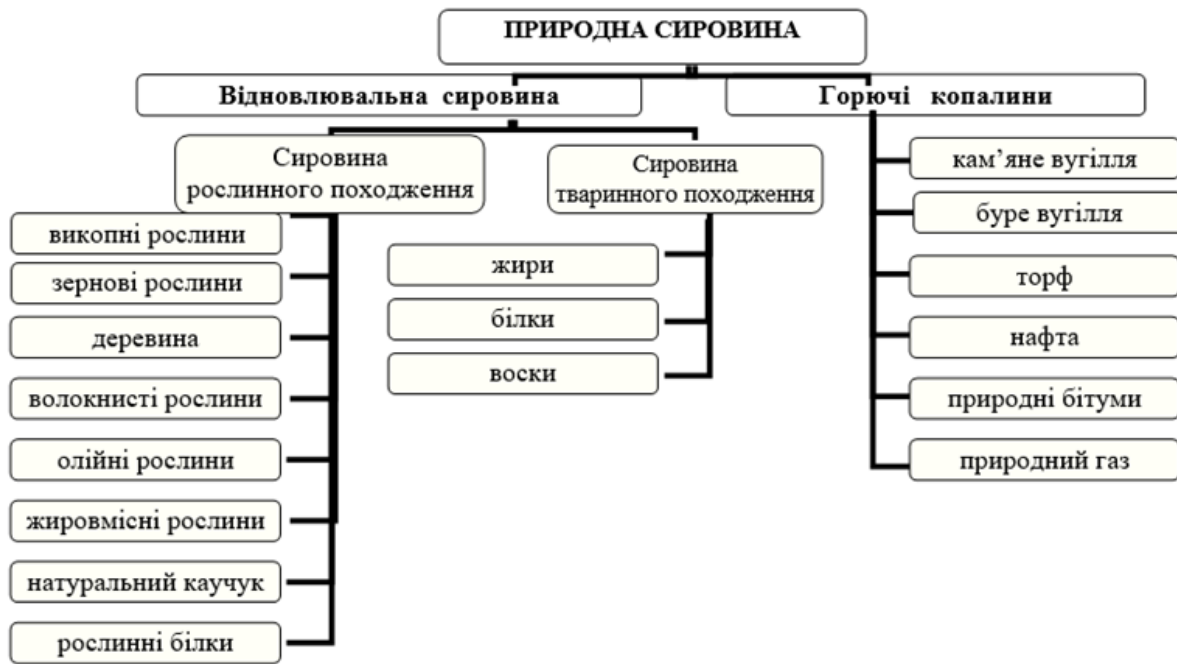


Рис. 1.1. Основні джерела сировини для промислового органічного синтезу

Сьогодні загальна тенденція розвитку хімічної промисловості полягає у прагненні не використовувати сільськогосподарську сировину тоді, коли можливе інше технологічне вирішення процесу одержання того чи іншого продукту. Це зумовлено трьома головними причинами:

- нестабільність рівня виробництва сільськогосподарської продукції призводить до непередбачуваних коливань в її надходженні;
- ціна на сільськогосподарську продукцію та її відходи є також нестабільною і порівняно з іншою сировиною досить високою;
- вихід хімічних речовин, синтезованих з сільськогосподарської продукції є невеликим.

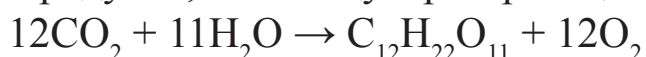
Разом з тим, іноді сільськогосподарська речовина може бути найкращим, а подекуди і єдиним джерелом для отримання окремих переважно складних органічних сполук.

Перевагою сільськогосподарської речовини є те, що на відміну від кам'яного вугілля, нафти та газу вона може постійно поповнюватись.

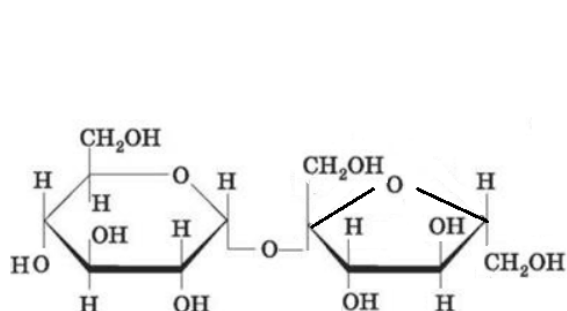
1.1. ЦУКРО- ТА КРОХМАЛЕВМІСНА СИРОВИНА

З викопних рослин найбільше практичне застосування для виробництва органічних продуктів мають картопля та цукровий буряк. Картопля слугує для отримання крохмалю та декстрину, а цукрові буряки – сахарози.

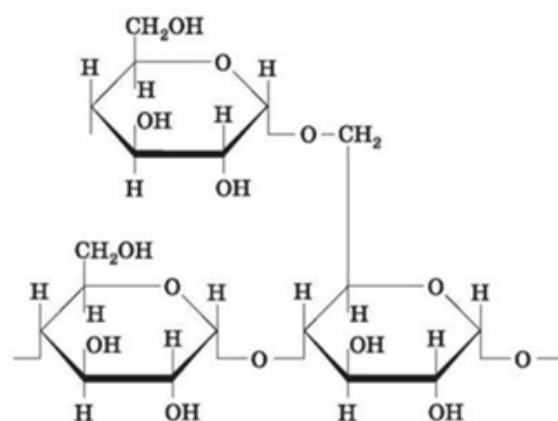
Сахароза – це вуглевод, який зустрічається в природі у більшості фруктів та овочів. Це основний продукт фотосинтезу, процесу, за допомогою якого рослини перетворюють енергію сонячного світла у харчові продукти, такі як цукор за реакцією:



Сахароза і крохмаль – важлива сировина для добування органічних продуктів, які отримують шляхом ферментації під дією мікроорганізмів. З хімічної точки зору сахароза є дисахаридом, що складається із залишків глюкози і фруктози сполучених 1,2-глікозидним зв'язком; крохмаль – полісахарид амілози і амілопектину, мономерною ланкою яких є глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n:



сахароза



крохмаль

Ферментацією сахарози та крохмалю (точніше глюкози, яка в них міститься) одержують етиловий спирт, *n*-бутиловий спирт, ацетон, цитринову кислоту тощо. Якщо для отримання *n*-бутилового спирту та ацетону цей процес не є актуальним, то для виробництва цитринової кислоти ферментація сахарози і крохмалю і надалі є головним способом промислового отримання.

Основними цукроносними рослинами є цукрова тростина (*Saccharum officinarum*) та цукровий буряк (*Beta vulgaris*), вони є

конкурентами і вирощуються у різних погодно-кліматичних умовах. Цукрову тростину вирощують в країнах із переважно спекотним кліматом (Бразилія, Індія, Куба, Мексика, Австралія), вона вміщує 12–15 % сахарози. У країнах з поміркованим кліматом, зокрема, в Україні промисловою сировиною для виробництва сахарози є цукровий буряк. Вміст сахарози в буряках сягає 15–22 %. Проте врожайність цукрової тростини більша, ніж цукрового буряку, тому з 1 га одержують у 2 рази більше цукру.

Окрім цукру, основного продукту, з цукрового буряка можна отримати такі побічні продукти, як жом та мелясу (патоку), які відіграють важливу роль як альтернативна сировина для виробництва зеленої енергії (біопалива), такої як етанол. Окрім цукру та біопалива, цукрові буряки можуть використовуватися для виробництва багатьох інших побічних продуктів із високою доданою вартістю, таких як продукти харчування, пластмаса, корм для тварин, карбонізовані матеріали, що використовуються як екологічний спосіб для видалення важких металів та очищення стічних вод, а також у фармацевтиці.

Інші види сировини для виробництва цукру можуть включати солодкі м'ясисті плоди фінікової пальми (Алжир, Ірак), які містять до 81 % цукру в складі твердих речовин; пальмовий цукор, отриманий з різних видів пальм, які ростуть в Індії, Шрі-Ланці, Малайзії, Філіппінах та ін. Вміст цукру в цих видах сировини дуже низький та становить близько 5 % із незначною кількістю рафінози та декількома іншими олігосахаридами невідомої структури. Такий цукор продається в концентрованому вигляді, у вигляді сиропу. Він також містить різні кислоти, наприклад, лимонну, яблучну, фумарову, гліколеву та янтарну кислоти.

1.1.1. Виробництво сахарози з цукрового буряку

Спрощена схема виробництва цукру з цукрових буряків зображено на рис. 1.2.

Подачу буряків на завод здійснюють гідравлічним транспортером (похилий жолоб) за допомогою водяного потоку. Подальше перероблення цукрового буряку на сахарозу складається з наступних стадій:

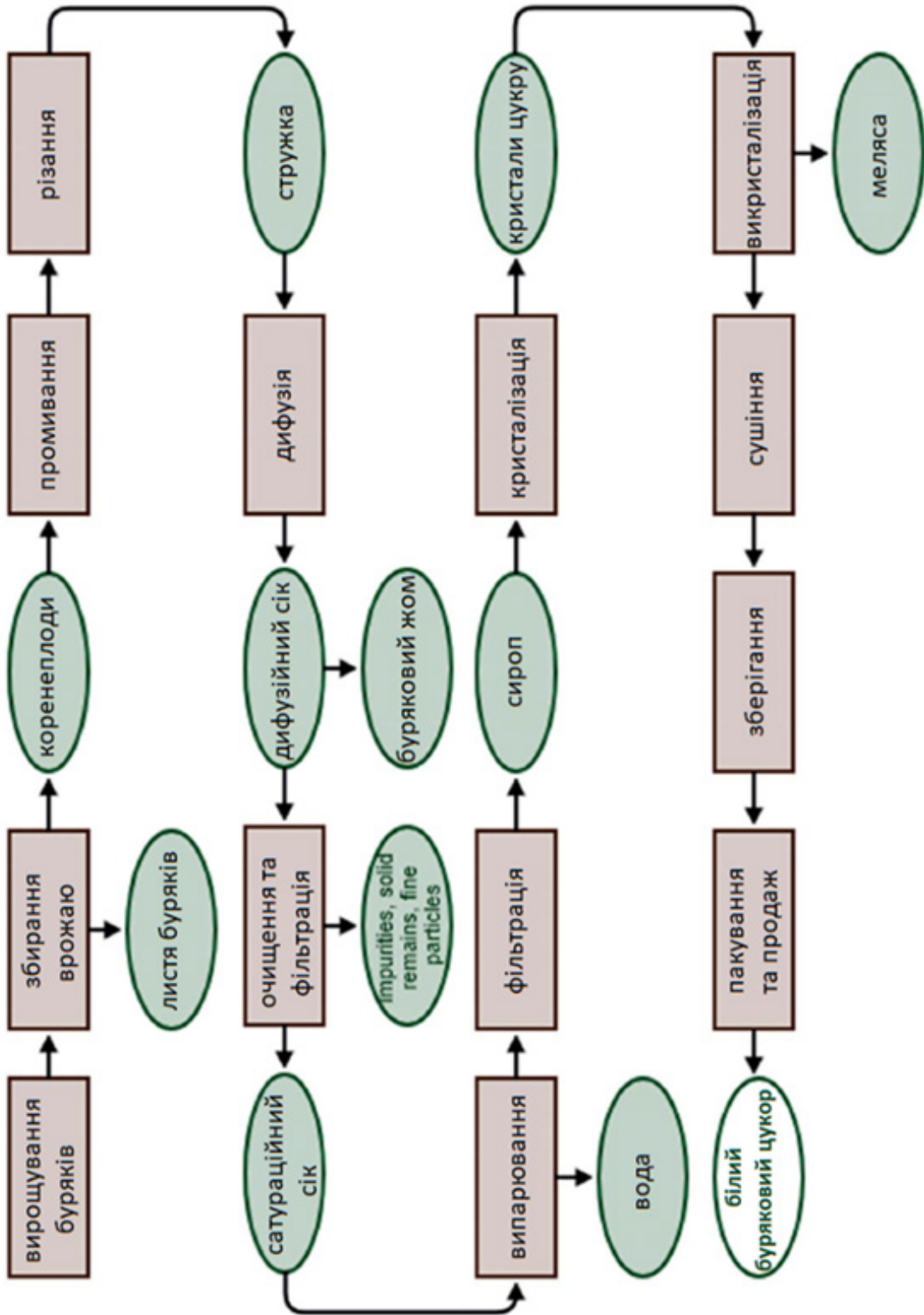
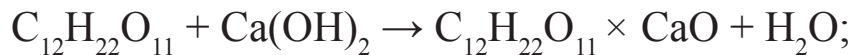
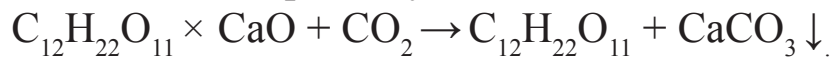


Рис. 1.2. Спрощена схема виробництва цукру з цукрового буряку

- *механічна обробка* – мийка на бурякокомийних машинах, які оснащені піско- та каменевловлювачами, подрібнення буряка на стружку;
- *дифузія* – обробка подрібнених частинок буряку водою при 70–75 °С. Внаслідок цього процесу сахароза переходить у розчин – «дифузний сік», який окрім сахарози містить деякі інші вуглеводи (глюкоза, фруктоза, рафіноза) та нецукристи речовини: органічні кислоти (щавлева, бурштинова, яблучна, цитринова), розчинні білкові речовини, лецитин, жири і пектини.
- *дефекація* – вилучення домішок з бурякового соку за допомогою $\text{Ca}(\text{OH})_2$, температура процесу 85–90 °С. В результаті домішки (органічні кислоти, білки, барвники тощо) випадають в осад, а сахароза залишається у розчині у вигляді сахарату:



- *сатурація* – обробка розчину сахарату карбон(IV) оксидом для осадження кальцій карбонату:



Розчин, що утворюється, називають «сатураційний сік»;

- *кристалізація* сахарози – загущення сатураційного соку у вакуумних апаратах до 60–65 %-го розчину сахарози з подальшим центрифугуванням;
- *рафінація* сахарози (цукру) – відбілювання за допомогою активного вуглецю або знебарвлювальних іонітів.

Вихід сахарози (цукру) складає 15 кг на 100 кг буряків.

Під час виробництва цукру з буряку утворюються два побічних компоненти – це *меляса* (кормова патока) та *буряковий жом*, які в основному використовують для годування худоби, оскільки вони містять багато поживних речовин, але їх можна використати і для добування хімічних речовин. Також до відходів виробництва цукру відносяться листя буряків, які представляють собою біомасу, здатну разом з іншими відходами використовуватися для виробництва біогазу (основний компонент – метан). В теперішній час проводяться технологічні спроби використання листя буряків у виробництві метанолу.

Буряковий жом містить 94 % води, а також приблизно 20 % целюлози. Буряковий жом має дуже високий вміст вуглеводів (табл. 1.1).

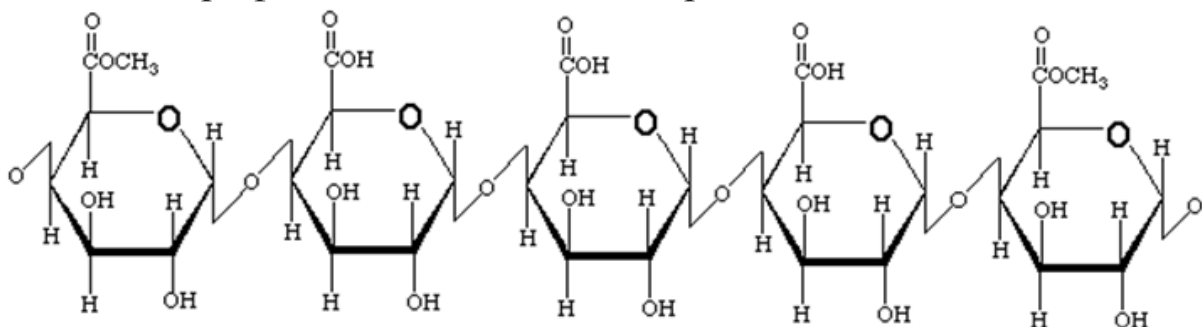
Таблиця 1.1

Деякі вуглеводні компоненти у складі бурякового жому

Компонент	Суша маса (%)
Глюкоза	22
Арабіноза	18
Уронові кислоти	18
Галактоза	5
Рамноза	2
Ксилоза	2
Маноза	1
Сахароза (залишкова)	4
Складнофірні замітники полісахаридів	0,5
Ферулова кислота	1,6
Оцтова кислота	0,4
Метанол	8

До його складу також входять: основний полісахарид – пектин, галактуронова кислота, рамноза, арабіноза, галактоза, метанол та оцтова кислота, білкові речовини. У вологому стані він є нестабільним продуктом, який під час зберігання розкладається та ферментується. Тому після видалення його висушують до вмісту води 5–10 % і пресують. В такому вигляді його використовують як корм для худоби. Водночас його можна використовувати для одержання хімічних продуктів. Наприклад, для виробництва пектинового клею жом гідролізують для отримання гідропектину, розчинного у воді. Крім жому промисловою сировиною для одержання пектину можуть бути й відходи перероблення яблук.

Пектинові сполуки складаються з фрагментів поліцукрів, головним елементом їхньої будови є полігалактуронові кислоти, частково естерифіковані метиловим спиртом:

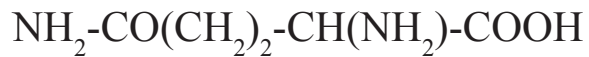


Пектини використовують у харчовій промисловості для виробництва джемів і овочевого желе.

Меляса – побічний продукт у виробництві цукру. Це коричневий сироп, який залишається після кристалізації цукру. Представляє собою в'язку рідину темного кольору, яка містить близько 20 % води та 80 % твердої речовини, зокрема, 50 % сахарози, 20 % органічних нецукрів і 10 % золи. До складу органічних нецукрів входять бетаїн та глютамін:



бетаїн



глютамін, амід глютамінової кислоти

Меляса, яку отримують в процесі переробки цукрової тростини, у США та Канаді набула високої популярності як кулінарний сироп (підсолоджувач), оскільки вона приємна на смак, містить багато мікроелементів та вітамінів, зокрема є рослинним джерелом кальцію. У Європі та в Україні мелясу отримують після переробки цукрових буряків, вона людьми у їжу не вживається, оскільки має гірші смакові якості, але її часто застосовують як кормову добавку для годування сільськогосподарських тварин.

Меляса є сировиною для одержання різних продуктів (рис. 1.3).

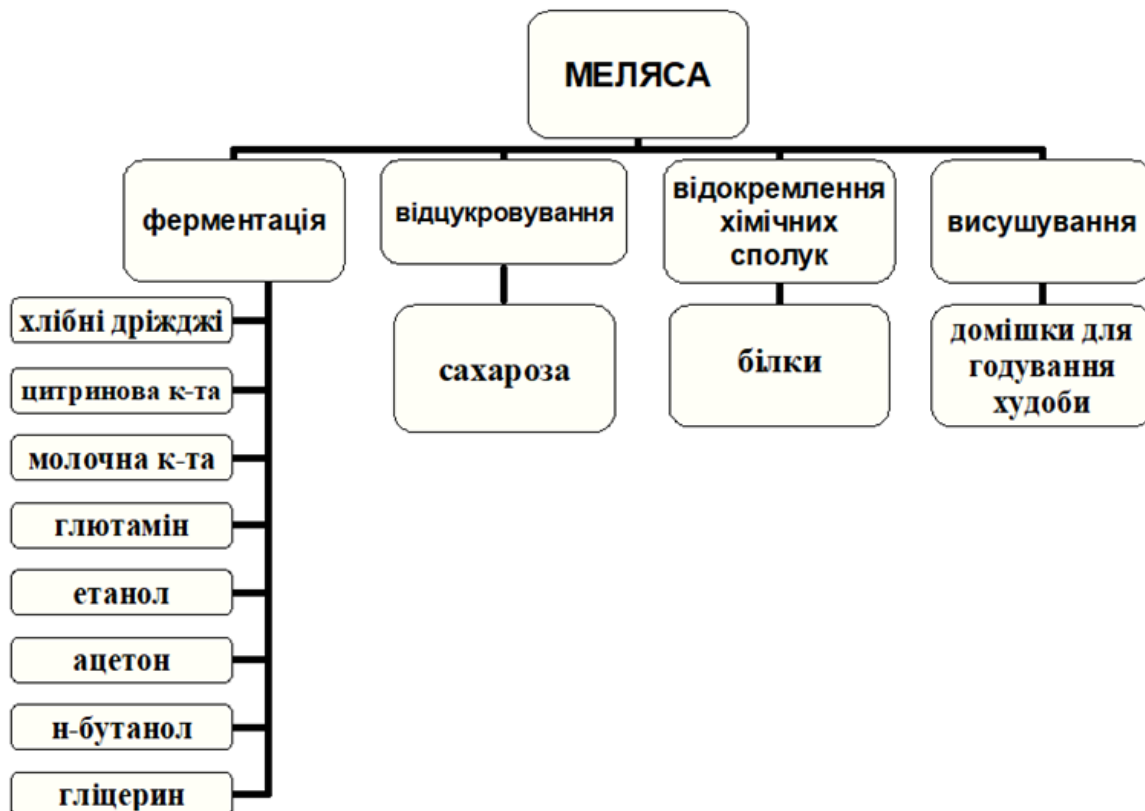


Рис. 1.3. Застосування меляси

Основним процесом переробки м'яса на хімічні продукти є ферментація. За допомогою біотехнологічних процесів м'яса переробляють на етанол, дріжджі, цитринову й молочну кислоти та ін.

1.1.2. Сахароза та відходи її виробництва як біотехнологічна сировина

Біотехнологія – це галузь знань, яка вивчає та розробляє методи отримання корисних для людства продуктів за допомогою біологічних об'єктів: мікроорганізмів, клітин тварин і рослин. Традиційна біотехнологія заснована на використанні процесу ферментації.

Сахароза та відходи виробництва цукру (біомаса) можуть служити мікробіологічним середовищем, завдяки чому піддаватися біотехнологічному перетворенню з переробкою на хімічні продукти. Для цього застосовують наступні методи:

- анаеробне дигерування;
- ферментація та ферментативні реакції.

Використання біомаси вимагає відповідної попередньої обробки, що включає механічні (подрібнення), фізико-хімічні (нагрівання, обробка ультразвуком, озонування), ферментативні або хімічні стадії (гідроліз) для очистки від нецукрових речовин та отримання суміші цукрових продуктів, які у подальшому піддають переробці вищезазначеними методами. Використання сахарози в біотехнологічних процесах не вимагає етапів попередньої обробки, більшість з яких є дорогими, проте сама сахароза є доволі вартісною і її використання як сировини в біотехнологічних процесах вважається економічно недоцільним.

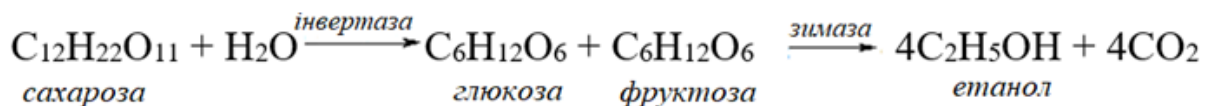
Анаеробне дигерування – біологічний процес перетворення складних органічних матеріалів (переважно відходів сільськогосподарської та деревообробної галузей) на біогаз без участі кисню. В цукропереробній промисловості такою біомасою виступає буряковий жом. Газ, що утворюється в процесі анаеробного дигерування (біогаз), містить переважно CH_4 , CO_2 та значно менші кількості N_2 , H_2S , NH_3 . Технологічним особливостям утворення біогазу загалом та перспективам його видобування в Україні у цьому підручнику присвячено окрему тему: (див. стор. 81–85).

Деяка мікрофлора, включаючи зелені водорості, ціанобактерії, фотосинтезуючі та ферментативні бактерії, можуть використовувати різні цукри, такі як крохмаль, целобіоза або сахароза для ферментації. При цьому можливе отримання водню. Зокрема водень із сахарози, добувають шляхом так званої *темної ферментації*. Цей анаеробний процес розкладання органічної речовини складається з трьох основних стадій: гідролізу, метаногенезу та ацидогенезу. Під час перших двох стадій утворюються водень (основний продукт) і жирні кислоти (побічні продукти). Отримані органічні сполуки використовуються на наступній стадії для утворення метану. Водень утворюється переважно протягом перших 2 днів процесу, тоді як виробництво метану може тривати до 20 днів. Якщо в кінці кожної стадії отримують і водень, і метан, це називається двоетапною ферментацією; якщо отримують лише водень – ферментація є одноетапною.

Як вже було зазначено, м'яса є важливою сировиною для ферментаційних процесів, внаслідок яких шляхом її зброджування отримують: при анаеробному бродінні – етиловий спирт, молочну, масляну, пропіонову й інші кислоти; при аеробному бродінні – глюконову, лимонну, фумарову, щавлеву та оцтову кислоти.

Хлібні дріжджі – це одноклітинні гриби з родини цукристих (*Saccharomyces*). Для їхнього розвитку необхідні нітратні та фосфатні солі, певна температура і присутність кисню повітря. Вони містять 75 % води і 25 % одноклітинних речовин. Клітини містять 50 % білкових речовин, 40 % вуглеводів, жири і мінеральні солі.

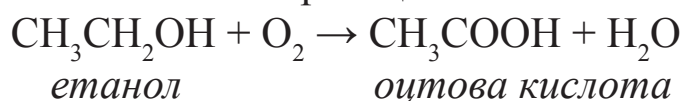
Етиловий спирт отримують у результаті ферментації сахарози, яку попередньо піддають гідролізу (інвертації), за присутності дріжджів (*зимази*) за наступним рівнянням:



Розведену водою м'ясу доводять за допомогою сульфатної кислоти до рН 4–4,5, додають суперфосфат, амонієві солі і дріжджі. Ферментація триває 40 год. Вміст алкоголю в такому розчині сягає 10 %. Після дистиляції одержують спирт з вмістом етанолу 94,6 %. Зі 100 кг сахарози, що міститься в м'ясі, отримують 60 дм³ етилового спирту.

Незалежно від виду сировини, з якої вилучаються цукри (сахароза, глюкоза, фруктоза тощо), вона може перетворюватися на етанол за допомогою дріжджів (*Saccharomyces carlsbergensis*) або інших мікроорганізмів шляхом ферментації. Отриманий у такий спосіб етиловий спирт називають *біоетанолом*, що говорить про його «нехімічне» походження. У більшості країн, яка має надлишок такої сировини, цей продукт використовують як екологічне паливо.

Оцтова кислота. Етиловий спирт, отриманий внаслідок ферментації меляси (або будь-якої іншої цукровмісної сировини), можна використати для отримання оцтової кислоти. Для цього спирт спочатку розчиняють у воді до отримання 10 %-го розчину, потім додають до нього оцтові бактерії, які належать до родини *Acetobacter aceti* і викликають реакцію окиснення:

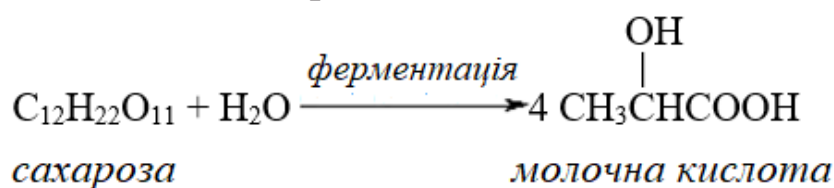


Оцтова ферментація триває до повного вичерпання алкоголю. З реактору відбирають 10 %-ву оцтову кислоту. Після вилучення води отримують 100 %-ву оцтову кислоту.

Молочна кислота використовується як підкислювач, ароматизатор або консервант у багатьох галузях промисловості: харчовій (E270), фармацевтичній, шкіряній та ін. Окрім того, для використання у подальших «хімічних» цілях вона може бути піддана численним перетворенням. З неї можна отримати як мономерні речовини, такі як пропіленгліколь або акрилову кислоту, так і високомолекулярні сполуки, наприклад, біодеградабельні полімери – полілактиди.

Схема на рис. 1.4 відображує можливості молочної кислоти, як вихідної сировини для добування деяких хімічних речовин та методи її утворення із сахарози та продуктів – відходів при виробництві цукру.

Із меляси молочну кислоту отримують з використанням бактерій родини *Lactobacillus* за рівнянням:



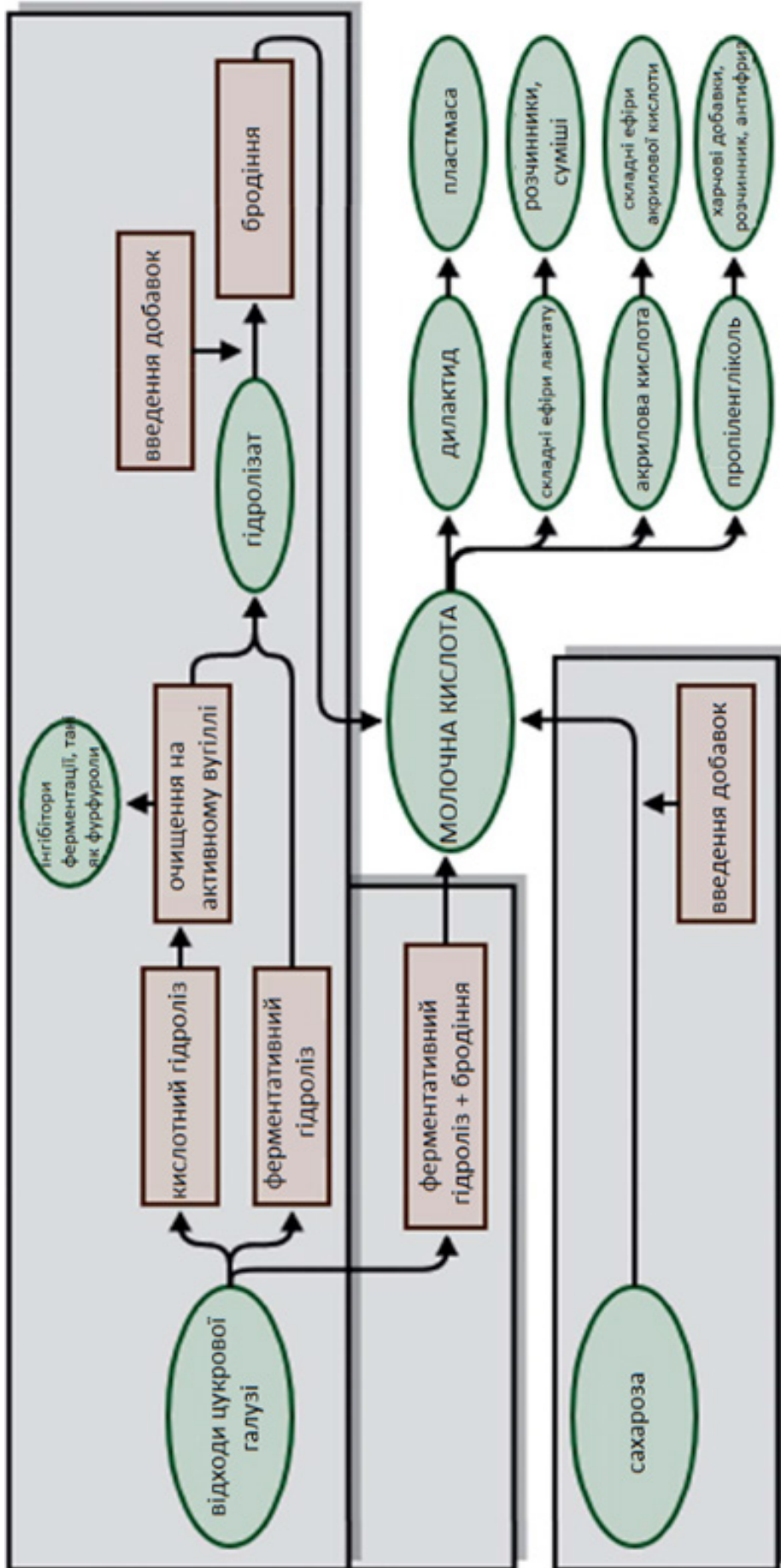


Рис. 1.4. Отримання молочної кислоти із цукровмісної сировини та використання її для синтезу інших хімічних сполук

Для цього до м'яси додають подрібнене зерно і карбонат кальцію. Процес відбувається при 50 °С і триває декілька днів. З розчину виділяється кальцієва сіль молочної кислоти. Сіль відокремлюють, промивають і обробляють сульфатною кислотою. Виділену молочну кислоту очищають активованим вугіллям і згущують у випарнику до концентрації 60–80 %. Зі 100 кг м'яси отримують до 50 кг 100 %-ої молочної кислоти.

Варто також зауважити, що м'яса, отримана із різної цукрової сировини, відрізняється вмістом сахарози, що впливає на тривалість ферментації та вихід молочної кислоти. На ці фактори впливає і вид бактерій, які застосовуються для ферментації. Ілюстрацією цього є дані, наведені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

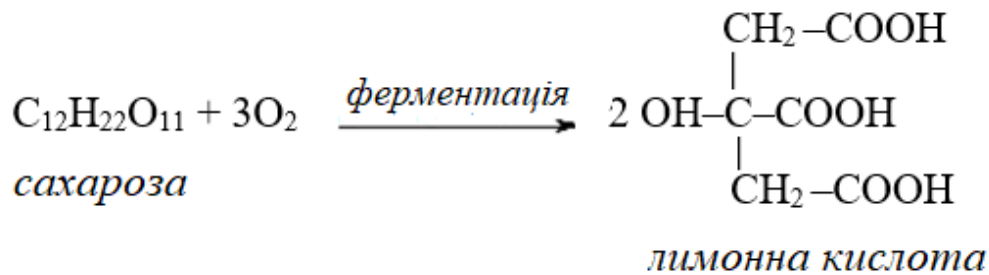
Залежність виходу молочної кислоти від сировини добування м'яси та мікроорганізму

Вид м'яси	Мікроорганізм	Вихід молочної кислоти, г/г ⁻¹	Тривалість бродіння, год
Тростинна	<i>Basillus coagulons</i>	0,88	78
Кукурудзяна	<i>Basillus sp. Strain</i>	0,38	48
Тростинна	<i>Lactobacillus delbrueckii</i>	0,95	40
Бурякова	<i>Lactobacillus delbrueckii</i>	0,77	–
Цукрова	<i>Enterococcus faecalis</i>	0,50	15

Буряковий жом, що представляє собою лігніно-целюлозну біомасу, також розглядається як потенційне джерело цукру для молочнокислого бродіння. Ферментативний або кислотний гідроліз цього побічного продукту приводить до утворення суміші моносахаридів, що складаються з глюкози, фруктози, ксилози, манози, галактози та арабінози, а також галактуронової кислоти (див. табл. 1.1). Молочнокислі бактерії безпосередньо і вибірково перетворюють наявні сахариди на молочну кислоту (*гомоферментативне бродіння*) або виробляють побічні продукти, такі як карбон діоксид, оцтова кислота, ацетальдегід та етанол (*гетероферментативне бродіння*). Відповідні штами бактерій підбирають залежно від бажаних властивостей кінцевого продукту бродіння.

Основною перевагою виробництва молочної кислоти з використанням мікроорганізмів, порівняно з хімічним виробництвом, є можливість одержання чистих оптичних ізомерів. Хімічним шляхом завжди отримують оптично неактивну рацемічну суміш.

Цитринову (лимонну кислоту) отримують аналогічно молочної кислоті з використанням плісняви *Aspergillus niger* :

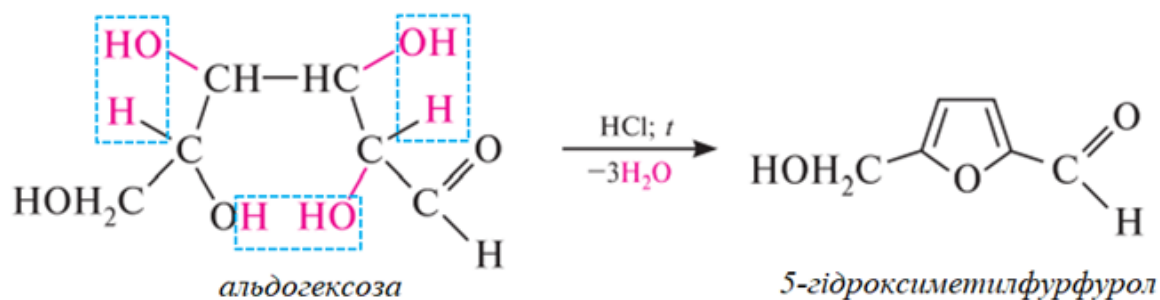


Ферментація триває 10 днів при 30 °С в інкубаторах, в які подають стерильне повітря. Виділення та очищення здійснюють аналогічно молочної кислоті. Вихід цитринової кислоти відносно сахарози, що міститься у мелясі, близько 60 %.

Лимонна кислота має дуже широкий спектр застосування. Найбільше (70 % від масштабів виробництва) – у медицині та харчовій промисловості (для виготовлення напоїв, консервів та ін.). Вона та її солі калію і кальцію (цитрати) (E330) застосовують для регулювання кислотності, як антиоксидантну та бактеріостатичну добавку. Вона сприяє пластифікації білків (у вигляді естеру – триетилцитрату), є природним консервантом і ароматизатором.

1.1.3. Потенційне застосування цукровмісної сировини для добування сполук на основі фурфуролу

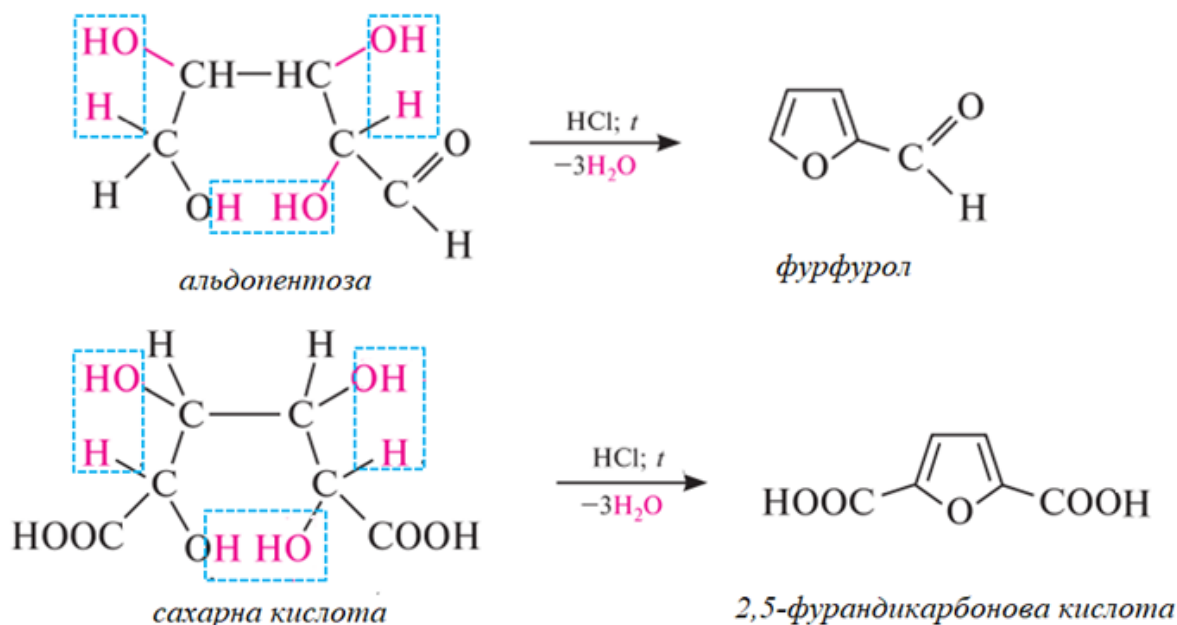
Сахароза та відходи її виробництва потенційно можуть бути використані як сировина для отримання деяких важливих хімічних сполук. Таке застосування ґрунтується на здатності моносахаридів до реакцій окислення, відновлення та дегідратації за рахунок функціональних груп (карбонільної та гідроксильних), які входять до складу моносахаридів. Особливо важливе значення має реакція дегідратації у першу чергу глюкози та фруктози, внаслідок якої вони перетворюються на 5-гідроксиметилфурфурол (HMF):



Варто згадати, що незважаючи на те, що фруктоза є кетогексозою, в слабко-лужному середовищі вона легко піддається епімеризації і перетворюється на суміш глюкози і манози, які є альдогексозами.

Слід зауважити, що сахароза легко піддається кислотному гідролізу, перетворюючись на суміш глюкози і фруктози (інвертний цукор), тому вона може бути використана без додаткових маніпуляцій. Біомаса, яка є відходами виробництва, потребує попереднього розділення моносахаридів від нецукрових домішок (рис. 1.5).

Також до важливих сполук, що утворюються внаслідок дегідратації, можна віднести фурфурол та 2,5-фурандикарбонову кислоту. Перший є продуктом дегідратації альдопентоз; дикарбонова кислота утворюється відповідною реакцією з сахарних (альдарових) кислот:



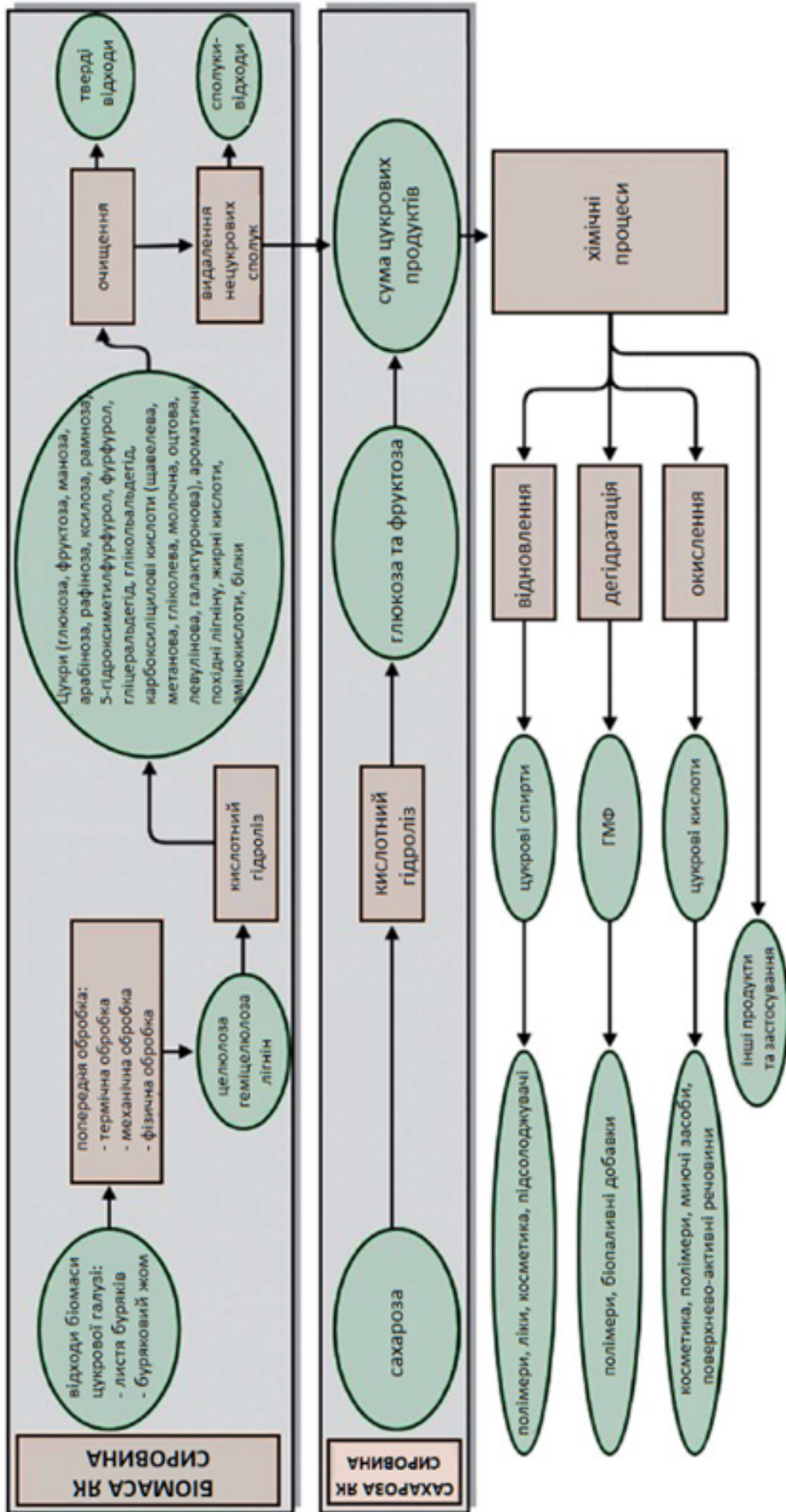


Рис. 1.5. Перероблення сахарози та відходів її виробництва на хімічні сполуки

5-Гідроксиметилфурфурол є найважливішою сполукою, оскільки є основою для синтезу широкого спектру різноманітних карбонових кислот: альдонових (окиснюється -СОН), уронових (окиснюється -СН₂ОН), альдарових (окиснюються обидві групи) (рис. 1.6). Шляхом підбору спеціальних умов (каталізатор, температура) можна вибірково окиснювати ту чи іншу функціональну групу НМФ.

НМФ утворюється як наслідок термічного розкладання цукрів, і тому є природною сполукою, що міститься в меді, каві, соках, вині, хлібі та інших продуктах харчування. Одним із процесів, що викликає його утворення, є карамелізація, температура якої залежить від природи моносахариду. Наприклад, для фруктози вона становить 110 °С, для інших цукрів може бути вищою – до 160 °С.

НМФ має величезний виробничий потенціал у хімічній промисловості, його ринкова ціна у рази вища, ніж матеріалів, із яких він може виготовлятися, тому дослідники постійно шукають більш ефективні системи для отримання цієї сполуки з цукрів. Нині основним фактором, що обмежує прибутковість НМФ, є вартість чистої фруктози, тому дослідники розробляють нові способи його отримання з інших сахаридів або відходів промисловості.

1.1.4. Перероблення картоплі

Картопля, з огляду на хімію, є важливою сировиною для одержання органічних продуктів. З неї виробляють крохмаль, декстрини, глюкозу, мальтозу, а також етиловий спирт.

Картопля містить близько 75 % води, 12,5–22,0 % крохмалю, 3,5 % інших вуглеводів (цукри, целюлоза), 2 % білків та інші органічні та неорганічні речовини. До складу картоплі також входять вітаміни груп В і С.

Виробництво крохмалю. Для виробництва крохмалю застосовують картоплю, яка містить не менш ніж 15 % крохмалю.

Одержання крохмалю з картоплі – це суто фізичний процес, оскільки крохмаль міститься в картоплі у готовому вигляді. Картоплю миють, перетирають на спеціальних терках і подають до центрифуги. Рідку частину відокремлюють від твердої, що містить крохмаль, і передають для отримання білка. Тверду масу екстрагують водою для одержання *крохмального молока*. В екстракторі

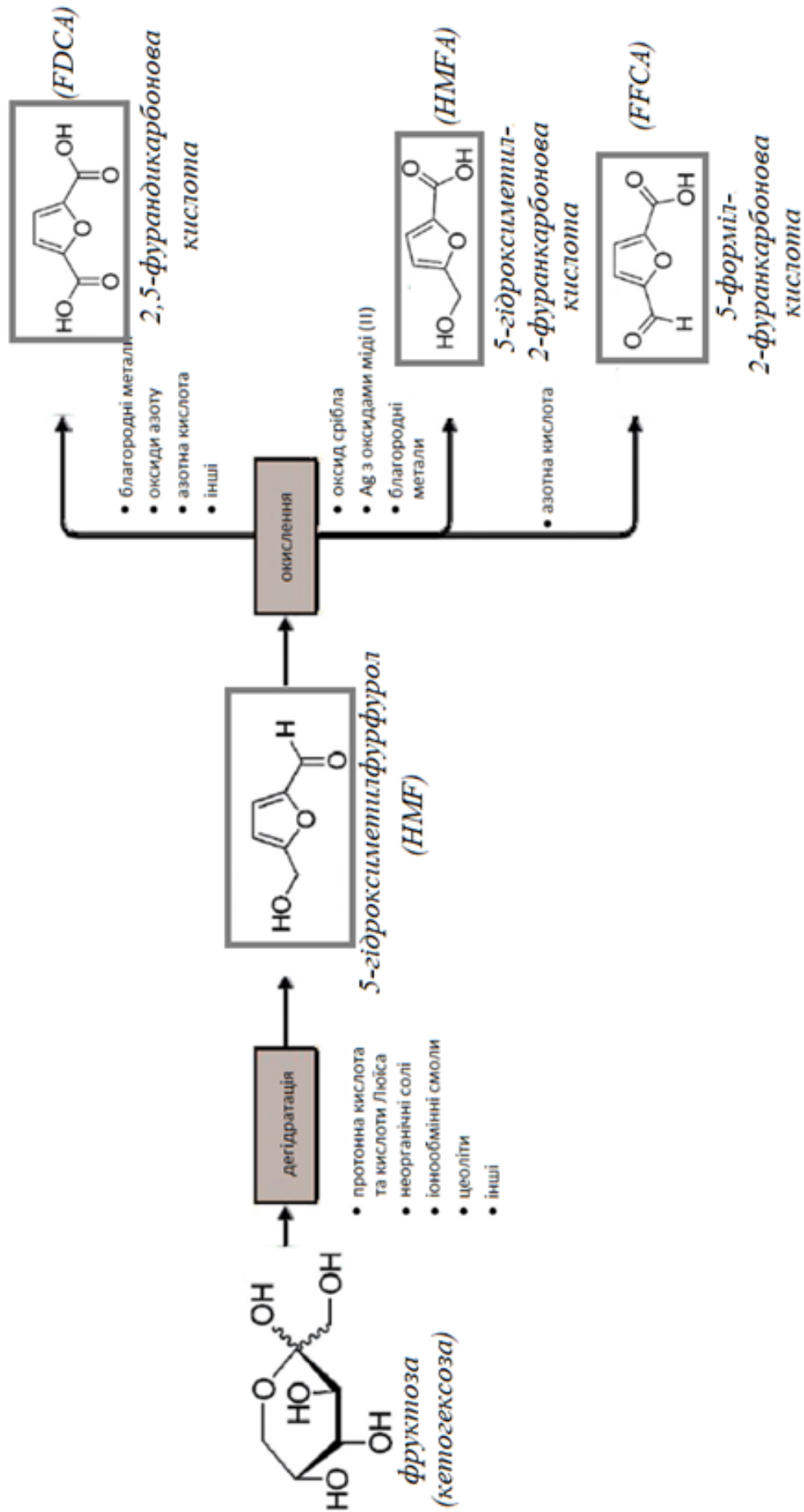


Рис. 1.6. Продукти окиснення 5-гідроксиметилфурфуролу

механічно відокремлюють крохмаль від целюлози. Вода постійно проходить через екстрактор і вимиває крохмаль. Надалі крохмальне молоко надходить на вібраційні сита для відокремлення нерозчинних у воді речовин.

Виділення крохмалю від молока відбувається на центрифугах або у відстійниках. Утворений шлам промивають водою і висушують при 40 °С. Висушений і перемелений крохмаль після пропускання крізь спеціальні шовкові сита є готовим продуктом. Вихід крохмалю з картоплі становить 25–20 %.

Аналогічним чином, промиваючи подрібнену картоплю декілька разів водою та відстоюючи отриманий розчин, можна добувати крохмаль навіть в домашніх умовах. Проте вихід крохмалю може бути дещо меншим – з 10 кг картоплі можна отримати 1–1,5 кг продукту.

Виробництво з картоплі етилового спирту. Картопля, яку використовують для виробництва етилового спирту, повинна мати більший вміст крохмалю – не менш ніж 18 %.

Вимиту картоплю подають в апарат для випарювання, в якому за підвищеної температури і тиску переводять її в рідкий стан. Раптове зменшення тиску призводить до обриву ланцюгів молекул і переходу їх в розчин. На наступному етапі відбувається гідроліз крохмалю та його ферментація за участю дріжджів. Після закінчення ферментації концентрація спирту в розчині становить 10 %. Далі спрямовують цей розчин у випарну колону, в якій вміст спирту доводять до 90–92 %.

Сирий спирт, крім води, містить альдегіди, вищі спирти, естери, а також органічні кислоти. Від цих сполук спирт очищають ректифікацією у спеціальних колонах. Під час ректифікації видаляють з етанолу так звані сивушні олії, до складу яких входить пропіловий, бутиловий та аміловий спирти, гліцерин, фурфурол, естери тощо. Зі 100 кг крохмалю таким способом отримують 62–64 дм³ 100 %-го етанолу.

1.1.5. Перероблення зерна

До зернових рослин належать пшениця, жито, овес, ячмінь, кукурудза, просо й рис. До їхнього складу входять вуглеводи, білки, жири, барвники, вітаміни, ензими і мінеральні солі (табл. 1.3).

З вуглеводів значне місце належить крохмалю. Вміст целюлози у пшениці, житі, ячменю близько 2 %, у вівсі та рисі приблизно 10 %. Сахарози міститься – 2,0–2,5 %. З інших вуглеводнів варто відзначити гексози (глюкоза, фруктоза, галактоза) та пентози (арабіноза та ксилоза).

Таблиця 1.3

Хімічний склад зернових рослин

Зернові рослини	Вміст, %			
	вуглеводи	білки	жири	зола
Пшениця	71	12	1,5	2,0
Жито	66	12	1,5	2,0
Ячмінь	72	10	2,0	2,5
Овес	70	10	2,0	3,0

Серед речовин, які містяться в зернових культурах, найбільше значення мають крохмаль і білки. Зернові рослини мають більший вміст крохмалю, ніж картопля (табл. 1.4), проте технологія виділення крохмалю із зернових культур є більш складною.

Таблиця 1.4

Вміст крохмалю в зернових культурах та картоплі

Рослинний матеріал	Вміст крохмалю, %
Рис	70-75
Пшениця	58–70
Ячмінь	56–66
Овес	50–60
Жито	51–53
Кукурудза	50–68
Картопля	12–22

З жита виробляють етиловий спирт за технологією, аналогічною до одержання його з картоплі.

Одержання солоду. Ячмінь є основною і єдиною сировиною для одержання солоду. Основним компонентом солоду є ензими – це білкові речовини, біологічною функцією яких є каталіз хімічних реакцій, що відбуваються в живих організмах (біокаталізатори). Кожний окремий тип ензиму каталізує конкретну реакцію. Ензим складається з білка (апоензиму) та відкритої групи (коензиму).

Ензими поділяються на дві основні групи:

- гідролітичні ензими (викликають гідроліз і зворотній процес естерів, вуглеводів, білків та амідів);
- окиснювальні ензими (регулюють процеси окиснення-відновлення).

На підставі цього під час виробництва солоду розрізняють два його види :

- пивний солод (для виробництва пива);
- спиртовий солод (для отримання з крохмалю етилового спирту).

Пивний солод отримують з ярого ячменю, що містить невелику кількість білка. Спиртовий солод – з озимого ячменю, у складі якого підвищений вміст білка, що має більшу ензиматичну активність.

Виробництво солоду складається з декількох стадій. Очищені зерна ячменю вимочують у присутності кисню повітря для збільшення в них вмісту води до 15–45 мас.%. Цей процес триває в середньому 60 год при 12 °С. Надалі з зерен виділяють ензими (α - та β -амілазу), які спричиняють розклад крохмалю. Крохмаль переходить у рідкий стан. Якщо α -амілаза каталізує розривання ланцюгів амілози та амілопектинів, то β -амілаза розриває молекули мальтози з утворенням сахарози. Розчин висушують впродовж 24–48 годин, продуваючи повітря, нагріте до 100 °С, до кінцевої вологості 2–3 мас.%. Висушений солод полірують, щоб вилучити рештки сировини.

Окрім виробництва пива солод використовують для одержання цукру та у фармацевтичній і текстильній промисловості.

1.2. КЛІТКОВИНОВМІСНА СИРОВИНА – ДЕРЕВИНА ТА СПОСОБИ ЇЇ ПЕРЕРОБЛЕННЯ

1.2.1. Склад деревини

Ліс є найбільшим за запасами сировини джерелом для хімічної промисловості. Якщо враховувати, що ліс є головним виробником кисню на Землі, то варто обмежувати його використання як продукту для отримання хімічних речовин за наявності інших джерел сировини.

Водночас ліс є єдиним джерелом для отримання деяких хімічних продуктів, тому він слугує сировиною для промисловості органічного синтезу. Хімічний склад деревини залежить від її походження і виду. Висушена на повітрі деревина містить близько 5–15 % води, близько 50 % вуглецю, 43 % кисню, 6 % водню, незначні домішки азоту та різних мінеральних речовин.

Основна маса деревини утворює органічну речовину, яка містить: целюлозу 50–60 %, геміцелюлози 13–21 % та лігнін 22–30 %. Водночас деревина містить смоли, олії, воски, жири, барвники, білкові речовини тощо.

Целюлоза (від лат. *cellula* – клітина) – лінійний полімер рослинного походження, який складається із залишків β-глюкози, нерозгалужений полісахарид, що входить до складу харчових волокон (рис. 1.7). Загальна формула целюлози – $(C_6H_{10}O_5)_n$, де n може сягати від 3000 до 12000.

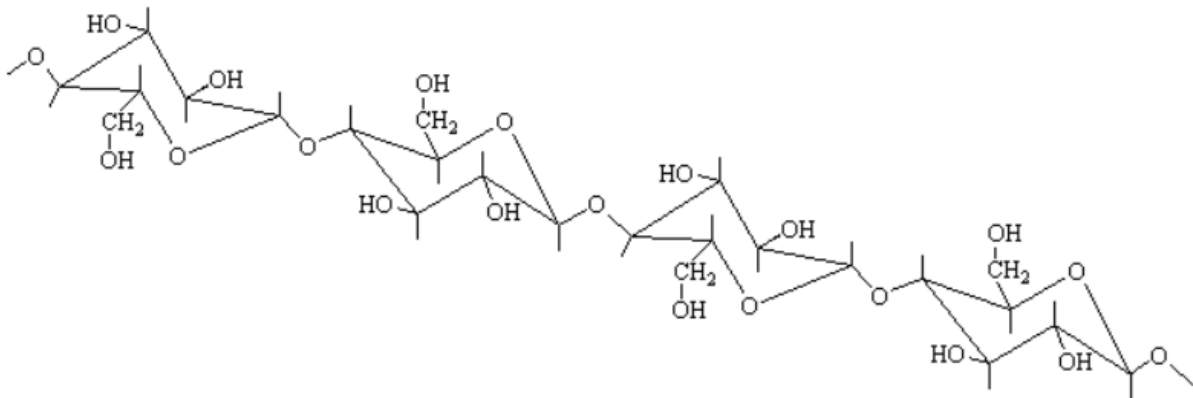


Рис. 1.7. Структурна формула целюлози

Целюлоза має волокнисту структуру і входить до складу клітинних стінок багатьох видів рослин (табл. 1.5).

Цей полісахарид представляє собою білу речовину без запаху та смаку. Вона не розчиняється у воді, органічних розчинниках, є

стійкою до дії розведених кислот, лугів і слабких окисників. Гідролізується до глюкози під впливом концентрованих мінеральних кислот при нагріванні та піддається біодеградації за участю багатьох мікроорганізмів.

Таблиця 1.5

Хімічний склад деяких рослинних матеріалів

Рослинний матеріал	Вміст, %		
	целюлоза	лігнін	геміцелюлоза
Бавовник	91,2	-	-
Льон	82,0	2,7	2,0
Коноплі	79,3	5,2	5,5
Сосна	54,2	26,3	11,0
Бук	53,5	22,5	24,8
Береза	45,3	19,5	27,1
Солома з ячменю	48,3	16,4	31,9
Солома з вівса	43,8	18,5	22,8
Солома з жита	36,3	11,3	24,8
Солома з пшениці	36,7	16,6	22,4

Ключове значення целюлоза має при виробництві паперу і картону; її використовують для отримання штучного волокна та як наповнювач при формуванні таблеток у фармацевтиці. В харчовій промисловості зареєстрована як добавка (E460).

Геміцелюлози (ГМЦ) – рослинні гомо-і гетерополісахариди з меншою, ніж у целюлози, молекулярною масою (10000–40000), що складаються з залишків різних пентоз і гексоз. Ступінь полімеризації геміцелюлоз в середньому 100–200. Основними компонентами геміцелюлоз є глюкани, ксилани, манани, галактани, фруктозани тощо. Як приклад, на рис. 1.8 зображено ГМЦ, яка складається із залишків галактози, глюкози та манози.

ГМЦ гідролізуються значно легше за целюлозу дією 2–4 %-го розчину HCl – з утворенням пентозанів, гексозанів, поліуронідів, які, у свою чергу, при подальшому гідролізі утворюють відповідні пентози й гексози.

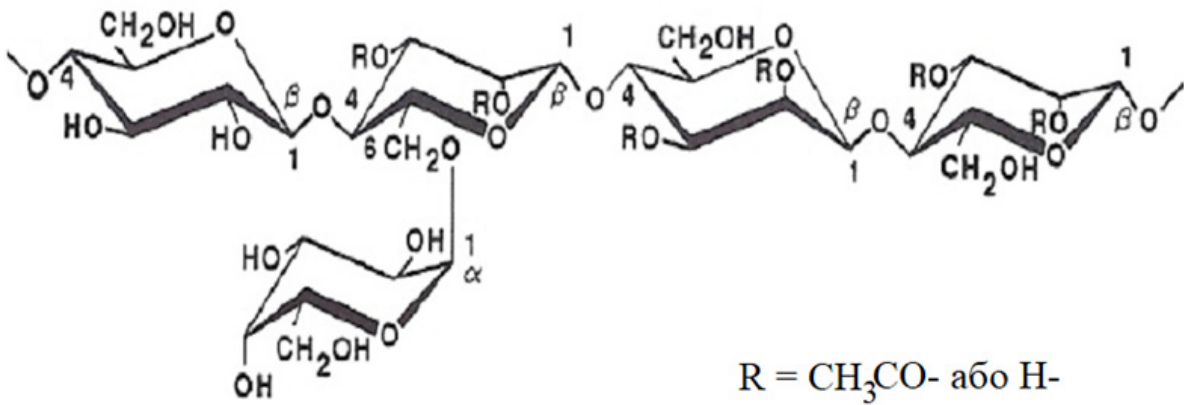


Рис. 1.8. Структурна формула геміцелюлоз – галактоглюкомананів складу: галактоза: глюкоза: маноза = 0,1:1:4

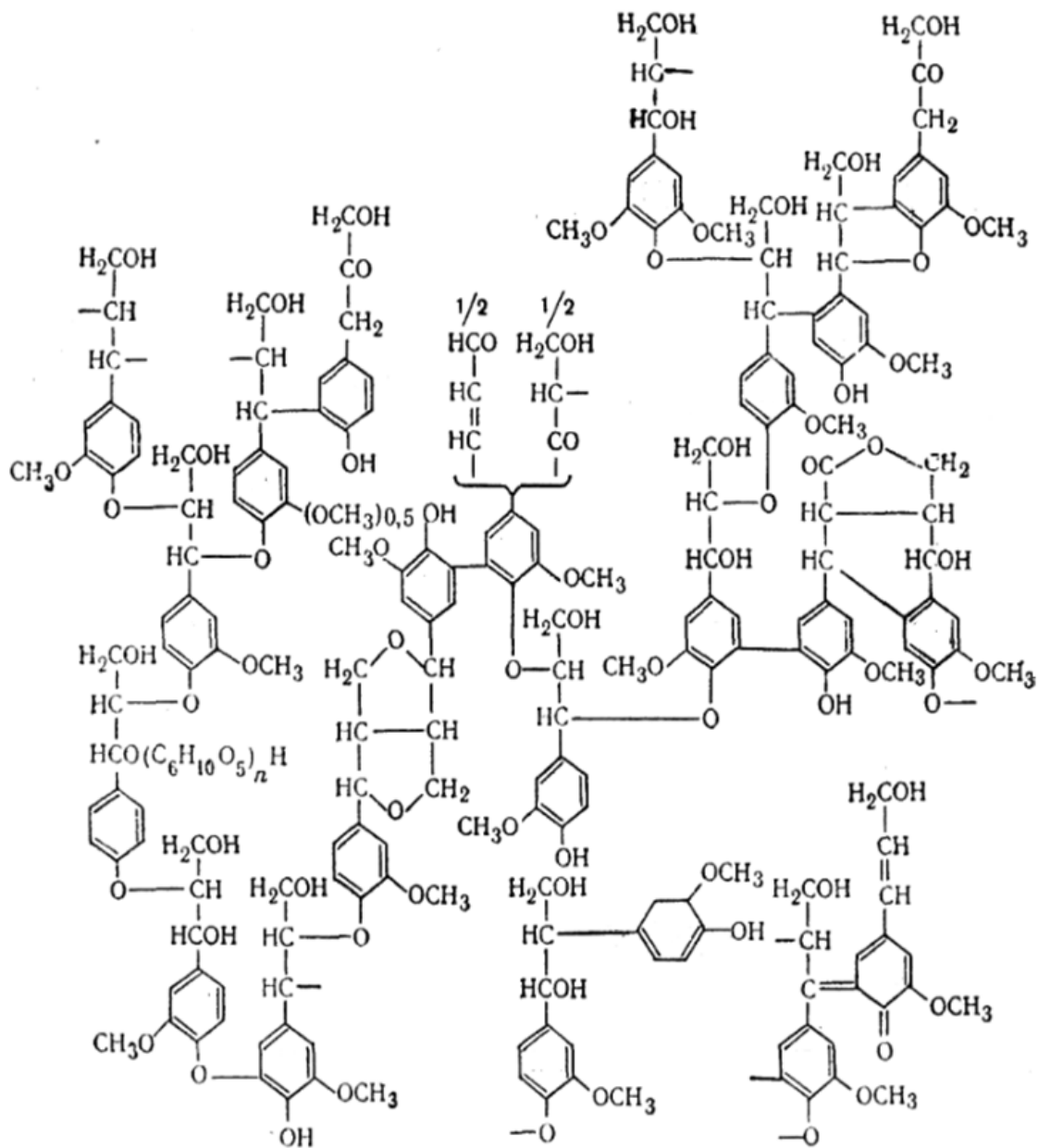


Рис. 1.9. Схема фрагмента макромолекули ялинкового лігніну

Лігнін – не є індивідуальною речовиною, він представляє собою суміш ароматичних полімерів фенілпропанових мономерів ароматичних спиртів близької будови (рис. 1.9). Масова частка лігніну у деревині хвойних порід становить 27–30 %, а у деревині листяних порід – 18–22 %. Лігнін надає клітинним стінкам деревини необхідну механічну міцність та гідрофобність.

Переробку деревини та її відходів здійснюють наступними методами:

- суха перегонка деревини;
- одержання клітковини (целюлози);
- гідроліз деревини;
- оброблення деревини «на кореню».

1.2.2. Суха перегонка деревини

Суху перегонку деревини використовують для одержання деревного вугілля. Подрібнену деревину нагрівають за відсутності повітря при 170–270 °С на початковій стадії і 280–400 °С на кінцевій. Вихід деревного вугілля становить 20–30 %. Під час перегонки відбуваються такі процеси:

- до 170 °С виділяється вода;
- при 170–270 °С виділяються гази (CO , CO_2) і в малих кількостях утворюються оцтова к-та, метанол і смола;
- при 270–280 °С інтенсивно утворюються оцтова к-та, метанол і смола, а також вуглеводні (метан та етилен);
- при 280–400 °С виділяються вуглеводні і водень, а в реторті залишається деревне вугілля.

Як побічний продукт цього процесу з виходом 50 % утворюється підсмольна вода – основа для одержання оцтового альдегіду і кислоти, метанолу ацетону. На рис. 1.10 схематично зображено етапи переробки і продукти, які одержують сухою перегонкою деревини.

Деревне вугілля є єдиним твердим продуктом цього процесу. Інші речовини виходять з реторти у вигляді газо- та пароподібних сумішей. Їх охолоджують у холодильнику і отримують дві фракції:

- рідку фракцію, що містить дьоготь (смоли), оцтову кислоту, метан, ацетон та інші речовини;
- газоподібну фракцію, яка складається переважно з CO та CO_2 .



Рис. 1.10. Схема розділення продуктів сухою перегонкою деревини

Якість деревного вугілля, а також склад і вихід летких продуктів залежать від породи деревини та умов сухої перегонки.

Суха перегонка деревини, як джерело отримання вищезгаданих продуктів, є малоекономічним процесом, тому сьогодні її для «хімічних» цілей майже не використовують.

1.2.3. Одержання клітковини (целюлози)

Клітковина – один серед найбагатотонажніших продуктів «хімічного» використання деревини. Одержання клітковини не є суто хімічним процесом і насправді являє собою механічне перероблення деревини для відокремлення її від лігніну.

Нижче наведена схема продуктів (рис. 1.11), які отримують з клітковини, а також подальшого одержання вторинних продуктів.

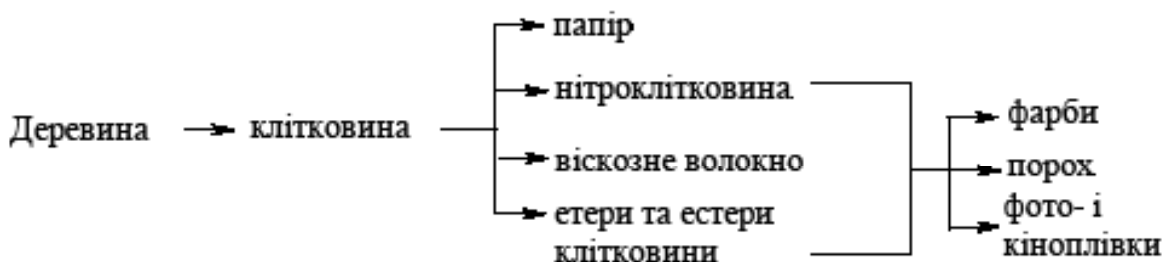


Рис. 1.11. Схема продуктів, які отримують з клітковини

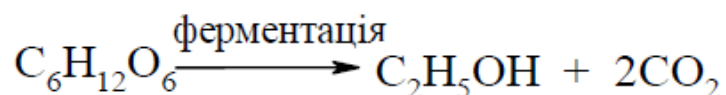
Всі способи виділення клітковини з деревини ґрунтуються на обробленні її такими реагентами, під дією яких клітковина залишається в незмінному стані. Інші компоненти деревини переходять у розчин. Такими реагентами є розведені кислоти або луги. При обробці цими сполуками пентозани та полісахариди переходять у розчин. Тому для відокремлення клітковини достатньо обробити деревину розведеними кислотами або лугами при підвищеній температурі.

Складнішим є відокремлення лігніну, який розчиняється в розведених лугах лише в умовах підвищеної температури та тиску.

Серед багатьох різноманітних способів, запропонованих для розчинення лігніну та відокремлення клітковини від домішок на практиці застосовуються такі:

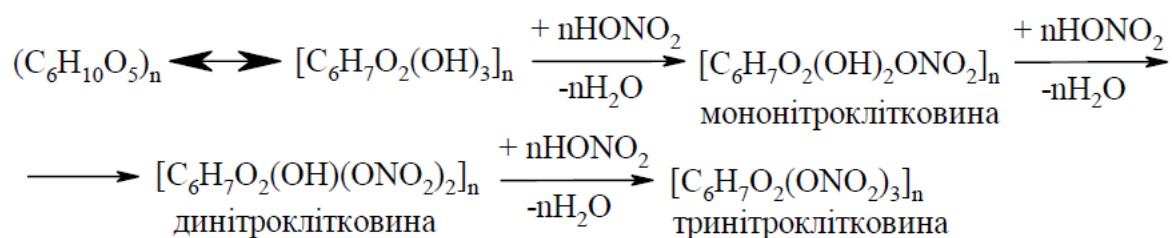
- сульфітний спосіб (оброблення деревини розчином бісульфату кальцію за підвищеної температури);
- натронний спосіб (оброблення деревини лугом при підвищеній температурі);
- хлорно-лужний спосіб (оброблення деревини хлором, а потім розведеним лугом).

Найпоширеніші – сульфітний та натронний способи. Відходи сульфітного процесу містять значну кількість гексоз, які за допомогою ферментації можна перевести в етиловий спирт:



Залежно від типу процесу на заводі продуктивністю 100 т клітковини на добу можна одержувати від 5 до 12 тис. літрів спирту на добу. Під час сульфітного оброблення деревини як побічний продукт одержують скипидар і талову олію.

Нітроцелюлоза. Перетворення клітковини на нітроклітковину можна подати рівнянням реакції:

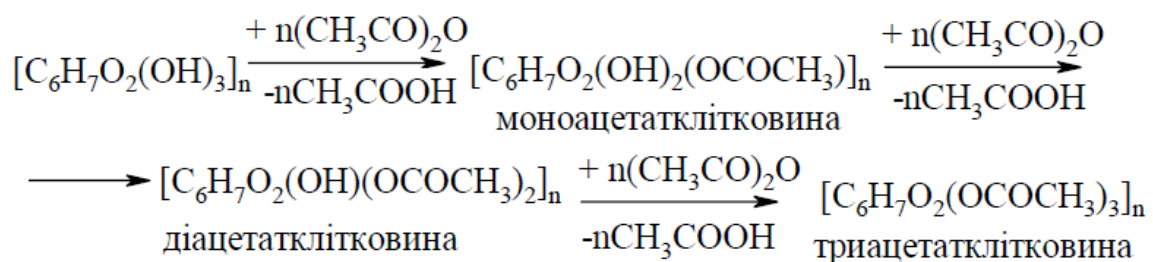


Залежно від ступеню етерифікації можна одержати нітроцелюлозу з різним ступенем заміщення гідроксильних груп на нітрогрупи. Найкращою сировиною для виробництва нітроцелюлози є бавовна з короткими волокнами (10–20 мм), непридатними для прядіння. Целюлозу перед нітруванням розпушують і висушують при температурі 80–100 °С. Нітрування здійснюють у нітраторі з механічним приводом впродовж 20–30 хв. Після закінчення реакції масу з нітратора подають у центрифугу, де готовий продукт відокремлюють від кислоти.

Після нітрування і промивання водою нітроцелюлозу піддають довготривалій (50–100 год) стабілізації в парильних камерах або автоклавах при 140 °С і пониженому тиску. Нітроцелюлозу подрібнюють у спеціальних млинах і знову центрифугують до вмісту в ній води 30 %.

Нітроцелюлоза з вмістом азоту 13,0–13,5 % є практично тринітратом целюлози і під назвою «Піроксилін» використовується для виробництва бездимного пороху. Нітроцелюлозу з вмістом азоту 10,0–12,5 % називають «Колоксилін» і застосовують для одержання пластмас та лаків, а також клеїв.

Ацетатцелюлозу одержують реакцією ацетилювання целюлози оцтовим ангідридом у середовищі оцтової кислоти або хлористого метилену у присутності сульфатної кислоти як каталізатора. Використовуючи надлишок ацетилювального агента, одержують триацетат целюлози, відомий як первинна ацетатцелюлоза:



Ацетилювання целюлози можна здійснити як гомогенним, так і гетерогенним способом. У разі використання гомогенного способу утворювана ацетилцелюлоза є білим термопластичним порошком. Одержана гетерогенним способом ацетатцелюлоза зберігає структуру целюлозного волокна. Для цього крім компонентів аце-

тилювальної суміші, вводять речовини, які запобігають розчиненню целюлози у реакційній масі (бензол, толуол, чотирихлористий вуглець). Продукти, отримані гетерогенним способом, мають більшу молекулярну масу, ніж одержані гомогенним способом. Середня молекулярна маса ацетатцелюлози становить 50000–150000.

Ацетатцелюлоза стійка до дії розведених кислот, бензолу, олій, етилового спирту. Розчини основ спричиняють її омилення. Термічна стійкість ацетатцелюлози коливається у межах 210–270 °C і залежить від молекулярної маси та ступеня ацетилювання. Ацетатцелюлоза проявляє властивості самозагасання після виймання з полум'я.

У міру зменшення ступеня заміщення гідроксильних груп на ацетатні покращується її розчинність в органічних розчинниках та сумісність з пластифікаторами, але одночасно збільшується гігроскопічність, а також погіршуються механічні властивості.

Триацетатцелюлозу використовують для отримання негорючих фотоплівок, а також електроізоляційних покриттів. Вона розчиняється у хлористому метилені, але не розчинна у типових органічних розчинниках, наприклад, в ацетоні. Зменшення гідрофобності триацетатцелюлози частковим гідролізом покращує її розчинність і деякі інші властивості. Для цього виконують частковий гідроліз первинної ацетатцелюлози. У реактор, де здійснюють ацетилювання, додають воду в кількості 10 % у перерахунку на вміст реактора, а також сульфатну кислоту, щоб її концентрація становила 15 % відносно сухої целюлози. Під впливом води оцтовий ангідрид перетворюється на кислоту. Реакційну суміш залишають у реакторі при 40 °C на декілька годин. Перебіг реакції контролюють, визначаючи гідроксильне число. Після закінчення гідролізу суміш нейтралізують ацетатом натрію та відганяють розчинник.

Надалі додають розведену оцтову кислоту, яка сприяє осадженню целюлози у вигляді білих пластівців. Одержану ацетатцелюлозу промивають і стабілізують гідролізом невеликої кількості сульфатного естеру целюлози, що утворюється під час реакції. Гідроліз цих нестабільних груп здійснюють нагріванням ацетатцелюлози протягом 1–2 годин у сильно розведеному (0,1–0,2 %) розчині сульфатної кислоти при 80–90 °C. Потім ацетатцелюлозу ретельно

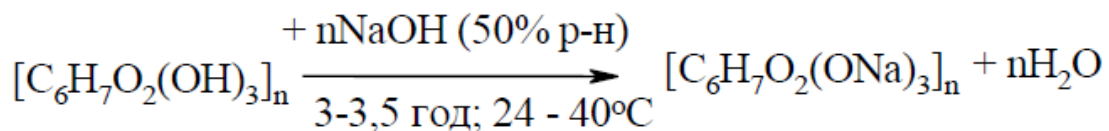
промивають водою і висушують у вакуумній сушарці при температурі не вище ніж 90 °С.

Така частково гідролізована ацетатцелюлоза містить 50–60 % ацетатних груп і має велике значення. Такі продукти розчиняються в ацетоні і слугують для одержання ацетатного шовку способом «сухого» прядіння, а також конструкційних пластмас. Пластмаса з ацетатцелюлози утворюється після змішування її з пластифікаторами та пігментами. Вироби з ацетатцелюлози одержують литтям під тиском, причому температура в циліндрі прес-машини має бути 145–180 °С. З ацетатцелюлози виробляють деталі для автомобілів. Моно- і триацетатклітковина – плівкоутворювальна основа багатьох фарб та лаків, а також основний компонент кіно- та фотоплівок, які, на відміну від плівок на основі нітропохідних, є надійнішими.

Алкілцелюлози. Широке використання мають алкілцелюлози: метилцелюлоза, етилцелюлоза, бензилцелюлоза, а також карбоксиметилцелюлоза.

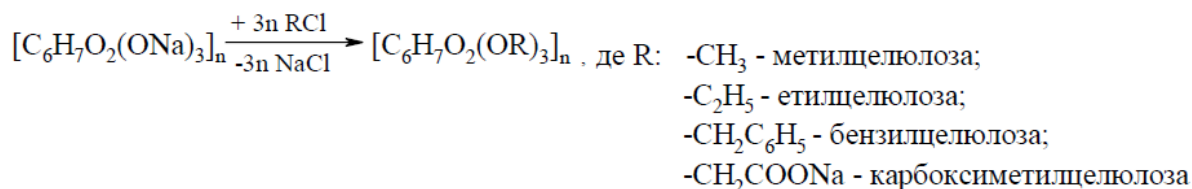
Технологічно одержання алкілцелюлози складається з таких стадій: приготування сировини, її мерсеризація, алкілування лужної целюлози, висадження алкілцелюлози, промивання, підкислення, відокремлення, висушування та доведення до необхідної характеристики продукту.

Мерсеризація целюлози полягає в дії на подрібнену целюлозу триразовим надлишком 50 % розчину гідроксиду натрію при 24–40 °С впродовж 3,0–3,5 год:



Змінюючи температуру процесу можна отримувати продукти з різним ступенем заміщення водню на натрій.

Утворену лужну целюлозу піддають *алкілуванню*, яке відбувається в автоклаві з мішалкою. До автоклава подають лужну целюлозу, твердий гідроксид натрію, алкілхлорид та бензол. Процес спочатку здійснюють при 80 °С, а надалі при 130 °С впродовж 10–12 год:



Після закінчення алкілювання алкілцелюлозу *висаджують* водою, а потім нагрівають до 100 °С для відгонки бензолу, хлористого алкілу, ефіру та спирту. Операція триває близько 1 год.

Висаджену алкілцелюлозу фільтрують, промивають гарячою водою, а потім змішують впродовж 2 год з 0,5 % розчином хлорної кислоти при 60–65 °С (*підкислення*). Промиту алкілцелюлозу центрифугують (*відокремлення*) і *висушують* у горизонтальних вакуумних сушарках з мішалкою при 105 °С до вмісту вологи 3 %.

Найширше застосування має етилцелюлоза з високим ступенем заміщення. Така етилцелюлоза добре розчинна в ацетоні, ароматичних вуглеводнях. Продукту притаманна непогана адгезія до поверхонь, а також вища від ацетатцелюлози еластичність. Її використовують для ізоляції кабелів та дротів, виробництва штучної шкіри, деталей литтям або пресуванням, а також як клей і пластмасу для покриттів, які наносять на метали з розплавом.

Метилцелюлоза, на відміну від етилцелюлози, розчинна у воді і застосовується як захисний колоїд у суспензійній полімеризації, а також як субстанція для одержання клеїв та клейових композицій, які здатні замінити крохмаль та декстрини.

Бензилцелюлозі притаманна висока стійкість до дії води та хімічних реагентів, а також добрі діелектричні властивості та адгезія. Її використовують у виробництві фарб та лаків.

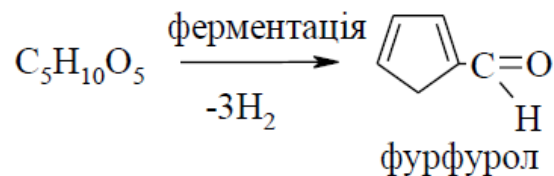
Натрієва сіль карбоксиметилцелюлози – це біла, тверда і розчинна у воді речовина. Її застосовують як емульгатор у нафтовій та цементній промисловості, як добавку до детергентів, як допоміжне середовище у виробництві волокон та паперу, а також після спеціального очищення в харчовій промисловості (E466) (емульгатор, добавка до морозива, інгібувальне середовище для кристалів цукру), у фармацевтичній і косметичній промисловості для виготовлення таблеток, кремів, шампунів, зубних паст.

Треба зауважити, що в країнах пострадянського простору, зокрема, і в Україні, найбільш багатотонажним продуктом серед водорозчинних етерів целюлози є карбоксиметилцелюлоза.

1.2.4. Гідроліз деревини

Гідроліз деревини, а точніше її відходів (стружка, тирса), здійснюють для одержання етилового (гідролізного) спирту. Гідроліз ведуть у присутності конц. HCl або розв. H₂SO₄, отримуючи лігнін та гідролізат, який містить цукристі речовини. Їх ферментацією отримують гідролізний етиловий спирт.

Ферментацією пентоз, що містяться в продуктах гідролізу, одержують фурфурол:



Фурфурол можна використовувати як вихідну речовину для синтезу низки органічних сполук. З фурфуролу одержують такі цінні мономери як бутадиєн, тетраметиленгліколь (1,4-бутандіол), адипінову кислоту, гексаметилендіамін (рис. 1.12).

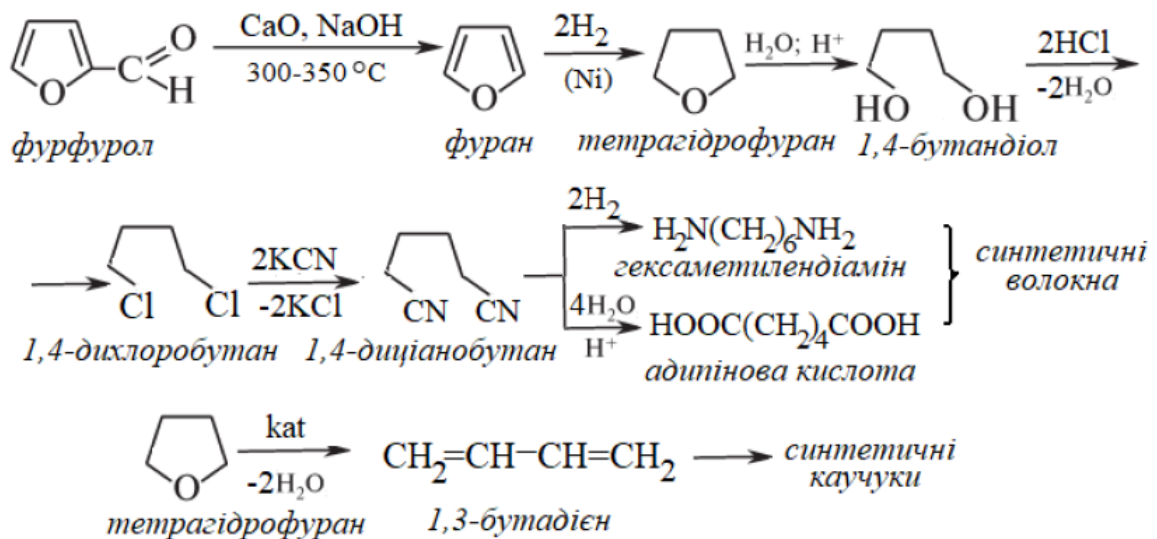


Рис. 1.12. Схема одержання деяких продуктів для органічного синтезу з фурфуролу

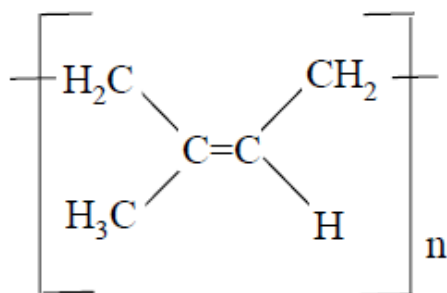
Одержання фурфуролу з деревини є фактично єдиним способом отримання цього цінного хімічного продукту. Крім цього фурфурол отримують гідролізом відходів кукурудзи, соняшнику, соломи, а також з відходів виробництва цукру (див. розділ 1.1.3).

Для України як сільськогосподарського виробника одержання хімічних продуктів із соломи, відходів кукурудзи і соняшнику є перспективним й економічно доцільним.

1.2.5. Оброблення «деревини на кореню»

Доволі цікавим є одержання хімічних продуктів способом надрізання кори дерева зі збереженням його загальною. Із соку дерева гевеї в такий спосіб отримують латекс, з якого виділяють натуральний каучук. Зараз дерево культивується в південно-східній Азії, Малайзії, Індонезії, Шрі-Ланці, Камбоджі, Таїланді, Сараваці і Брунеї. На території України кліматичні зони, придатні для вирощування каучуконосних рослин, відсутні. Натуральний каучук та латекс натурального каучуку Україною купується за кордоном.

Натуральний каучук – рослинний продукт, який одержують коагуляцією латексу. Основним компонентом каучуку є *цис*-1,4-поліізопрен з формулою:



Латекс містить 60 % води, 35 % власне каучуку, 2 % білка і невеликі кількості смол, естерів, ензимів, мінеральних солей тощо.

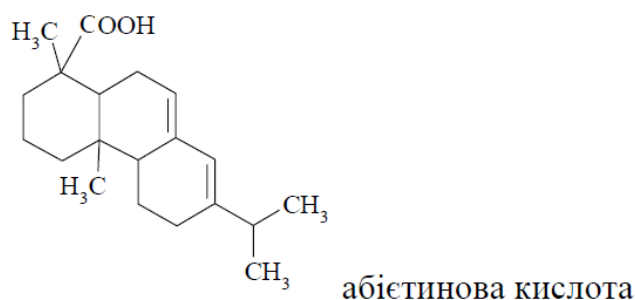
Промисловий спосіб відокремлення каучуку з латексу ґрунтується на розведенні його водою до 15 %-ного розчину. Надалі до цього розчину додають розведені мурашину або оцтову кислоти до утворення рН 3–5. Коагуляцію натурального каучуку здійснюють на алюмінієвих пластинах. Пластини промивають водою, відокремлюють каучук і висушують його. Сирий каучук містить 91–93 % поліізопрену.

Сирий натуральний каучук, виділений із соку гевеї, має обмежене промислове застосування, оскільки має недостатню пластичність, низьку механічну стійкість, а також є нестійким до дії хіміч-

снова живиця – це суміш твердих ізомерних кислот загальною формулою $C_{20}H_{30}O_2$, розчинених у рідкій суміші ізомерних терпенових вуглеводнів із загальною формулою $C_{10}H_{16}$. Під час перероблення живиці рідка її частина (суміш терпенів) відганяється водяною паром, утворюючи скипидар або терпенову олію. Смоляні кислоти, що залишаються після відганяння скипидару, сплавляються у твердий аморфний залишок – каніфоль.

Каніфоль – це аморфна, тверда та крихка прозора речовина з характерним скляним блиском. Її колір змінюється від світло-жовтого або майже безбарвного до темного з рубіново-червоним відтінком. Смоляні кислоти, що входять до складу живиці, можна розглядати як похідні дитерпенів, в яких метилова група замінена на карбоксил. На повітрі або під час нагрівання вони легко ізомеризуються. Смоляні кислоти, що містяться в живиці, називають первинними, а після оброблення – вторинними. Отже каніфоль складається з первинних і вторинних смоляних кислот. Усі смоляні кислоти є ненасиченими і розрізняються за місцем подвійних зв'язків. До складу каніфолі входять абієтинова, неоабієтинова, палюстрова, декстропімарова та ізопімарова кислоти.

Залежно від способу видобування розрізняють два види соснової каніфолі: живичну та екстракційну. Живичну каніфоль виробляють із живиці на каніфольно-терпенових заводах. Екстракційну каніфоль одержують з пенькового обсмолу, разом зі смоляними кислотами вона містить жирні кислоти (~12 %) і продукти окиснення (~2–10 %). Екстракційна відрізняється від живичної темнішим кольором, розм'якшується за нижчої температури, має інший склад. Основним продуктом кристалічної суміші смоляних кислот є абієтинова кислота:



Це виключає її використання для одержання, наприклад, кабельної каніфолі, клеїв омилення, для проклеювання паперу вищих сортів.

Каніфоль добре розчиняється у багатьох органічних речовинах (метанол, етанол, ацетон, хлороформ), але не розчиняється у воді. Основними напрямками її використання є виробництво паперу, миловаріння, виготовлення друкарських фарб, товарів побутової хімії, фармація, виробництво шин тощо.

Скипидар (терпенова олива) – одержують, перероблюючи живицю (живичний скипидар), екстрагуючи з обсмолу (екстракційний скипидар) або сухою перегонкою деревини (сухоперегоний скипидар). Найбільш якісним є живичний скипидар. Це прозора летка рідина з характерним запахом, без осаду та води. Густина скипидару при 20 °С коливається у межах 0,855–0,863 г/см³, масова частка залишку від випаровування не перевищує 0,5–0,9 %. Екстракційний скипидар – безбарвна або злегка жовтувата рідина, за якістю дещо поступається живичному.

Скипидар містить переважно терпени, що утворилися з п'ятивуглеводневих сполук ізопрену C₅H₈. Важлива властивість терпенів – здатність достатньо легко окиснюватися. Терпени, що окиснюються, можуть відновлювати кисень повітря до озону, тому повітря в сосновому лісі «озонується».

Найцінніша частина скипидару – це піненіві фракції, які є основою для синтезу багатьох органічних речовин: камфори, дикарбонових кислот тощо. Подальша ректифікація скипидару дає змогу отримувати α- та β-пінени, а також моноциклічні терпени, які є основною сировиною для одержання пахучих речовин.

Живичний скипидар широко застосовується в медичних цілях. З нього виготовляють такі відомі препарати як *камфора* та *терпінгідрат* (відхаркувальний засіб), а також використовують як інсектицидний засіб для знищення клопів, вошей та інших шкідливих комах. З терпенів синтезують вітамін А. Терпени і терпеноїди є біологічно активними речовинами.

1.2.6. Перероблення соломи

Вільні запаси деревини в Україні дуже обмежені, тому вчені активно досліджують альтернативні джерела сировини для одержання целюлози. Останніми роками в світовій целюлозно-паперовій промисловості розвивається напрямок отримання волокнистих напівфабрикатів (наприклад, картону) з недеревної рослинної сировини, яка може доволі легко відновлюватися. В цьому сенсі важливу роль відіграє перероблення соломи. Україна є сільськогосподарською країною, тому солома зернових культур завжди буде потенційною сировиною нашої країни.

Солома зернових рослин є джерелом целюлози. Значно більша кількість целюлози міститься у деревині, і звичайно, у волокнистих рослинах (бавовник, льон, конопля) (табл. 1.5).

Найчистіша целюлоза міститься у бавовнику, до того ж довжина її волокна сягає 5 см. Льон і конопля також мають довгі волокна, але містять лігнін, що потребує додаткового очищення. Целюлоза, яка міститься в деревині, має волокна з довжиною 0,5 см, тому вони не придатні для прядіння, а застосовуються для виробництва паперу.

Солому зернових культур використовують для одержання напівцелюлозних мас. Для цього з сировини виводять тільки 25–50 % лігніну і 30–40 % геміцелюлози, що робить продукт придатним для подальшого оброблення. Для одержання целюлози з соломи (жита або пшениці) її подрібнюють, перемішують при 150 °С і тиску 0,8 МПа впродовж декількох годин з 6–8 % р-ном луку. Потім отриману масу промивають водою і вибілюють. Луг регенерують додаванням вапняного молока. Целюлоза, одержана з соломи, є м'якою і має низькі механічні властивості.

Солома також є важливим джерелом корисних елементів. В середньому вона містить 0,5 % азоту, 0,25 % – фосфору (P_2O_5), 0,8 % – калію (K_2O) та 35–40 % вуглецю у вигляді різних органічних сполук. В солімі присутня деяка кількість сірки, кальцію, магнію, різних мікроелементів (бор, мідь, манган, молибден, цинк, кобальт тощо). Тому в сільському господарстві її використовують як цінне органічне добриво.

1.3. ОЛІЇ. ЖИРИ. ВОСКИ

1.3.1. Олійні рослини, добування олій

Олійні рослини є джерелом олій. До олій зараховують жири, які при 15°C є рідкими. Олії одержують як з насіння, так і з плодів рослин (табл. 1.6).

З огляду на хімічну будову олії є естерами гліцерину і вищих ненасичених жирних кислот. Найчастіше трапляються фрагменти: олеїнової, лінолевої та ліноленової кислот:



Водночас до складу олій входять фрагменти ерукової, рицинової та арахідової кислот. Найчастіше олії – це суміш різних за природою естерів.

Таблиця 1.6

Вміст олій в окремих рослинах

Назва рослини	Вміст олій, %
Оливки	50–55
Мак	40–50
Ріпак	40–45
Льон	35–42
Соняшник	28–35
Соя	15–24
Коноплі	30–35
Бавовник	27–40

Олію насамперед використовують як харчовий продукт. З ріпакової олії отримують маргарин. Льняну і конопляну олію використовують для виробництва фарб та лаків. Арахісову, конопляну, макову і ріпакову олії використовують для одержання мила, косметичних засобів, тощо.

Олію отримують або витисканням (пресуванням) або екстракцією з насіння чи зерен олійних рослин. Часто застосовують ком-

бінований метод. Спочатку пресують, а потім тверду масу, що залишається, піддають екстракції. Але спершу з насіння видаляють механічні домішки і висушують його до вмісту вологи у декілька відсотків. Потім для пресування насіння подрібнюють або перемелюють. Після першого проходження олії через прес отримують олію найвищої якості. На цій стадії від сировини відділяється близько половини олії. Надалі тверду масу знов подрібнюють, підігрівають і знову пресують. Після дворазового пресингу в сировині залишається близько 5 % олії, а також значна кількість білків і вуглеводів. Тому її можна використовувати для отримання білка.

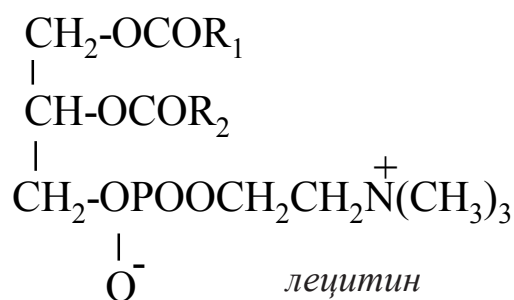
Екстракція є селективнішим способом і дає змогу доводити вміст олії у відходах не більш, ніж 1 %. Для екстракції використовують бензин, чотирихлористий вуглець або дихлоретан при температурі 60-85 °С. Розчинник від олії виділяють дистиляцією.

Отримана таким чином олія є так званою «сирою» олією. Вона містить домішки, з яких частина є бажаними, наприклад, вітаміни, а інша частина – небажаними. До небажаних домішок зараховують білки, фосфатиди, вільні жирні кислоти, речовини, які надають олії темного кольору, тому сиру олію рафінують.

Рафінація охоплює такі операції:

- гідратація;
- відкислотнення;
- знебарвлення;
- дезодорація.

Гідратація – це очищення олії від фосфатидів, яке відбувається завдяки введенню до підігрітої олії невеликої кількості води. Отримують так званий лецитиновий шлам, якій надалі використовують у фармацевтичній промисловості та для виробництва шоколаду. З огляду на хімічний склад лецитин, що міститься в цьому шламі, є естером гліцерину, в якому дві гідроксильні групи зв'язані з залишками жирних кислот, а третя – з похідною ортофосфатної кислоти.



Відкислотнення – це вилучення з олії вільних жирних кислот, які є продуктами її розкладу. Сира олія може містити до 2 % цих кислот, тоді як допустима норма – не більше 0,1 %.

Вільні жирні кислоти відокремлюють такими способами:

- додаванням стехіометричної кількості NaOH і відокремлення утвореного мила після відстоювання суміші впродовж декількох годин;
- відгонкою жирних кислот при 200–250 °С і пониженому тиску;
- естерифікацією жирних кислот гліцерином.

Знебарвлення – виконують для освітлення олії за допомогою адсорбції під час пропускання її крізь активоване вугілля.

Дезодорація – видалення речовин, які викликають запах олії (кетонів, альдегідів). Досягають дистиляцією олії при 150 °С і пониженому тиску у присутності водяної пари.

Олія широко застосовується, насамперед, як харчовий продукт. З ріпакової олії отримують маргарин. Льняну і конопляну олію використовують для виробництва фарб та лаків як головний плівкоутворювальний компонент. Арахісову, конопляну, макову і ріпакову олії використовують для одержання мила, косметичних засобів тощо.

1.3.2. Естерні (ефірні) олії та інші запашні речовини

До естерних олій належать олії, які отримують з дикорослих та декоративних рослин. Вони мають консистенцію олії, їм притаманні леткість і специфічний запах. З огляду на хімічний склад це суміш різних за природою органічних сполук (спирти, феноли, альдегіди, кетони, естери тощо), що не містять жирів. Ці речовини містяться в квітах, листі, коренях та насінні рослин. На рис. 1.13 наведені формули деяких компонентів, які входять до складу ефірних олій.

Фенілетиловий спирт має запах рози. Також застосовуються його естери. Наприклад, форміат має запах хризантем, а ацетат – фруктів та зелені.

Лінолілацетат – естер лінолевого спирту та оцтової кислоти. Це – безкольорова рідина з ароматом конвалії.

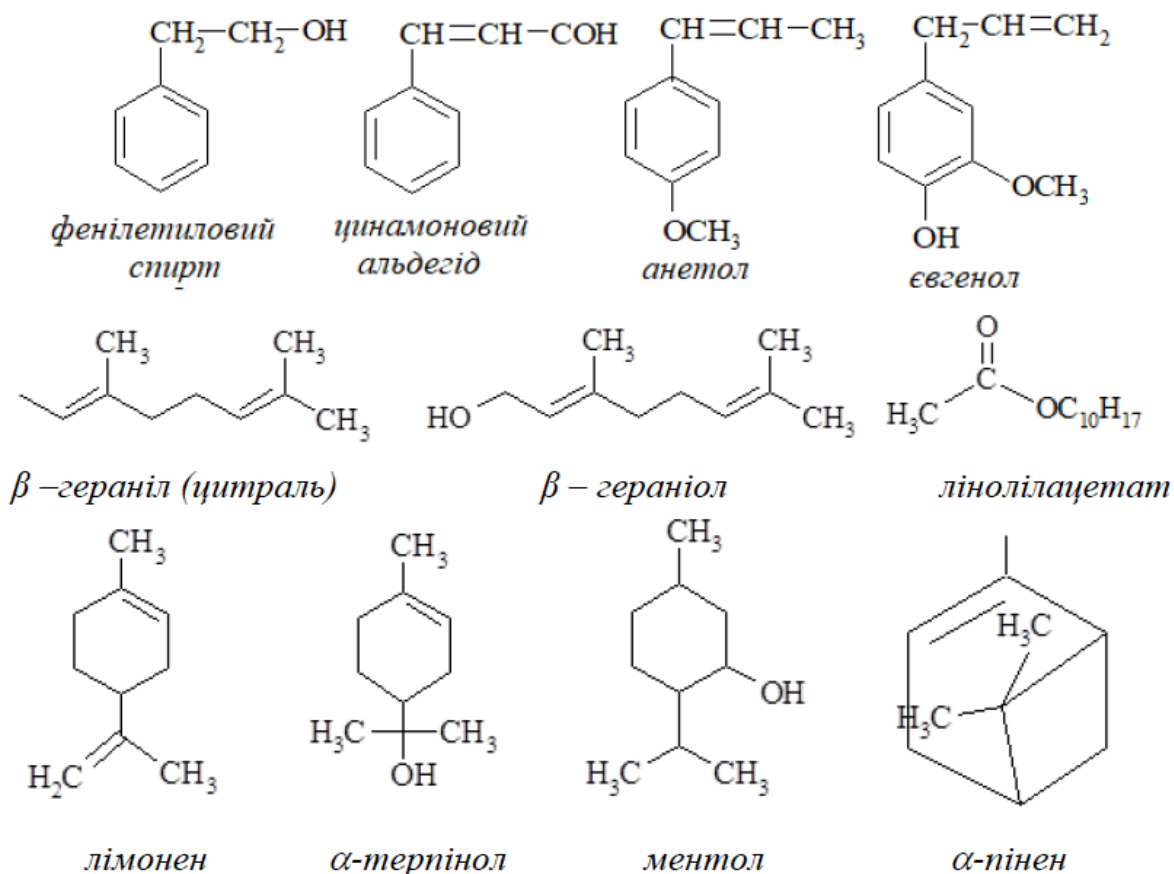


Рис. 1.13. Формули деяких хімічних сполук, що входять до складу ефірних олій

Цитраль – світло-жовта в’язка рідина з запахом лимону. Його використовують як ароматизатор в харчовій промисловості, в медицині як антисептик, який має протизапальну дію.

Лімонен теж має запах лимону.

Ментол – безбарвна кристалічна речовина, за структурною будовою монотерпеновий спирт, добре відомий через свій фізіологічний ефект створення відчуття холоду. Добре розчинний практично в усіх органічних розчинниках, дещо розчинний у воді. Ментол є складовою частиною багатьох ефірних олій. Найбільша кількість ментолу міститься у м’ятній олії, що є промисловим джерелом оптично чистого ментолу.

Пінені – α- і β-пінені – це найбільш поширені в природі терпени; входять до складу скипидарів та естерних олій. α-Пінен відокремлюють із скипидару сосни, β-пінен – з скипидару звичайної ялинки.

неприємний фекальний запах. Під дією морської води та повітря вона освітлюється та набуває сріблясто-сірого кольору та поступово твердішає. Тоді запах змінюється та становиться приємним. Кашалоти вивільняють амбру спонтанно, тому її збирають з поверхні моря або на узбережжі Індійського океану. Здобуту амбру подрібнюють, розчиняють в спирті та використовують у вигляді фільтрованого розчину.

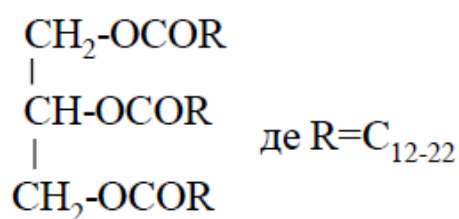
З огляду на хімію компонентами амбри є нелеткі політерпенові сполуки – *амбреїн*, *екіпростанол* та інші. Запах амбри забезпечують леткі сполуки: альдегіди, кетони, спирти, які утворюються внаслідок окиснення амбреїну киснем повітря.

Кастореум або боброва струя – виділення з особливих залоз річних бобрів – бура маса, яка має мускусний запах з присмаком дьогтю. Основні компоненти – ацетофенон, бензиловий спирт, бензойна кислота, борнеол, *n*-етилфенол, *o*-крезол, гваякол. Спиртовий екстракт кастореуму – душиста сполука і фіксатор запаху в парфумерній промисловості. Застосовують в медицині як антиспазматичний та заспокійливий засіб.

Речовини, що мають запах, застосовують для виробництва косметичних засобів, парфумів, шампунів, мила та зубних паст. З них також можна отримувати індивідуальні хімічні сполуки.

1.3.3. Рослинні і тваринні жири

Головна відмінність жирів від олій – до 15 °С жири є твердими речовинами. Природні жири – це суміш тригліцеридів – естерів гліцерину та вищих карбонових кислот з нерозгалуженими ланцюгами. Такі естери утворені з кислот, що мають парну кількість атомів вуглецю C₁₂–C₂₂. У гліцеридах можуть міститися фрагменти як однієї, так і декількох карбонових кислот.



загальна формула жирів

В жирах найчастіше виявляють фрагменти таких кислот: стеаринової, пальмітинової, міристинової, лауринової.

<i>стеаринова</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
<i>пальмітинова</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
<i>міристинова</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
<i>лауринова</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$

Водночас з фрагментами насичених карбонових кислот у жирах трапляються залишки ненасичених: олеїнової та лінолевої. Жири є неоднорідними сполуками – вони є сумішшю різних гліцеридів: 90 % маси становлять жирні кислоти і 10 % припадає на гліцерин. Вони також містять невелику кількість білкових речовин, вуглеводів, вітамінів та барвників.

З огляду на практичне застосування жири поділяють на харчові і технічні. Близька 80 % усіх жирів, що виробляються у світі, призначені для харчової промисловості. Іншу частину – технічні жири – використовують для виробництва мила, добування гліцерину, стеарину, олеїну та інших сполук.

Жири поділяють на рослинні і тваринні.

Рослинні жири – це какаоє масло, кокосовий жир, пальмовий жир та жир з пальмових зерен. Жири з рослинної сировини отримують пресуванням або екстракцією, подібно до того як і отримання олії. Для одержання рослинних жирів використовують сировину, наведену в табл. 1.7.

Таблиця 1.7

Вміст жиру в рослинній сировині

Назва рослинної сировини	Вміст жиру, %
Висушені зерна какао	50–55
Копра (висушені кокосові горіхи)	63–70
Мішанина з плодів олійної пальми	60–70
Насіння олійної пальми	40–50

Какаоє масло – світло-жовта тверда речовина з приємним запахом. $T_{\text{топлення}} = 33\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$. Видобувають з зерен какао, які містять близько 50 % жиру. Його використовують у фармацевтичній та харчовій промисловості. З нього виготовляють шоколад. Макуху, яка залишається після видалення какаоєвого масла, висушують, розмелюють і одержують порошок какао, який містить 30 % жирів.

Кокосовий жир – світло-жовта речовина без запаху і смаку з $T_{\text{топлення}} = 20\text{--}28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Одержують відповідно з кокосів пресуванням або екстракцією. Висушені кокосові горіхи можуть містити до 70 % жирів. Цей жир використовують для виробництва мила, лауринового і міристилового спиртів, а також гліцерину.

Пальмовий жир – тверда речовина апельсинового кольору з $T_{\text{топлення}} = 27\text{--}42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отримують з плодів олійної пальми. Він на відміну від інших жирів має інтенсивний помаранчовий колір, бо містить багато каротиноїдів (0,3–2,0 г/кг).

Тваринні жири. Сировиною для виробництва тваринного жиру є свинячий і волоний жири, а також молоко. Жир можна отримувати і з побічних продуктів м'ясної промисловості під час перероблення костей та ратиць великої рогатої худоби. Характеристику жирів і способи їх одержання наведено в табл. 1.8.

Таблиця 1.8

Температура топлення, способи одержання та застосування тваринних жирів

Назва жиру	$T_{\text{топлення}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	Способи одержання	Застосування
Масло	27–42	Центрифугуванням молока	Харчовий продукт
Смалець	41–51	Топленням свинячого жиру	Харчовий продукт; сировина для виробництва мила і косметичних засобів
Лій	40–55	Топленням волового жиру	Харчовий продукт; сировина для виробництва мила, свічок, мастильних матеріалів
Кістковий жир	21–22	Екстракцією водою, водяною парою або бензином костей тварин	Сировина для виробництва мила, стеарину й олеїну
Ратична олива	28–32	Екстракцією з ратиць худоби	У шкіряній промисловості, виробництві мастильних матеріалів

Масло – це харчовий продукт, який отримують з коров'ячого молока центрифугуванням. Молоко може містити від 3 до 6 % жиру.

Смалець і Лій утворюються внаслідок топлення свинячого та відповідно волового жиру. Крім того, що вони є харчовими продуктами, їх також використовують як сировину для виробництва мила, свічок та мастильних матеріалів.

Кістковий жир отримують екстракцією водою або бензином кісток тварин. Він складається переважно з гліцеридів стеаринової та олеїнової кислот. Кістки тварин можуть містити до 10 % жиру. Такий жир теж використовують для виробництва мила, стеарину і олеїну.

Ратична олива – це чистий олеїнат гліцерину з невеликою добавкою гліцеридів пальмітинової та стеаринової кислот. Його отримують екстракцією ратиць худоби і використовують у шкіряній промисловості та для виробництва мастильних матеріалів.

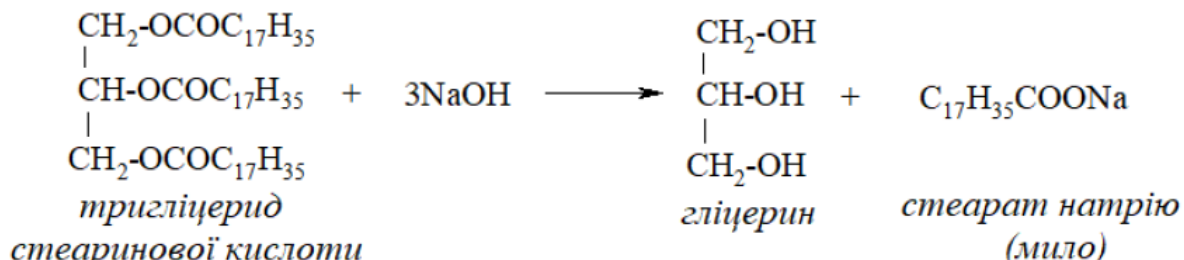
У рослинних та тваринних жирах можуть міститися різні за своєю природою залишки кислот як насичених, так і ненасичених (табл. 1.9).

Таблиця 1.9

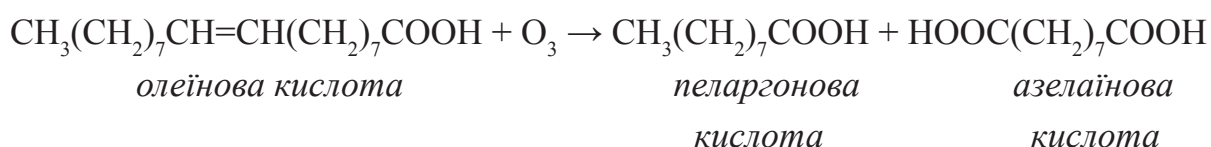
Склад жирних кислот у жирах

Назва	Частка кислот, %						
	Кислоти насичені				Кислоти ненасичені		
	Лауринова	Міристинова	Пальмітинова	Стеаринова	Олеїнова	Лінолева	Ліноленова
Масло какао	1	2	20	30	40	3	1
Кокосовий жир	48	18	10	2	7	1	2,5
Пальмовий жир	-	4	35	4	40	7	7
Жир з пальмового насіння	49	14	9	2	17	1	1
Масло	2,5	11	29	9	27	4	5
Смалець	-	2	20	15	40	10	10
Лій	-	3	25	19	43	3	0,5

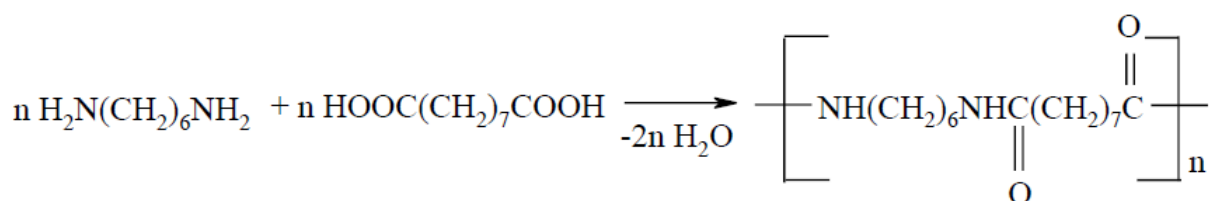
Гідролізом різних за природою тригліцеридів, що входять до складу олій та жирів, одержують гліцерин і жирні насичені або ненасичені кислоти. Лужним гідролізом (омиленням) отримують гліцерин і мило.



Гліцерин використовують для виробництва різноманітних хімічних продуктів, зокрема пластмас, лаків тощо. Озонолізом олеїнової кислоти одержують пеларгонову та азелаїнову кислоти:

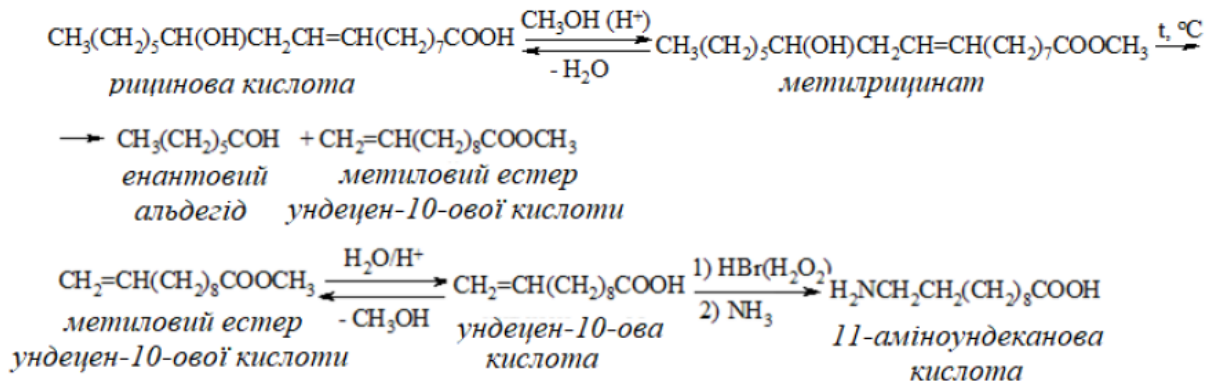


Пеларгонову кислоту використовують для синтезу естерів; азелаїнову – для одержання найлону-6,9. Для цього проводять її поліконденсацію з гексаметилендіаміном:



Ще один продукт сільськогосподарського виробництва – рицинову олію, окрім самостійного застосування в композиційних полімерних матеріалах, використовують для одержання деяких хімічних продуктів, зокрема амінокислот.

Для цього рицинову олію у присутності кислого каталізатора спочатку обробляють метиловим спиртом і отримують суміш метилових естерів, серед яких і метилрицинат. Метилові естери, порівняно з кислотами, мають значно нижчі температури кипіння, що дає змогу дистиляцією відокремити їх від інших продуктів. Надалі піролітичним розщепленням метилрицинату отримують енантовий альдегід та метиловий естер ундеценової кислоти. Гідролізуючи цей естер, отримують вільну кислоту, яку послідовним бромованням та амонілізом перетворюють на амінокислоту:



1.3.4. Походження і властивості восків

За нормальних умов воски є твердими речовинами, які під час легкого нагрівання переходять у м'який стан. За температури 40–90 °С вони розтоплюються без розкладу, утворюючи рідини з невеликою в'язкістю. Добре розчиняються в органічних розчинниках, але не розчинні у воді. Воски здатні змішуватись між собою, утворюючи однорідні суміші. Порівняно з жирами воски менш здатні до реакції омилення і застосовуються у виробництві паст для взуття, свічок, косметичних кремів, полірувальних засобів та звичайно у харчовій промисловості. Залежно від походження розрізняють різні групи восків (рис. 1.14).

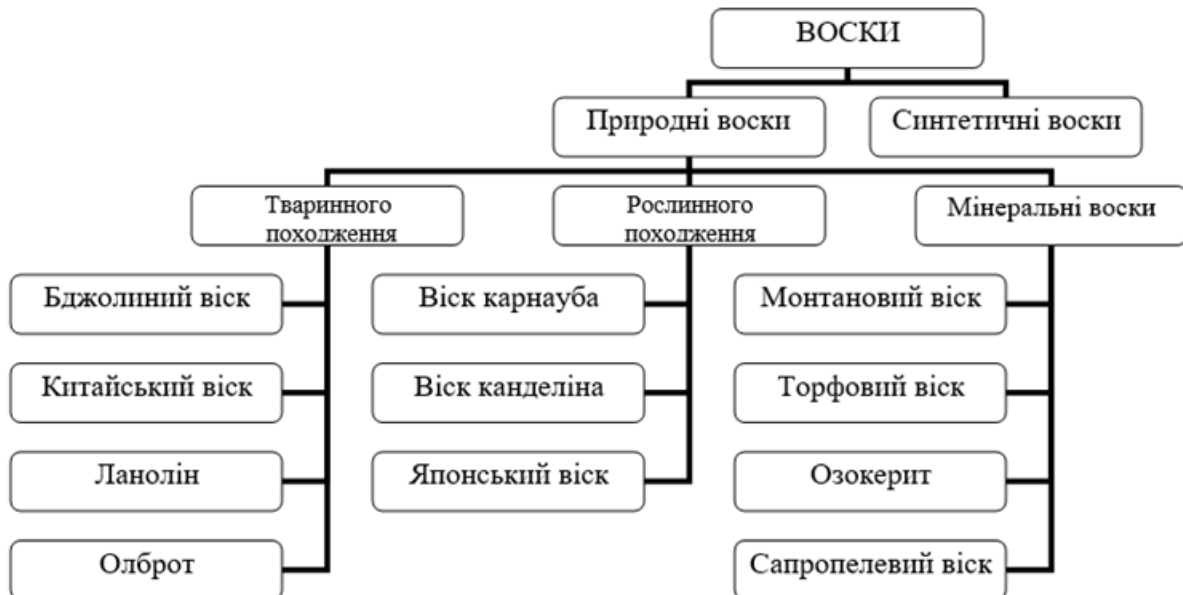
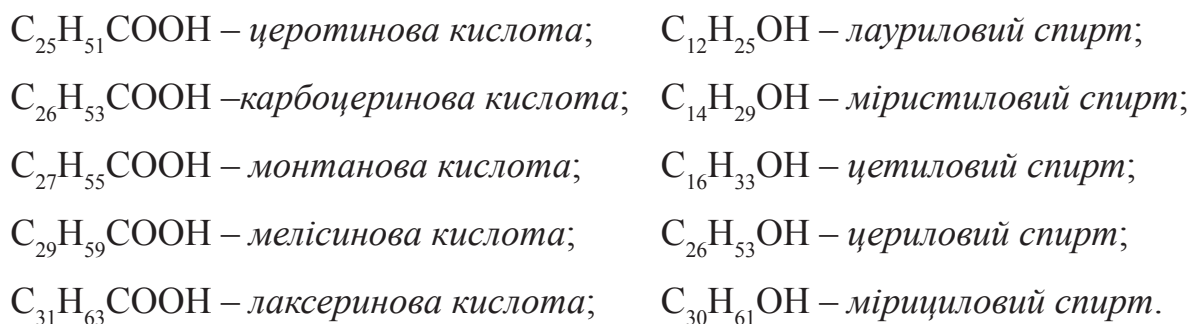


Рис. 1.14. Групи восків залежно від походження

Воски тваринного або рослинного походження містять у великій кількості естери вищих жирних кислот C_{24} – C_{32} та вищих одноосновних жирних і воскових спиртів. Іншими важливими домішками є вільні жирні кислоти та спирти, а також вищі вуглеводні.

Найпоширенішими є наступні карбонові кислоти та спирти:



В табл. 1.10 наведено деякі характеристики та джерела видобування восків тваринного та рослинного походження.

Таблиця 1.10

Температура топлення та джерела видобування восків тваринного та рослинного походження

Віск	$T_{\text{топлення}},$ °C	Основний компонент	Вміст, %	З чого одержують
Бджолиний віск	65	$C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ мерицилпальмітат	72	Виробляють бджоли
Китайський віск	80–83	$C_{22}H_{51}COOC_{26}H_{53}$ церилцеротинат	80	Виділяють з <i>Coccus ceriferus</i> Fabr (Китай)
Ланолін	36–40	суміш естерів	73	З овечої вовни
Олброт	44–50	$C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ цетилпальмітат	93	З рибацького жиру
Спермацет	41–49	$C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ цетилпальмітат	–	З жиру кашалоту та деяких інших китоподібних
Віск карнауба	80–85	$C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$ мірицилцеротинат	–	Листя пальми <i>Copernicia cerifera</i> (Амазонка)
Віск канделіна	80–88	суміш естерів парафіни $C_{31}H_{64}$	35 50	Листя мексиканського кактуса
Японський віск	51–55	суміш естерів	80	З плодів дерева <i>Rhus succedanea</i> (Китай, Японія, Індонезія)

Воски тваринного походження

Бджолиний віск отримують на пасіках після викачування меду. Віск промивають і плавлять разом з водою, щоб позбутися механічних домішок. Кінцевою операцією є вибілювання воску за допомогою пероксиду водню. Основним компонентом є мерициловий естер пальмітинової кислоти, також він містить близько 13 % церотинової кислоти та стільки ж вуглеводнів $C_{19}-C_{21}$.

Китайський віск виділяють з червця *Coccus ceriferus Fabr.*, який вирощують у Китаї на листях китайського ясеню. Цей віск є зернистою, крихкою й блискучою речовиною жовтого кольору. Головною складовою китайського воску є цериловий естер церотинової кислоти.

Ланолін – прозора світло-жовта речовина. Отримують з овечої вовни під час її прання у водному розчині мила або екстракцією розчинниками перед переробленням вовни на текстильні матеріали. Ланолін є сумішшю різних за природою естерів з домішками вищих карбонових кислот та спиртів. Використовують цей віск для виробництва лікарських препаратів та косметичних кремів.

Олброт – біла прозора маса. Виділяють з риб'ячого жиру. Цетилпальмітат є основною складовою. Використовують для виробництва косметичних і фармацевтичних препаратів.

Спермацет (цетин). В голові кашалота є фіброзний мішок, який заповнений спермацетовою олією, в ній міститься від 8 до 20 % спермацету. Його виділяють з олії виморожуванням і фільтруванням або кристалізацією з розчинників. Спермацет кристалізується у вигляді блискучих, жирних на дотик пластівців. Він складається переважно з цетилпальмітата та вільного цетилового спирту. Для воскових покриттів він занадто м'який, тому його використовують для виробництва свічок, кремів та мазей.

Воски рослинного походження

Віск карнауба – тверда зеленкувата речовина, є одним з найважливіших рослинних восків. Міститься в листі пальми *Copernicia cerifera*, яка росте в долині Амазонки. Для одержання воску листя висушують, нарізають спеціальним способом і отримують віск у вигляді порошку. Розтоплений і вилитий на гладку поверхню віск карнауба утворює дзеркальну плівку. До складу входить міроцилцеротинат – найбільш стійкий з усіх природних восків.

Віск канделіла є жовтою крихкою масою. Отримують з листя мексиканського кактуса вимочуванням їх у воді. Цільовий продукт піддають екстракції та відбілюванню. Містить тільки 35 % естерів. Основну частину складають парафінові вуглеводні здебільшого $C_{31}H_{64}$.

Японський віск – м’яка світло-жовта рідина, яку одержують з плодів дерева, що росте у Китаї, Японії та Індонезії. Має нетиповий склад – 80 % гліцеридів вищих жирних кислот, тобто є рослинним жиром.

Мінеральні воски

В табл. 1.11 міститься інформація стосовно джерел знаходження, складу та температур топлення *мінеральних восків*.

Таблиця 1.11

Температура топлення, склад та джерела видобування мінеральних восків

Вид воску	$T_{\text{топлення}}, ^\circ\text{C}$	Склад	З чого отримують	Напрямки використання восків
Парафіновий віск	48–56	Парафіни $C_{18}-C_{35}$	Кристалізацією масляної фракції нафти	Виробництво: -герметиків; -кальки; -кольорових олівців; -свічок; -мазей; -косметич. засобів; -кремів для взуття та ін.
Озокерит	58–100	Суміш твердих (49,5%), рідких (45%) насичених вуглеводнів і смол (5%)	Екстракцією руди бензином	
Церезин	54–77	Суміш насичених вуглеводнів $C_{36}-C_{55}$	Змішуванням озокериту з парафінами	
Торфовий віск	72–85	Естери – 50–52 %; карбонові к-ти – 35–40 %; вуглеводні – 5–7 %; спирти – 2–3 %	Екстракцією торфу бензином	
Монтановий віск	85–90	Близький до торфяного, але містить менше низькомолекулярних сполук	Екстракцією бурого вугілля бензином або бензолом	

Парафіновий віск. Після відділення від сирової нафти летких фракцій (бензину, гасу, лігроїну) залишається парафіновий дистилат, який є висококиплячою олійною фракцією. З неї парафін виділяють кристалізацією. Парафін стійкий до дії світла, тепла та повітря. Розчинники жирів розчиняють парафін при нагріванні, але при охолодженні він викристалізовується з розчину. Кислоти та луги на парафін не діють.

Озокерит. Утворює разом з нафтою підземні прошарки. Його добувають з руди, екстрагуючи її важкими бензинами (Т. кип. 100–200 °С) в штатах Юта і Техас в США, а також в РФ та Польщі. Сирій озокерит для звільнення від сторонніх домішок розплавляють і промивають спочатку водою, потім кислотою, а потім вибілюють спеціальною відбілювальною глиною. Тому в залежності від ступеню відбілювання він буває чорним, зеленим, жовтим або білим. Озокерит має вищі температури топлення, ніж парафін, він практично повністю складається з високомолекулярних вуглеводнів. Кислоти та луги на нього також не діють. Він здатен утримувати олії та деякі інші добавки. Не розчиняється в летких спиртах. Його розчинниками можуть бути бензол, гас та інші вуглеводні.

Церезин – суміш насичених, в основному аліфатичних, вуглеводнів C_{36} – C_{55} – отримують змішуванням озокериту з парафіновим воском. Товарний церезин має температури топлення від 54 °С до 77 °С в залежності від кількості і сорту парафіну, використаного як добавки; застосовується у виробництві мастик для підлоги та кремів для взуття, для виготовлення свічок, кольорових олівців тощо.

Торфовий віск – отримують екстракцією бензином при 80 °С верхового бітумного торфу. Продукт, який отримують, містить 60–75 % воску і 25–40 % смол; складається з естерів (50–52 %), карбонових к-т (35–40 %), вуглеводнів (5–7 %) та спиртів (2–3 %). Смоли з воску екстрагують бензином, охолодженим до 0–5 °С. Нерозчинну частину промивають розчинником, та отримують знесмолений віск. Різними методами очистки обезсмоленого воску одержують рафінований віск.

Горний або монтановий віск займає проміжне положення між рослинними і мінеральними восками, його одержують з бурого вугілля. Окраска неочищеного горного воску буває від бурої

до чорної. Для очистки його промивають кислотою і вибілюють. Очищений горний віск має невелике забарвлення при нагріванні має запах бітуму або асфальту. Він є досить твердим, стійким до подряпання, наближуючись в цьому сенсі до карнаубського воску. Завдяки цим властивостям, горний віск використовують як компонент засобів для полірування, для виготовлення свічок та як добавку для підвищення температур топлення більш м'яких восків.

1.4. НАТУРАЛЬНІ БАРВНИКИ. ЛІКАРСЬКІ ПРЕПАРАТИ. БІЛКИ

1.4.1. Барвники природного походження

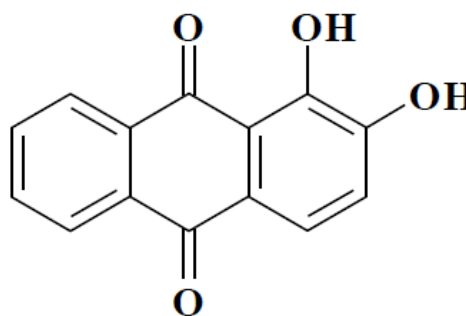
До натуральних барвників належать забарвлені органічні сполуки, що містяться в шкірі, мікроорганізмах та рослинах (квітах, листі, овочах, насінні тощо).

Натуральні барвники використовують:

- у текстильній промисловості;
- для забарвлення шкіри;
- у харчовій промисловості;
- для отримання косметичних засобів;
- у фармацевтичній промисловості;
- як антиоксиданти, каталізатори, індикатори тощо.

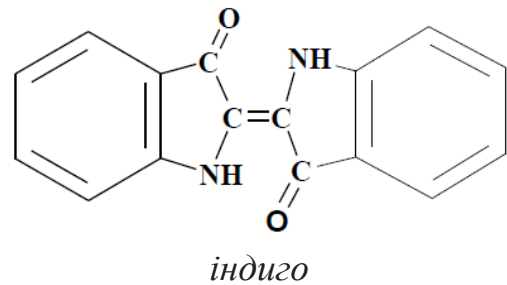
Найбільш відомими барвниками для забарвлення тканин є *алізарин*, *пурпур античний* та *індиго*.

Алізарин – 1,2-дигідроксі-антрахінон – червоні кристали; практично не розчинні в воді, помірно розчиняються в етанолі, добре розчиняються в естерах, бензолі, оцтовій к-ті, лугах. Міститься у вигляді глікозида у коренях марени красильної (*Rubia tinctorium*), з неї цей барвник отримували у давнину. В 1869 році К. Гребе і К. Ліберман вперше синтезували алізарин з антрацену. Цей синтез був першим синтезом природного барвника. Зараз в промисловості алізарин отримують реакцією Дюма з 2-антрахінонсульфо кислоти або з 2-хлорантрахінона у присутності окиснювача (KNO_2).



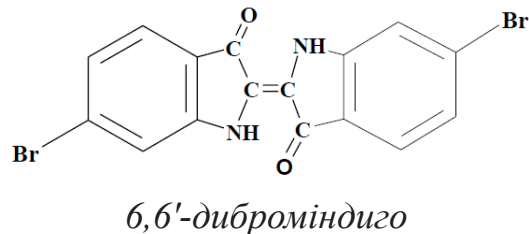
алізарин

Індиго – один з найдавніших натуральних барвників, який мав велике практичне значення. Його отримували з тропічних рослин роду *Indigofera*, а також з деяких інших індигоносів, які проростали в більш північних широтах. Це темно-сині кристали з мідним



блиском. Розчиняються в аніліні, нітробензолі, хлороформі, в оцтовій та сірчаній кислотах. Не розчинні у воді, розчинах луку, етанолі. З появою у ХІХ столітті більш дешевого і чистого синтетичного барвника природний втратив своє значення.

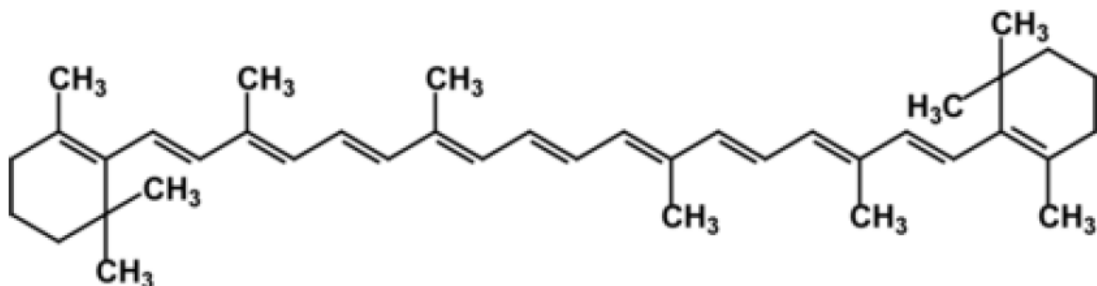
Пурпур античний – природна речовина червоно-фіолетового кольору; міститься в залозах морських молюсків – *мурекс*. За хімічним складом пурпур античний – похідна індиго – 6,6'-диброміндиго.



Його використання як барвника приписують фінікійцям і було відомо вже за 1600 років до н. е. У стародавньому Римі одяга, забарвлена пурпуром, вирізняла знать від простого люду. Пурпур цінився так само як золото або срібло. Щоб здобути 1 г пурпуру використовували 10 000 молюсків. Спосіб виготовлення був великою таємницею, яка переходила від батька до сина у спадок.

Далі піде мова про натуральні барвники, які використовують у харчовій промисловості.

β -Каротин (E160a) є барвником, який найбільш широко використовують для надання продукту жовтого або помаранчевого кольору.

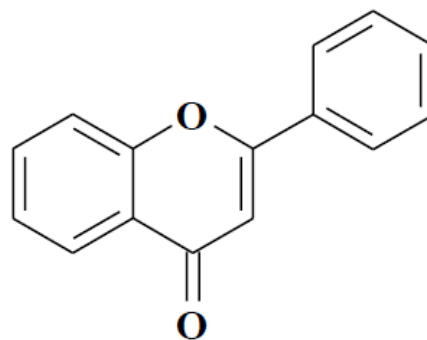


Його використовують для виготовлення сирів, вершкового масла, різних соусів, майонезів, макаронів, напоїв та ін. Найбільш цінним джерелом β -каротину є водорості *D. salina*. З неї отримують барвник, який містить 96 % цього пігменту. Суміш каратинів з пальмової олії містить 35 % α -каротину і 65 % β -каротину. Синтетичний β -каротин надає відтінки червоно-помаранчеві, тоді як натуральний жовто-помаранчевий. До того ж барвники на основі натурального β -каротину є більш стійкими порівняно з синтетичними.

Антоціаніни (E163) – натуральні пігменти, які відносять до класу флавоноїдів. Ці поліфенольні сполуки відповідають за забарвлення від рожевого до темно-синього кольору різних овочів, фруктів та квітів.

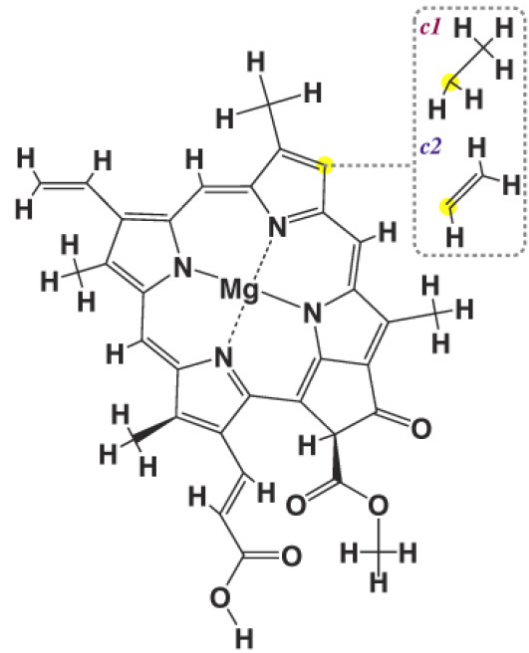
Флавоноїди отримують з кожуре винограду темних сортів, чорної смородини, бузини, вишні, чорниці, горобини, ожини. Флавоноїди змінюють колір в залежності від рН. Червоний колір з ростом рН змінюється на блакитний, далі на зеленуватий. До того ж флавоноїди мають велике значення в харчуванні, тому що можуть запобігати серцево-судинним хворобам, також їм властива антиканцерогенна, антибактеріальна та антивірусна дія. Використовують для виробництва кондитерських виробів, напоїв, молочних продуктів (зокрема десертів та йогуртів), у фармацевтиці та косметичці.

Представником цієї ж групи барвників є так званий **єнобарвник** (E-163i). Його одержують із темних сортів винограду у вигляді рідини насиченого червоного кольору. Він представляє собою суміш забарвлених, різних за будовою органічних сполук, в першу чергу антоціанів і катехінів. Забарвлення продукту єнобарвником залежить від рН: в кислому середовищі воно червоне, в нейтральному та слаболужному має синій відтінок. Тому в кондитерській промисловості єнобарвник застосовують разом з органічними кислотами для надання необхідного рН.



флавоноїдний фрагмент

Зелені відтінки харчовим продуктам надає натуральний барвник *хлорофіл* – зелений пігмент, який забарвлює рослини в зелений колір, за його участю здійснюється фотосинтез. За хімічною будовою – це група складних магнійвмісних органічних внутрішньокомплексних сполук. Хлорофіли мають порфіринову будову та по структурі є близькими до гемоглобіну крові. Він зареєстрований як харчова добавка (E140).



Похідною хлорофілу є ще один барвник – *мідний хлорофілін* (E141). Отримують ці барвники з рослин та водоростей. Використовують для виготовлення фруктових та овочевих консервів, різних супів та напоїв, желе та лікерів.

Наступний барвник має назву *аннато* (E160b) – і також відноситься до групи каротиноїдів. Його добувають з насіння орлеанового дерева, яке росте в Центральній та Північній Африці. З насіння аннато виділяють водорозчинний пігмент норбіксин та жиророзчинний біксин. Розчин має забарвлення від помаранчевого до червоно-коричневого. Використовується для виготовлення маргарину, сирів, десертів, морозива, лікерів, косметики тощо.

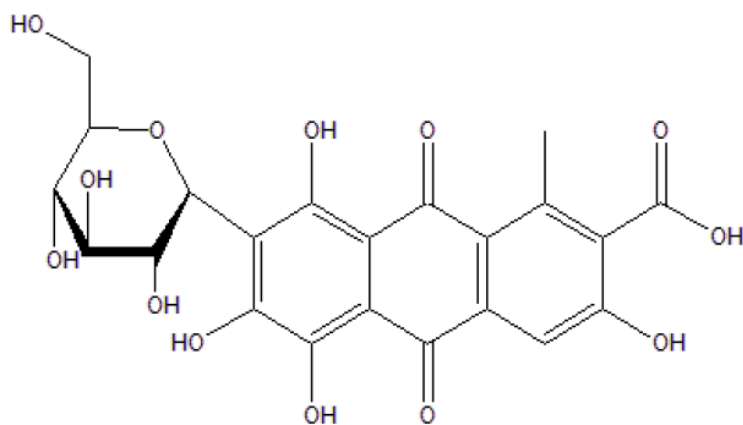
Барвник E 160b входить в список дозволених харчових добавок в Україні та більшості європейських країн як добавка, нешкідлива для здоров'я людини. Деякі вчені вважають що аннато може надати позитивний ефект у боротьбі з раковими захворюваннями, тому що має протипухлинну дію. У той же час вважається, що алергенні властивості аннато ще мало вивчені. Широкі алергічні дослідження добавки проводилися лише один раз – у 1978 р., коли її випробували на 61 пацієнті, що страждали від хронічної кропив'янки та набряку Квінке. В ході дослідження, 26 % пацієнтів відреагували на вживання цієї добавки через 4 години після прийому їжі, що є найгіршим результатом у порівнянні з реакцією на деякі натуральні

і синтетичні барвники (*амарант* (9 %), *тартразін* (11 %), *жовтий сонячний захід FCF* (17 %), *продовольчий червоний 17* (16 %), *понсо 4R* (15 %), *еритрозін* (12 %) і *діамантовий блакитний* (14 %). В даний час дослідження впливу аннато на алергічні реакції тривають. Ряд вчених вважає аннато одним з найсильніших алергенів в їжі.

Паприка (E160c) – яскраво-помаранчевого кольору барвник групи каротиноїдів. Джерелом паприки є плоди червоного перцю. Випускається у вигляді олеорезину – це екстракт ефірних олій з плодів перцю, або у вигляді молотої паприки. Добавка E 160c містить пігменти: каротин (провітамін А, жовтий пігмент), капсантін і капсорубін. Також до складу барвника E 160c входять деякі жирні кислоти – олеїнова, ліноленова, стеаринова, пальмітинова і міристинова. Добавка E 160c призначена переважно для фарбування харчових продуктів або відновлення кольору, втраченого під час термічної обробки.

Фарбувальна здатність молотої паприки значно нижча, ніж в олеорезину, тому її переважно використовують і якості спеції. Основним споживачем паприки є м'ясна промисловість. У харчовій промисловості барвник E 160c застосовується для фарбування майонезів, маргаринів, чіпсів, спреїв та соусів на жировій основі. Для цих продуктів застосовується жиророзчинний барвник. Вододисперсна добавка E 160c застосовується для фарбування молочних десертів, морозива, соусів на водній основі і сирів. Також барвник E 160c входить до складу апельсинових соків, цукерок, сумішей спецій і емульгованих м'ясопродуктів. За об'ємами світового споживання доля паприки у виробництві барвників складає 20 %. Олійні смоли паприки можна віднести до категорії безпечних для здоров'я людини добавок, так як не існує жодного факту негативного впливу барвника E 160c на організм людини.

Куркумін (E100) – отримують з коренів рослини куркуми (*Curcuma longa*). Кольор порошку: помаранчево-жовтий або жовто-коричневий. Вперше структура куркуміна була визначена в 1910 році. За своєю хімічною природою куркумін (1,7-біс(4-гідрокси-3-метоксифеніл)-1,6-гептадієн-3,5-діон) – це поліфенол загальної формули $C_{21}H_{20}O_6$, який легко розчиняється в спирті та ефірі, але є абсолютно нерозчинним у воді. У лужному розчині до-



кармінова кислота

Кармін є дуже світло- та термостабільним пігментом, нечутливим до дії спирту. Для виготовлення кілограму карміну потрібно 150 тис. комах. Їх збирають в період, передуючий відкладанню яєць. У цей час вони мають червоне забарвлення. Оболонки комах висушують, обробляють розчинником, а рештки фільтрують. Кармін є досить дорогим барвником, тому що процес виготовлення є доволі складним. Проте він має глибокий пурпурно-червоний відтінок, який неможна отримати, використовуючи синтетичні замінники.

Кармін незамінний барвник для м'ясопереробної промисловості. Його використовують як при виробництві сирокочених продуктів, так і при термічній обробці ковбасних виробів. Водорозчинний кармін – єдиний натуральний барвник, який використовується для виготовлення вареної шинки. Він також широко використовується для фарбування оболонок у різні відтінки червоного кольору (часто у поєднанні з аннато).

Червоний колір деяким фруктовим йогуртам, соусам, жувальним гумкам, морозиву та іншим продуктам може надавати ще один натуральний барвник – **буряковий червоний** (бетанін) (E162) – це недорогий барвник, який отримують з буряка і використовують в продуктах, які не піддаються термічній обробці та зберігаються в непрозорій упаковці.

Шляхом контрольованого нагрівання глюкози, сахарози, фруктози або декстрози отримують різноманітні **карамельні барвники** (E150). Вони мають різні відтінки коричневого кольору, є відносно дешевими і використовуються переважно для виготовлення алко-

гольних і безалкогольних напоїв та кондитерських виробів. Зі смаженого ячмінного солоду отримують так званий **солодовий екстракт** темно-коричневого кольору. Використовують для забарвлення безалкогольних напоїв, пива, лікерів, бісквітів та інших кондитерських виробів.

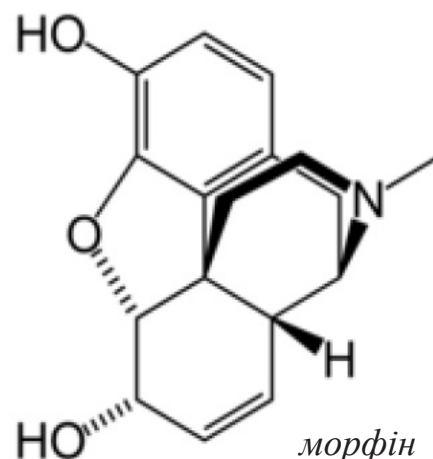
Відтінки від сірого до чорного отримують при використанні барвника **вугілля** (E153). Добавка являє собою подрібнене та ретельного очищене кам'яне вугілля. Останнім часом E153 отримують термічною обробкою рослинної сировини (дерева, торфа, шкарлупи горіхів та ін.) для зменшення вмісту небажаних домішок. Сировину поміщають у спеціальні установки, де за допомогою високої температури і високого тиску рослинні матеріали перетворюються на рослинне вугілля (метод карбонізації). Добавка E153 є дозволеною в Україні та деяких інших країнах, проте у США, цей барвник заборонений.

1.4.2. Алкалоїди

Природна сировина здебільшого містить хімічні сполуки, яким притаманні лікувальні властивості. Велика кількість алкалоїдів, глікозидів, гормонів, антибіотиків, а також вітаміни в промислових масштабах отримують з натуральної сировини рослинного та тваринного походження. Ці речовини одержують у невеликих кількостях, проте за своїми лікарськими властивостями вони перевищують аналогічні синтезовані препарати.

Алкалоїди містяться в коренях, листі, корі та насінні деяких рослин. У рослинах вони є у вигляді солей або органічних і мінеральних кислот. Виділяють алкалоїди з рослинної сировини екстракцією з використанням органічних розчинників або води. Основними представниками алкалоїдів, які відіграють велику роль у лікарській практиці, є морфін, кокаїн, кофеїн та хінін.

Морфін належить до алкалоїдів, які отримують з маку. З недозрілого маку отримують опіум, що містить

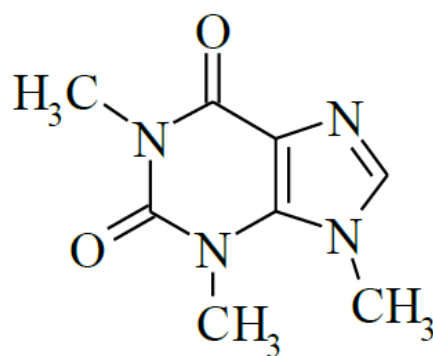


близько 10 % морфіну. Виділяють морфін екстракцією подрібненої речовини водою, що містить гідросульфат натрію. З концентрованого водного розчину морфін виділяють висаджуванням. З 1000 кг макової соломи отримують 800 г морфіну. Окрім маку морфінові алкалоїди містяться в деяких інших рослинах: стефанія, луносеменник, кротон, коккулус, окотея. До речі, цікаво, що у 2006 році за допомогою генної інженерії вчені з Індії вивели сорт маку, який не містить морфіну.

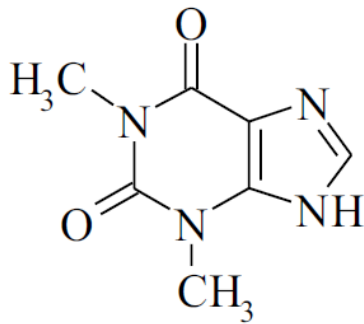
Кофеїн – 1,3,7-триметилксантин – ксантиновий алкалоїд, знаходиться у листях і бобах кавового дерева, чаю, мате (*maté* – також відомий як *парагвайський чай* – суше листя вічнозеленої кущової рослини *гостролист парагвайський* (йєрба-мате, *yerba mate*, *Ilex paraguariensis*), що з прадавніх часів використовується південноамериканськими індіанцями для заварювання тонізуючого напою з такою ж назвою), а також у невеликих кількостях у какао та горіхах кола. Стимулятор центральної нервової системи, компонент тонізуючих напоїв та полегшуючих дихання лікарських засобів. У рослинах кофеїн відіграє роль природного пестициду, який паралізує та вбиває комах-паразитів.

Кофеїн – безбарвна, гіркою смаку, кристалічна речовина, за структурною будовою гетероциклічний алкалоїд пуринового ряду. Вперше був синтезований з кавового екстракту в 1821 році. В промисловості його отримують трьома способами: виділяють зі смажених кавових зерен, які містять 0,75–1,5 % кофеїну, екстрагуючи теплою водою, а потім вакуумуванням одержують кристалічний продукт; екстракцією меленого чайного листа, які містять 1,5–3,5 % кофеїну; екстракцією горішків коли, які містять близько 2 % кофеїну.

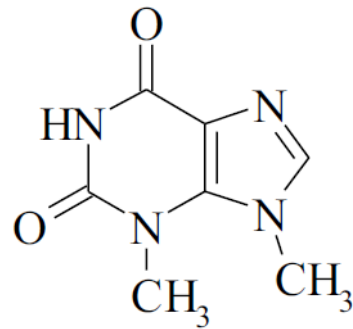
Напої, що містять кофеїн – кава, чай, енергетичні напої – популярні настільки, що кофеїн є найрозповсюдженішим легальним психотропним наркотиком у світі. У природі кофеїн зустрічається у різних концентраціях разом із іншими ксантиновими алкалоїдами *теофіліном* та *теоброміном*, які є кардіостимуляторами.



кофеїн



теофілін



теобромін

Головним джерелом кофеїну є кавові боби (насіння кавового дерева), з яких готується кава. Вміст кофеїну у каві може широко змінюватись в залежності від сорту кавових бобів та методу приготування, але в середньому одна порція кави (30 мл) містить від 40 мг кофеїну для еспресо з арабіки до 100 мг для міцної кави.

В загальному, добре просмажена кава містить менше кофеїну, ніж слабо просмажена. У каві також міститься невелика кількість теофіліну і зовсім немає теоброміну.

Багато культур використовують чай як джерело кофеїну. Чай зазвичай містить приблизно вдвічі менше кофеїну ніж кава, залежно від міцності напою. Деякі сорти чаю, наприклад чорний, містять трохи більше кофеїну, ніж інші сорти. У чаї також знаходиться невелика кількість теоброміну і дещо більше теофіліну, ніж у каві.

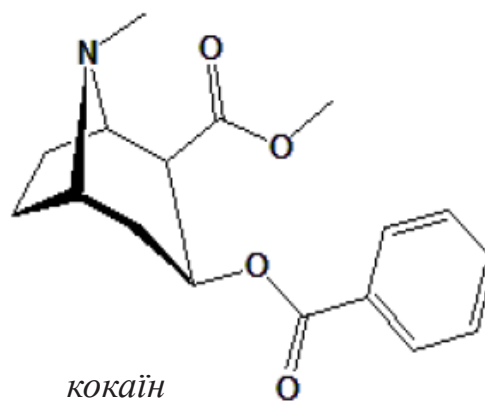
Кофеїн також є інгредієнтом безалкогольних напоїв таких як кола, що виготовляється із горіхів кола. Безалкогольні напої зазвичай містять від 10 до 50 мг кофеїну на порцію. На відміну від них енергетичні напої містять близько 80 мг кофеїну на порцію.

Шоколад, що виготовляється з какао, є слабким стимулятором, переважно завдяки вмісту в ньому теоброміну та теофіліну, хоча він також містить невелику кількість кофеїну. Але вміст цих речовин у шоколаді надто малий для ефекту, який можна порівняти із дією кави на організм людини. Плитка молочного шоколаду вагою 28 г містить приблизно стільки кофеїну, як і чашка декофеїнізованої кави.

Як діуретик кофе прискорює вимивання кальцію. Великі дози кофеїну пов'язують із ризиком виникнення остеопорозу – захворювання, при якому кістки стають ламкими.

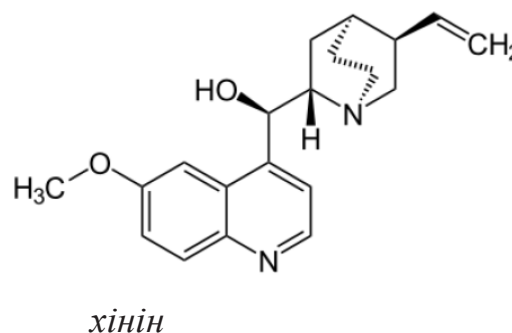
Кофеїн також продається як медикамент у вигляді таблеток.

Кокаїн (метиловий етер бензоїлекгонін) – алкалоїд тропанового ряду, який має анестезуючу та наркотичну дію. Одержують з листя червоного дерева, яке росте в тропічних лісах. Подрібнене листя обробляють вапняним молоком і екстрагують етером. Етерну витяжку після відгонки розчинника концентрують і розчиняють у 5 %-вій сульфатній кислоті. Розчин окиснюють калій перманганатом при 50 °С і знову здійснюють екстракцію етером. Після видалення розчинника отримують кристалічний кокаїн.



До початку ХХ століття кокаїн використовували в медицині як анестезуючий засіб. В наш час продаж кокаїну заборонений, оскільки він є одним з найпоширених наркотичних засобів.

Хінін міститься в корі хінного дерева. Він належить до найстаріших природних ліків, які використовує людство. Планації хінних дерев розміщені в тропічному поясі, зокрема на Яві, Ямайці, Цейлоні, та в Індії. Для виробництва хініну використовують кору 15–25-річного дерева. Кора хінного дерева містить 8 % хініну у вигляді солі хінінової кислоти і таніну.



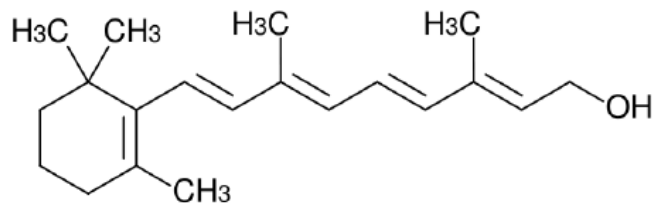
Для одержання хініну кору подрібнюють, обробляють вапняним молоком і екстрагують бензолом. Бензольний розчин переносять в екстрактор, що містить розведений розчин сульфатної кислоти. Хінін переходить у водний розчин, а бензол повертають у процес. Водний розчин очищують активованим вугіллям і після відокремлення вугілля хінін висаджують з концентрованого розчину.

У вигляді гідрохлориду хінін випускається фармацевтичною промисловістю як антималярійний препарат. Він спричиняє місцево-анестезувальну, анельгезуючу та жарознижувальну дію.

1.4.3. Вітаміни

З рослинної сировини можна отримувати і деякі вітаміни. Це провітамін А, вітаміни С, Е, F. Проте більшість інших вітамінів також містяться в рослинній або тваринній сировині, яку споживає людина. І інформація про ці сполуки має надзвичайне значення не стільки з хімічної точки зору, скільки з позицій їх фізіологічної дії в живому організмі. Адже від наявності знань про різні види вітамінів, джерела їх знаходження та значущості для організму залежить стан здоров'я кожної людини. Тому ми вважаємо за доцільне в рамках цього курсу ширше розглянути це питання.

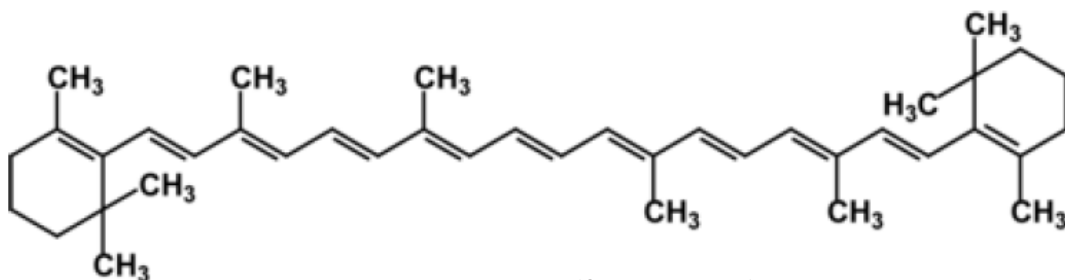
Вітамін А також має назву ретинол. Він розчиняється в жирах, тому для його засвоєння кишковим трактом потрібні жири, а також мінеральні речовини. Існує дві форми цього вітаміну: вітамін А (ретинол) і провітамін А (каротин), який в організмі людини перетворюється у вітамін А внаслідок окиснювального розщеплення.



ретинол (вітамін А)

Вітамін А корисний для зору, кісток, шкіри, волосся, а також роботи імунної системи. Кращими джерелами вітаміну А є: риба-жир та печінка, також вершкове масло, яєчні жовтки, вершки та цільне молоко.

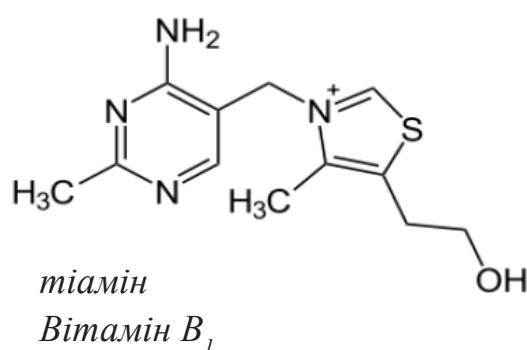
Провітамін А (каротин) міститься в моркві, шпинаті, капусті, салаті, помідорах, а також у пальмовій олії. Вміст провітаміну А в пальмовій олії сягає 0,1–0,2 %, а в моркві 0,01 %.



провітамін А (β-каротин)

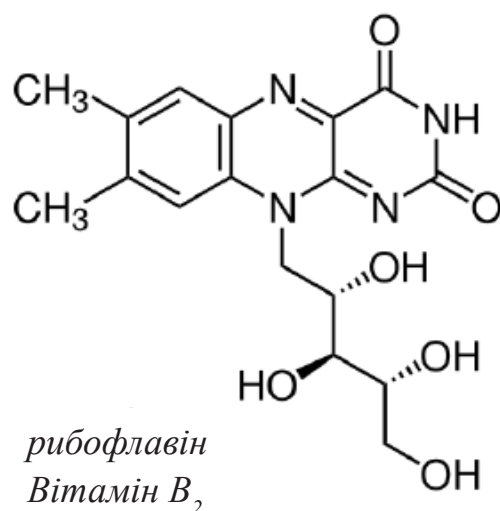
Для отримання цього вітаміну з моркви її подрібнюють і двічі пресують. Утворений після першого і другого пресування сік фільтрують і нагрівають до 90 °С. Осад промивають спиртом і висушують у вакуумній сушарці. Сухий напівпродукт подрібнюють і здійснюють екстракцію каротину бензином. З концентрованого екстракту після охолодження виділяють кристали каротину. Зберігають каротин у пляшках з темного скла. З 1000 кг моркви отримують 50 г каротину. Каротин, крім застосування у фармації, використовують для забарвлення харчових продуктів, наприклад, маргарину.

Вітамін B_1 , або тіамін – водорозчинний вітамін. У природі синтезується рослинами і деякими мікроорганізмами (найбільше його міститься в дріжджах, хлібних злаках, картоплі). В організм людини і більшості тварин тіамін надходить з їжею. Його нестача в раціоні викликає гіповітаміноз, а відсутність його призводить до розвитку хвороби бері-бері, що характеризується ураженням периферичних нервів, серцево-судинної, травної та м'язової систем. Фізіологічне значення тіаміну зумовлюється його участю у процесах обміну речовин. Потреба в тіаміні для дорослої людини становить 2–3 мг на добу і збільшується взимку, при вживанні великої кількості вуглеводів.



Вітамін B_2 (рибофлавін) бере участь в процесах росту, регуляторно впливає на стан центральної нервової системи, процеси в роговиці, кришталику ока, забезпечує світловий і кольоровий зір.

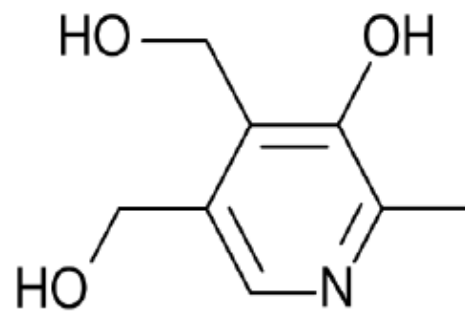
В чистому вигляді – помаранчево-жовтий порошок, важко розчинний в воді, але на світлі швидко руйнується під впливом



ультрафіолетових променів. Тому продукти харчування, багаті на B_2 , зберігають у місцях, захищених від сонця. Втрати вітаміну під час кулінарної обробки невеликі, при стерилізації, варінні – не більше 20 %. Рибофлавін руйнується під дією світла, погано розчиняється у воді (розчинність підвищується при зниженні рН) і спирті. Рибофлавін є похідною гетероциклічної сполуки ізоалоксазина, зв'язаного з багатоатомним спиртом рибітом. Біологічно активною формою рибофлавіну є флавінаденін-дінуклеотид, що синтезується в організмі людини в нирках, печінці й інших тканинах. Інше похідне рибофлавіну – рибофлавін-5-фосфорна кислота – зустрічається в природному вигляді в дріжджах. Завдяки їм забезпечується нормальний хід окислювально-відновних процесів в організмі. Вітамін B_2 широко розповсюджений у природі. В організм головним чином надходить із м'ясними й молочними продуктами

Вітамін B_6 (піридоксин) необхідний для засвоєння білків і жирів, сприяє утворенню червоних кров'яних тілець. Регулює стан нервової системи, запобігає шкірним запаленням, підтримує у хорошому стані зуби і ясна, впливає на роботу мозку – підвищує продуктивність когнітивних функцій. Відомо, що люди з високими концентраціями цього нутрієнта мають кращі показники функції пам'яті.

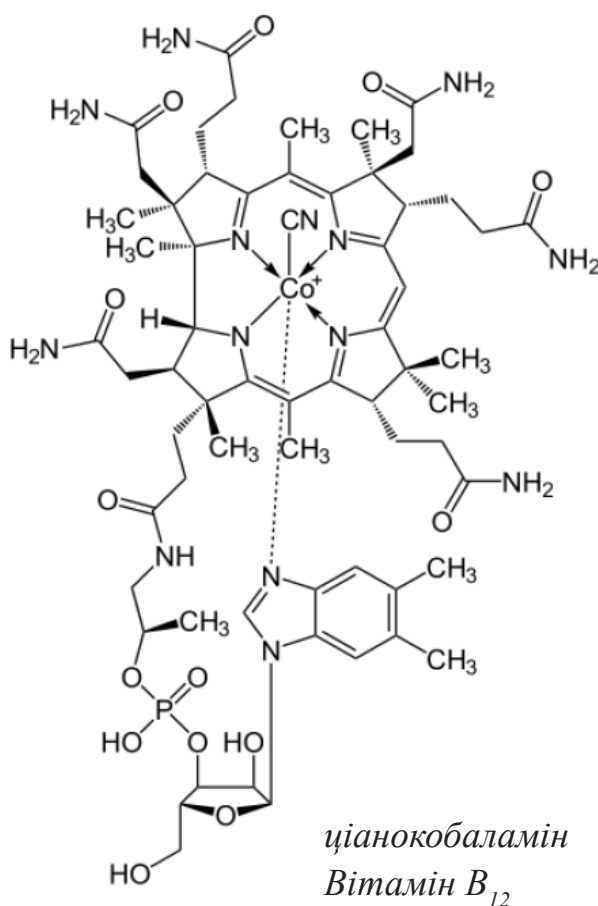
B_6 – водорозчинний вітамін. Добова доза цього вітаміну для дорослої людини складає 1,5–3 мг. Потреба в цьому вітаміні значно збільшується у разі стресу, вагітності, захворювань серця та печінки, низького вмісту цукру в крові, приймання антибіотиків, поліартриту, атеросклерозу. Цей вітамін може частково утворюватися у кишковикі в результаті діяльності мікроорганізмів. Проте у разі прийому антибіотиків життєдіяльність мікроорганізмів пригнічується тому можливе виникнення нестачі цього вітаміну в організмі. Цей вітамін не накопичується в печінці і вже через вісім годин після приймання їжі виводиться з сечею.



піридоксин
Вітамін B_6

Міститься в печінці, бананах, тунцеві, птиці. Кращі натуральні джерела: пивні дріжджі, пшеничні висівки, зав'язь пшениці, печінка, нирки, серце, диня, капуста, молоко, яйця, яловичина.

Вітамін B_{12} . Термін вітамін B_{12} можна трактувати двояко. У широкому сенсі цей термін відноситься до широкої групи біологічно активних речовин, які містять кобальт, їх називають кобаламінами. В більш вузькому сенсі вітаміном B_{12} називають ціанокобаламін, оскільки саме у цій формі в організм людини потрапляє основна кількість вітаміну B_{12} . B_{12} має найскладнішу в порівнянні з іншими вітамінами структурну формулу. Основою структури молекули вітаміну є коринове кільце. Корин багато в чому ана-

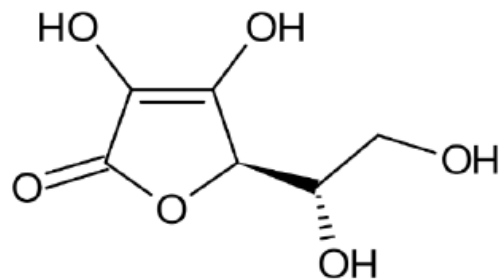


логічний порфірину, але відрізняється від порфірину тим, що два пірольних цикли у складі корину сполучені між собою безпосередньо, а не метиленовим містком. В центрі коринової структури розташовується йон кобальту. Чотири координаційні зв'язки кобальт утворює з атомами азоту. Ще один координаційний зв'язок кобальт сполучає з диметилбензімідазольним нуклеотидом. Останній, шостий координаційний зв'язок кобальту залишається вільним: саме по цьому зв'язку і приєднується ціаногрупа. Ковалентний зв'язок карбон-кобальт в структурі ціанокобаламіна – єдиний в природі приклад ковалентного зв'язку метал-карбон.

Цей вітамін виробляється мікроорганізмами в кишковому тракті будь-якої тварини, птиці або риби, м'ясо яких вживається людиною в їжу, а також в кишковому тракті самої людини. В рослинних продуктах міститься дуже мала кількість цього вітаміну. У деяких

людей кишковий тракт абсолютно здоровий і здатний виробляти всю необхідну йому кількість цієї речовини; іншим потрібне додаткове зовнішнє джерело вітаміну B_{12} . Вітамін B_{12} людина може в першу чергу отримувати з тваринною їжею, у тому числі з м'ясом (особливо з печінкою і нирками), рибою, яйцями і молочними продуктами. Так само джерелом вітаміну B_{12} можуть бути збагачені ним продукти. У багатьох країнах вітамін додають в такі продукти, як сухі сніданки, шоколадні батончики, енергетичні напої.

Вітамін С (аскорбінова кислота) – відносно проста органічна кислота, міститься у свіжих фруктах і овочах. Розчиняється у воді і руйнується при тривалому кип'ятінні, тому вимочування або переробка овочів знижує в них вміст вітаміну С. Велика кількість вітаміну С міститься в лимонах, плодах шипшини, червоного перцю, смородини, зеленої цибулі.



аскорбінова кислота
Вітамін С

Як лікарський препарат вітамін С виробляють синтетичним методом з D-глюкози. Добова норма вітаміну С для людини складає 75 міліграмів. Найбільш важливими його джерелами для людини служать продукти рослинного походження (овочі і фрукти). Багато вітаміну С в перці, салаті, капусті, хріні, кропі, ягодах горобини, чорної смородини і особливо в цитрусових (лимон). Картопля також відноситься до основних повсякденних джерел вітаміну С, хоча містить його значно менше. З нехарчових джерел багаті вітаміном С шипшина, хвоя, листя чорної смородини, екстракти з яких можуть повністю задовольнити потреби організму.

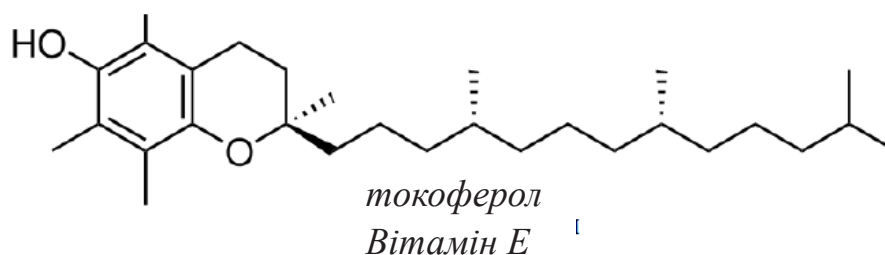
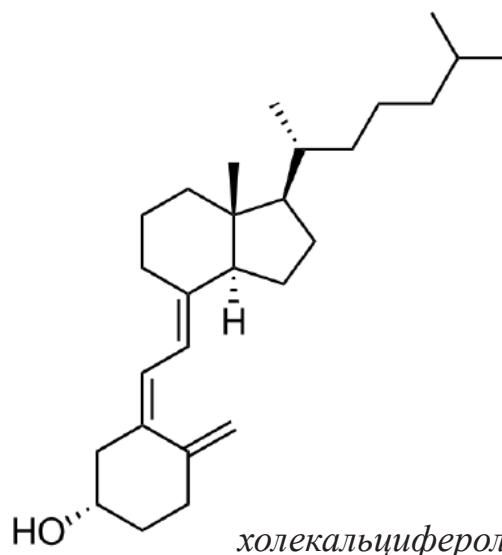
Вітамін D має кілька форм. Їх називають кальцифероли і представлені вони переважно у вигляді двох речовин: ергокальциферолу (вітаміну D_2), що надходить із дріжджів, та холекальциферолу (вітаміну D_3), який отримано із тканин тварин. В організмі людини обидві ці речовини перетворюються в активні форми вітаміну.

Біологічна роль кальциферолів пов'язана з їх активною участю в обміні кальцію. Вони стимулюють засвоєння цього елемен-

та з відкладанням його у кістках. Ось чому основні прояви так званої «англійської хвороби» проявлялися розм'якшенням кісток. Отже, за недостатності вітамінів групи D, у дітей переважно перших трьох років життя з'являються ознаки рахіту.

У дорослих (особливо у вагітних жінок), які мало перебувають на сонці, не вживають достатньо повноцінної їжі, кісткова тканина втрачає кальцій і кістки розм'якшуються. В цих випадках таке явище називають остеопорозом. Недостатність вітамінів групи D може розвинутиись і у дітей старших трьох років, особливо в періоди інтенсивного росту, якщо їх білкове харчування є недостатнім, а також має місце різка зміна кліматичних умов. Крім того, до розвитку D-вітамінної недостатності ведуть хронічна ниркова недостатність, хвороби печінки, тривалий прийом протисудомних препаратів.

Вітамін E (токоферол), що по-грецьки означає «народження немовляти» і указує на роль цього вітаміну в репродукції. Біологічну функцію вітаміну E вивчають на вагітних щурах. Одержуючи корм з недоліком токоферолу, щури не можуть виносити плід до кінця терміну, і той або народжується мертвим, або розсмоктується в матці. Інша функція вітаміну E полягає в підтримці м'язового тонусу у молодих тварин. Вітамін E є антиоксидантом і, зокрема, запобігає окисненню і руйнуванню вітаміну A. У людини, особливо у дітей, недостатність вітаміну E приводить до швидкого руйнування еритроцитів і анемії. Рекомендована щоденна доза вітаміну E складає 10 міліграм. Вітамін E накопичується головним чином в жировій тканині.



У концентрованому вигляді токоферолі одержують шляхом високовакуумної перегонки природних рослинних масел або екстракцією рослин з використанням бензину як розчинника. Основними природними джерелами вітаміну Е служать зелене листя рослин, а також бавовняна, арахісова, соєва і пшенична олії. Хорошим джерелом цього вітаміну є також маргарин, приготований з рослинної олії. Промисловістю випускається і синтетичний токоферол.

Вітамін F не є індивідуальною сполукою. Це суміш трьох ненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової та арахісової):

Лінолева кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Ліноленова кислота $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

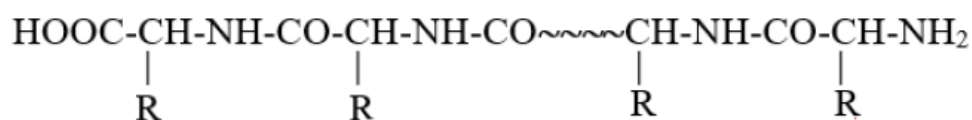
Арахідова кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

З рослин цей вітамін також виділяють екстракцією. Вітамін F запобігає відкладенням холестерину в артеріях, забезпечує здоровий стан шкіри і волосся. Впливає на активність залоз внутрішньої секреції, роблячи кальцій більш доступним для клітин. Допомагає знизити вагу, спалюючи насичені жири. Кращі натуральні джерела: рослинні олії із зав'язі пшениці, льняного насіння, соняшнику, соєвих бобів, арахісу; мигдаль, авокадо. Застосовують його в медицині під час хвороб шкіри, а також у косметичній промисловості для виробництва мил, кремів, паст тощо.

1.4.4. Природні білки

Білки (пептиди) – високомолекулярні природні сполуки – є головним компонентом живої матерії. Вони містяться в м'ясі, волоссі, шкірі і крові, а також в рослинах, зокрема, у збіжжі, стручкових рослинах, насінні олійних рослин тощо. Вміст білка в деяких рослинних та тваринних матеріалах наведено у таблиці 1.12 .

З огляду на хімію білки є поліамідами, тобто побудовані з фрагментів амінокислот:



Таблиця 1.12

Вміст білка в деякій природній сировині

Назва сировини	Вміст, %
Рослинні білки	
Глутен	60–80
Дріжжі (сухі)	40–60
Макуха	35–40
Соя	30–36
Квасоля	20–25
Горох	19–24
Сочевиця	15–23
Зерно пшениці	10–12
Тваринні білки	
Казеїн	70–80
Альбумін	55–65
Шкварки	68–75
Волове м'ясо	15–19

Білки поділяють на *фібрилярні* та *глобулярні*.

Молекули **фібрилярного** білка є достатньо довгими і з'єднані між собою водневими зв'язками, що зумовлює утворення волокнистих структур.

Такі білки нерозчинні у воді, а їх сильна міжмолекулярна взаємодія дає їм змогу слугувати конструкційним матеріалом живої тканини. До типових фібрилярних білків зараховують: *кератин* (міститься у волоссі, серці, нігтях, вовні, рогах тощо), *колаген* (шкіра, кістки), *фіброїн* (натуральний шовк), *міозин* (м'язи).

Молекули **глобулярного білка** мають закручену будову порівняно з волокнистим білком. Макромолекули такого білка у натуральному стані згорнуті в клубки завдяки дії внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Міжмолекулярна взаємодія в цих білках є слабшою, порівняно з фібрилярними білками. Ці білки розчинні у воді. До них належать: *ензими*, *більшість гормонів*, *гемоглобін*, *казеїн* і *глутен*.

Промислове застосування білка

Білок є необхідним компонентом харчування, оскільки тільки він забезпечує живі організми азотом. Водночас білки мають дуже важливе промислове значення, наприклад, вовна, натуральний шовк, колаген, казеїн і глютен.

Вовна – натуральне білкове волокно, яке отримують від овець, кіз та верблюдів. Сиру вовну – руно – миють для видалення жиру, кількість якого у вовні становить 6–25 %. Жиропіт – це є віск ланолін, про який мова йшла у відповідному розділі. Ми вже зазначали, що ланолін не містить гліцеридів, а являє собою суміш естерів вищих спиртів та жирних кислот. Його використовують як компонент мастильних матеріалів, лікарських препаратів і кремів.

Натуральний шовк отримують з коконів гусені шовкопрядів. Довжина шовку в коконі становить 3–4 км. Натуральний шовк складається з волокон фіброїну, склеєних серицином. Виробництво шовку полягає у розмотуванні волокон кокона, митті, вибілюванні, фарбуванні і скручуванні декількох волокон в одну нитку. Натуральний шовк характеризується високою механічною міцністю та еластичністю.

Колаген належить до найпростіших білків. Входить до складу костей. Характеризується механічною витривалістю і нерозчинний у воді. Використовують його для виробництва клею і желатину.

Желатин є сумішшю продуктів деградації колагену. Складається з суміші амінокислот: гліцину, проліну і оксипроліну. Желатину не вистачає незамінної амінокислоти триптофану, тому він не вважається повним білком. У неочищеній формі желатин також відомий як «тваринний клей».

Отримують, обробляючи сировину розведеними розчинами кислот або лугів. Після видалення надлишку кислоти або лугу желатин екстрагують гарячою водою. Перехід нерозчинного у гарячій воді желатину у розчинний желатин потребує певних температури, часу і рН середовища. З водних витяжок відокремлюють жири і вакуумують до отримання відповідного гелю. Желатин широко використовується як у харчовій промисловості, так і в техніці. Він не розчиняється в холодній воді. Але здатний розбухати в теплій,

поглинаючи 6-8-кратну кількість води. У фармацевтичній промисловості з желатину виробляють капсули для ліків.

Колаген також використовують для виробництва клею. Основним компонентом цього клею є *глютин*. Глютин отримують витриманням колагену у воді. Цю реакцію можна пришвидшити введенням до розчинів кислот або лугів. Перехід колагену в глютин є не тільки гідролітичним розкладом білка, але й розкладом його структурних елементів на окремі пептидні ланцюги.

Казеїн – кальцієва сіль білка, яка утримує жир молока в емульгованому стані. У промисловості казеїн використовують для виробництва волокон і білкових пластмас.

Казеїн одержують зі знежиреного молока. Білок відокремлюється під час його прокисання. Скисле молоко нагрівають до 65 °С, внаслідок чого білок у вигляді осаду випадає з розчину. Виділену сиркову масу висушують і мелють. Отриманий продукт є технічним казеїном.

З казеїну отримують пластмасу, яка має назву «галаліт». Для цього казеїн перемішують, нагріваючи з пластифікатором, барвником та наповнювачами. Із пластичної сировини виливають прутки, труби або готові галантерейні вироби. Напівфабрикати тверднуть під час оброблення 4 %-им розчином мурашиного альдегіду при рН 4–7 та температурі 18–24 °С. Під час затвердіння відбувається денатурація білка, яка спричиняє його зшивання. Тривалість твердіння залежить від товщини виробу і може тривати від тижня до 6 місяців. Після затвердіння продукт висушують приблизно до 10 % вологості. Затверділий казеїн є значно менш гігроскопічним від незатверділого, але здатний до деформації і розтріскування під впливом вологості повітря. Галаліт застосовують для виробництва гудзиків та пряжок.

Другим важливим застосуванням казеїну є виробництво штучних волокон. Для цього казеїн залишають набрякати у воді, надалі розчиняють у розведеному (1–2 %-вому) натрію гідроксиді, при цьому утворюється натрію казеїнат. Внаслідок гідратації білкових молекул в'язкість розчину зростає, але під час досягнення певного максимального значення починає швидко зменшуватись. Зменшення в'язкості розчину казеїну викликане гідролізом, що призводить

до деградації полімеру. Прядильну рідину, що містить 15–20 % казеїну, після досягнення максимальної в'язкості подають на прядіння після попередньої фільтрації та дегазації. Прядильний розчин надходить до коагуляційної ванни, яка містить розчин сульфатної кислоти, сульфату натрію або сульфату амонію. Нитки розтягують і ріжуть. Різане волокно твердне у ванні під дією формаліну або сульфату амонію.

Казеїнове волокно, що виробляють під назвою «Ланітал», має меншу густину і міцність, ніж вовна, проте вона стійкіша до дії лугів. Його також використовують як добавку до вовни в кількості до 30 %.

Глутен (клейковина) – це білковий комплекс, який отримують з пшоняного тіста, промиваючи його водою. Якщо пшеничне борошно промивати холодною водою, то глютен розбухає, а крохмаль залишається у вигляді часток, які емульговані в воді. Якщо воду зціджувати так, щоб змити крохмаль, то на ситі залишається клейкий, липкий осад глютену. Глутен містить 80–85 % білка, 10–15 % вуглеводів (крохмалю), 2–8 % жирів і мінеральні компоненти. Його використовують для випікання хлібобулочних виробів, тому що він утримує вуглецеву кислоту, яка утворюється внаслідок дії дріжджів на крохмаль борошна, і від того тісто підіймається.

1.5. БІОГАЗ

Природні матеріали рослинного та тваринного походження можна застосовувати як енергетичну сировину. Під час ферментації таких продуктів за відсутності кисню повітря утворюється біогаз, головним компонентом якого є метан. Біогаз добувають із відходів сільськогосподарської продукції: солома злакових культур (ту, що не використовують на корм великій рогатій худобі або в якості підстиляючого матеріалу в тваринництві), відходи переробного виробництва сільськогосподарської продукції – лушпиння соняшника, гречки, рису, відходів тваринництва, лісопереробки, стічних вод та твердих побутових відходів (відсортованих, без неорганічних домішок та домішок неприродного походження). Тобто застосовувати можна будь-які місцеві природні ресурси. Ферментації підлягають практично всі органічні сполуки за винятком лігніну та деяких вуглеводнів.

Сам процес утворення газу – це так зване *метанове бродіння*. Його суть полягає в анаеробному бродінні (без доступу повітря), яке відбувається внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів і супроводжується рядом біохімічних реакцій. Власне сам процес утворення газу (біогазу) складається з двох етапів: перший – розщеплення мікроорганізмами біополімерів до мономерів, другий – переробка мономерних молекул мікроорганізмами.

На першій стадії анаеробного процесу розкладу органічної матерії відбувається гідролітичний розклад високомолекулярних сполук на простіші органічні сполуки, що містять меншу кількість атомів вуглецю. Перша стадія досить енергетично не вигідний процес, в її результаті вивільняється замало вільної енергії, якою могли б жити мікроорганізми, тому для успішного проходження даного етапу потрібно підтримувати умови для успішного розвитку мікрофлори. Вихідну суміш треба подрібнити і розрідити водою. Це необхідно для кращого контакту біомаси з бактеріями. Оптимальною температурою є 25–40 °C або 45–60 °C, рН 6–8.

На другій стадії у зв'язку з розвитком бактерій, що викликають подальший розклад органічних продуктів, утворюються нижчі карбонові кислоти, а також їхні солі та CO_2 , H_2 , H_2S , NH_3 .

На третій стадії відбувається процес окиснення утворених мономерних молекул, звичайний природний окисно-відновний процес. Але за умов відсутності стандартного окисника даного процесу (кисню повітря) відбувається диспропорціонування за ступенями окиснення присутніх в молекулах атомів (сірка, азот та карбон). Ми отримуємо бажаний метан (CH_4), та гази-домішки, які вважаються не корисними, і навіть шкідливими: CO_2 , NH_3 , H_2S . З 1 кг сухої біомаси можна отримати 0,2–0,4 м³ газу за температури 35°C, тривалість процесу 25 діб.

Треба додати, що використання біомаси для утворення метану є досить вигідним з економічної і екологічної точки зору. По-перше, це є способом перероблення непотрібного сміття. Ця проблема зараз є дуже актуальною. Часто такі реактори будують безпосередньо на сміттєзвалищах великих міст. Цей газ може використовуватися і як звичайний природний газ для обігріву, вироблення електроенергії. Із одного м³ можна виробити 2–3 кВт*год електроенергії

(біогаз, який при спалюванні в когенераторі дає електроенергію). Його можна стискати, використовувати для заправки автомобіля, накопичувати, перекачувати і, навіть, продавати сусідам.

Зброджена маса – це екологічно чисті рідкі і тверді добрива (біогумус), позбавлені нітрату, насіння бур'янів, патогенної мікрофлори, яєць паразитів, специфічних запахів.

Технологічні процеси одержання біогазу реалізовані у більшості розвинених країн. Так, для прикладу, у Китаї існує близько 7 млн. ферментаторів, які забезпечують біогазом 30 млн. населення. Обсяги виробництва біогазу в країнах ЄС зростає з кожним роком.

Збагачений біогаз має такі ж характеристики як і природний газ. Його теплотворна здатність визначається концентрацією метану: вміст 10 % метану в сухому газі відповідає приблизно 1 кВт × год /м³. Біогаз є цінним паливом. Після відповідної очистки його можна застосовувати для заправки автомобілів, у яких двигун пристосовано під природний газ.

Як вже було відмічено, хімічний склад біогазу представлений метаном та діоксидом вуглецю з незначним вмістом сірководню та амоніаку. В біогазі також присутні сліди таких сполук як водень, азот, монооксид вуглецю, вода, галогенні сполуки (хлориди, фториди), сілоксани тощо. Для того, щоб використовувати біогаз як автомобільне паливо, його необхідно позбавити цих домішок, бо вони можуть викликати корозію деталей двигуна.

Для того, щоб заправити біогазом звичайний карбюраторний двигун, який працює на бензині, біогаз має бути очищеним та містити не менш 85 % метану і 14 % азоту. Це мінімальні вимоги, які висуваються до якості природного газу для заправки автомобілів.

Основні причини, завдяки яким біогаз використовується як альтернативне паливо, мають екологічне та економічне підґрунтя:

- скорочення викидів CO₂ в атмосферу в транспортній сфері, особливо це актуально у великих містах;
- зниження викидів метану (10 % світових об'ємів метану, який потрапляє в атмосферу – той, що утворюється на смиттєзвалищах);
- зменшення залежності від імпорту нафти;
- збільшення робочих місць в сільськогосподарському секторі.

В цілому більш 4000 біогазових станцій працюють сьогодні в країнах ЄС. Тим не менш, лише деякі з них виробляють біогаз для подальшого використання як альтернативного автомобільного палива. Практично на всіх цих станціях біогаз використовують для виробництва тепла та/або електроенергії. Основною перешкодою для виробництва біогазу як альтернативного транспортного палива є висока вартість обладнання для його очистки, а це є економічно недоцільним для дрібних виробників біогазу.

І все ж таки потенціал використання біогазу як альтернативного і відновлювального палива дуже великий. В густонаселених регіонах екологічний ефект, який має місце при скороченні викидів шкідливих речовин в атмосферу при використанні біогазового палива, значно перевищує екологічні переваги, ніж у разі використання його для добування електроенергії.

В багатьох країнах Європейського Союзу та світу біогаз вже сьогодні є суттєвою складовою їх енергобалансу. В Європі працює вже більше тисячі біогазових та біометанових заводів. При цьому щорічно доля обсягів виробництва біометану зростає на третину. Наприклад, Данія замістила біогазом і біометаном 24 % споживання природного газу, Швеція – 15 %, Словаччина – 12 %. В середньому країни ЄС виробляють 18,4 мільярдів м³ біопалива на рік, із цього об'єму біометан – 3 мільярди. Євросоюз планує до 2030 року виробляти 35 мільярдів м³ біометану, щоб замінити 10 % споживання звичайного газу, а до 2050 року хоче збільшити цю частку до 60 %.

Україна, маючи потужний агропромисловий сектор, що продукує значні об'єми органічних відходів, теж володіє значним енергетичним ресурсом для вироблення біогазу. Потенціал України з виробництва біометану, за оцінкою Біоенергетичної асоціації, складає близько десяти мільярдів кубометрів на рік. Станом на 2020 рік 5,2 мільярди кубів газу в Україні було заміщено біоенергетикою при загальному споживанні у 30 мільярдів м³, тобто в Україні біоенергетика в цілому замістила понад 15 % споживання природного газу.

Новий поштовх для виробництва біогазу країна отримала у 2021 р., коли було прийнято «Закон про біометан», який дозволив закачування біометану до системи трубопроводів. Розгалужена га-

зотранспортна система нашої країни може бути використана для експорту біометану в країни ЄС, при цьому Україна може отримати кредити від ЄС на відновлювану енергетику.

В Україні ринок біопалива знаходиться в стадії становлення та розвитку. Не дивлячись на умови військової агресії з боку РФ, Україна планує збільшити власне виробництво біогазу до 0,5 мільярдів м³ вже у 2023 році та виробляти щорічно близько 8 млрд м³ біометану до 2050 року. У 2023 р. Україна планує ввести в експлуатацію 5 біометанових заводів.

Контрольні запитання

1. Охарактеризуйте види сільськогосподарської речовини, які використовують для одержання органічних сполук. В чому полягає перевага та недоліки цього виду сировини?
2. Опишіть технологію отримання етанолу з сахарози. З яких сільськогосподарських продуктів можна отримати цю сполуку?
3. Чи можна з цукрового буряку отримати цитринову кислоту? Якщо так, то яку технологію для цього використовують? Для яких цілей (окрім органічного синтезу) використовують цитринову кислоту?
4. Які компоненти містить буряковий жом та чи можна його використати для добування яких-небудь хімічних речовин?
5. Що таке меляса? Який її склад? Яку органічну сполуку з неї видобувають? Яку назву має цей процес?
6. З чого виробляють солод? Які хімічні компоненти солоду є його основним компонентом? Для чого використовують солод?
7. Які хімічні продукти отримують ферментацією сахарози та крохмалю? Як саме? Опишіть технологічну складову процесу.
8. Опишіть технологію видобування сахарози з цукрового буряку. Які ще, крім сахарози, хімічні продукти містяться у цукровому буряку?
9. Які хімічні продукти можна отримати внаслідок перероблення картоплі? Опишіть технологію їх одержання

10. Які зернові культури є найбільш значимі для одержання хімічних речовин? Які саме хімічні компоненти містяться в зернових культурах? Вміст якого з них є найбільшим?
11. Який важливий хімічний продукт видобувають з соломи жита або пшениці? За якою технологією?
12. Який хімічний продукт є основним при гідролізі деревини?
13. Опишіть технологію сухої перегонки деревини. Які хімічні продукти отримують під час цього процесу? Який основний продукт сухої перегонки?
14. Що таке натуральний каучук? Як його можна добути з природної сировини? Яким чином покращують його властивості?
15. З якої сировини за допомогою гідролізу отримують фурфурол? За допомогою хімічних реакцій вкажіть напрямки його використання .
16. Який склад має деревина? Яких хімічних компонентів вона має найбільшу кількість? Перелічіть методи обробки деревини.
17. Що таке лігнін? Опишіть відомі вам способи відокремлення лігніну від клітковини.
18. В чому полягає процес оброблення деревини «на кореню»? Які хімічні речовини можна видобути у такий спосіб?
19. Опишіть процес алкілування целюлози. Опишіть властивості та напрямки використання відомих вам алкілцелюлоз?
20. Що являє собою процес рафінації олії? Які стадії він містить? Опишіть суть кожної стадії?
21. Як одержати олію, маючи зерна або насіння олійних рослин? Опишіть технологію процесу.
22. Яку хімічну формулу має олеїнова кислота? З чого її одержують? За допомогою хімічних реакцій проілюструйте, як її використовують для одержання найлону-6,9.
23. Які види олій вам відомі? Для чого їх використовують? З якої сировини їх видобувають?
24. Яку хімічну формулу має рицинова олія? Опишіть схему синтезу з неї амінокислот.
25. Які хімічні компоненти входять до складу естерних олій? Наведіть приклади речовин, які можуть містити естерні олії.

26. Як отримати гліцерин з природної сировини? Проілюструйте цей процес за допомогою рівняння реакції.
27. Які запахові речовини тваринного походження вам відомі? З яких тварин їх видобувають? Які хімічні компоненти складають ці речовини?
28. Охарактеризуйте основні види рослинних і тваринних жирів, які вам відомі. В яких цілях їх використовують?
29. Що таке жири? Які хімічні речовини можна добути з жирів? В чому полягає головна відмінність жирів від олій?
30. Надайте класифікацію восків. Які класи органічних сполук входять до їх складу? Наведіть декілька прикладів.
31. Які воски тваринного походження вам відомі? Який їх склад? Для чого їх використовують?
32. Які воски рослинного походження вам відомі? Який їх склад? Для чого їх використовують?
33. Що вам відомо про озокерит? Які ще мінеральні воски ви знаєте?
34. Опишіть найбільш розповсюджені натуральні барвники, які використовують для забарвлення тканин.
35. Опишіть найбільш розповсюджені натуральні барвники, які використовують у харчовій промисловості.
36. Які хімічні сполуки, отримані з природної сировини, мають лікувальні властивості? Охарактеризуйте найбільш відомі алкалоїди, які мають рослинне походження.
37. Які вітаміни можна отримати з рослинної сировини? Якими методами?
38. Перелічіть білки, які можна отримати з живої матерії. Надайте їх класифікацію та вкажіть джерело їх добування.
39. Яким чином природні матеріали рослинного та тваринного походження можна застосовувати як енергетичну сировину? Що таке біогаз та як його видобувають?

РОЗДІЛ 2

ГОРЮЧІ КОПАЛИНИ ТА МЕТОДИ ЇХ ПЕРЕРОБЛЕННЯ НА ОРГАНІЧНІ РЕЧОВИНИ

Горючі копалини є найважливішою природною сировиною, яку використовують для одержання органічних продуктів. Серед них варто відзначити нафту, природний газ, кам'яне та буре вугілля, торф, горючі сланці. Ці продукти виконують подвійну роль. З одного боку це сировина для виробництва органічних продуктів, а з іншого – джерело енергії (паливо). Тому їх часто називають *енергохімічною сировиною*.

Використовують горючі копалини для виробництва палива значно більше, порівняно з їхнім застосуванням у промисловості органічного синтезу. На виробництво продуктів органічного синтезу у світовому масштабі витрачається всього близько 4 % нафти та 2–3 % видобутого вугілля.

2.1. ВУГІЛЛЯ ТА СПОСОБИ ЙОГО ПЕРЕРОБКИ

Перевага покладів вугілля над іншими джерелами сировини дає змогу вважати його найперспективнішим джерелом для одержання різноманітних хімічних речовин. Ставлення до вугілля як до енергоносія і сировини для хімічної промисловості неодноразово змінювалось і визначалось техніко-економічними, політичними та іншими міркуваннями. У період промислової революції ХІХ сторіччя, коли відомі джерела енергії не могли задовольнити потреби суспільства, вугілля стало важливим енергоносієм для потреб промисловості і транспорту. У ХХ сторіччі перероблення вугілля впроваджували у промисловість країн, в яких були відсутні поклади нафти.

Значне зниження цін на нафту наприкінці минулого століття спричинило помітне скорочення асигнувань на будівництво великих установок з перероблення вугілля. Водночас інтенсифікувались науково-дослідні роботи з вивчення структури та властивостей вугілля, а також пошук нових нетрадиційних способів його перероблення.

2.1.1. Види та склад вугілля

Залежно від ступеню вуглефікації вугілля загалом поділяють на:

- буре;
- кам'яне;
- антрацит.

Як сировина для хімічної промисловості найбільше значення мають буре і кам'яне вугілля.

Буре вугілля з огляду на вуглефікацію займає проміжне місце між торфом і кам'яним вугіллям. Буре вугілля як сировина для хімічної промисловості найширше використовується в Німеччині.

У перерахунку на безводну масу буре вугілля має приблизно такий елементний склад: С – 60–77 %; Н – 5,8–6 %; О – 19–34 %; N – 1–2 %; S – 0,4–1 %. Вміст летких продуктів у такому вугіллі може сягати 60 %, бітумів – 7–20 %.

Буре вугілля є менш енергетичне, проте має ряд своїх переваг, зокрема те, що видобування його можна вести відкритим способом. В Україні розвідані запаси бурого вугілля – понад 8 млрд. тон, у т. ч. понад 2 млрд. тон його можна видобувати відкритим способом. Поклади бурого вугілля зосереджені переважно на правобережжі Середнього Дніпра і, зокрема, на території Олександрійського району Кіровоградщини. В структурі балансових запасів вугілля України буре вугілля складає 6,6 %. Його використовують переважно як паливо для ТЕС, в менших масштабах – для брикетування, газифікації, виробництва вуглелужних реагентів та монтан-воску.

Кам'яне вугілля та **антрацит** становлять передостанню та останню стадії природного процесу утворення з рослин вугілля. Хімічна будова вугілля є неоднорідною і залежить від наступних чинників: виду вихідної вуглетворної речовини; геологічного віку вугілля; умов за яких відбувається вуглефікація.

Відмінність хімічної будови вугілля зумовлює різні його властивості, які визначають придатність чи непридатність вугілля до відповідних технологічних процесів.

Кам'яне вугілля містить: С – 50–98 %; Н – 1,5–6 %; О – 0–25 % та невеликі кількості азоту та сірки, хоча в деякому вугіллі їхня частка може бути значною.

В процесі розвитку хімії і фізики уявлення про будову вугілля зазнавали суттєвих змін, проте останнім часом вугілля розглядають як високомолекулярну сполуку, яка містить ароматичні, гідроароматичні, гетероциклічні та аліфатичні фрагменти, а також функціональні групи (рис. 2.1).

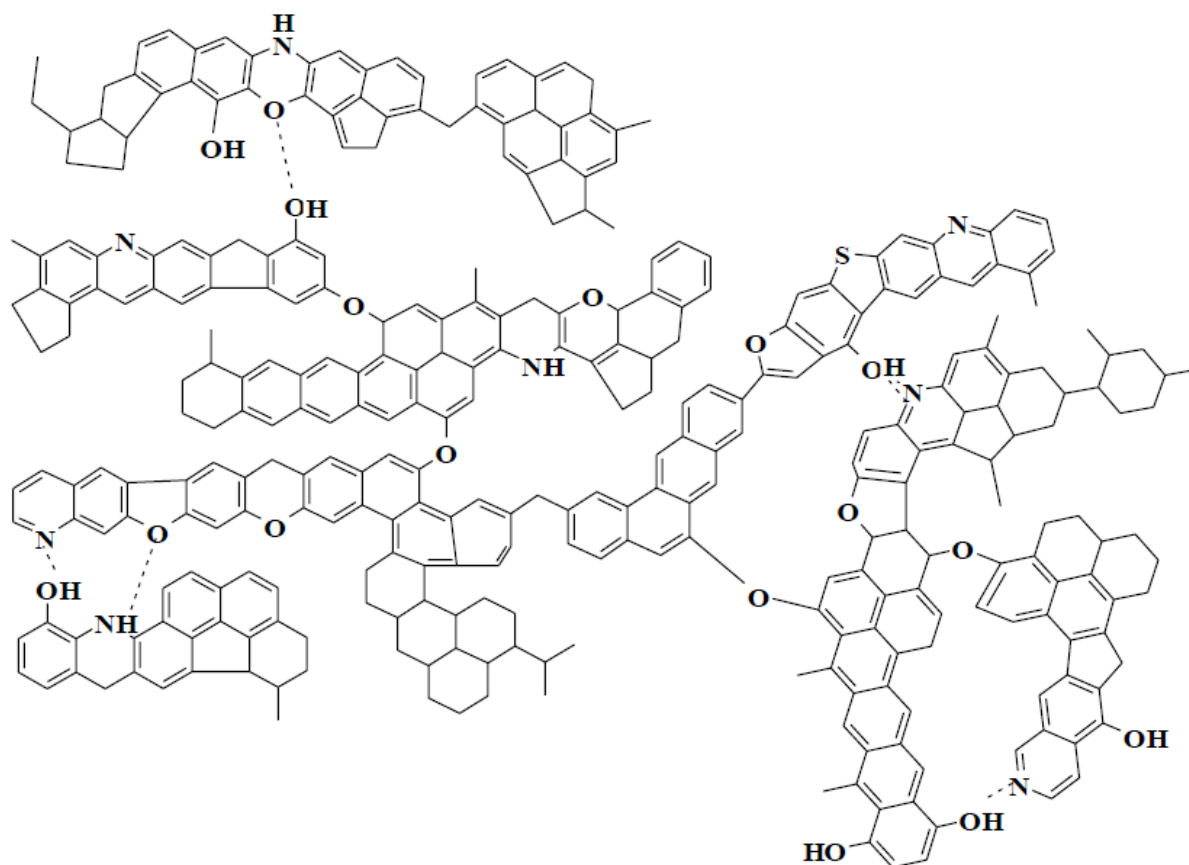


Рис. 2.1. Структурна модель кам'яного вугілля, яке містить 87 % вуглецю

Як можна бачити з рис. 2.1, кисень у кам'яному вугіллі переважно входить до складу етерних, гідроксильних груп; в деяких видах також зустрічається у кето-, альдегідних та карбоксильних групах. Азот зустрічається в індольних, хінолінових та ін. фрагментах, а сірковмісні групи входять до дибензотіофену, фенантротіофену тощо.

Антрацит – твердий, високої щільності, блискучий різновид вугілля, що містить більш 90 % вуглецю і має низький відсоток домішок. Горить без полум'я, диму і запаху. Високоякісне енергетичне паливо. Антрацит містить: С – 92–97 %; Н – 2–3 %; О – 2–3 %; N – 1 %; S – 1–3 %; летких речовин – 2–8 %.

Антрацит є в різних районах Донецького кам'яновугільного басейну у вигляді шарів значної потужності. За кордоном поклади антрациту відомі в Китаї, США, Франції, РФ та ін. країнах.

Основними процесами, за допомогою яких з вугілля отримують цінні компоненти для хімічної промисловості є екстракція, окиснення, піроліз, газифікація та гідрогенізація.

2.1.2. Екстракція

Під час оброблення вугілля розчинниками з нього виділяють бітуми, кількість і склад яких залежить від хімічної природи як використаних для цього розчинників, так і самого вугілля. Застосування розчинників, що киплять при температурі не вище 100 °С, дозволяє добувати компоненти вугільної речовини без зміни їх складу і твердих залишків, що має велике значення для вивчення хімічної структури вугілля. Це так звані бітуми, які є сумішшю смол, восків та жирів. Такі бітуми поділяють на три групи (**A**, **B**, **C**). Отримання тієї чи іншої групи залежить від умов екстракції та виду розчинника. Екстракцією вугілля бензолом або спирто-бензольною сумішшю виділяють бітуми групи **A**. Із залишку після видалення цих бітумів під тиском 5 МПа додатково виділяють бітуми групи **B**. Якщо вугілля після видалення бітумів класу **A** обробити киплячою 10 % хлорною кислотою, промити і висушити і знову екстрагувати спиртобензольним розчином, то одержують бітуми класу **C**. Вміст бітумів **A**, **B**, **C**, які виділяють з бурого вугілля сягає відповідно 8,5; 0,8; 6,5 %, а з кам'яного – 0,6; 3,8; і 7,8 % відповідно.

Виділені в такий спосіб бітуми отримали назву монтанового (або гірського) воску. Щорічне виробництво його складає 50–60 тис. тонн. До складу монтанового воску входять вуглеводні, високомолекулярні спирти, естери, кислоти, їхні ангідриди і лактами. Відокремлення окремих класів органічних сполук з такого воску можна досягти підбиранням відповідних розчинників. Бензин непогано екстрагує лише вуглеводні, тоді як смоли і гідроксилвмісні сполуки залишаються у вихідній сировині. Діетиловий етер розчиняє спирти, смоли і вуглеводні. Етанол екстрагує спирти, кислоти і смоли.

Отримані екстракцією вугілля продукти застосовуються у виробництві пінополіуретанів, фотореагентів, антикорозійних покриттів, пластифікаторів, органічних в'язучих речовин для дорожнього асфальтобетону тощо.

2.1.3. Окиснення

Окиснення вугілля – складний фізико-хімічний процес, який практично не піддається контролюванню. Кожний пласт вугілля має у верхній частині зону вивіреного вугілля, розмір якої та склад вугілля в ній залежать від геологічних факторів та властивостей вугілля (генетичного типу, ступеня вуглефікації, розміру наносів над вугільним пластом). Вугілля окиснюється навіть киснем повітря при перебуванні його у звичайних умовах після видобування з надр Землі. Внаслідок цього його хімічний склад та фізичні властивості змінюються: зменшується міцність вугілля, знижується вміст великих зерен, які внаслідок розтріскування розсипаються на дрібніші; змінюється поверхня зерен (грудок) вугілля, зменшується блиск, з'являються бурі, жовті, білі нальоти, зумовлені відкладенням сульфатів за рахунок окиснення піриту і гідроксидів заліза, карбонатів тощо. Маса вугілля спочатку збільшується (до 8 %), – за рахунок приєднання кисню і поглинання води, – а потім зменшується. Різко зростає пористість вугілля за рахунок збільшення об'єму макропор. Змінюється також елементний склад органічної маси: вміст вуглецю і водню меншає, а кисню зростає. Це відбувається внаслідок збільшенню вмісту у вугіллі карбоксильних, альдегідних, кетонних і хіноїдних карбоксильних, фенольних і спиртових гідроксильних груп, метоксильних і складноєфірних сполук. Ці процеси значно пришвидшуються за підвищених температур, що дає змогу отримувати водонерозчинні гумінові кислоти, а також різноманітні карбонові кислоти від моно- до гексакарбонової кислоти.

На підставі термогравіметричних досліджень на теперішній час встановлено, що процес окиснення складається з чотирьох послідовних стадій, які за умови рівномірної зміни температури частково перекриваються. Інформацію щодо стадій окиснення, їх температурних та енергетичних характеристик представлено у та-

блиці 2.1. З даних табл. 2.1 видно, що перша стадія супроводжується активним утворенням пероксидів, завдяки «вбудовуванню» кисню по зв'язках С–Н, насамперед ароматичних циклів, які потім руйнуються з утворенням різноманітних оксигенвмісних функціональних груп, значна частка з яких є кето- та карбоксильними групами.

Таблиця 2.1

Стадії термічного окиснення вугілля

Стадія	Температурний інтервал, °С	Процеси, що відбуваються	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
I	близько 70	утворення пероксидів	13–17
II	70 – 120–150	розклад пероксидів	25–29
III	120 – 230	утворення «вугільно-кисневих» комплексів («оксовугілля»)	62–71
IV	>	«низькотемпературне» горіння	–

Вихід і склад продуктів окиснення значною мірою залежить від способу окиснення та природи окисника (таблиця 2.2).

У разі окиснення **нітратною кислотою** (концентрація 30–35 %, температура процесу 185 °С) з використанням класичних прийомів органічної хімії можлива ідентифікація тільки аліфатичних і бензолкарбонових кислот. Близько 80 % кам'яного вугілля переходить у розчинний продукт, що містить нітрогрупи, причому 20–25 % вугілля складається з бензолкарбонових кислот від ди- до гексапохідних. *Мелітова* (гексакарбонова к-та) складає до 20 % від загальної кількості отриманих кислот. Серед тетракарбонових найбільший вихід мають *мелофанова* (1,2,3,5), *піромелітова* (1,2,4,5), *пренітова* (1,2,3,4) кислоти. З трикарбонових трапляються *тримелітова* (1,2,4) та *тримезинова* (1,3,5) кислоти.

Перманганат калію використовують як окисник у лужному середовищі (1–5 % р-н) при 60–90 °С і отримують кислоти, аналогічні за застосуванням як окисника нітратної кислоти (табл. 2.1). Крім бензолкарбонових кислот під час окиснення вугілля лужним розчином перманганату калію утворюється CO_2 , щавелева та оцтова кислоти. Їхній вміст залежить від ступеня вуглефікації вугілля.

Таблиця 2.2

Вміст бензолкарбонових кислот, що отримують окисненням кам'яного вугілля різними окисниками

Бензолкарбонові кислоти	Вихід, %	
	HNO_3 (30–35 %, 185 °C)	KMnO_4 у лужному середов. (1–5 %, 60–90 °C)
Дикарбонові	7,5	8
Трикарбонові	15	25
Тетракарбонові	40	33
Пентакарбонові	25	21
Мелітова кислота	12,5	12

При 250–300 °C і концентрації луку 15–20 % окисненням **молекулярним киснем** можна отримати до 30–40 % бензолкарбонових кислот. При цьому відбуваються такі процеси: окисно-гідролітичний розклад; окиснювальне дегідрування; окиснювальна ароматизація.

Окиснення вугілля у присутності **біхромату натрію** здійснюють в автоклаві при 250 °C впродовж 36–72 годин. За цих умов метил- і диметилнафталіни переходять майже кількісно в нафталінкарбонові кислоти. Із продуктів окиснення можна виділити понад 50 % (відносно вихідного вугілля) розчинних у низькокиплячих органічних розчинниках речовин. Ці сполуки ідентифіковані способом мас-спектроскопії. Ідентифіковані від ди- до пентабензольних кислот, моно- і тетракарбоксільні похідні нафталіну і фенантрону, а також карбоксільні і карбонільні похідні ряду три- і чотирициклічних вуглеводнів, що містять кисень фуранового типу (близько 30 сполук). Ідентифіковані у такий спосіб структурні фрагменти вугілля, що підлягають окисненню, зображені на рис. 2.2.

В цілому з'ясувалось, що за жорстких умов майже всі окисники, незважаючи на окремі особливості, спричиняють аналогічний розклад структури вугілля.

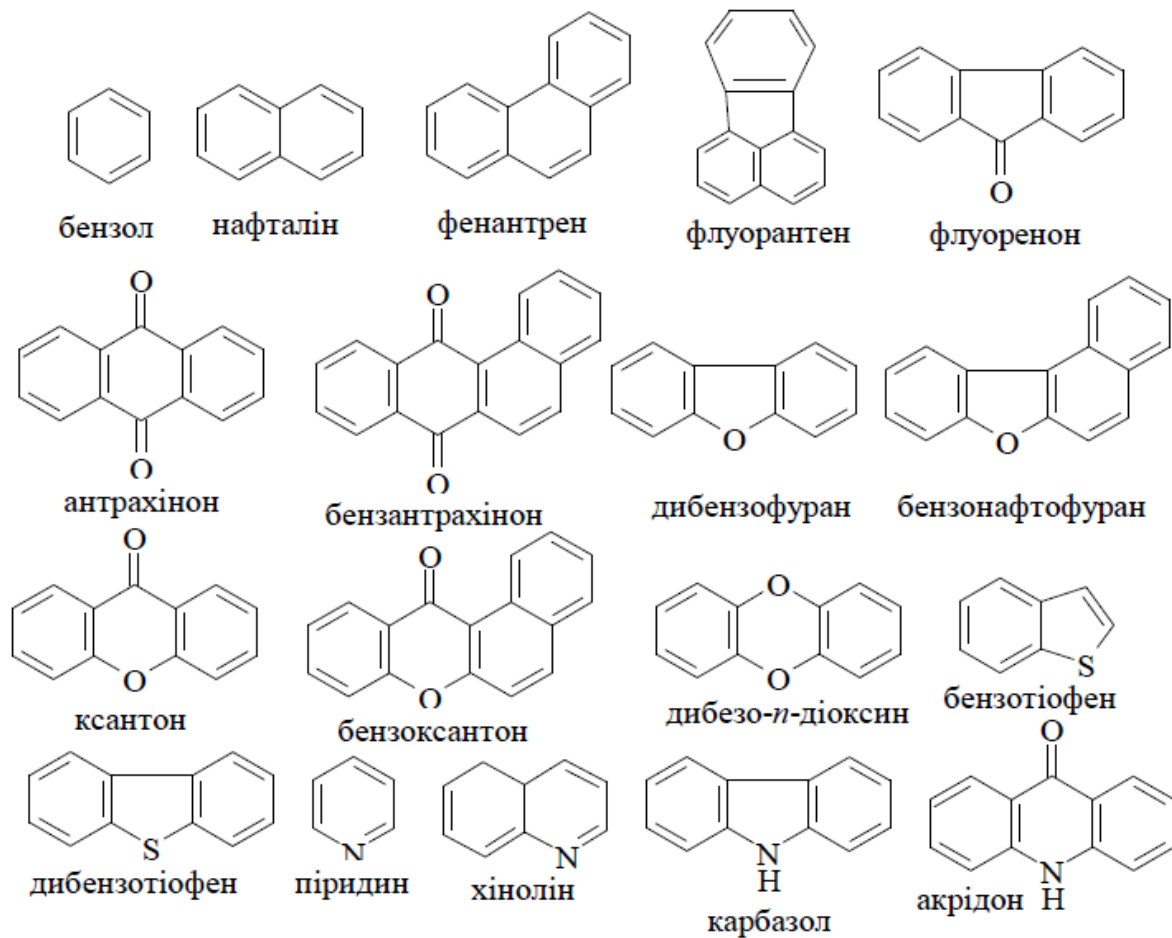


Рис. 2.2. Ароматичні структурні фрагменти кам'яного вугілля (карбонільні групи утворені під час окиснення)

2.1.4. Піроліз

Піроліз вугілля виконують для отримання коксу. При цьому отримують 75–80 % коксу та рідкі і газоподібні речовини. Саме ці речовини становлять інтерес з огляду на можливість виділення з них хімічних продуктів.

Залежно від температури розрізняють напівкоксування (температура не вище, ніж 600 °С) та коксування (температура понад 800 °С). В обох випадках крім коксу або напівкоксу під час піролізу утворюються: газ, легка олива та кам'яновугільна смола (рис. 2.3).

Коксовий газ (12–18 %), що утворюється, насичений воднем, амоніаком, метаном і чадним газом. Легка олива характеризується високим вмістом ароматичних вуглеводнів, а кам'яновугільна смола містить гомологи нафталіну, поліциклічні ароматичні вуглеводні, феноли і гетероциклічні сполуки.

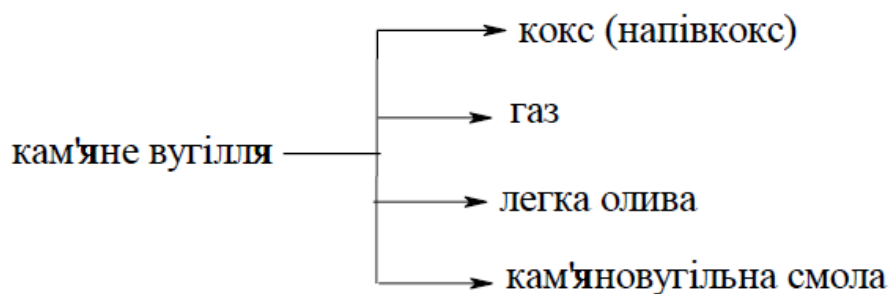


Рис. 2.3. Продукти піролізу вугілля

Коксування вугілля здійснюється при 900 °С без доступу повітря. Під час поступового нагрівання з вугіллям відбуваються глибокі перетворення: до 250 °С випаровується волога та виділяються адсорбовані гази (СО і СО₂); близько 300 °С починається випаровування смоли і зв'язаної вологи; понад 350 °С вугілля переходить у пластичний стан; при 500–550 °С спостерігається бурхливий розклад пластичної маси з виділенням газу і смол та їхнє твердіння з утворенням напівкоксу. Підвищення температури до 700 °С викликає розклад напівкоксу з виділенням газоподібних продуктів, збагачених воднем, метаном та етиленом, відбувається ущільнення коксу. Леткі речовини, стикаючись з розпеченим коксом та стінками камери, піддаються піролізу, перетворюючись на високотемпературну смолу.

Кам'яновугільна смола (КВС) – це основне джерело ароматичних і гетероциклічних сполук. Для їхнього виділення смолу спершу піддають фракційній розгонці з виділенням окремих фракцій. Потім ці фракції ректифікують і отримують з них індивідуальні сполуки. Склад кам'яновугільної смоли наведений у таблиці 2.3.

Варто зазначити, що під час напівкоксування з 1 т кам'яного вугілля одержують 60–80 л кам'яновугільної смоли. Повне коксування дає 35–50 л.

Пек – це складна суміш поліциклічних ароматичних вуглеводнів і гетероциклічних сполук. Окрім наведених основних складників фракцій у кам'яновугільній смолі наявні близько п'ятисот сполук різної будови.

Загалом перероблення кам'яного вугілля коксуванням (піролізом) можна представити схемою, зображеною на рис. 2.4.

Склад кам'яновугільної смоли

Температура розгонки фракції, °С	Назва фракції	Склад фракції
До 200	Легка олива	Бензол, толуол, ксилоли, феноли, крезолі, піридинові основи
200–250	Середня олива	Феноли, нафталін, крезолі, піридинові основи
250–300	Важка олива	Крезолі, нафталін, ксиленоли, хінолін
300–350	Антраценова олива	Антрацен, фенатрен, карбазол
Куб	Пек	–



Рис. 2.4. Схема перероблення кам'яного вугілля коксуванням

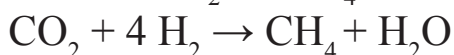
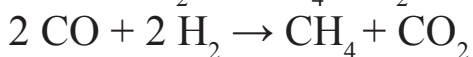
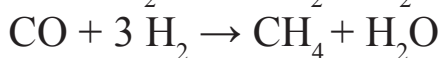
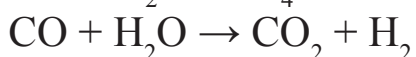
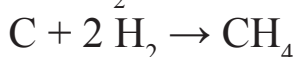
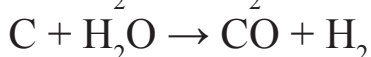
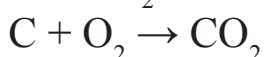
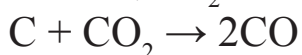
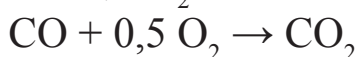
2.1.5. Газифікація

Газифікація – це високотемпературний процес взаємодії вуглецю палива з окиснювачем для отримання горючих газів (водню, CO_2 , метану). Визначення способу газифікації залежить від реакційної здатності палива, тобто швидкості його взаємодії з газифікувальними агентами.

Окиснювачем слугують кисень, повітря, збагачене киснем, водяна пара, вуглекислий газ або їхні суміші. Буре вугілля має високу активність стосовно вищенаведених окиснювачів і тому є найпридатнішим для газифікації в дрібнозернистому вигляді та за підвищеного тиску. Антрацит, кам'яне вугілля та кокс необхідно газифікувати за високих температур.

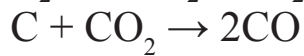
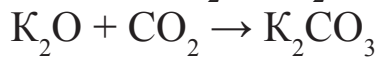
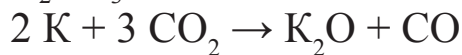
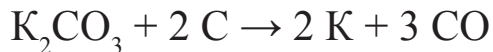
Газифікацією можна одержати *генераторний газ* ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$) або *синтез-газ* ($\text{CO} + \text{H}_2$).

Газифікацію здійснюють пропусканням крізь шар подрібненого вугілля або коксу повітря, пароповітряної суміші, збагаченої киснем повітря або парокисневої суміші. При цьому відбуваються такі реакції:



Для зниження робочої температури у газогенераторі, зменшення витрат пари, кисню та вугілля використовують каталізатори. Ними можуть бути основи, оксиди металів та солі. Найбільшу активність проявляють солі та оксиди лужних металів.

Механізм каталітичної дії солі (K_2CO_3) можна відобразити реакціями:



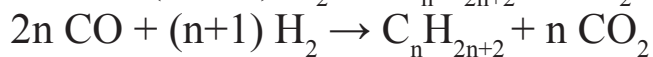
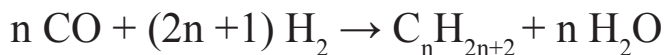
Використання карбонату калію як каталізатора дає змогу знизити температуру процесу газифікації до 700 °С замість 1100–1600 °С за відсутності каталізатора.

Метан утворюється у разі застосування підвищеного тиску. Вміст CO і CO₂ у кінцевій суміші залежить від температури: при температурі реакції 400 °С вміст CO і CO₂ становить відповідно 0,2 та 33,1 %; при 1000 °С 49,5 та 0,3 %.

Синтез-газ є вихідною сировиною для одержання широкої гами органічних сполук. Це синтез вуглеводнів та спиртів (синтез Фішера-Тропша). За допомогою синтез-газу можна здійснювати оксосинтез і гідроформілювання олефінів з одержанням альдегідів і спиртів, синтезувати карбонові кислоти та їх похідні.

Синтез здійснюють на кобальтових та залізних каталізаторах при 250–300 °С та атмосферному тиску. Залежно від умов процесу та типу застосованого каталізатора можуть відбуватися реакції:

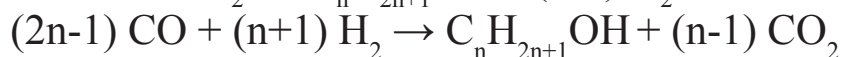
синтез насичених вуглеводнів:



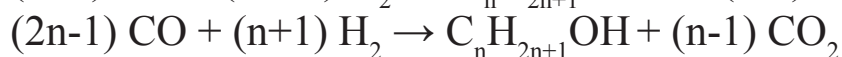
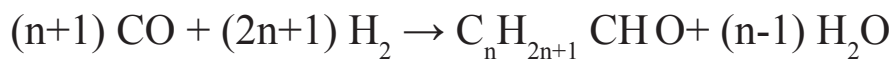
синтез ненасичених вуглеводнів:



синтез спиртів:



синтез альдегідів:



Однією з важливих переваг газифікації є її універсальність. Отриманий газ можна використовувати як високоякісне паливо в енергетичних установках або для перероблення на водень чи рідке паливо, метанол та інші хімічні продукти.

2.1.6. Гідрогенізація

Гідрогенізаційне перероблення вугілля – це універсальний спосіб його прямого зрідження. Перші дослідження щодо використання гідрогенізаційних процесів для перероблення вугілля здійснили німецькі вчені у 1910–1920 рр.

Результатом гідрогенізації є розчинення органічної маси і насичення її воднем. Виробництво товарних моторних палив забезпечується завдяки переробленню одержаних на першій стадії рідких продуктів методом парофазної гідрогенізації. При 300–500 °С руйнується структура вугілля й утворюються активні вільні радикали. Останні стабілізуються воднем, утворюючи молекули меншого розміру. Рекомбінація радикалів зумовлює утворення високомолекулярних продуктів. Необхідний для стабілізації вільних радикалів водень береться не тільки з молекулярного водню, що подається в процес, але і з розчинника-донора. Розчинник-донор у цьому випадку використовують для отримання вугільної пасти. За високих температур він взаємодіє з вугіллям, при цьому відбувається його дегідрування. Одержаний атомарний водень реагує з вільними радикалами. Розчинник-донор повинен мати температуру кипіння не нижче ніж 260 °С. таким вимогам відповідає тетралін (1,2,3,4-тетрагідронафталін). Однак на практиці як розчинник-донор найчастіше використовують не індивідуальні речовини, а дистилятні фракції продуктів зрідження вугілля, що характеризуються високим вмістом конденсованих ароматичних сполук. Небажаними в такій суміші є полярні сполуки, насамперед фенол та асфальтени, вміст яких не повинен перевищувати 10–15 %.

Основними параметрами, що впливають на ступінь зрідження вугілля і властивості одержаних продуктів, є температура і тиск. Оптимальна температура залежить від характеристики вихідного вугілля і знаходиться у межах 380–430 °С. Швидкість зрідження вугілля зростає з підвищенням тиску.

2.2. ГАЗОВА СИРОВИНА

Природна газова сировина – це газ, який видобувають з підземних родовищ. Як правило, в основному він містить парафінові вуглеводні C_1-C_6 , і його склад залежить від типу газової сировини, яка буває трьох типів (табл. 2.4):

- **попутні** гази – розчинені в нафті і виділяються при зниженні тиску в процесі видобування нафти зі свердловини або знаходяться над її покладами у вигляді «газової шапки»; містять значну кількість алканів від етану до пентану і вище при відносно низькому вмісті метану;
- **природні** гази – їх родовища не пов'язані з родовищами нафти; складаються переважно з метану (69,4–99,2 %) з незначним вмістом інших нижчих алканів, Карбон(II) оксиду і азоту;
- **гази газоконденсатних родовищ**, збагачені рідкими леткими вуглеводнями, які відокремлюються від газу при зниженні тиску у вигляді рідкої фази-конденсату; за своїм складом займають проміжне місце.

Таблиця 2.4

Об'ємний склад газів природного походження (%)

Вид газу	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	$CO_2, N_2,$ H_2, He
Природний	98,9	0,3	0,2	0,1	–	0,5
Попутний	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	–
Газоконденсатний	84,7	4,6	1,6	0,8	1,9	6,4

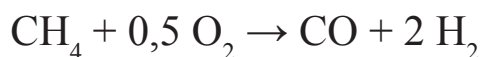
В Україні зустрічаються всі три типи родовищ (Гнідинцівське, Долинське, Лелехівське), тому природний газ доцільно використовувати як сировину в органічному синтезі.

В природному газі відсутні ненасичені сполуки, в ньому можуть міститися вуглекислий газ, сірководень, азот. Найчастіше природний газ використовують як побутове та промислове паливо.

Основним напрямком перероблення природного газу є його піроліз, під час якого отримують ацетилен, сажу і водень:



Неповним окисненням газу одержують синтез-газ:



Синтез-газ із метану одержують при 800–900 °С за атмосферного тиску над каталізатором (металевій нікель з добавкою оксиду магнію або оксиду алюмінію).

Широко застосовують в органічному синтезі хлорпохідні насичених вуглеводнів. Для їхнього одержання здійснюють хлорування природного газу із заміною водню на хлор у газовій фазі. Цей процес відбувається за радикально-ланцюговим механізмом.

Для хлорування метану потрібна висока температура (425–500 °С), а хлорування його гомологів відбувається за нижчих температур. Під час хлорування водночас з монохлорзаміщеними продуктами утворюються ди- та поліхлорзаміщені парафіни. Тому для отримання монохлорпарафінів необхідно використовувати великий надлишок вуглеводнів.

Під час хлорування природного газу та іншої газової сировини одержують хлористий метил CH_3Cl , який використовують як метилювальний засіб; хлористий етил $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, який використовують для отримання тетраетил свинцю; хлористий метилен CH_2Cl_2 , хлороформ CHCl_3 та чотирихлористий вуглець CCl_4 , який використовують як розчинник. Перероблення природного газу на згадані вище продукти потребує високих температур, каталізаторів і спеціального обладнання. Це є головним недоліком використання природного газу як сировини для органічного синтезу.

Типова схема перероблення газової сировини зображена на рис. 2.5. Спочатку газ, який надходить з видобутку, очищують від механічних домішок (пісок, рештки породи тощо). Для цього використовують різноманітні пристрої для утримання пилу – це можуть бути гравітаційні сепаратори, різні фільтри, апарати, які основані на принципі електроосадження.

Далі відбувається компресування, тобто зрідження газу під високим тиском.

Наступним етапом є очистка газу від так званих «кислих компонентів». Переважно це сірководень та CO_2 . Для цього застосовують такі методи:

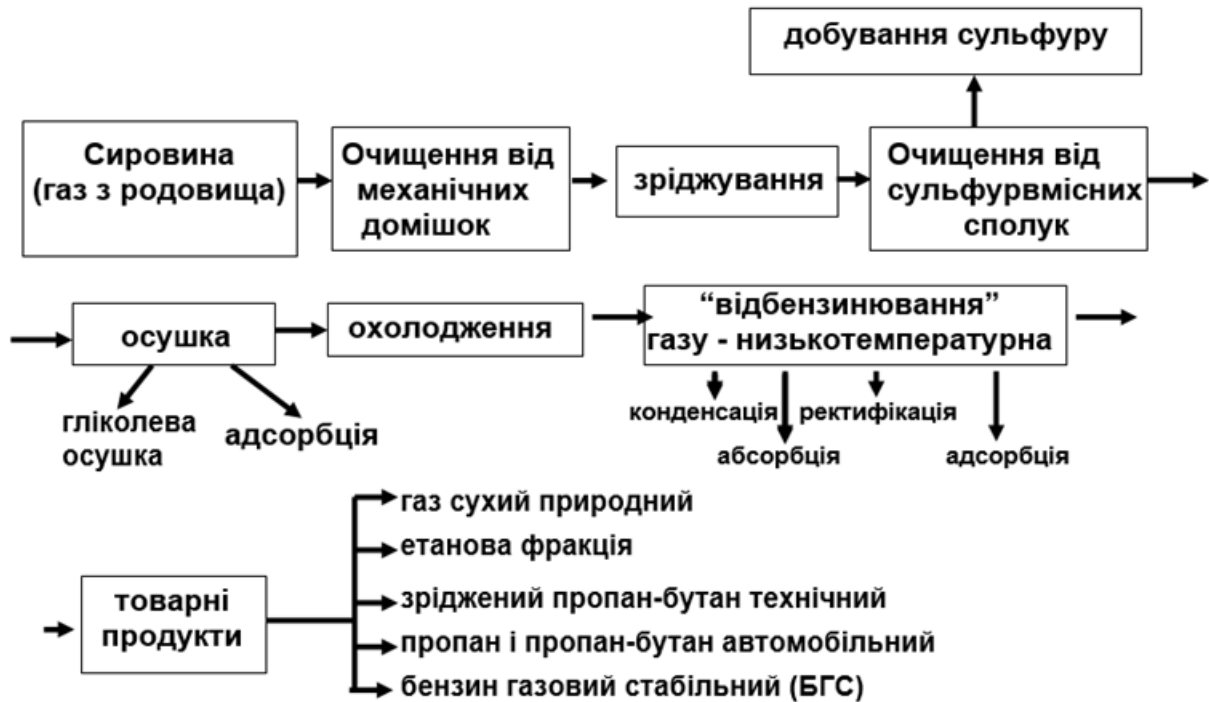


Рис. 2.5. Типова схема газопереробки

- абсорбційні (хімічна та фізична абсорбція та їх комбінація);
- адсорбційні (хімічна та фізична адсорбція);
- каталітичні (найбільш поширені відновлювальний та окислювальний)

Абсорбційні методи полягають у хімічній взаємодії H_2S та CO_2 з абсорбентами (алкіламінами, розчинами лугів). Процеси хемосорбції є високо селективними по відношенню до кислих компонентів і дозволяють очищувати газ до високих ступенів очистки. Фізична абсорбція ґрунтується на різній розчинності компонентів газу в абсорбенті. Як абсорбенти використовують суміші диметиллових етерів поліетиленгліколю, метанол, пропілен карбонат та ін. На відміну від хемосорбції фізичною абсорбцією окрім H_2S та CO_2 можна вилучати також SO_2 , меркаптани, CS_2 .

Адсорбційні методи очистки газу базуються на селективному видаленні домішок твердими адсорбентами.

Каталітичні способи застосовують у тих випадках, коли газ містить сполуки, які недостатньо повно видаляються за допомогою рідких або твердих сорбентів (сірководень, сульфоксид вуглецю, сульфід, тіофен).

Відновлювальний спосіб: очищення природного газу від сірководню з використанням каталітичного відновлення до сірководню з використанням як відновника водню або водяної пари. *Окиснювальний спосіб*: окиснення сірководню до елементарної сірки із застосуванням оксиду алюмінію як каталізатора.

При взаємодії газу з водяною парою утворюються гідрати – кристалічні сполуки – продукт асоціації молекул вуглеводнів та води. Зовнішньо вони схожі на мокрий пресований сніг, який перетворюється на лід. Накопичення гідратів в газопроводах призводить до їх часткової або повної закупорки. Тому аби цьому запобігти проводять осушку газу або абсорбцією (поглинач – ди- та триетиленгліколь), або адсорбцією (адсорбент – алюмінію оксид).

Далі після цього відбувається процес «відбензинювання» газу, завдяки якому отримують хімічні продукти. Методами, якими здійснюють відбензинювання, є низькотемпературна конденсація (НТК), низькотемпературна ректифікація (НТР), низькотемпературна абсорбція (НТ-абсорбція), низькотемпературна адсорбція (НТ-адсорбція).

Низькотемпературна конденсація – це процес ізобарного охолодження газу до температур, за яких при даному тиску з'являється рідка фаза. Розділення вуглеводневих газів методом НТК здійснюється шляхом охолодження їх до заданої температури при постійному тиску, що супроводжується конденсацією деяких компонентів газу з подальшим розділенням в сепараторах газової і рідкої фаз. Високої чіткості розділення вуглеводневих газів шляхом одноразової сепарації і подальшої сепарації досягнути практично неможливо, тому сучасні схеми НТК містять колону деметанізації або деетанізації. Газова фаза при цьому виводиться з установки з останнього рівня сепарації, а рідка фаза після теплообміну з потоком газової сировини подається на живлення в колону деметанізації або деетанізації. В цьому випадку ректифікація, як правило, призначається для відділення залишкових кількостей розчинених газів з рідкої фази.

Низькотемпературна ректифікація здійснюється шляхом охолодження газової сировини до температури, при якій система переходить у двофазний стан з подальшим розділенням газорідних

ної суміші, що утворилася, без попередньої сепарації в ректифікаційних колонах. НТР в порівнянні з НТК дозволяє проводити розділення вуглеводневих сумішей зі здобуванням чистіших індивідуальних вуглеводнів або вузьких фракцій.

Низькотемпературна абсорбція ґрунтується на різниці в розчинності компонентів газу в рідкій фазі при низьких температурах і подальшому виділенні компонентів в десорберах, які працюють за повною схемою ректифікації. Перевага НТ-абсорбції перед НТР полягає в тому, що розділення вуглеводневих газів можна здійснювати при помірних температурах, використовуючи як джерело холоду, наприклад, пропанові випарники, вживання яких в НТР є недостатнім, але якість розділення компонентів газу в цьому процесі є нижчою у порівнянні з НТР.

Низькотемпературна адсорбція ґрунтується на різній здатності компонентів газу адсорбуватися на твердих поглиначах. Вони використовуються зазвичай для виділення компонентів газу, що мають дуже низький парціальний тиск, унаслідок чого виділення їх з газового потоку іншими методами є досить складним. Ці процеси відрізняються від всіх інших низькотемпературних методів розділення газу високою вибірковістю, але в той же час є дорогими і вимагають забезпечення хорошого тепловідводу та чіткого контролю за процесом. Тому вони застосовуються лише для здобуття продуктів дуже високої чистоти, наприклад, тонкого очищення гелію від мікродомішок.

Таким чином, всі зазначені низькотемпературні процеси завдяки своїм особливостям можуть комплексно використовуватися на різних стадіях переробки газу, особливо в тих випадках, коли переробка здійснюється зі здобуттям широкого асортименту продуктів.

Після цих операцій безпосередньо отримують хімічні товарні продукти: газ сухий, етанову фракцію, гази вуглеводневі зріджені, пропан і пропан-бутан автомобільні, бензин газовий стабільний (БГС).

Газ сухий отримують при переробці попутного нафтового газу. Використовується як паливо для промислових і комунально-побутових потреб, а також як сировина на хімічних підприємствах при виробництві добрива і іншої продукції.

Етанова фракція – цінна сировина для нафтохімії. Використовується для виробництва етилену, з якого у свою чергу, отримують етанол, гліцерин, етиленгліколь, дихлоретан тощо. При подальшій переробці цих сполук отримують лаки, розчинники, фарбники, миючі засоби, полімери.

Гази вуглеводневі зріджені – пожаро- та вибухонебезпечні, мають характерний запах. Використовуються як паливо для комунально-побутового вжитку і в промислових цілях.

Пропан і пропан-бутан автомобільні – широка фракція легких вуглеводнів (суміш насичених вуглеводнів C_2-C_6). Відноситься до зріджених вуглеводневих газів, є легкокиплячою та легкозаймистою рідиною, пожаро- і вибухонебезпечна. Використовується як сировина нафтохімічними підприємствами для здобування індивідуальних вуглеводнів при первинній переробці і широкого ряду продукції при подальшій переробці індивідуальних вуглеводнів.

Бензин газовий стабільний – суміш насичених вуглеводнів C_3-C_6 і вище. Утворюється при переробці попутного нафтового газу, є легкозаймистою рідиною, пожаро- та вибухонебезпечна. Залежно від складу сировини, технології здобуття БГС і його фізико-хімічних властивостей встановлюються дві марки бензину: легкий (ЛБ) та важкий (ВБ). Використовується як сировина піролізу нафтохімічних виробництв і заводів органічного синтезу.

2.3. НАФТА ТА СПОСОБИ ЇЇ ПЕРЕРОБКИ

На думку більшості вчених нафта є геохімічною зміною залишків рослин і тварин, які колись населяли земну кулю. Перетворення цих залишків на нафту відбувалось за високих температур та тиску. Це так звана теорія органічного походження нафти. Доказом цієї теорії є те, що нафта містить деякі азотисті органічні сполуки, які, мабуть, є продуктами розкладу природних речовин, що містяться в тканинах рослин. Якщо розкласти риб'ячий жир при $400\text{ }^\circ\text{C}$ та під тиском 1 МПа, то отримуємо продукт, який за зовнішнім виглядом і складом подібний до нафти.

Водночас існує теорія неорганічного походження нафти. Її суть зводиться до того, що нафта утворилася внаслідок дії морської води в товщі земної кори на нагріті до високої температури карбідні ме-

талів з подальшим перетворенням вуглеводнів, що утворилися під дією високих тисків, температур, водню, металів. Оскільки це менш ймовірно, то перевагу надають теорії органічного походження.

Сира нафта, в якій практично завжди є природний газ, має різний склад, що змінюється від родовища до родовища.

Головними компонентами нафти є парафіни, нафтени, ароматичні вуглеводні (як правило це гомологи бензолу). Також сира нафта містить невелику кількість органічних сполук сірки, азоту, кисню, в ній наявні і метали. Перегонкою нафти за звичайного тиску можна розділити її на різні фракції, які википають у широкому температурному інтервалі.

Розділення сирової нафти на фракції – це первинне її перероблення. Її здійснюють для одержання бензину, кількість якого у такому разі не перевищує 30–35 %. Для збільшення виходу бензину і покращення його властивостей використовують вторинне перероблення нафти, тобто деструктивні процеси перероблення висококиплячих продуктів первинного перероблення. До них зараховують крекінг або піроліз (термічний, каталітичний), каталітичний риформінг, алкілування, полімеризацію та ізомеризацію нафтових продуктів. Процеси перероблення нафти в загальному вигляді представлені в табл. 2.5.

З наведених у табл. 2.5 процесів лише реформування та термічний крекінг (піроліз) нафтових фракцій дозволяє одержувати сировину для промисловості органічного синтезу. Під час піролізу одержують олефіни, а використанням реформування (або риформінгу) – ароматичні вуглеводні. Решта методів використовуються для збільшення октанового числа бензинів Спробуємо більш детально розібратися в тому, що відбувається під час кожного з цих процесів.

2.3.1. Каталітичний крекінг

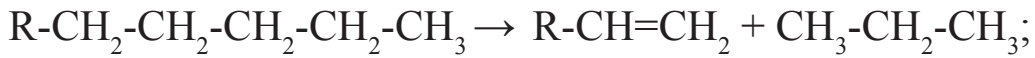
Каталітичний крекінг – це термічний розклад вуглеводнів у присутності каталізаторів з утворенням вуглецевих продуктів з меншою молекулярною масою порівняно з вихідними продуктами. Завдяки цьому з мазуту і вакуумних дистилатів отримують додаткову кількість бензинових фракцій та цінних газоподібних продуктів.

Таблиця 2.5

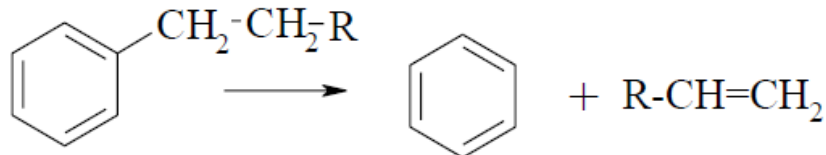
Сировина та продукти перероблення нафти

№	Фракція	Інтервал температур кипіння, °С	Назва процесу вторинної переробки	Умови перероблення температура, °С тиск, МПа	Продукти, що утворюються	
АТМОСФЕРНА ДИСТИЛЯЦІЯ						
1	Легкий бензин (C ₅ -C ₇)	36-85	Ізомеризація	$\frac{90-120}{0,5-2,0}$ $\frac{350-500}{2-5}$	Бензин з вищим на 15-20 пунктів октановим числом, порівняно з вихідною сировиною	
2	Важкий бензин (C ₇ -C ₁₂)	85-180	Термічний крекінг (піроліз) (також 4)	$\frac{800-900}{0,1-0,3}$	Олефіни (етилен, пропілен, бутени, бутадиєн), бензол	
			Каталітичне реформування (риформінг)	$\frac{550}{2-5}$	Бензин з октановим числом 95; індивідуальні ароматичні вуглеводні	
3	Гас (C ₁₀ -C ₁₆) Дизельне паливо(газойль) (C ₁₅ -C ₂₅)	200-250	Каталітичний крекінг (також 6,7,8)	$\frac{450}{0,2-0,5}$	Бензин з октановим числом 85-90, дизельне паливо, *	
						Мазут
ВАКУУМНА ДИСТИЛЯЦІЯ (тиск до 10 кПа)						
Фракція № 2	Легка олива	220-250				
	Середня олива	250-300				
	Важка олива	310-380	Гідрокрекінг (також 9)	$\frac{450}{7-15}$	Бензин з октановим числом 60-80 або дизельне паливо	
			Коксування	$\frac{510}{0,25}$	Оливи, нафтовий кокс, бензин	
	Ректифікаційні гази, які містять олефіни	залишок	Олігомеризація газоподібних олефінів	$\frac{200}{2-5}$	Бензин з октановим числом 80-90	
			Газоподібні олефіни та ізобутан	$\frac{0-10; 20-50}{0,5-1,5}$	Бензин з октановим числом близько 100	
	**Продукти каталітичного крекінгу					

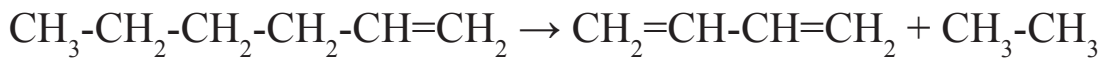
Розклад відбувається завдяки розриву зв'язку між вуглецевими атомами, що входять до складу ланцюга. Під час крекінгу розриваються аліфатичні ланцюги:



аліфатично-ароматичні сполуки з довгими бічними ланцюгами:



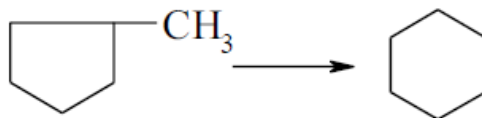
Надалі, утворені алкени можуть розкладатися з утворенням дієнових вуглеводнів:



Сполуки, які містять декілька подвійних зв'язків, за умов високих температур можуть вступати в реакції циклізації і дегідрування з утворенням ароматичних сполук:



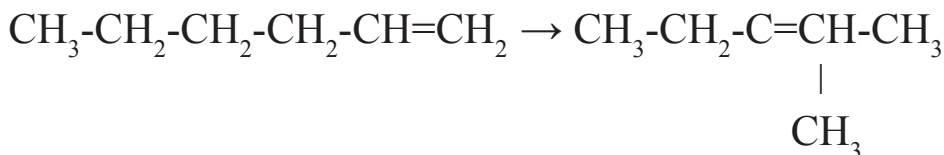
П'ятичленні сполуки переходять у шестичленні циклічні речовини:



Можлива також ізомеризація подвійного зв'язку:



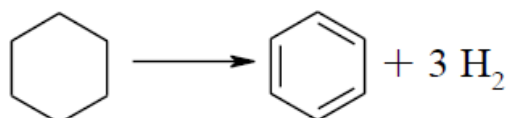
а також самого ланцюга:



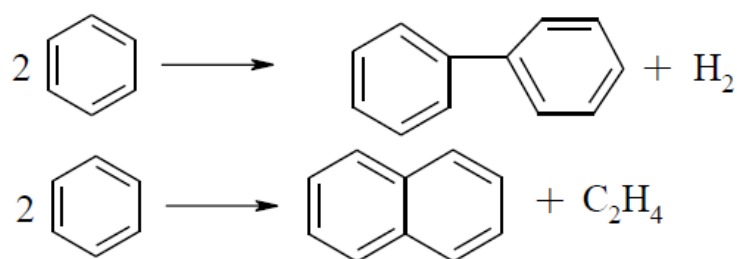
Реакція дегідрування аліфатичних сполук викликає утворення молекул олефінів з такою самою довжиною ланцюга:



Під час дегідрування шестичленних циклічних вуглеводнів утворюються ароматичні сполуки:



У свою чергу ароматичні вуглеводні можуть надалі вступати в реакції конденсації з виділенням водню:

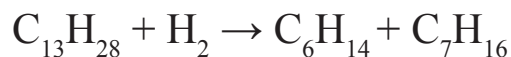


Кінцевим продуктом дегідрування ароматичних сполук є нафтовий кокс.

Каталізаторами процесу слугують сполуки, отримані за реакцією сульфату алюмінію з оксидом кремнію. Вміст SiO_2 у цьому каталізаторі становить 75–90 % мас. Активаторами є оксиди нікелю, кобальту, міді та марганцю. Каталітичний крекінг здійснюють при 450°C і тиску 0,2–0,5 МПа.

2.3.2. Гідрокрекінг

Гідрокрекінг – це перетворення вищих вуглеводнів на сполуки з меншою молекулярною масою у присутності водню:

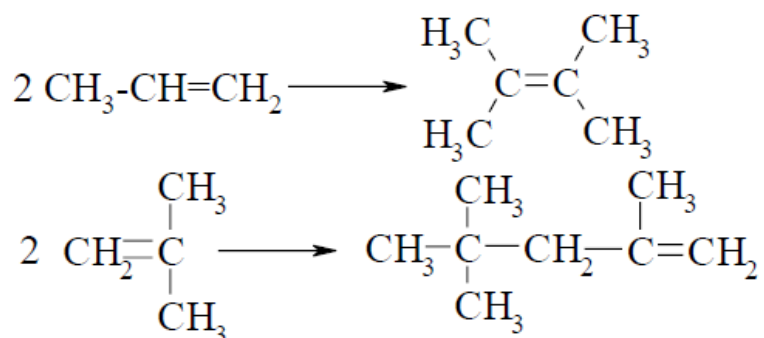


Процес здійснюють при 450°C і під тиском водню 7–15 МПа у присутності алюмосилікатного каталізатора.

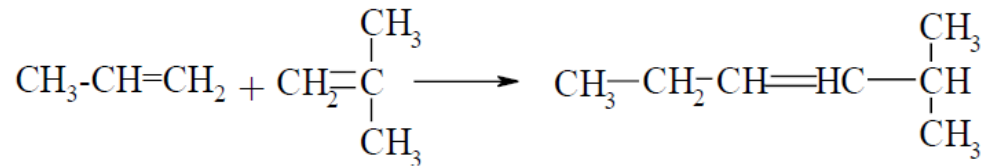
2.3.3. Олігомеризація газоподібних олефінів

Олігомеризацію газоподібних олефінів можна представити так:

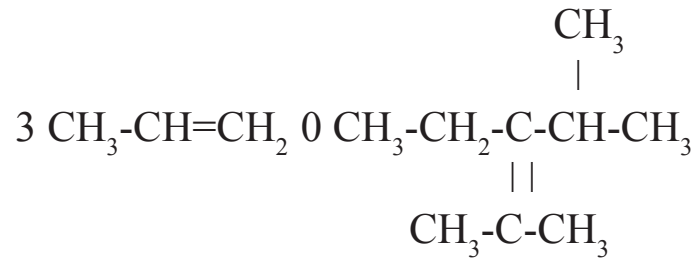
димеризація (з'єднання двох однакових молекул)



кодимеризація (з'єднання двох різних молекул)



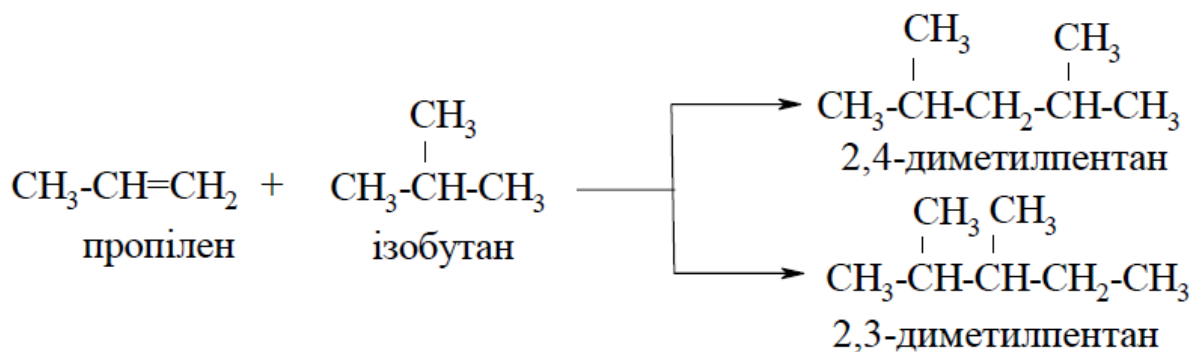
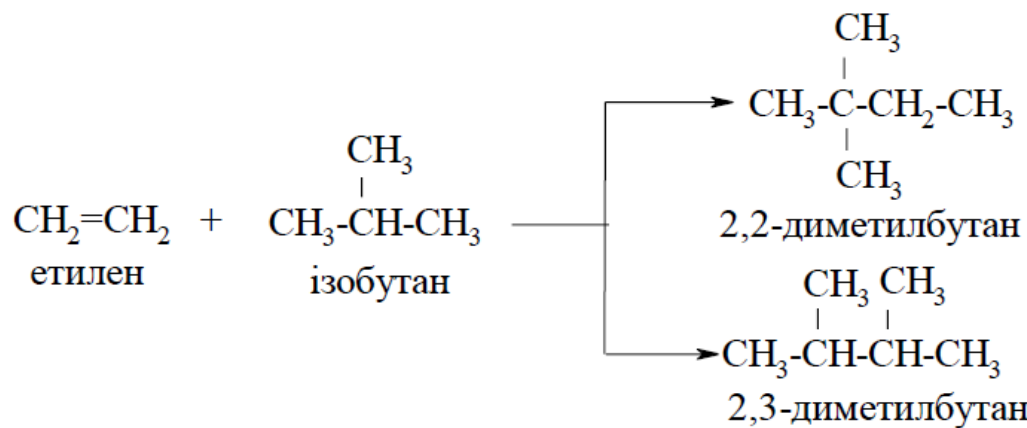
тримеризація (з'єднання трьох однакових молекул)

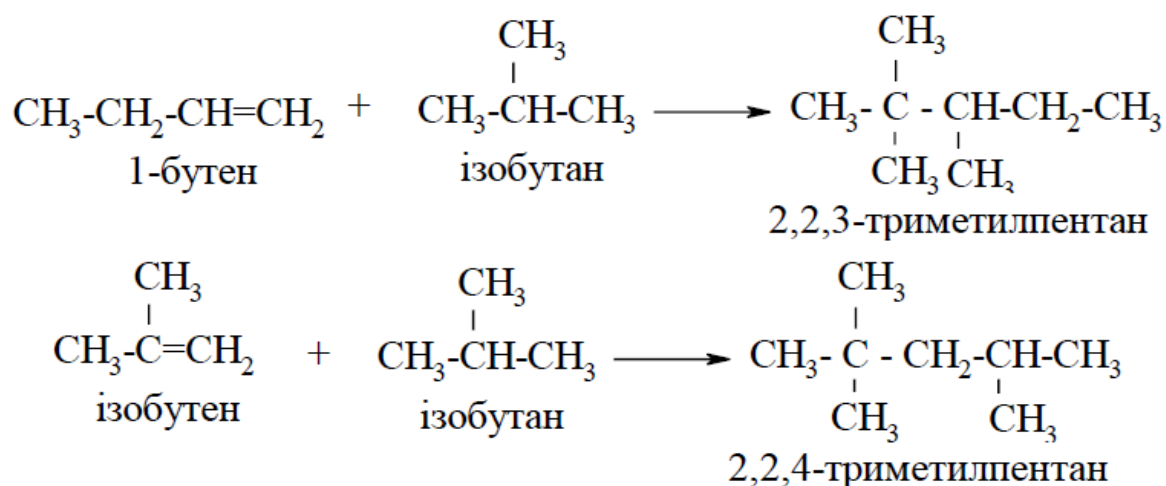


Температура процесу становить 200 °С, тиск – близько 5 МПа.

2.3.4. Алкілування

Алкілування здійснюють для одержання вуглеводнів із розгалуженою будовою. Під час алкілування, як правило, відбуваються реакції між ізобутаном та олефінами за рівняннями:

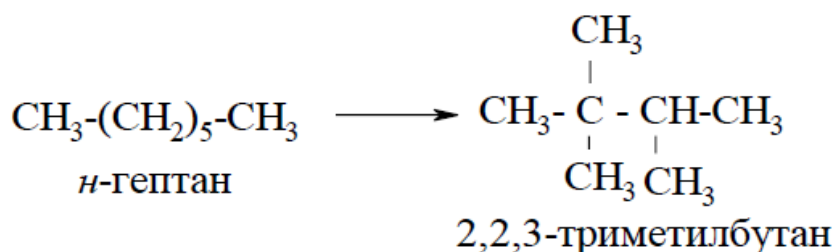




Каталізаторами процесу слугують сульфатна кислота (96–98 % при 0–10 °С) або фтористоводнева кислота (90 % при 20–25 °С), тиск 0,5–1,5 МПа.

2.3.5. Каталітична ізомеризація

Каталітичну ізомеризацію здійснюють для зміни структури зі збереженням молекулярної маси вуглеводню:



Каталізатори – хлорид алюмінію (100 °С) або платина чи палладій, нанесені на цеоліти (320–480 °С); тиск 1,5–2,0 МПа.

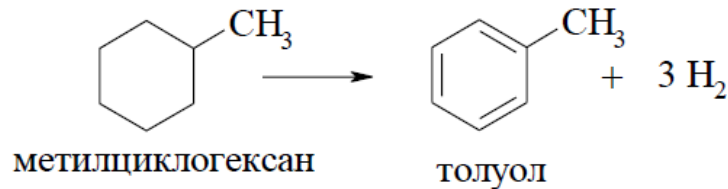
2.3.6. Реформування (риформінг)

Каталітичне реформування (каталітичний риформінг) призначене для одержання високооктанового компонента автомобільних бензинів з низькооктанових внаслідок їх ароматизації. Такий риформінг називають *паливним*. Іншим напрямком каталітичного риформінгу є одержання індивідуальних ароматичних вуглеводнів, зокрема бензолу, толуолу, ксилолів та етилбензолу. У такому разі

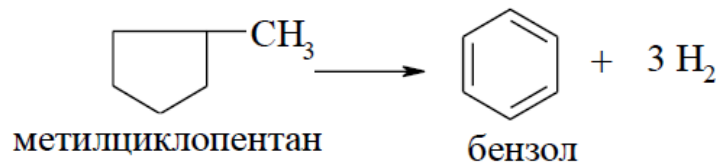
риформінг називають *ароматичним*. У світовому масштабі близько 85 % бензолу, 90 % толуолу і 98 % ксилолів одержують з нафти внаслідок каталітичного реформування бензинів.

Реформування – це перетворення вуглеводнів бензинових фракцій за реакціями:

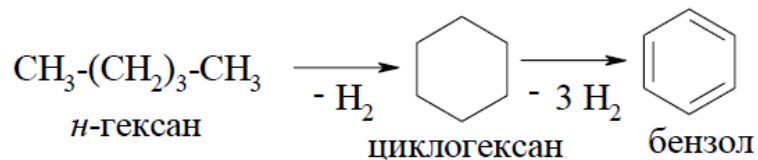
а) дегідрування похідних циклогексану до ароматичних вуглеводнів



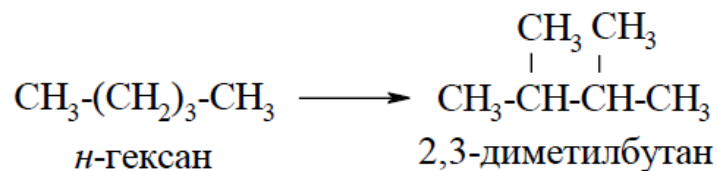
б) одночасні дегідрування та ізомеризація похідних циклогексану



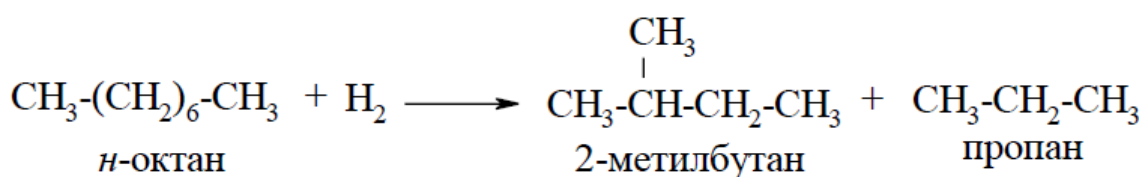
в) одночасні циклізація і дегідрування парафінових вуглеводнів



г) ізомеризація алканів

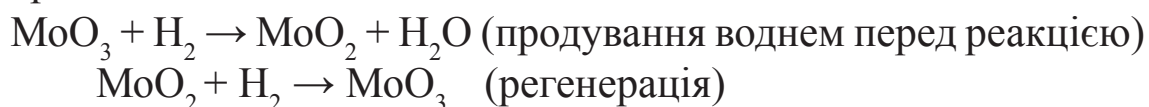


д) гідрокрекінг алканів



Риформінг здійснюють у присутності каталізаторів. Ними є платина або оксид молібдену (MoO_3), нанесені на високочистий оксид алюмінію. Оксид алюмінію відповідальний за реакцію крекінга та ізомеризації. Оксид молібдену або платина регулюють швидкість реакції гідрування-дегідрування.

Алюмомолібденовий каталізатор містить, як правило, близько 10 % MoO_3 та 90 % оксиду алюмінію. У циклічному процесі риформінгу каталізатор поперемінно окиснюється та відновлюється за рівнянням:



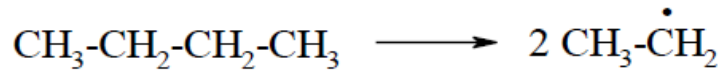
Перевагою алюмомолібденового каталізатору над платиновим є його стійкість перед сірчистими сполуками, що містяться у сировині. Під час перероблення бензинів з високим вмістом сірки оксид молібдену частково переходить у сірчастий молібден (MoS_2), який також є активним каталізатором. Але алюмомолібденовий каталізатор має недостатньо високу активність, тому все ж таки найбільш вживаним є каталізатор, що містить платину. Він дозволяє вести риформінг за нижчих температур (460–510 °C) та без регенерації каталізатора впродовж декількох місяців.

2.3.7. Термічний крекінг

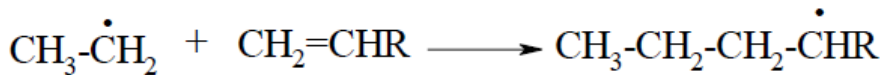
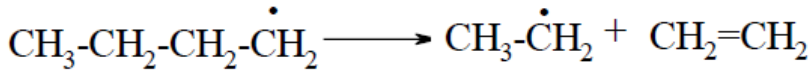
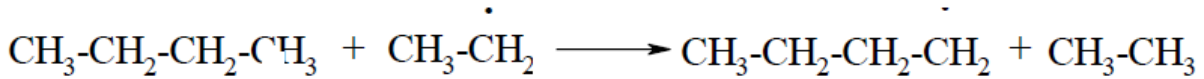
Термічний крекінг (піроліз) нафтових фракцій здійснюють для отримання нижчих вуглеводнів і ненасичених аліфатичних вуглеводнів, зокрема, етилену, пропілену, бутенів, бутадієну, які є цінною сировиною для органічного синтезу. Названі вище продукти є головними напівпродуктами, з яких виробляють пластмаси, синтетичні каучуки, органічні розчинники тощо. Водночас з газоподібними продуктами під час піролізу утворюється смола, яка містить ароматичні продукти (бензол, толуол, ксилоли, нафталін, антрацен, стирол тощо). Треба також зауважити, що до розроблення методу каталітичного риформінгу піроліз був практично єдиним промисловим способом одержання ароматичних вуглеводнів з нафти.

Традиційний термічний крекінг ґрунтується на розкладі вищих вуглеводнів до нижчих при 450–550 °C і тиску 2–5 МПа. Піроліз вуглеводнів виконують при 700–800 °C. Обидва процеси проходять за радикально-ланцюговим механізмом:

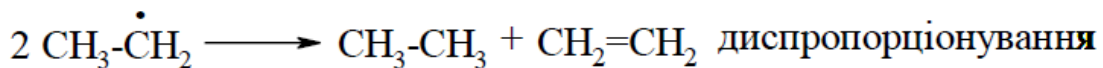
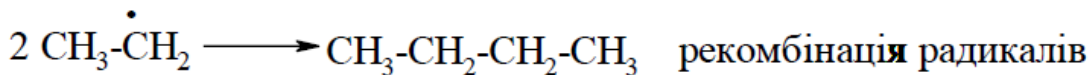
утворення вільних радикалів:



розвиток ланцюга:



обривання ланцюга:

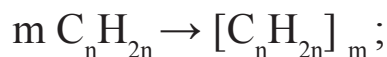


Ненасичених вуглеводнів немає у прямогонних нафтових фракціях. Вони утворюються внаслідок термічної деструкції алканів та циклоалканів. Основними реакціями ненасичених вуглеводнів, які відбуваються під час термічної переробки нафти, є:

розклад (крекінг). Внаслідок цієї реакції, яка відбувається за температури 500 °С і тиску 7МПа, утворюються дві нові молекули ненасичених вуглеводнів:



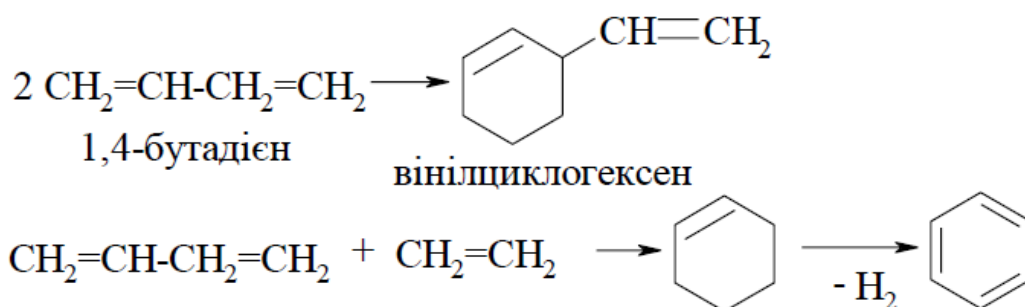
полімеризація. Перебігу цієї реакції сприяє низька температура та високий тиск. При підвищенні температури рівновага зсувається ліворуч:



дегідрування. Ця реакція притаманна процесу піролізу. Вона відбувається за температури 700 °С і тиску, близького до атмосферного:

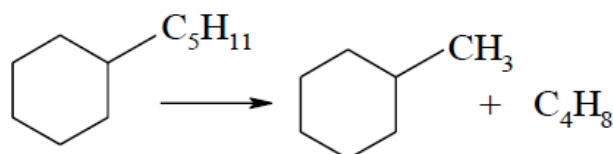


циклізація та утворення ароматичних вуглеводнів. Реакція дієнового синтезу – основне джерело утворення ароматичних вуглеводнів під час піролізу:

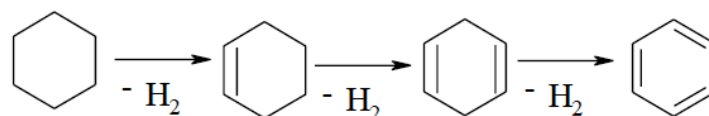


Для *циклоалканів* характерними є типи перетворень за високих температур:

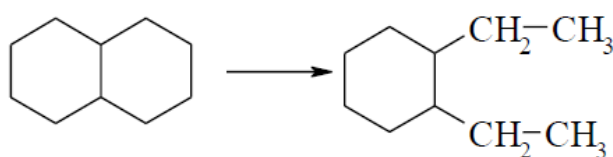
деалкілювання (розклад бічного ланцюга). При температурі 500 °С бічний ланцюг розривається посередині. Зі збільшенням тривалості нагрівання бічні ланцюги стають щораз коротшими. Найважче відщеплюється метильна група. Повне деалкілювання можливо лише за дуже високих температур.



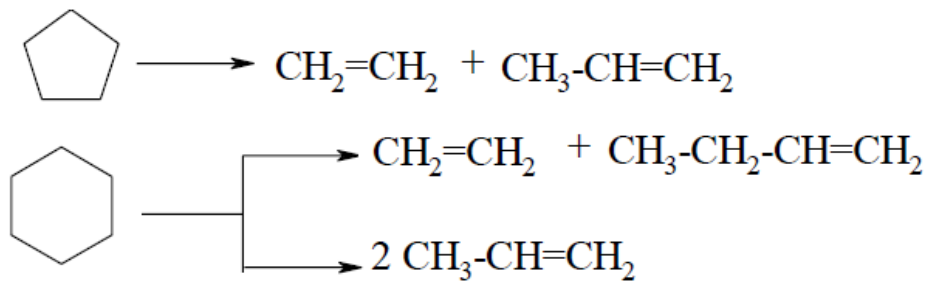
дегідрування – це високотемпературніший процес. Внаслідок цієї реакції у продуктах крекінгу накопичуються циклоолефіни та ароматичні вуглеводні. Реакції сприяє понижений тиск.



дециклізація. Дециклізація нафтенів зумовлює послідовне спрощення молекул і супроводжується деалкілюванням.

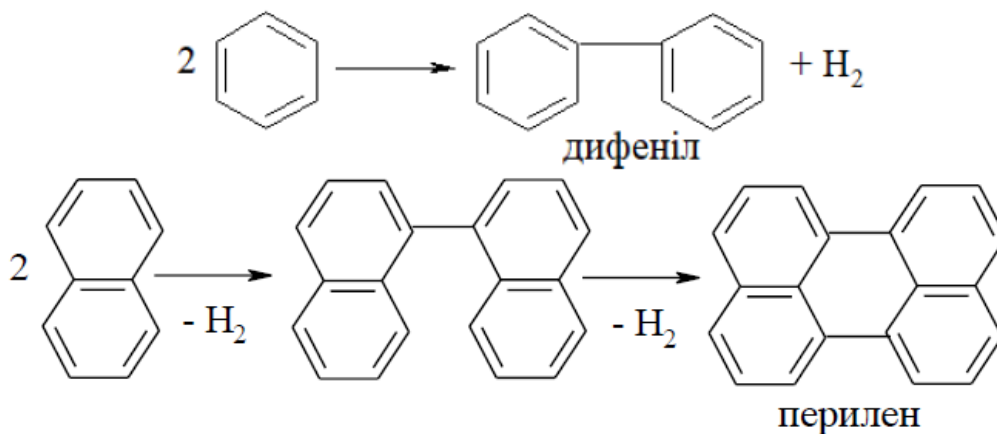


Циклопентан, циклогексан та їхні гомологи при температурі 550–600 °С розкладаються з утворенням двох ненасичених вуглеводнів:



Ароматичні вуглеводні наявні в сировині для термічних процесів перероблення нафти у великих кількостях. Крім цього, вони утворюються внаслідок первинних реакцій крекінгу. Це найбільш термостабільні вуглеводні нафти. Особливою термостабільністю вирізняються незаміщені (голоядерні) ацени. В умовах реальних термічних процесів розкриття ароматичних кілець практично не відбувається.

Основною реакцією голоядерних ароматичних вуглеводнів, яка відбувається під час термічних процесів, є дегідроконденсація:



Реакції дегідроконденсації аценів водночас з дієновим синтезом та гідроконденсацією алкенів лежать в основі ущільнення (коксоутворення) під час термічних процесів перероблення нафти.

Сірковмісні сполуки під час термічних процесів перероблення нафти можуть розкладатися за C-S зв'язком з утворенням відповідного вуглеводню та сірководню. Термостабільні сірковмісні сполуки (тіофени, тіофани), як правило, не розщеплюються. Вони накопичуються у високомолекулярних продуктах цих процесів.

Термічний крекінг азотовмісних та кисневмісних сполук відбувається аналогічно з утворенням NH_3 та H_2O , які разом з H_2S потрапляють до газів крекінгу.

Перебіг реакцій ущільнення зумовлений наявністю у сировині ароматичних, ненасичених вуглеводнів та асфальтени-смолистих речовин. Ці компоненти сировини здатні вступати в реакції конденсації та полімеризації. Внаслідок інтенсивного перерозподілу водню, який супроводжує ці процеси, утворюється бідний на водень твердий продукт (кокс) та вуглеводневі гази. До складу коксу входять карбони, карбоїди, невелика кількість асфальтенів і смол. Коксоутворення відбувається в рідкій фазі за радикально-ланцюговим механізмом. Кокс є цільовим продуктом процесу коксування. У цьому разі прагнуть його максимального виходу. В інших процесах (термічний крекінг, піроліз) утворення коксу вкрай небажане, оскільки воно перешкоджає нормальній експлуатації технічних установок.

Піролізний газ містить близько 50 % мас. олефінів, серед яких найбільше етилену.

Піролізний бензин складається з вуглеводнів C_5 і вищих, до складу яких входить також до 50 % бензолу, до 20 % толуолу і до 10 % ксилолів. Водночас він містить стирол, ізопрен, інден, циклопентадієн тощо. Піролізний газ і піролізний бензин є сировиною для промисловості органічного синтезу.

Орієнтація хімічної промисловості на нафтову сировину пов'язана з тим, що нафта завдяки своїй порівняно низькій ціні стала основним джерелом сировини для промисловості нафтохімічного синтезу, зокрема і в Україні.

2.4. ТОРФ

Торф являє собою першу стадію вуглефікації органічних матеріалів рослинного походження. Причому у присутності аеробних бактерій відбувається швидкий розклад целюлози і досить повільний – лігніну. Утворюються розчинні у воді органічні кислоти, а також нерозчинні в ній багатofункціональні продукти, що отримали назву **гумінові кислоти**.

Основним структурним елементом цих кислот є ароматичні кільця, а також з'єднані між собою циклічні і гетероциклічні структури. Гумінові кислоти містять доволі велику кількість бічних ланцюгів і функційних груп (рис. 2.6).

Приблизний склад торфу такий: 55–60 % – вуглецю; 5–6 % – водню; 30–40 % – гетероатомів (сірка, азот, кисень). Ці елементи входять до складу таких компонентів торфу:

- целюлоза та пентоза (10 %);
- лігнін (15 %);
- органічні кислоти, розчинні в воді (30 %);
- гумінові кислоти (30 %);
- бітуміни (15 %).

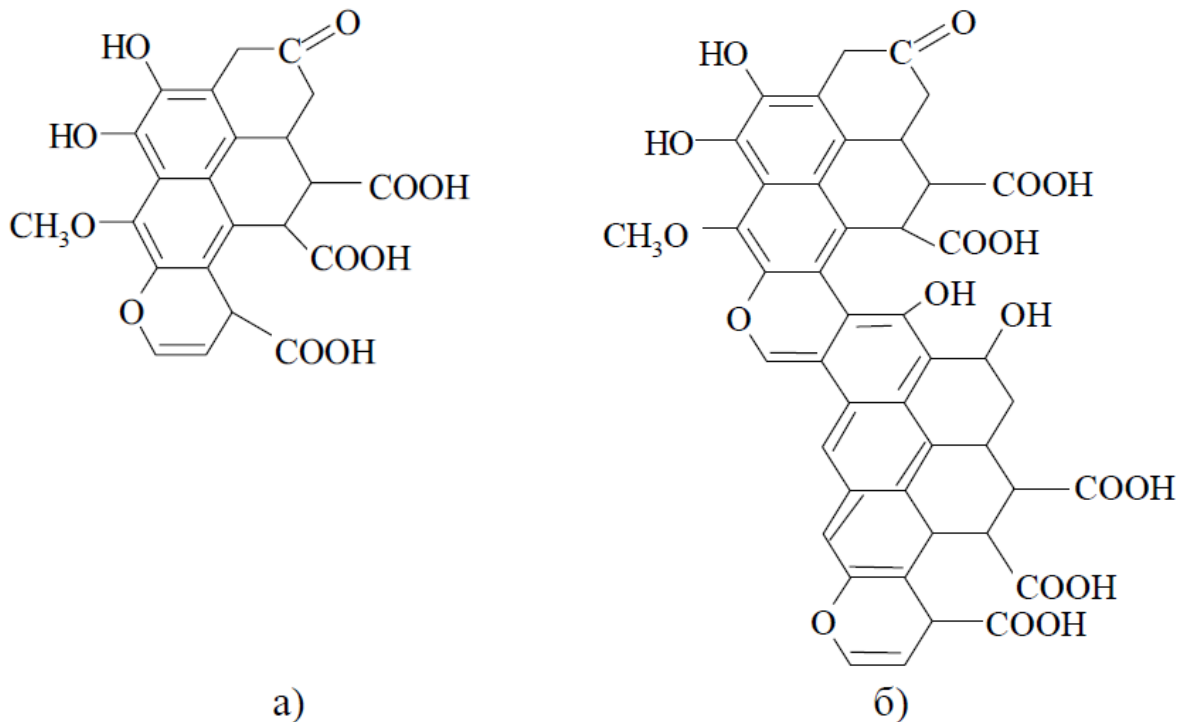


Рис. 2.6. Гумінові кислоти за Фухсом:
а) неконденсована молекула; б) конденсована молекула

Торф застосовують водночас як енергоносіє; мінеральне добриво та сировину для хімічної промисловості (у скандинавських країнах, наприклад, в Данії). Його хімічне перероблення здійснюють аналогічно бурому вугіллю, застосовуючи процеси екстракції та окиснення.

2.4.1. Екстракція

Внаслідок екстракції торфугу одержують бітумоїди. Вихід та склад бітумоїдів залежить від природи розчинника і хімічного складу торфогутворювачів (табл. 2.6).

Наведені данні вказують на те, що розчинник впливає не тільки на вихід, але й на склад екстракту. Неполлярні розчинники (петролейний етер та бензин) екстрагують переважно воскову частину бітуму, а полярні (ацетон, спирти) є екстрагентами смол.

Склад, деякі властивості та застосування *торф'яного воску* ми вже розглядали (див. тему «Воски»).

Таблиця 2.6

Склад і вихід екстракту в залежності від природи розчинника (торф з ступенем розкладу 35–40 %)

Розчинник	Вихід екстракту, %	Склад екстракту, % мас.	
		Віск	Смола
петролейний етер	7,0	87	13
бензин	3,6	71	29
діетиловий етер	5,8	52	48
бензол	5,9	66	34
ацетон	9,4	38	62
метанол	8,4	34	66
<i>n</i> -бутанол	13,2	32	68

Смола торф'яного бітуму – продукт темного кольору, який характеризується пластичністю і порівняно низькими температурами початку кипіння (31–37 °С) та застигання (25–27 °С). До складу смоли входять тритерпеноїди, переважно смоляні кислоти та етери оливи (суміш летких моно- та дитерпенів). Зі смоли після її селективного розчинення виділяють продукт, який проявляє високу біологічну активність. Він характеризується м'якшою дією на організм людини порівняно з синтетичними препаратами.

Після екстракції бітумів, водорозчинних вуглеводів та геміцелюлоз обробкою розчином гідроксиду натрію виділяють *гумінові кислоти*, які переходять у розчин у вигляді натрієвих солей. Під-

кисленням лужного розчину гумінові кислоти виділяють у вигляді аморфного осаду.

За розчинністю ці кислоти поділяють на:

- фульвокислоти (розчинні в воді);
- гіматомеланові кислоти (розчинні у спиртах);
- гумусові кислоти (нерозчинні ні у воді, ні у спиртах).

Під час нагрівання до 100 °С гумінові кислоти втрачають здатність розчинятися в лугах внаслідок декарбоксілювання.

2.4.2. Окиснення

Під час окиснення торфу лігнін, який входить до його складу, переходить у гумінові кислоти. Це доведено хімічними і біологічними дослідженнями. Характер кислот, що утворюються під час окиснення гумінових кислот і лігніну нітратною кислотою і перманганатом калію у лужному середовищі, є однаковим. В обох випадках утворюються переважно три- і тетрабензолкарбонові кислоти.

Під час окиснювальної деструкції кислот, виділених з торфу, нітробензолом у лужному середовищі одержують ванілін, *n*-гідроксибензальдегід, ванілінову, *n*-гідроксибензойну кислоти.

Основні напрямки застосування гумінових кислот та продуктів їх окиснення такі:

- ветеринарія, де використовуються адсорбційні властивості продуктів, отриманих з гумінових кислот, для видалення з продуктів тваринництва токсичних продуктів (нітратів, нітритів, аміаку, фторидів тощо);
- сільське господарство – для захисту рослин від отрут;
- технологія очищення і концентрування;
- як йонообмінні смоли;
- медицина (для одержання концентратів біологічно активних сполук).

Хімія гумінових кислот, виділених з торфу має широку перспективу для одержання цінних органічних продуктів.

Контрольні запитання

1. Перелічіть види вугілля в залежності від ступеню їх вуглефікації. Вкажіть склад кожного з цих видів. Який з видів вугілля використовують для одержання хімічних сполук?
2. В чому полягає процес екстракції вугілля, і які хімічні компоненти можна добути з вугілля у такий спосіб?
3. Від чого залежить склад хімічних речовин, які утворюються під час окиснення вугілля?
4. Які основні продукти утворюються під час піролізу вугілля? Які хімічні речовини можна одержати шляхом подальшого коксування продуктів піролізу?
5. В чому полягає суть методу газифікації вугілля? Які важливі для органічного синтезу продукти можна отримати цим методом? В чому полягає перевага газифікації над іншими методами переробки вугілля?
6. Зобразіть схему переробки природного газу. Які стадії лежать в основі цього процесу? Які хімічні продукти можна отримати внаслідок кожної стадії?
7. В чому полягає первинна переробка нафти? Чи можна внаслідок первинної переробки отримувати індивідуальні хімічні сполуки?
8. Перелічіть відомі вам процеси, які використовують під час вторинної переробки нафти. Які з них дозволяють одержувати сировину для промисловості органічного синтезу?
9. Які хімічні процеси відбуваються під час термічного крекінгу нафти? Які хімічні продукти при цьому можна отримати?
10. Які з продуктів первинної переробки нафти піддають каталітичному крекінгу? Які хімічні реакції при цьому відбуваються? Чи дозволяє цей метод одержувати сировину для промисловості органічного синтезу?
11. Яким подальшим процесам і з якою ціллю піддають продукти каталітичного крекінгу (олефіни)? Наведіть хімічні реакції, які лежать в основі цих процесів?
12. Який з методів вторинної переробки нафти дозволяє одержувати індивідуальні ароматичні сполуки? За допомогою хімічних реакцій опишіть суть цього методу.

13. Які компоненти є складовими торфу? Які методи хімічного перероблення торфу ви знаєте? Які існують напрямки застосування торфу окрім сировини для хімічної промисловості?
14. Що таке гумінові кислоти? З чого і як їх видобувають? Назвіть найпоширені напрямки використання гумінових кислот?

РОЗДІЛ 3

ВИХІДНІ СПОЛУКИ ДЛЯ ПРОМИСЛОВОСТІ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

Продукти *основного* органічного синтезу (полімери, мастильні матеріали, фреони, миючі засоби тощо), а також напівпродукти для виробництва *тонкого* органічного синтезу (див. схему 1 на стор. 7) отримують на основі базових класів органічних сполук, які, у свою чергу, добувають шляхом переробки горючих копалин. Як можна бачити зі схеми, існує п'ять «китів», на яких тримається промисловість органічного синтезу: *парафіни, олефіни, ароматичні вуглеводні, ацетилен та синтез-газ*. На їх основі шляхом хімічних перетворень (галогенуванням, окисненням, дегідратацією, відновленням, сульфуванням, нітруванням та ін.) отримують у подальшому мільйони органічних сполук з найрізноманітнішою будовою та призначенням.

Спробуємо систематизувати промислові способи добування цих найважливіших класів із горючих копалин, поближче познайомитися з технологічними аспектами методів, властивостями та напрямками подальшого «хімічного» застосування для отримання як багатотонажних органічних продуктів, так і сполук, що застосовуються в тонкому органічному синтезі.

3.1. ПАРАФІНИ

За обсягами використання у нафтохімічному синтезі парафінові вуглеводні посідають перше місце. Основними напрямками їх переробки є піроліз, дегідрування, окиснення, мікробіологічна переробка, алкілування, ізомеризація, хлорування, нітрування, сульфування, сульфоокиснення та ін.

Для промисловості органічного синтезу використовують нижчі парафіни (від C_1 до C_5), їх одержують найчастіше в індивідуальному вигляді із газоподібної природної сировини, і вищі (від C_{10} до C_{40}), що одержують з нафтової сировини і використовують у вигляді сумішей індивідуальних сполук з різною кількістю атомів Карбону.

3.1.1. Нижчі парафіни

Нижчі парафіни від метану до бутанів за звичайних умов є газоподібними речовинами, пентани – низькокиплячими рідинами (табл. 3.1). Метан відноситься до газів, що важко зріджуються, інші газоподібні парафіни конденсуються у рідину під тим чи іншим тиском з одночасним охолодженням. Різниця у температурах кипіння ізомерів є досить великою, що дозволяє розділяти їх методом ректифікації.

Таблиця 3.1

Властивості нижчих парафінів

Парафін	Формула	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
Метан	CH_4	-161,6
Етан	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	-88,6
Пропан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	-42,1
<i>n</i> -Бутан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	-0,5
Ізобутан	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$	-11,7
<i>n</i> -Пентан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	+36,1
Ізопентан	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	+27,8
Неопентан	$\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_3$	+9,5

Нижчі парафіни погано розчиняються у воді та полярних рідинах (нижчих спиртах, альдегідах, кетонах тощо), але добре розчиняються в інших вуглеводнях і поглинаються твердими сорбентами, наприклад, активованим вугіллям. Їх здатність до сорбції зростає зі збільшенням молекулярної ваги, що використовується для розділення абсорбцією та адсорбцією.

Нижчі парафіни утворюють із повітрям вибухонебезпечні суміші, тому виробництва, пов'язані з їх отриманням або використанням як сировини, відносяться до категорії «А» (підвищена пожежо- та вибухонебезпечність). Токсичність нижчих парафінів відносно невелика у порівнянні з багатьма іншими органічними

сполуками, але враховувати її необхідно, оскільки вплив речовин на організм залежить від їх концентрації у повітрі та часу дії.

Більшість газоподібних і рідких вуглеводнів з кількістю атомів Карбону C_1 – C_{10} використовують як сировину для піролізу з метою отримання олефінів. Дегідруванням *n*-бутану та ізопентану отримують бутадиєн та ізопрен. Також поширені процеси окиснення парафінів. Зокрема окисний піроліз метану дозволяє отримувати ацетилен, Карбон(II) оксид та водень. У процесах хлорування переважно використовується метан і у меншій кількості – його гомологи. Мікробіологічною переробкою, насамперед, рідких парафінів отримують продукти, які використовують як харчові добавки до кормів для птахів та свійських тварин (так звані «білково-вітамінні комплекси»).

Як вже було зазначено, нижчі парафіни одержують із газоподібної сировини: природного, попутного газу стабілізації нафти, газу газоконденсатних родовищ (газових конденсатів). Природний газ використовують головним чином як джерело метану, оскільки він містить незначну кількість його гомологів (див. табл. 2.4). У ряді випадків (піроліз до ацетилену, конверсія до синтез-газу) природний газ використовують без попереднього очищення.

Попутні гази та гази стабілізації нафти є джерелами отримання парафінів C_3 – C_5 . Для переробки попутних газів з метою вилучення індивідуальних вуглеводнів використовують методи конденсації, абсорбції та десорбції, які обов'язково комбінують із наступною ректифікацією.

Конденсаційно-ректифікаційний спосіб (низькотемпературна ректифікація) полягає у використанні одночасно високого тиску та низької температури для зрідження газів та наступної ректифікації. Цей спосіб значного поширення не отримав у зв'язку з високими витратами енергії на стиснення та охолодження газів.

При *адсорбційно-ректифікаційному способі* поділу попутного газу використовують безперервно діючі адсорбери з шаром активованого вугілля, що рухається зверху вниз. Для десорбції вуглеводнів вугілля обробляють водяною парою, після чого осушують гарячим газом, наприклад, повітрям. Парафіни з великою кількістю вуглецевих атомів поглинаються вугіллям першочергово, що

дозволяє чітко проводити поділ вуглеводнів. Через значні матеріальні витрати, пов'язані із забезпеченням транспортування адсорбенту, цей метод також не набув широкого поширення.

Найбільш широко для розділення попутних газів використовується *абсорбційно-ректифікаційний метод*. Суть його полягає в тому, що гази поглинаються в абсорбері під тиском і за низької температури відповідним абсорбентом. При цьому поглинаються в основному вуглеводні C_3 – C_5 , а вуглеводні C_1 і C_2 виводяться з верхньої частини абсорбера та йдуть на додаткове розділення. Вуглеводні, що були поглинуті, послідовно відганяють з наступних колон і, за необхідності, їх конденсують і піддають подальшій ректифікації. Регенований абсорбент охолоджують та повертають в абсорбер.

Технологічна схема розділення попутного газу абсорбційно-ректифікаційним методом представлена на рис. 3.1.

Вихідний газ стискається тріступінчатим компресором до 1,2–2,0 МПа в залежності від складу вуглеводнів. Після стиснення газ проходить холодильники **2** і сепаратор **3** для відділення води і потім надходить в середню частину абсорбційної-відпарної колони **4**, яка зрошується охолодженим абсорбентом. Ним зазвичай служать бензинова або лігроїнова фракції первинної перегонки нафти. Верхня частина колони **4** працює як абсорбер, з газу при цьому повністю поглинаються вуглеводні C_5 і вищі, близько 95 % бутанів і близько 80 % пропану. Непоглинуті гази (в основному з метану і етану) виходять з верхньої частини колони. Їх можна використовувати як паливний газ або за необхідності розділити на метан і етан будь-яким методом.

У нижній частині колони **4** за рахунок обігріву куба відбувається відгонка з абсорбенту метану і етану, які розчинилися в ньому на стадії абсорбції. У куб колони стікає насичений абсорбент, який містить лише незначну кількість етану. З куба колони **4** він проходить теплообмінник **5**, де підігрівається гарячим регенованим абсорбентом, і направляється до десорбера **6**, який призначений для відгону вуглеводнів C_3 і C_4 . Він працює як звичайна колона ректифікації, що обігрівається знизу парою, а зверху зрошується пропан-бутановою фракцією.

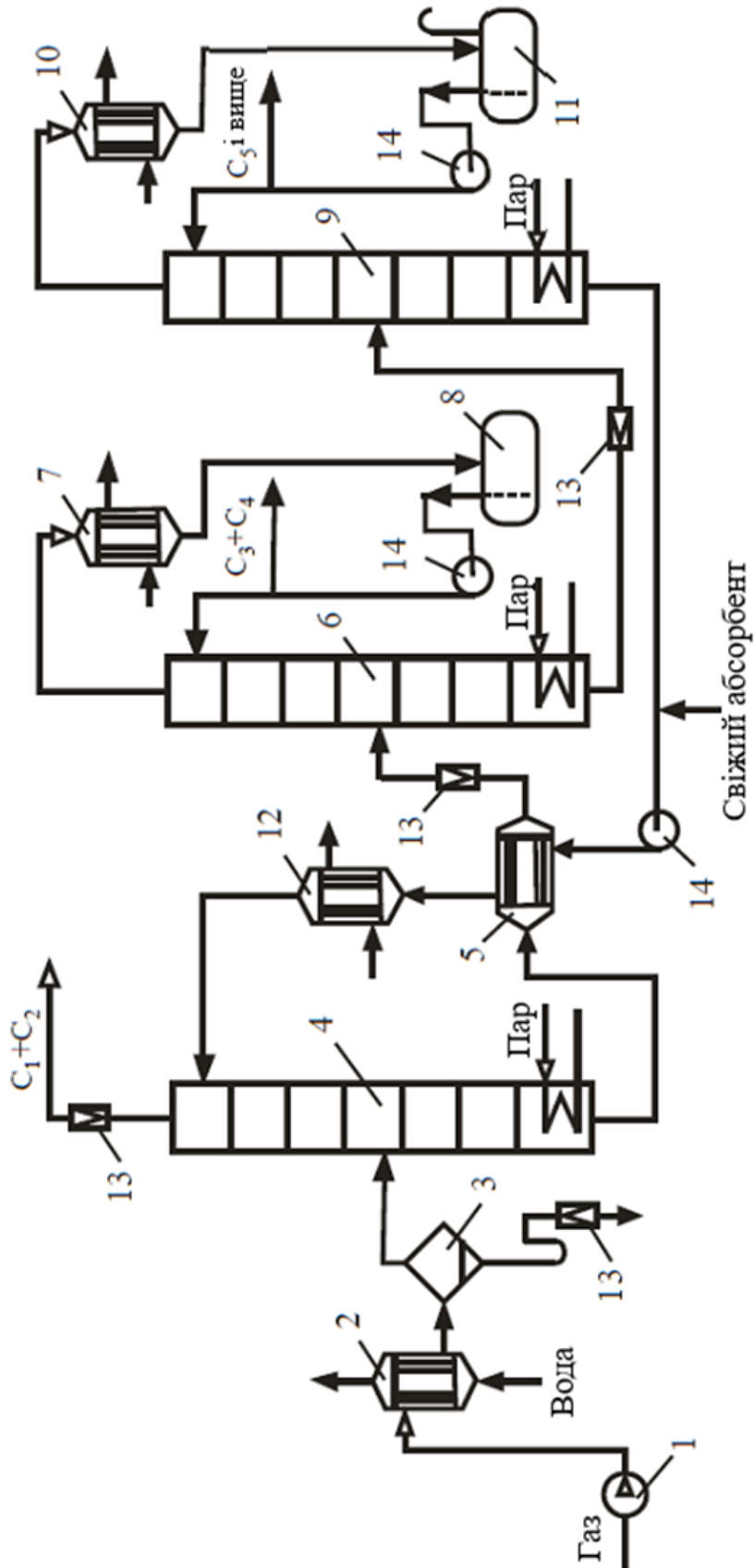


Рис. 3.1. Технологічна схема абсорбційного розділення попутного газу:

1 – компресор; 2, 12 – холодильники; 3 – сепаратор; 4 – абсорбційно-відпарна колона; 5 – теплообмінники; 6, 9 – десорбери; 7, 10 – холодильники-конденсатори; 8 – приймач пропан-бутанової фракції; 11 – приймач газового бензину; 13 – редукційний клапан; 14 – насоси

Підвищений тиск в десорбері (1,1–1,2 МПа) забезпечує конденсацію верхнього продукту водою в конденсаторі 7. Конденсат стікає до приймача пропан-бутанової фракції 8, звідки частина його подається на зрошення колони 6, а залишок виводиться з установки у вигляді зрідженого газу або піддається ректифікації для виділення індивідуальних вуглеводнів. Кубова рідина десорберу 6 через дросельний вентиль 13, що знижує тиск майже до атмосферного, надходить до десорберу. Тут з неї відганяються вуглеводні C_5 і вищі (так званий *газовий бензин*), які після конденсації і охолодження в холодильнику 10 стікають до приймача 11. Частина газового бензину надходить на зрошення колони 9, решта виводиться з системи у вигляді готового продукту або направляється на подальше виділення пентанів. Кубова рідина з десорбера 9 являє собою регенерований абсорбент. Він охолоджується в теплообміннику 5 і холодильнику 12, після чого повертається на верхню тарілку абсорбційної-відпарної колони 4.

3.1.2. Вищі парафіни

З вищих парафінів практичне значення як вихідні речовини для органічного синтезу мають в основному вищі парафіни нормальної будови (з прямим ланцюгом вуглецевих атомів). Індивідуальні їх представники до C_{16} при кімнатній температурі являють собою рідини, понад C_{16} – тверді речовини, температура топлення яких поступово зростає з подовженням вуглецевого ланцюга.

Вищі парафіни одержують лише з нафти. При виділенні з нафтопродуктів *n*-парафіни отримують у вигляді сумішей, з яких основне значення мають так звані м'які парафіни (C_{10} – C_{20}) і тверді парафіни (C_{20} – C_{40}). М'які парафіни топляться до 40 °С, тверді – при температурі 50 °С і вище.

Основні напрями використання найвищих парафінів як сировини для органічного синтезу представлені реакціями хлорування, сульфохлорування та сульфоокиснення, нітрування, окиснення (рис. 3.2).

М'які парафіни найчастіше отримують *методом карбамідної депарафінізації* гасових та газойлевих фракцій. Парафіни нормальної будови (*n*-парафіни) утворюють з карбамідом (сечовиною)

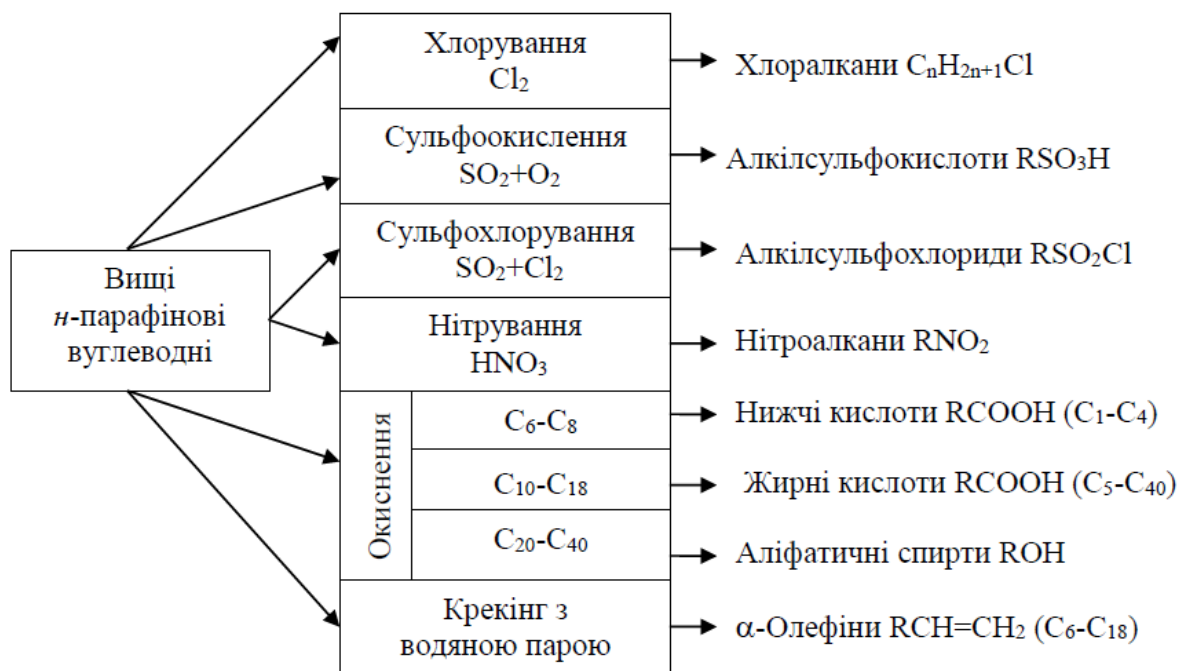
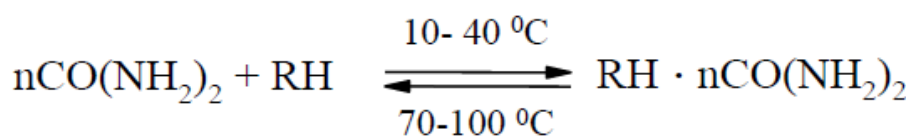


Рис. 3.2. Напрямки використання вищих парафінів в органічному синтезі

кристалічні продукти. Якщо нафтову фракцію змішати з насиченим водним (або спиртовим) розчином карбаміду при 10–40 °С, випадає кристалічний осад (адукт сечовини з парафінами), який після фільтрування та обробки гарячою водою або парою розкладається з виділенням карбаміду і суміші *n* - парафінів:



При обробці багатих парафіном нафтових фракцій, щоб уникнути надмірного загущення маси при кристалізації, застосовують легкокиплячий розчинник (хлористий метилен), який потім регенерують і повертають у процес.

Карбамідну депарафінізацію можна використовувати для будь-яких нафтопродуктів, включаючи бензин, гас, легкий газойль та їх більш вузькі фракції. Недоліком цього процесу є відносно невисока вибірковість, при якій частково вилучаються також ізопарафіни та інші вуглеводні з довгими прямими ланцюгами.

Технологічна схема карбамідної депарафінізації представлена на рис. 3.3. До кристалізатору **1** подають приблизно рівні об'єми парафінистого нафтопродукту, хлористого метилену і насиченого при 70–80 °С водного розчину карбаміду. Кристали адуку (суміші продуктів) випадають дуже швидко. Тепло, що виділяється, відводиться за рахунок випаровування легкокиплячого хлористого метилену. Його пари конденсуються у холодильнику-конденсаторі **2** і розчинник повертається до кристалізатору, завдяки чому в ньому підтримується температура 35–45 °С. Маса, що утворилася, направляється далі на фільтр **3** (або центрифугу) з промиванням осаду хлористим метиленом. Кристали твердого продукту транспортуються шнеком **4** в апарат **5**, де він обробляється паром.

Хлористий метилен, що захоплюється кристалами, відганяється, конденсується у холодильнику-конденсаторі **6** і стікає до приймача **7**. Рідина з апарату **5** відстоюється в сепараторі **8** (нижній шар водний розчин карбаміду, верхній парафін). Гарячий парафін із сепаратора **8** і депарафінований нафтопродукт з фільтра **3** надходять до колон **10** і **9**, де від них відганяється розчинник. Його пари конденсуються у холодильнику-конденсаторі **11** і хлористий метилен стікає до приймача **7**. Парафін та очищений нафтопродукт виводяться з кубів колон **10** та **9**. Водний розчин карбаміду із сепаратора **8** у випарному апараті **12** доводять до насиченого стану при 70–80 °С водного розчину і знову подають до кристалізатору.

Парафін, отриманий карбамідною депарафінізацією, містить рідкі олії. Його можна очищати тим самим методом «випотівання», що і при виділенні парафіну звичайною кристалізацією. У деяких випадках парафін потрібно очищати від ароматичних вуглеводнів, присутність яких небажано при його хімічній переробці. Деароматизацію можна вести концентрованою сульфатною кислотою або олеумом – з ними парафіни не реагують, а ароматичні сполуки утворюють сульфо кислоти, що легко вивільняються з органічного шару. Доцільним є метод деароматизації жорсткими адсорбентами.

В очищеному парафіні, призначеному для хімічної переробки, допускаються домішки до 0,5 % ароматичних вуглеводнів, 0,01 % Сульфуру та не більше 10 % ізопарафінів.

Тверді *n*-алкани C₂₀–C₄₀ виділяють з масляних фракцій, що одержують після вакуумної розгонки мазуту *методом низькотем-*

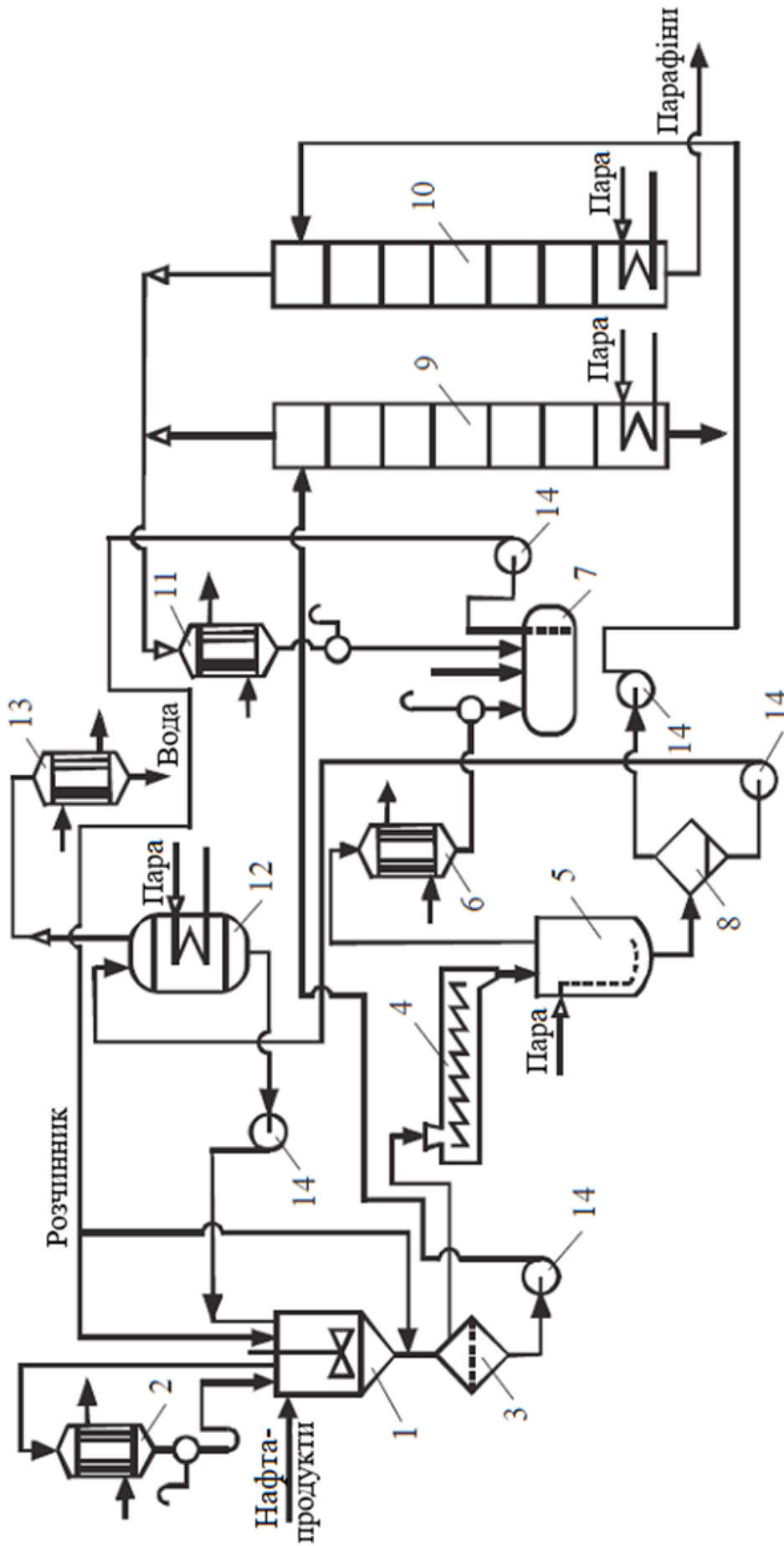


Рис. 3.3. Технологічна схема карбамідної депарафінації нафтопродуктів :

1 – кристалізатор; 2, 6, 11, 13 – холодильники-конденсатори; 3 – фільтр; 4 – шнек; 5 – апарат для розкладу; 7 – приймач розчинника; 8 – сепаратор; 9, 10 – випарні колони; 12 – випарний апарат; 14 – насоси

пературної депарафінізації з використанням селективних розчинників .

Виділення парафінів з нафтових фракцій з використанням розчинників базується на різній розчинності твердих та рідких вуглеводнів у деяких розчинниках за низьких температур. Депарафінізацію здійснюють виморожуванням твердих вуглеводнів з розчину парафіну у спеціально підбраному розчиннику. Як розчинники використовують низькомолекулярні кетони (метилетилкетон, ацетон), ароматичні вуглеводні (бензол, толуол), хлорорганічні сполуки тощо.

Виділення парафінів із застосуванням селективних розчинників складається з наступних стадій:

- змішування сировини із розчинником;
- термічна обробка розчину, що утворився;
- поступове охолодження розчину до необхідної температури із вилученням твердих вуглеводнів;
- відділення твердої фракції від рідкої;
- регенерація розчинника.

При охолодженні у перенасиченому розчині починається утворення центрів кристалізації. Подальше охолодження розчину зумовлює кристалізацію на вже утворених центрах, кількість яких дозволяє регулювати розмір кристалів твердих вуглеводнів. Для утворення кристалів великих розмірів необхідно, щоб на початковій стадії кількість центрів кристалізації була мінімальною. Велика кількість центрів сприяє утворенню молекул із мікрокристалічною структурою.

Важливу роль у цьому процесі відіграє природа розчинника. У неполярному розчиннику тверді вуглеводні при температурах, що відповідають їх температурам топлення, розчиняються необмежено, тому депарафінізація вимагає більш сильного охолодження. У полярних розчинниках тверді парафіни розчиняються лише за підвищених температур. Для збільшення розчинності до них додають толуол або його суміш із бензолом. У такій суміші кетон осаджує тверді вуглеводні, а толуол розчиняє масляну частину сировини.

Кінцева температура охолодження розчину, за якої здійснюється фільтрація, залежить від температури застигання депарафі-

нізованої олії та природи розчинника. Для більшості розчинників ця температура є набагато нижчою за температуру застигання депарафінізованої сировини.

3.1.3. Окремі представники парафінів, їх промислове значення

Метан

Метан – це газ без кольору та запаху, $T_{\text{топл}} = -182,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -161,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Його одержують із природного газу та виділяють із газів нафтохімічних та нафтопереробних заводів.

Можливості застосування метану для отримання різноманітних продуктів наведено на рис. 3.4.

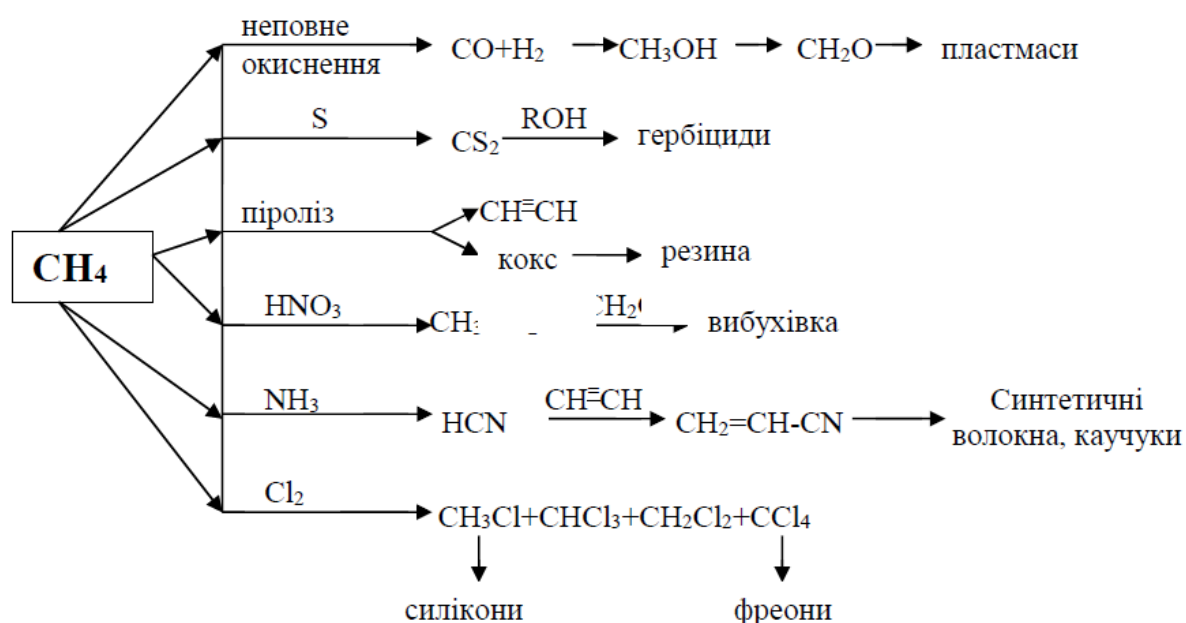
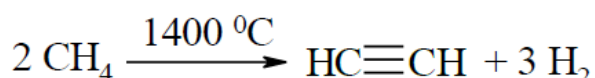
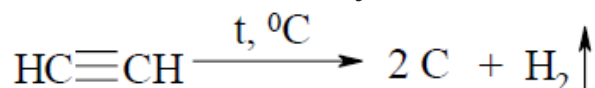


Рис. 3.4. Промислове використання метану

Ацетилен з метану одержують піролізом при високому тиску:



У цьому процесі окрім ацетилену утворюються також нижчі парафіни (C₂H₆), олефіни (C₂H₄), бензол (C₆H₆), метилацетилен (CH₃-C≡CH), вінілацетилен (CH₂=CH-C≡CH) та ін. Процес ускладнюється розкладом самого ацетилену:



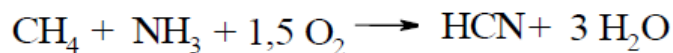
Зменшуючи конверсію вихідного метану, можна знизити вихід Карбону (коксу). Мінімальна його кількість утворюється при конверсії метану 50 %, її досягають, зменшуючи час перебування метану в зоні реакції (оптимальний час – 0,01 с).

Синтез-газ (CO+H₂) можна одержати з метану двома способами:

- конверсією водяною парою на комплексному каталізаторі Ni/Al₂O₃;
- неповним окисненням.

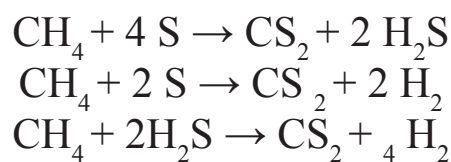
Добування та застосування синтез-газу буде детально розглянуто в подальшому у відповідній темі.

Ціановодневу кислоту широко використовують в органічному синтезі, тому масштаби її виробництва неухильно зростають. Отримують її за рівнянням реакції:

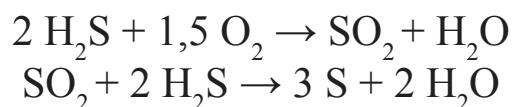


Каталізатором процесу є платина. Температура – 1000 °С. Замість чистої платини запропоновано використовувати платино-родієву сітку (90 % Pt + 10 % Rh), що дозволило знизити температуру до 900 °С.

Одержання *сірковуглецю*, який використовують для синтезу сечовинних та тіокарбаматних гербіцидів, можна представити такими рівняннями реакцій:

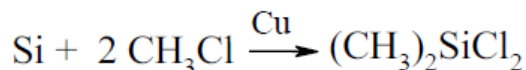


Реакція відбувається за 700 °С і тиску 0,2 МПа. Сірководень, що утворюється, регенерують до Сульфуру:



Хлорування метану за 400–440 °С або ультрафіолетовому опроміненні приводить до утворення суміші хлоропохідних. При мольному співвідношенні метану і хлору 1,0 : 0,6 одержують суміш метилхлориду (CH₃Cl), хлористого метилену (CH₂Cl₂), хлороформу (CHCl₃), чотирьохлористого вуглецю (CCl₄) в мольному співвідношенні 0 : 3,0 : 1,0 : 0,25. Реакція відбувається за радикальним механізмом.

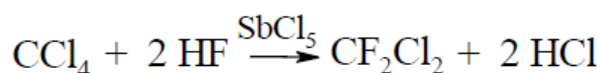
Хлористий метил надалі застосовують, наприклад, у виробництві *метилхлорсиланів*. Для цього його пропускають при 250–300 °С крізь шар спеціально підготовленого Сіліцію, який містить невелику кількість міді як каталізатору:



Метилхлорсилани застосовуються здебільшого для гідрофобізації скла, кераміки та інших матеріалів неорганічного походження.

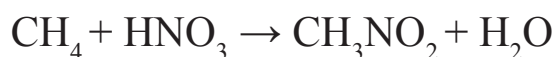
Різноманітні *флуорхлорозаміщені метани* характеризуються хімічною стійкістю і застосовуються в морозильних установках як холодоагенти (фреони), що не викликають корозії апаратури.

З усіх флуорхлоропохідних найбільше практичне застосування має дифлуорохлоридометан CF_2Cl_2 (фреон-12). Його отримують дією HF на чотирихлористий вуглець за присутності Стібій(V) хлориду при 100 °С і тиску 3 МПа:



Окисненням метану отримують метанол (CH_3OH) і формальдегід (CH_2O). Метанол отримують при 400 °С, тиску 10–20 МПа у присутності каталізаторів або без них. Формальдегід синтезують при 450–500 °С, тиску 1,0–2,5 МПа з використанням твердих каталізаторів, Нітроген оксидів. Процес можливий також без участі каталізатора. Отримуючи формальдегід окисненням киснем повітря, в реакційну суміш вводять невелику кількість Нітроген оксидів (NO і NO_2). Вони відіграють роль каталізаторів і дозволяють суттєво підвищити вихід формальдегіду.

Нітрування метану здійснюють нітратною кислотою при 350–450 °С з подальшим швидким охолодженням продуктів реакції. Для пригнічення процесу розкладу нітратної кислоти, який відбувається паралельно, використовують надлишок метану. Швидке охолодження необхідне для того, щоб уникнути подальшого розкладу нітрометану, який утворюється:



Нітрометан та інші нітропарафіни – сполуки, які використовують для отримання амінів, спиртів та інших органічних сполук.

Етан

Етан - безбарвний газ з $T_{\text{топл}} = -182,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -88,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Основною промисловою сировиною для його отримання є природний та попутний нафтовий газ. Вміст етану в природному газі може коливатися у межах 0,5–20 мас. %. Етан також отримують, виділяючи його з газової суміші, що утворюється при термічному крекінгу нафти та термічній переробці кам'яного вугілля.

З природного газу етан одержують низькотемпературною ректифікацією за підвищеного тиску.

Основні напрями промислової переробки етану представлені на рис. 3.5.

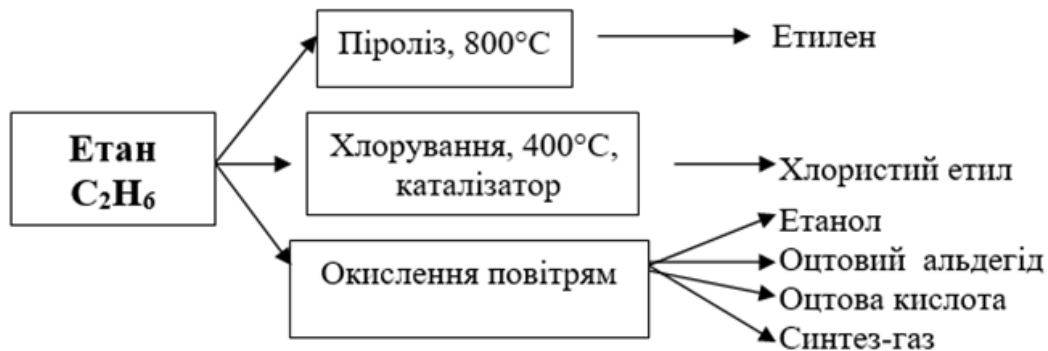


Рис. 3.5. Головні напрями переробки етану на органічні продукти

Пропан

Пропан – безбарвний газ з $T_{\text{кип}} = -42,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Джерелом отримання пропану є природний газ, у якому вміст пропану може сягати від кількох до 15 %. Крім того, пропан міститься в газах, що утворюються під час процесів стабілізації та переробки нафти.

Пропан легко переходить у рідкий стан при невеликому тиску.

Основні напрями промислової переробки пропану зображені на рис. 3.6.

Найбільше значення має піроліз, основними продуктами якого є етилен та пропілен.

В ході часткового окиснення пропану киснем повітря утворюється суміш оксигеновмісних продуктів, зокрема, спирти та кислоти складу C_1-C_3 . Розділення такої багатокомпонентної суміші є технологічно складним процесом, тому окиснення пропану в промисловості здійснюють лише в окремих випадках.

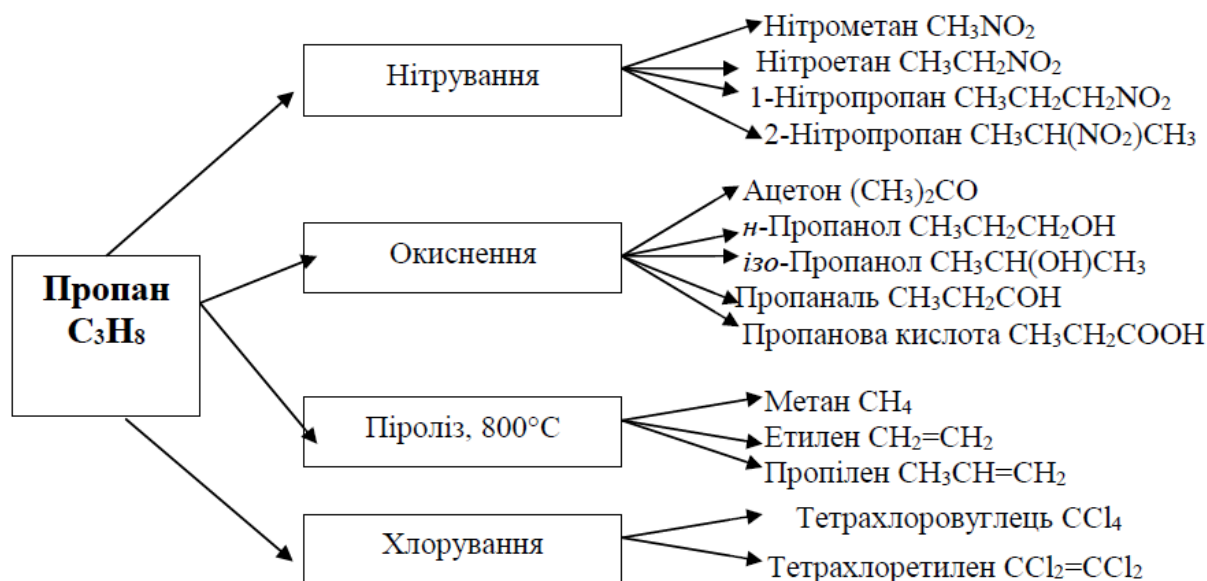


Рис. 3.6. Основні напрямки використання пропану в органічному синтезі

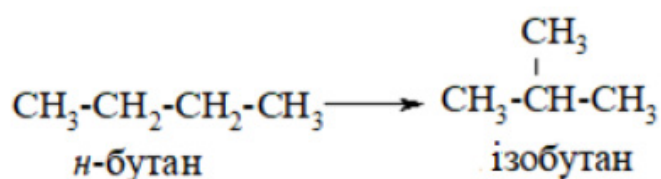
Продуктами нітрування пропану нітратною кислотою є суміш нітроалканів. Їх застосовують як розчинники естерів целюлози, жирів, восків, а також як напівпродукти у промисловості органічного синтезу.

Бутани

n-Бутан ($T_{\text{кип}} = -0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) та ізобутан ($T_{\text{кип}} = -11,7 \text{ }^\circ\text{C}$) являють собою безбарвні гази, що легко переходять у зріджений стан.

Подібно до попередніх членів гомологічного ряду їх одержують або з газової суміші, що утворюється при стабілізації нафти (у таких газах міститься 3–5 об'ємів *n*-бутану на 1 об'єм ізобутану), або з газової суміші каталітичного крекінгу нафтових фракцій (у таких газах міститься до 1 % *n*-бутану і 3,5 % ізобутану). Здатність легко переходити в рідкий стан дозволяє відокремлювати такі продукти із суміші C_1 – C_4 . Потім суміш бутанів розділяють ректифікацією під тиском 0,8 МПа, відбираючи як основну фракцію ізобутан.

Оскільки промисловість органічного синтезу більше споживає ізобутану, то на практиці здійснюють ізомеризацію *n*-бутану до ізобутану:



Каталізатори – алюмінію(III) хлорид (100 °С) або платина (паладій), нанесені на цеоліти (320–480 °С); тиск – 1,5–2,0 МПа.

Ізобутан використовують для виробництва алканів методом алкілування олефінів C_2-C_4 . Ще одним напрямом його використання є одержання з нього ізобутилену.

Для переробки *n*-бутану використовують методи, наведені на рис. 3.7.

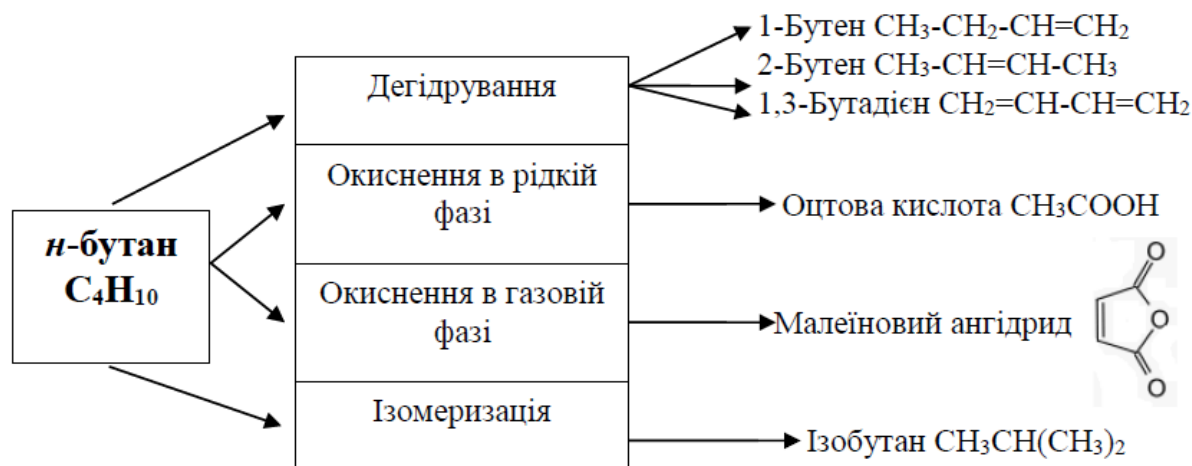


Рис. 3.7. Основні напрямки використання *n*-бутану

Використовуючи відповідний каталізатор, при окисненні *n*-бутану одержують малеїновий ангідрид або оцтову кислоту. Процес проводять за 450–500 °С.

Продуктами дегідрування *n*-бутану можуть бути *n*-бутени або 1,3-бутадиєн. Одностадійне дегідрування бутану до бутадиєну здійснюють за температури 600–625 °С під тиском 0,02–0,04 МПа; каталізатор – Cr_2O_3/Al_2O_3 .

3.2. ОЛЕФІНИ

За обсягами використання у нафтохімічному синтезі олефіни посідають друге місце після парафінів. Зважаючи на доступність і високу реакційну здатність, олефіни мають дуже велике значення в промисловості органічного синтезу. Ключовим продуктом є етилен. Світові масштаби його виробництва та споживання становлять близько 50 млн. т/рік. Широко використовуються пропілен і бутилені, дещо в менших об'ємах – амілені (пентени) та вищі олефіни.

3.2.1. Нижчі олефіни

Нижчі алкени (C_1-C_4) за звичайних умов є газами, алкени C_5-C_{16} – рідинами, високомолекулярні алкени – твердими речовинами. Деякі властивості нижчих алкенів наведено у табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Властивості нижчих олефінів

Олефін	$T_{\text{топл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	Критичні умови*	
				$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$
Етилен	-169,2	-103,7	1,251	9,9	5,15
Пропілен	-185,3	-47,7	1,877	91,9	4,68
1-Бутен	-185,4	-6,3	2,503	146,2	4,10
<i>цис</i> -бутен-2	-138,9	+3,7	2,503	157,0	4,22
<i>транс</i> -бутен-2	-105,6	+0,9	2,503	155,0	4,22
Ізобутилен	-140,4	+6,9	2,503	144,7	4,04

* Температура, вище за яку, незважаючи на застосування будь-якого високого тиску, газ не може бути переведений в рідкий стан називається *критичною*, а тиск, необхідний для зрідження при цій температурі, *критичним*.

Розгалужені алкени мають значно вищі за лінійні аналоги температури кипіння і топлення, більшу густину. *Цис*-ізомери алкенів характеризуються вищою температурою кипіння, ніж *транс*-ізомери.

Усі нижчі олефіни утворюють з повітрям вибухонебезпечні суміші, тому, як і у випадку з нижчими парафінами, підприємства пов'язані з їх виробництвом або використанням як сировини, за вибухо- та пожежонебезпечністю відносяться до категорії «А».

За токсичністю олефіни близькі до парафінів – при вдиханні парів спричиняють наркотичну дію.

У промислових процесах нафтопереробки алкени виходять з установки у суміші з алканами. Проте, оскільки їх властивості помітно розрізняються, це використовується при розподілі сумішей та виділенні індивідуальних сполук. Важливою відмінністю олефінів від парафінів з тим самим числом атомів Карбону є їх вища розчинність і здатність сорбуватися. Вони краще, ніж парафіни,

поглинаються твердими сорбентами, добре розчиняються в полярних рідинах, таких як ацетон, фурфурол тощо. Це дозволяє виділяти їх із сумішей різними методами, з яких найбільша ефективність досягається у випадку екстрактивної перегонки.

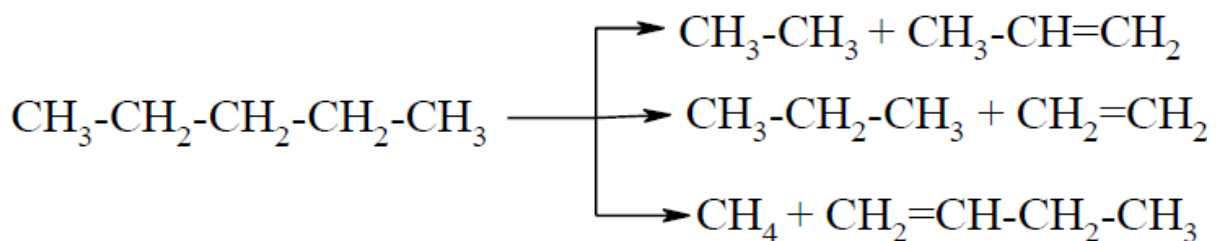
На відміну від парафінів, які не синтезують, а виділяють із газоподібної та нафтової сировини, олефіни отримують і синтетичними методами. Принципово існують різні способи одержання сполук з подвійним зв'язком, наприклад, дегідро-хлоруванням хлоропарафінів та дегідратацією спиртів. В курсі органічної хімії наведені й інші способи одержання олефінів, проте більшість із них є лабораторними, їх не доцільно використовувати для промислових цілей.

У промисловості органічного синтезу використовують головним чином три методи:

- дегідрування алканів;
- крекінг алканів;
- піроліз бензинових фракцій.

Дегідруванню можуть піддаватися як індивідуальні насичені вуглеводні, так і їх суміші з наступним розділенням.

Крекінгу також можуть піддаватися як індивідуальні вуглеводні, так і (частіше) фракції. Під час крекінгу відбувається деструкція вуглецевого ланцюга з утворенням одночасно парафінів та олефінів, сумарна кількість атомів Карбону у яких дорівнює їх кількості в молекулі вихідного парафіну. Зв'язки в парафіні можуть розриватися з різною часткою ймовірності у будь-якому місці ланцюга, тому в результаті одержують суміш парафінів та олефінів різної молекулярної маси:



Крекінг важких фракцій нафти у великих масштабах використовують для отримання багатих олефінами більш легких фракцій – бензинів, що мають досить високе октанове число. З цих бен-

зинів можуть бути виділені за певних умов олефіни у вигляді суміші з подальшим отриманням в індивідуальному вигляді.

Крекінг алканів проводять або *термічним шляхом* при дії температури (500–700 °С) та тиску, або *каталітичним*. У присутності, наприклад, хлористого алюмінію при нагріванні суміші до відносно невисокої температури рвуться вуглецеві ланцюги, при цьому вищі парафіни, як і при високій температурі, перетворюються на суміш парафінів і олефінів. Високотемпературний крекінг супроводжується також процесами циклізації парафінів у більш міцні циклоалкани, і навіть (що дуже важливо) особливо міцні ароматичні вуглеводні (див. стор. 117).

Механізми двох типів крекінгу різні: термічний крекінг протікає гомолітично – з розривом ланцюга на вільні радикали, каталітичний – гетеролітично з утворенням іонів. Співвідношення окремих вуглеводнів у продуктах термічного та каталітичного крекінгу є різним: каталітичний крекінг дає більш високий вихід низькокиплячих фракцій, ніж термічний.

Цільове призначення *каталітичного крекінгу* – отримання високооктанових компонентів автобензинів та олефінів (в основному пропілену) з вакуумних газойлів або їх сумішей із залишками атмосферного та вакуумного перегону. Бензин каталітичного крекінгу має хороші антидетонаційні характеристики. Октанове число бензину дорівнює 80–85.

Бутан-бутиленова фракція каталітичного крекінгу служить сировиною процесу алкілування для отримання алкілату – високоякісного компонента бензинів. Пропан-пропіленову та етан-етилєнову фракції газів використовують як сировину для процесів органічного синтезу.

Перший промисловий процес каталітичного крекінгу на алюмосилікатних каталізаторах був розроблений американським хіміком та промисловцем Е. Гудрі. У 1936 р. за його участю було збудовано перший крекінг-завод у США з використанням періодичного процесу. Подальший розвиток передбачав створення безперервного процесу з кульковим та мікросферичним алюмосилікатним каталізатором. Як сировина використовувався спочатку легкий, а потім вакуумний газойль. Ці установки працювали до середини

1960-х рр., доки не були відкриті цеоліти, які здійснили революцію у сфері каталітичного крекінгу. Алюмосилікатні каталізатори, що містять цеоліт, різко збільшили вихід у процесі крекінгу високооктанового бензину, але їх використання передбачало серйозні конструктивні зміни в реакторно-регенераторному блоці. У 1980 р. був запропонований ліфт-реактор із двоступінчастим регенератором. У ті ж 80-ті роки до сировини почали додавати мазут, а в деяких випадках проводили крекінг лише мазуту із світлих нафт.

Розвиток технології процесу каталітичного крекінгу вакуумних дистилатів та вдосконалення каталізаторів сприяли різкому покращенню показників цього процесу та, в першу чергу, підвищенню виходу цільового продукту. На промислових установках США вихід компонента автобензину досяг 77 % (об.) від сировини проти 40 % (об.) першому етапі розвитку зазначеного процесу.

Сучасна установка каталітичного крекінгу включає: реактор, регенератор, вузли ректифікації продуктів крекінгу та фракціонування газів, вузли утилізації тепла газів регенерації та вловлювання пилу (рис. 3.8).

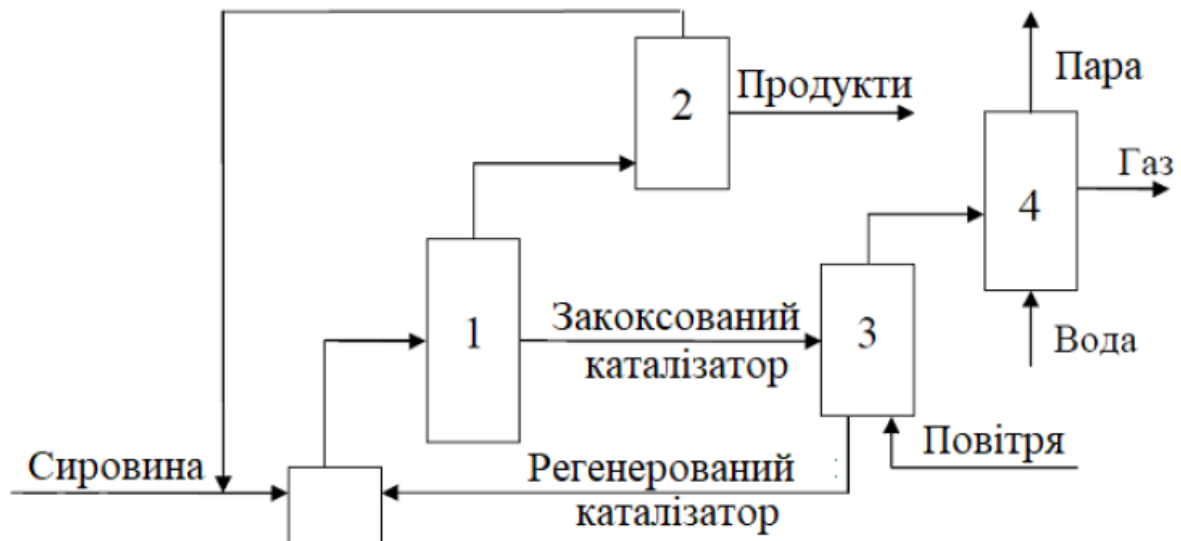


Рис. 3.8. Блок-схема процесу каталітичного крекінгу:

1 – реактор; 2 – вузол ректифікації; 3 – регенератор; 4 – котел-утилізатор

На рис. 3.9 представлений варіант установки з ліфт-реактором на мікросферичному каталізаторі, що містить цеоліт.

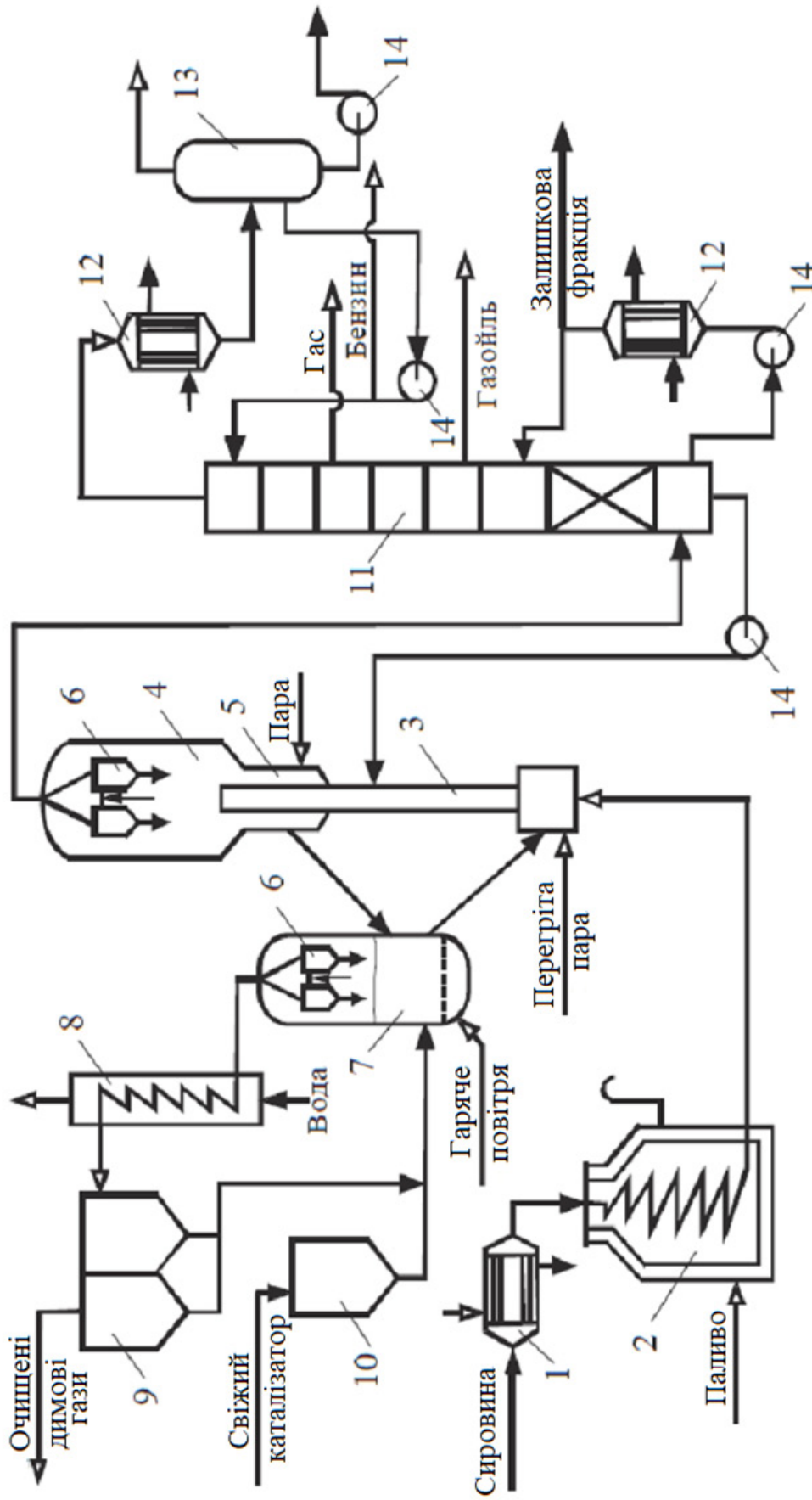


Рис. 3.9. Технологічна схема установки каталітичного крекінгу з ліфт-реактором :

1 – підігрівач; 2 – трубчаста піч; 3 – реактор; 4 – сепараційна зона реактора; 5 – випарювальна зона; 6 – циклон;
 7 – генератор з киплячим шаром; 8 – котел-утилізатор; 9 – електрофільтр; 10 – бункер; 11 – ректифікаційна колона;
 12 – холодильник; 13 – приймач-сепаратор; 14 насоси

Сировина – вакуумний газойль, попередньо нагрівається у підігрівачі **1** і печі **2** до 260 °С, надходить до низу ліфт-реактора **3** через сировинні форсунки і змішується з регенованим катализатором. Процес крекінгу протікає при температурі в реакторі 515–520 °С та завершується при підході до сепараційної зони **4**, де відбувається відділення продуктів реакції від катализатора. Продукти реакції циклонами **6** подають до колони ректифікації **11** на фракціонування. Закоксований катализатор із сепараційної зони надходить до випарної зони **5** де відпарюється протитечею водяної пари. Відпарений катализатор самотечею надходить до регенератора **7**, де з поверхні катализатора гарячим повітрям випалюється кокс. Димові гази за допомогою циклонів проходять крізь котел-утилізатор **8** і далі крізь електрофільтр **9** та скидаються у атмосферу. Внаслідок втрати катализатора відбувається його поповнення з бункера **10** свіжими порціями.

За допомогою колони ректифікації **11** відбувається виділення продуктів: бензину, газової фракції, сировини для отримання технічного вуглецю (фр. 350–420 °С) і залишкової фракції (> 420 °С). Щоб уникнути технологічних втрат, шлам з куба колони направляється до реактору **3**. Газоподібні продукти з ємності-сепаратора **13** відводяться для виділення з них олефінів.

Піроліз вуглеводневої сировини – найжорсткіша форма термічного крекінгу з метою отримання вуглеводневого газу, збагаченого ненасиченими вуглеводнями. Процес здійснюють за 700–900 °С. Регулюванням режиму може бути досягнутий максимальний вихід етилену, пропілену, бутіленів і бутадієну. Поряд із газоподібними речовинами утворюється рідкий продукт – смола, що містить як моно-, так і поліароматичні вуглеводні.

Піроліз – базовий процес нафтохімії, на його основі одержують близько 75 % нафтохімічних продуктів.

Основною сировиною процесу отримання нижчих олефінів є попутні гази нафтовидобування та технологічні гази нафтопереробки, газові бензини, прямогонні бензини та ін.

Основний напрямок використання рідких продуктів піролізу – отримання бензолу та інших ароматичних вуглеводнів. Близько третини загального вироблення дистильованих рідких продуктів піролізу використовується як компонент бензину.

Для проведення процесу піролізу використовують трубчасті печі, виготовлені з жаростійких матеріалів. Удосконалення конструкцій печей за останні роки дозволило знизити час контакту з 2 до 0,25–0,4 с та підвищити температуру до 840–870 °С.

Принципова технологічна схема піролізу бензину наведена на рис. 3.10.

Сировиною служить фракція прямогонного бензину з низькою температурою кипіння (до 62 °С) і фракція 62–140 °С бензину каталітичного риформінгу. Передбачено також піроліз етану та пропану.

За схемою піроліз здійснюється у трубчастій печі **1**, до пальників якої подають паливо і повітря. Тепло топкових газів після їх виходу з конвективної секції використовують у теплообмінниках **2**, **3**, **4**, де здійснюють: перегрів водяної пари, що йде на піроліз; підігрів і випаровування бензину; нагрівання водного конденсату, що використовується для отримання пари. Після цього топкові гази скидають через димар до атмосфери.

Продукти піролізу з печі надходять в апарат **5**; куди впорскується водний конденсат, за рахунок випаровування якого відбувається миттєве охолодження суміші до 150–200 °С. Тепло гарячих продуктів піролізу використовують спочатку в котлі-утилізаторі **6** з парозбірником **7** для отримання пари високого тиску. Гази при цьому охолоджуються до 350–400 °С, після чого в колоні **8** проводять їх подальше охолодження за рахунок зрошення циркулюючою «середньою» оливою. У кубі колони **8** збираються кокс і важкі продукти піролізу (смоли), а з однієї з нижніх тарілок відбирають у рідкому вигляді гарячу середню оливу разом зі свіжим конденсатом середніх фракцій продуктів піролізу. Цю оливу подають до парогенератору **9**, де за рахунок його тепла отримують пару, що йде до теплообміннику **2** і далі на піроліз. Охолоджену «середню» оливу насосом **10** повертають на зрошення колони **8**, а частину її виводять з системи, направляючи на подальшу переробку або використовуючи як паливо. Газ піролізу разом з парами інших легких продуктів піролізу і водяною парою виходить з верхньої частини колони **8** з температурою 110 °С. Це тепло використовують у скрубєрі **11** для підігріву циркулюючого водного конденсату, за ра-

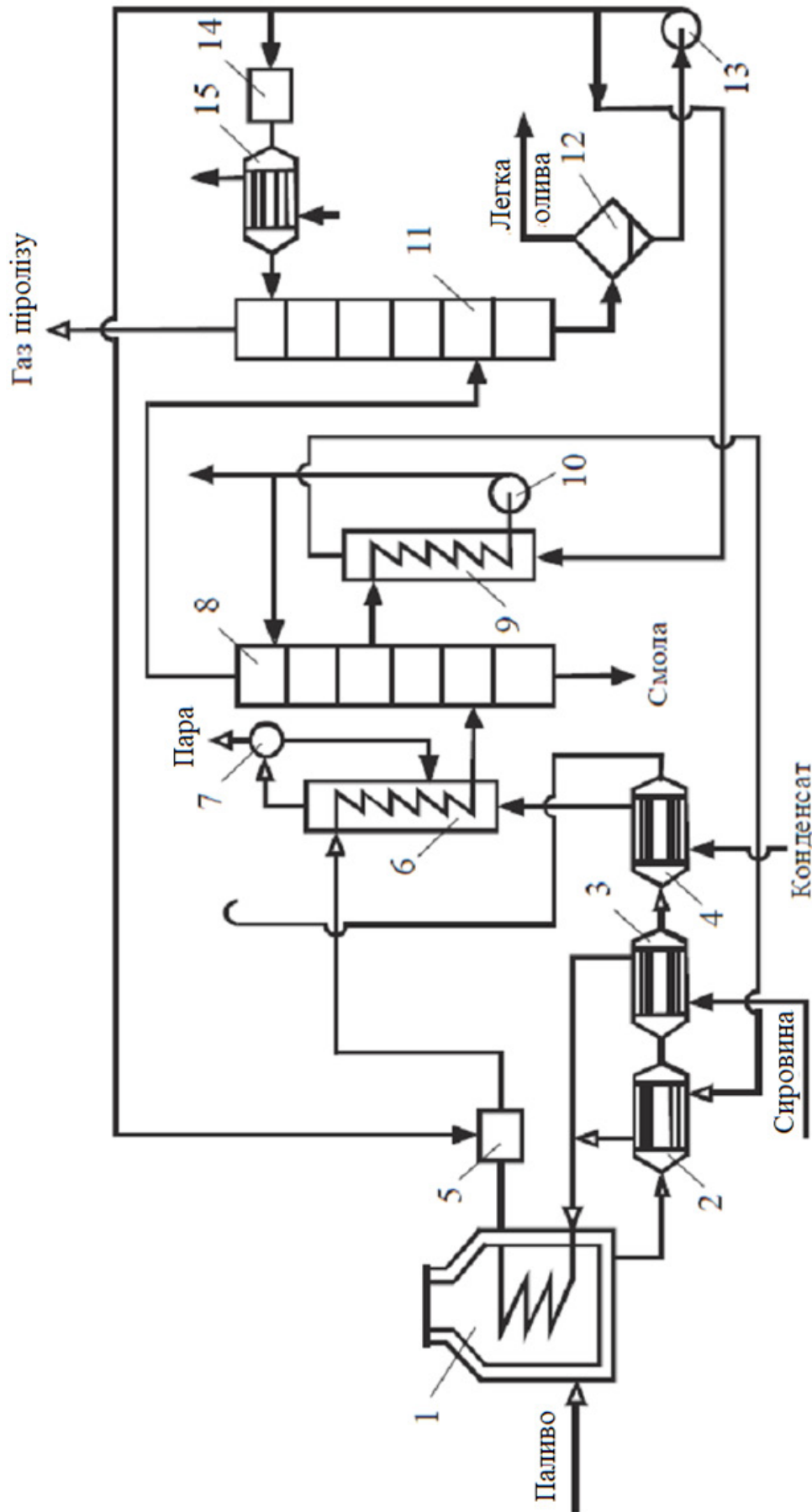


Рис. 3.10. Технологічна схема піролізу бензину :

- 1 – трубчаста піч; 2, 3, 4 – теплообмінники; 5 – загартовувальний апарат; 6 – котел-утилізатор; 7 – парозбірник;
 8 – колона середньої оливи; 9 – парогенератор; 10, 13 – насоси; 11 – скруббер; 12 – сепаратор;
 14 – система утилізації тепла; 15 – холодильник

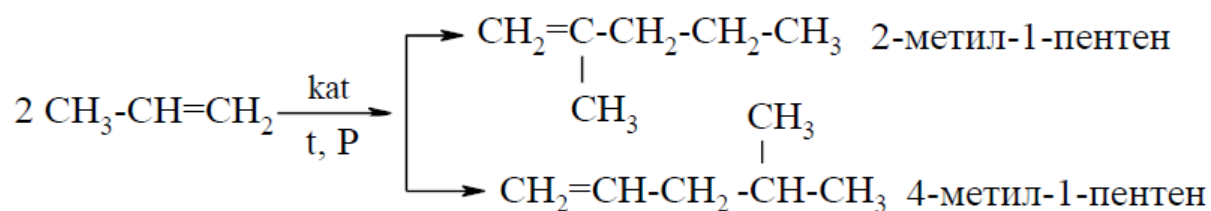
хунок чого відбувається конденсація водяної пари та «легкої» смоли піролізу. Газ охолоджується до 30-35 °С і прямує на стискання і подальший поділ. Суміш гарячої води і «легкої» оливи зі скрубера **11** надходить до сепаратору **12**, де вуглеводні відокремлюються у вигляді верхнього шару і виводяться на подальшу переробку для відокремлення ароматичних сполук (бензолу, толуолу, ксилолів).

Гарячий водний конденсат циркуляційним насосом **13** частково подають на охолодження продуктів піролізу, а решта його кількість циркулює через систему утилізації тепла **14** додатково охолоджується в холодильнику **15** і повертається на охолодження продуктів піролізу до скрубера **11**. Частина циркулюючої води направляють на очищення від смолистих домішок, після чого її повертають до системи водообігу і використовують для одержання пари, яка є необхідною для піролізу.

3.2.2. Вищі олефіни

Останнім часом вищі олефіни завдяки своїй високій реакційній здатності почали широко застосовуватися у виробництві пластмас, ПАР, пластифікаторів, розчинників та ін. важливих продуктів.

Індивідуальні гексани через велику кількість ізомерів практично неможливо виділити з продуктів нафтопереробки. Тому в промисловості їх одержують *димеризацією пропілену*. Найбільше значення з них мають 2-метил-1-пентен, який використовують при виробництві ізопрену та 4-метил-1-пентен, який є сировиною для отримання пластмас:



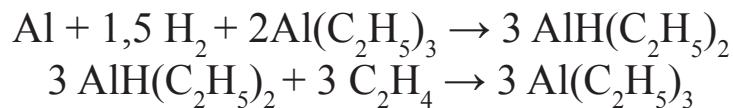
У цьому процесі велику роль відіграють каталізатори. Підбір каталізатора дозволяє проводити селективну димеризацію. При використанні каталізатора трипропілалюмінію основним продуктом з виходом 90–92 % є 2-метил-1-пентен ($t = 200^\circ \text{C}$; $P = 20 \text{ МПа}$, $\tau = 40 \text{ хв}$, концентрація ініціатора 0,2–0,5 % мас .). Димеризація за присутності основних каталізаторів, наприклад, дрібнодисперсного

калію або натрію, нанесеного на карбонат калію, призводить до високих виходів 4-метил-1-пентен ($t = 140\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 5\text{--}12\text{ МПа}$).

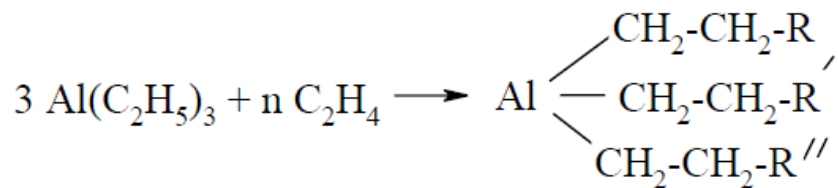
Олефіни $C_7\text{--}C_9$ отримують кількома методами:

- олігомеризацією етилену;
- крекінгом м'яких та твердих парафінів;
- полімеризацією та кополімеризацією олефінів C_3 і C_4 ;
- димеризацією бутенів.

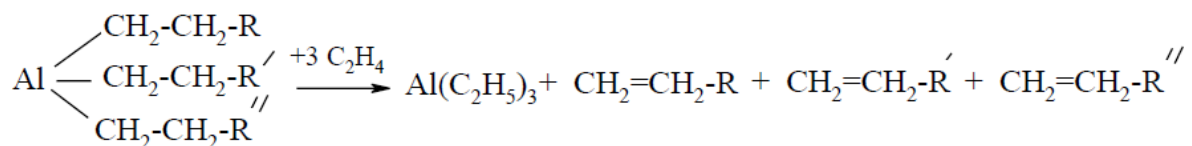
Олігомеризацію етилену здійснюють при каталізі: 1) триалкілалюмінію; 2) із використанням комплексів перехідних металів. У першому випадку процес здійснюють за $100\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$. Він проходить у декілька етапів. Перший етап складається з двох стадій – отримання діетилалюміній гідриду та триетилалюмінію:



Другий етап – взаємодія триетилалюмінію з етиленом (зростання ланцюга) відбувається при високому тиску:



Третій етап – отримання α -олефінів може бути реалізований каталітичним способом (катализатор – 0,01 мас. % Ni, кімнатна температура, $\tau = 15$ хв) або термічним способом ($280\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5\text{--}2,0$ с):



Після цього виділяють триетилалюміній, обробляючи суміш сульфатною кислотою. Для одержання індивідуальних олефінів утворену органічну суміш піддають ректифікації.

Термічним крекінгом м'яких та твердих парафінів одержують суміші вищих олефінів.

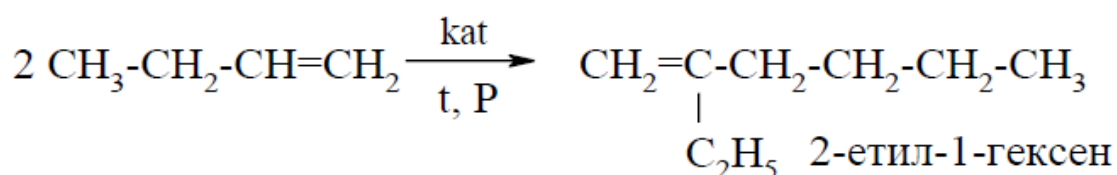
Крекінг твердого парафіну ($T_{\text{топл}} = 62,2\text{ }^\circ\text{C}$) у промисловості здійснюють у трубчастих печах за атмосферного тиску та темпе-

ратури 550–620 °С. До вихідної сировини додають 10 % водяної пари. Незважаючи на простоту методу, він має недоліки, а саме: низьку селективність по відношенню до цільових фракцій і наявність домішок (дієни, ароматичні вуглеводні тощо). Для зниження кількості домішок крекінг необхідно вести так, щоб продукти якнайменше знаходилися у зоні реакції. Цього можна досягти завдяки невеликій конверсії перетворення вихідної сировини за один прохід.

У фракціях, які добувають крекінгом рідких парафінів ($T_{\text{кип}} = 180\text{--}350$ °С), порівняно з аналогічними фракціями, що одержують крекінгом твердих парафінів, олефінових вуглеводнів міститься більше.

Для отримання олефінів $C_7\text{--}C_9$ з високою концентрацією здійснюють полімеризацію фракції $C_3 + C_4$ (1 : 1) з використанням фосфорної кислоти, нанесеної на SiO_2 , при 250 °С, 4–5 МПа. Вихід гептенів становить 35 %. Продукти розділяють ректифікацією.

Для отримання вищих олефінів можна використовувати промислову фракцію, яку отримують після першої стадії дегідрування бутану. Вона містить 35–38 % 1-бутену і 40–58 % 2-бутену. Димеризацію бутенів проводять аналогічно до олігомеризації етилену. Процес здійснюють за умов: 290–300 °С, 18–20 Мпа, каталізатор – триетилалюміній (2–3 %). Суміш *n*-бутенів перетворюється на 2-етил-1-гексен з виходом 96 %.



В зазначених умовах ступінь перетворення 1-бутену становить 90–95 %. Для того, щоб у процесі були задіяні 2-бутени, використовують співкаталізатор (солі нікелю). Так, при додаванні 0,002 % стеарату нікелю вихід димеру при 240–280 °С у реакції тривалістю 3–4 год становить 85–90 % (замість 7–8 год, якщо використовувати лише триетилалюміній).

3.2.3. Окремі представники олефінів, їх промислове значення

Етилен

Як і решта нижчих олефінів етилен отримують способами, зазначеними вище, основним з яких є піроліз вуглеводневої сировини. У країнах, що виробляють достатню кількість спирту (наприклад, Бразилії), етилен отримують дегідратацією етанолу при 360 °С за присутності каталізатора Al_2O_3 .

Приклади промислового застосування етилену наведено на рис. 3.11, з якого видно, що найбільша кількість етилену витрачається для отримання полімерів. Для цього етилен використовується безпосередньо сам як мономер, або як напівпродукт для отримання інших мономерів, наприклад, хлористого вінілу, стиролу, вінілацетату та ін.

1,2-Дихлоретан одержують з етилену двома методами:

- хлоруванням етилену хлором при 40–70 °С та тиску 0,5 МПа:

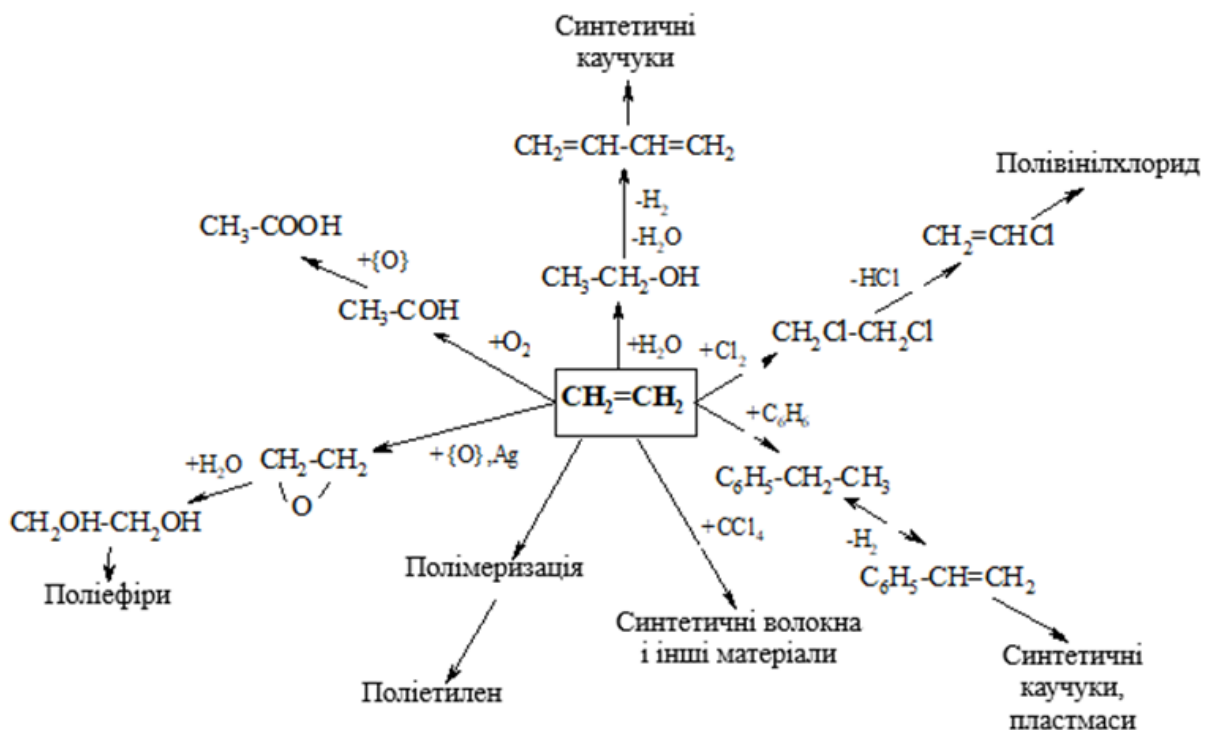
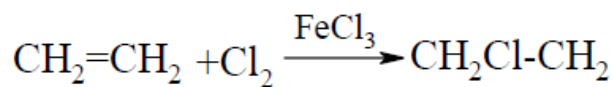
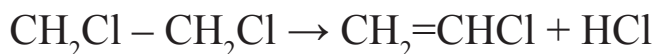


Рис. 3.11. Промислове застосування етилену

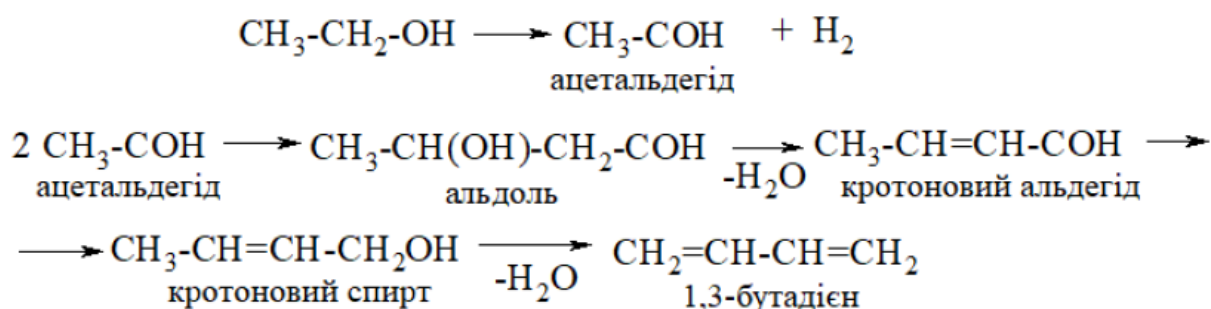
- гідрохлоруванням етилену в газовій фазі при 220–240 °С та тиску 0,2-0,4 МПа за присутності кисню повітря:



Наведена вище реакція має промислове значення для виробництва хлористого вінілу, який одержують з 1,2-дихлоретану при 500–600 °С та тиску 3 МПа:



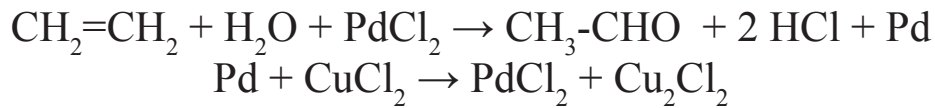
Взаємодією етилену з водою отримують етанол, який є вихідною сировиною для отримання 1,3-бутадієну за методом Лебедева. В одному реакційному апараті відбуваються реакції дегідратування спирту, альдольна конденсація, дегідратація альдолю до кротонового альдегіду, відновлення кротонового альдегіду до відповідного спирту і його дегідратація до 1,3-бутадієну:



Каталізатором процесу є $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, реакція відбувається при 360–370 °С. Крім бутадієну в цьому процесі як побічні продукти утворюються етилацетат, ацетон, етилен, діетиловий етер, ін. Синтез здійснюють у ретортних печах, в яких знаходиться каталізатор. Після відгону та регенерації розчинника залишається бутадієн-сирець, що містить 60 % цільового продукту. Його промивають водою від домішок спирту, ацетальдегіду та інших водорозчинних речовин, потім направляють на ректифікацію. Отриманий бутадієн має чистоту 90–95 %.

Етилен слугує сировиною для отримання оцтового альдегіду. Його одержують за одностадійною або двостадійною схемою за присутності каталізатора $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2$. За одностадійним варіантом регенерація каталізатора відбувається безпосередньо під час синтезу пропусканням кисню через кисневу масу. По двостадійному – регенерацію каталізатора здійснюють в окремому

апараті, продуючи повітрям. Вихід оцтового альдегіду у розрахунку етилену у обох випадках становить 95 %.

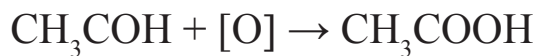


Регенерація каталізатору:



За допомогою цього методу сьогодні виробляють близько 42 % оцтового альдегіду, який використовується:

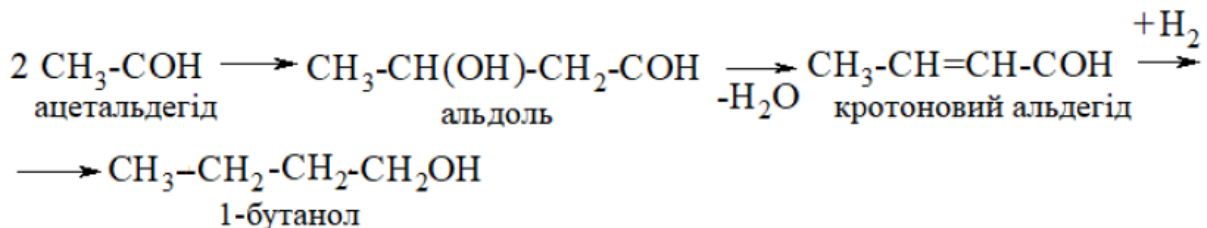
- для отримання оцтової кислоти (на це витрачається 80 % альдегіду):



- для отримання оцтового ангідриду:



- для отримання 1-бутанолу:

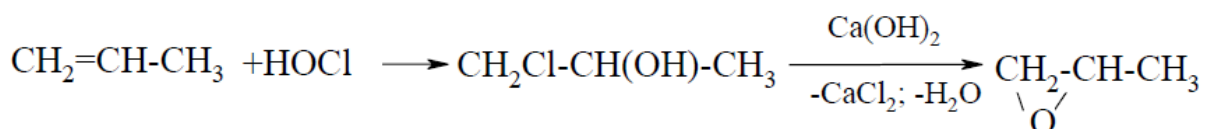


Пропілен

Поліпропілен – газ, що широко використовується в промисловості органічного синтезу (рис. 3.12). Основний метод отримання – ректифікація пропілену з піролізних газів під час виробництва етилену. Вміст пропілену у газовій суміші становить ~ 1 %.

Основне промислове призначення пропілену – виробництво полімерів. Вироби з поліпропілену відрізняються легкістю, високою стійкістю до води та органічних розчинників, розчинам кислот та лугів. З нього виготовляють ємності харчового та технічного призначення, труби, плівки, волокно, одноразові шприци, столи та стільці для літніх майданчиків та ін.

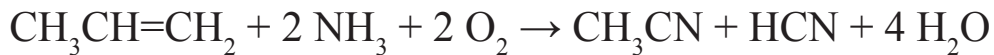
Велике значення мають *епоксидні* похідні пропілену. Епоксиди можна отримувати за реакцією з хлорноватистою кислотою:



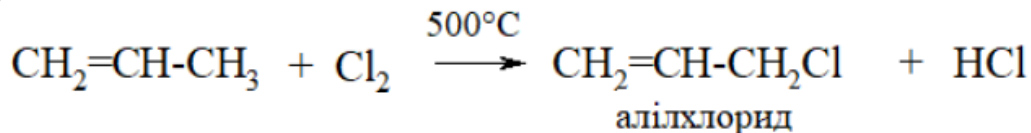
Амоноліз пропілену використовують для отримання акрилонітрилу. Цим методом виробляється близько 95 % світового виробництва акрилонітрилу. Процес відбувається за рівнянням:



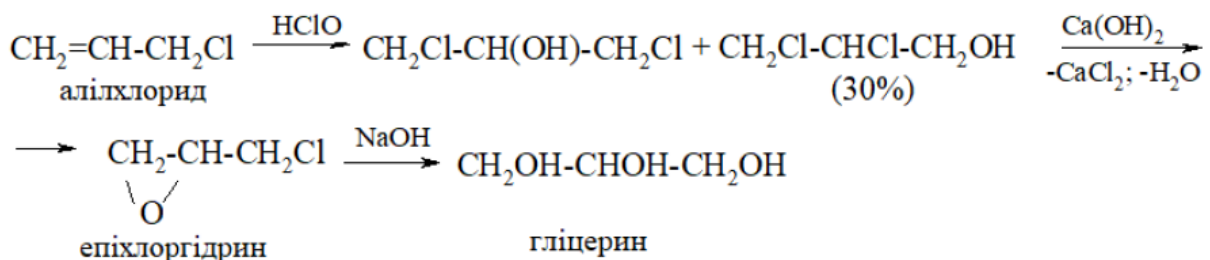
Умови реакції: температура 420–500 °С, тиск 0,2–0,3 МПа, каталізатор – $\text{V}_2\text{O}_5 \times \text{MoO}_3$, контакт каталізатора з реакційною масою – 10 с. Побічними продуктами цього процесу є синільна кислота та ацетонітрил:



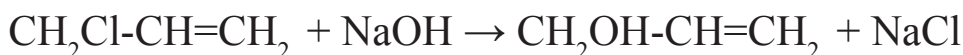
Хлоруванням пропілену при кімнатній температурі отримують 1,2-дихлорпропан, але більше промислове значення має високотемпературне (500 °С) хлорування пропану з утворенням хлористого алілу:



Хлористий аліл – рідина з різким і неприємним запахом, має високу реакційну здатність. При взаємодії з HCl і наступному гідролізі перетворюється на епіхлоргідрин, який використовують для виробництва епоксидних смол, а при гідролізі (10 % NaOH , 100–200 °С) він утворює гліцерин:

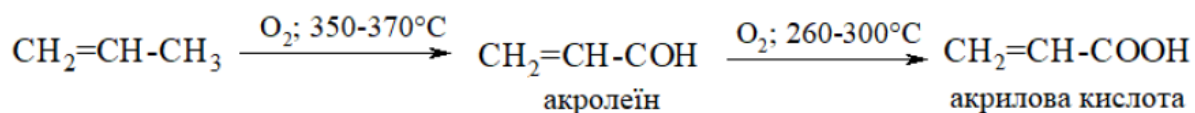


Гідролізом алілхлориду при 150 °С і 1,5 МПа за присутності 5–10 %-го NaOH отримують аліловий спирт:



Аліловий спирт є напівпродуктом для отримання гліцерину та 1,4-бутандіолу. Промислове значення мають також естери цього спирту з фталевою та малеїною кислотами.

Окисненням пропілену киснем повітря (каталізатор – $\text{V}_2\text{O}_5 \times \text{MoO}_3$) отримують акролеїн та акрилову кислоту:



Оксосинтезом з пропілену отримують *n*-бутиловий та ізобутиловий спирти.

Алкилуванням бензолу за допомогою пропілену одержують ізопропілбензол (кумол), який є цінним продуктом для синтезу фенолу та ацетону.

Бутени

n-Бутени – безбарвні гази, що легко зріджуються. Температури кипіння 1-бутену та 2-бутену (суміш геометричних ізомерів) дорівнюють – 6 °С та +3,7 °С (*цис*-) і 0,9 °С (*транс*-), відповідно. Їх одержують синтетичними способами, наведеними у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Виробництво бутенів

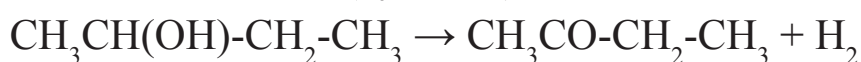
Промислові процеси	Кількість продукції, тис. тонн
Каталітичний крекінг важких нафтових фракцій	15020
Піроліз вуглеводнів	2300
Дегідрування <i>n</i> -бутану	730
Димеризація етилену	50
Світове виробництво <i>n</i> -бутенів	18100

На рис. 3.13 зображені основні напрямки використання *n*-бутенів.

Процес *гідрування* ведуть при 650–675 °С тиску 0,12 МПа за присутності каталізатора 70–90 % Fe₂O₃ + 2 % Cr₂O₃ + 6–15 % K₂CO₃. Суміш алкенів направляють у реактор разом з водяною парою.

Гідратацією *n*-бутенів отримують 2-бутанол. Реакція протікає при 20–35 °С із використанням 75–80 % розчину сульфатної кислоти. 2-Бутанол та його етери добрі розчинники для лакофарбової промисловості.

Дегідруванням 2-бутанолу за присутності ZnO при 400–500 °С отримують метилетилкетон (бутанон):



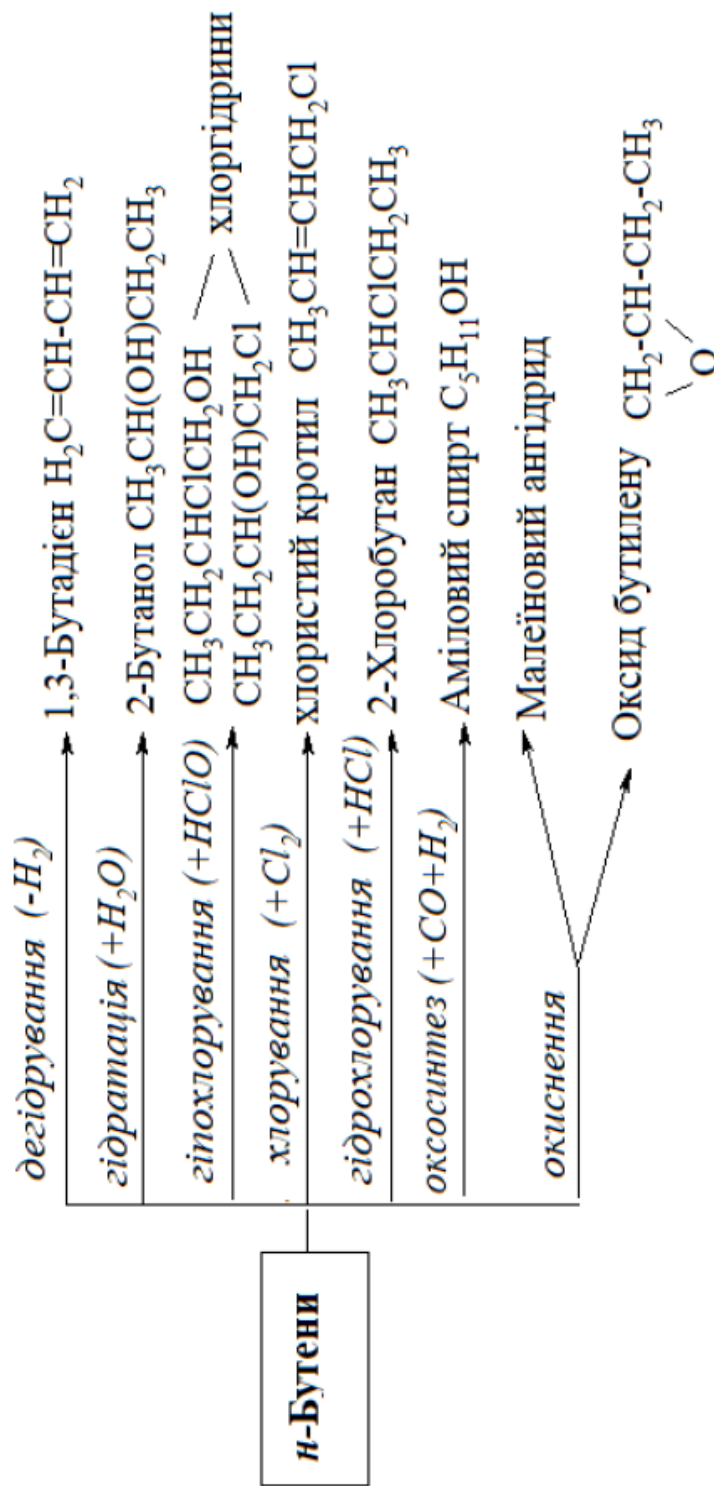


Рис. 3.13. Основні напрямки використання n-бутенів

Окиснення *n*-бутенів – один з основних способів синтезу малеїнового ангідриду. Реакція відбувається при 380–480 °С під тиском 0,2–0,3 МПа за присутності каталізатора $V_2O_5 + H_3PO_4/SiO_2$. Малеїновий ангідрид використовують як мономер для отримання ненасичених поліестерів. Він також є напівпродуктом для виробництва пестицидів, фумарової кислоти, пластифікаторів та ін.

При *гідроформілюванні* *n*-бутенів одержують суміш пентанолів (*n*-пентанол + 2-метил-1-бутанол). У промисловості ця суміш отримала назву аміловий спирт. Аміловий спирт є добрим розчинником олив, жирів, натуральних та синтетичних смол, а його естери служать екстрагентами та запаховими речовинами.

Ізобутилен

Ізобутилен є безбарвним газом з $T_{\text{кип}} - 7$ °С. Основним джерелом його одержання є фракція C_4 каталітичного крекінгу (вміст ізобутилену у фракції ~ 30 %), а також піроліз вуглеводнів (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Обсяги виробництв ізобутилену

Промислові процеси	Кількість продукції, тис. тонн
Каталітичний крекінг	7100
Піроліз вуглеводнів	2540
Дегідратація <i>трет.</i> бутанолу	300
Дегідрування ізобутану	50
Світове виробництво <i>n</i> -бутенів на кінець ХХ ст.	9990

В органічному синтезі найбільшу кількість ізобутилену використовують для одержання бутилкаучуку (поліізобутилену) – $[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n-$, виробництво якого на сьогодні перевищує 10 % від загальної кількості інших каучуків.

Основні напрямки використання ізобутилену як сировини для промисловості органічного синтезу схематично представлено на рис. 3.14.

Дегідратацією *трет.* бутанолу отримують ізобутилен із вмістом основного продукту 99,95 %. Велику потребу в ізобутилені задовольняють сучасним способом його виробництва за схемою:

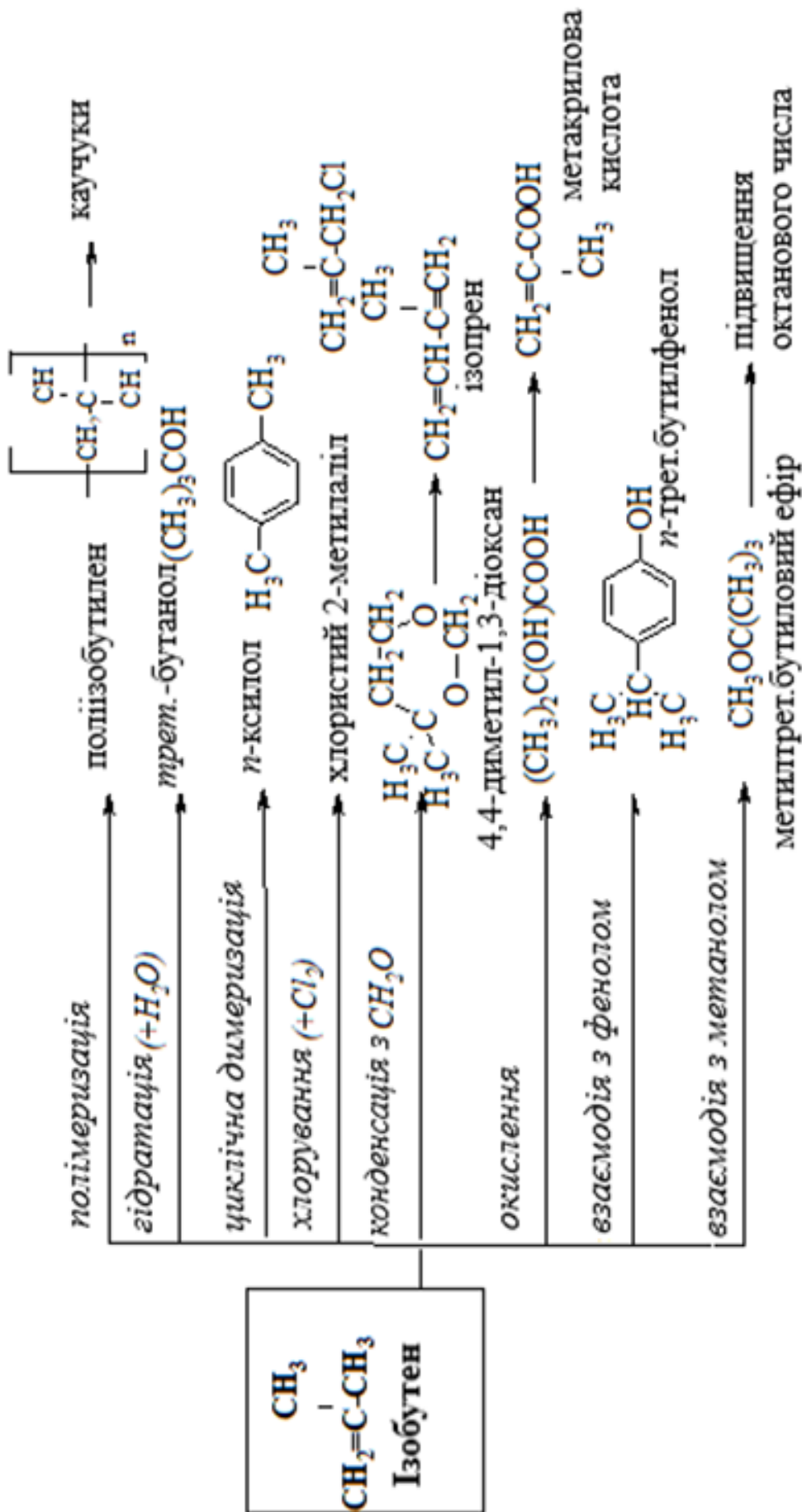
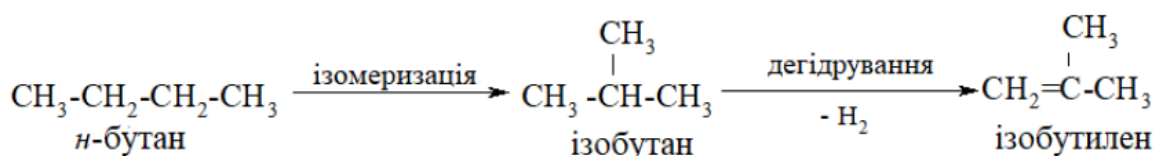


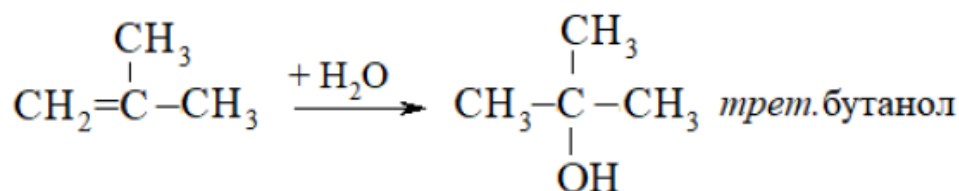
Рис. 3.14. Основні напрямки використання ізобутену в органічному синтезі



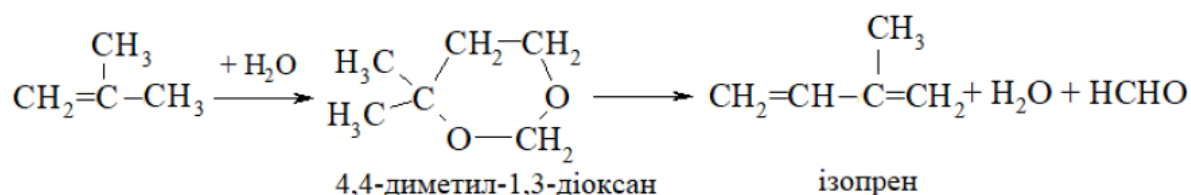
(з природного вугілля або газів переробки нафтових фракцій)

Дегідрування проводять при 500–600 °С тиском 0,1 МПа на каталізаторі $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Гідратація бутилену відбувається при 20 °С використанням 50–60 %-го розчину H_2SO_4 . Отриманий продукт – *трет.*бутанол – розчинник з $T_{\text{кип}} = 82$ °С:

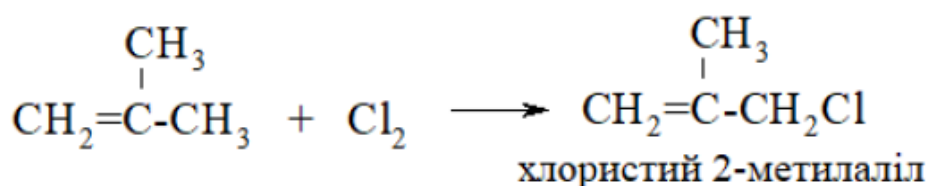


Взаємодією ізобутилену з формальдегідом у присутності кислих каталізаторів при 70–95 °С і тиску 2 МПа отримують 4,4-диметил-1,3-діоксан, який при 240–400 °С переходить в ізопрен:

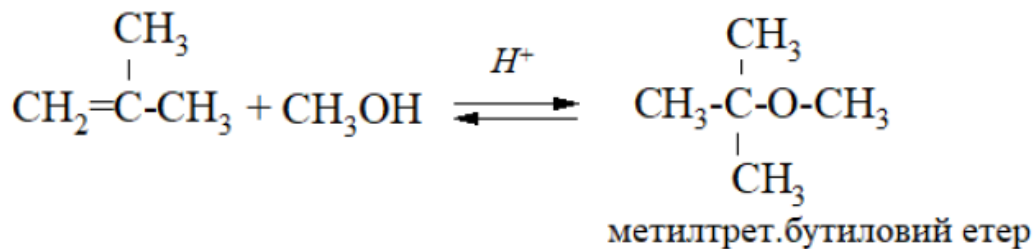


Як каталізатор на другій стадії використовують H_3PO_4 , нанесену на активоване вугілля або $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ізопрен – рідина з $T_{\text{кип}} = 34$ °С, яку використовують для виробництва поліізопренових каучуків.

Хлоруванням ізобутилену газоподібним хлором при 0 °С отримують хлористий метилаліл – рідину з $T_{\text{кип}} = 72$ °С:



З метанолом ізобутилен утворює метилтрет.бутиловий етер, який використовують для підвищення октанового числа бензинів.



3.3. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

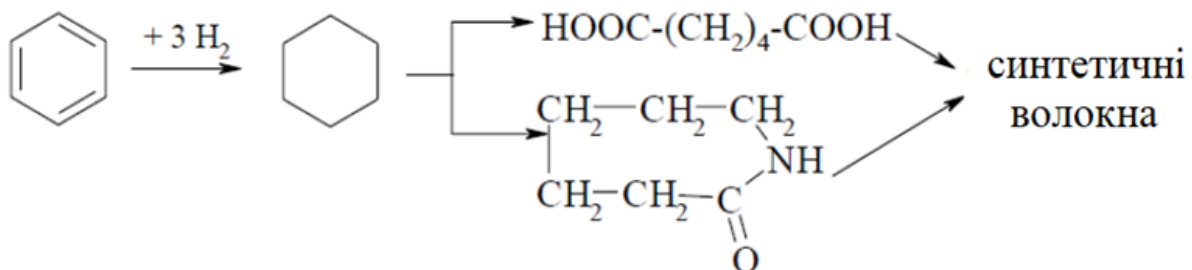
Як вуглеводневу сировину ароматичного ряду в технології органічних речовин використовують бензол, толуол, ксилоли, нафталін та їх похідні.

Перераховані вуглеводні знаходять велике застосування в промисловості для одержання продуктів різноманітного призначення: полімерів, у тому числі синтетичних каучуків, іонообмінних смол, барвників, лікарських препаратів, розчинників, напівпродуктів для подальшого перетворення тощо. Світове виробництво та споживання ароматичних вуглеводнів вимірюється багатьма мільйонами тонн на рік.

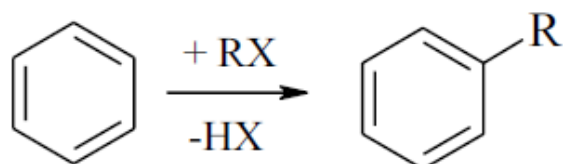
Синтези на основі ароматичних вуглеводнів

З ароматичних вуглеводнів, як було зазначено, у найбільших масштабах використовується бензол, менше – нафталін, ксилоли і толуол. У промисловості здійснюють такі методи їхньої переробки:

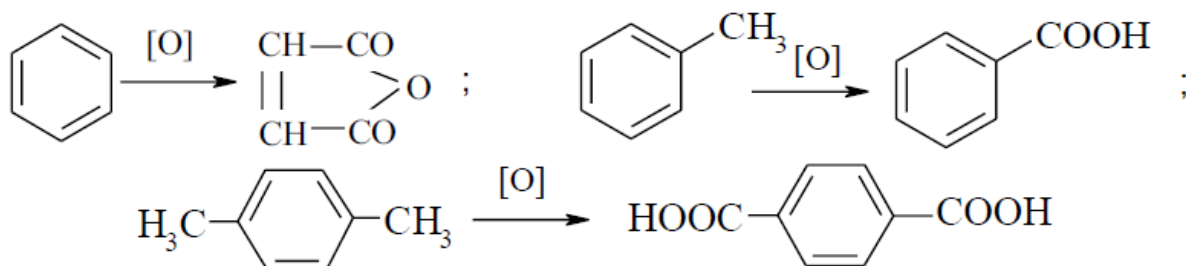
- гідрування для отримання нафтенових вуглеводнів та продуктів на їх основі



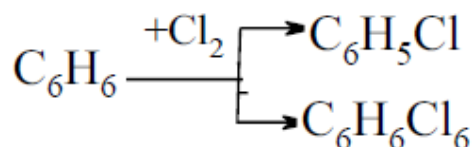
- алкілування з подальшим отриманням фенолу, ацетону, стиrolу, поверхнево активних речовин (ПАР) типу алкіларил-сульфонатів та ін.



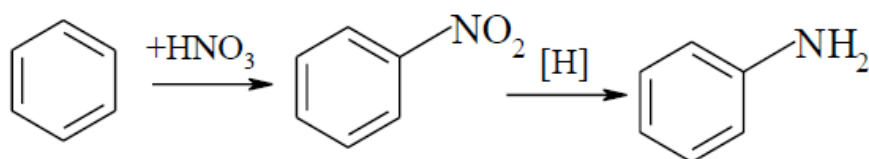
- окислення в карбонові кислоти та їх ангідриди – вихідні продукти для різних синтезів, у тому числі полімерів



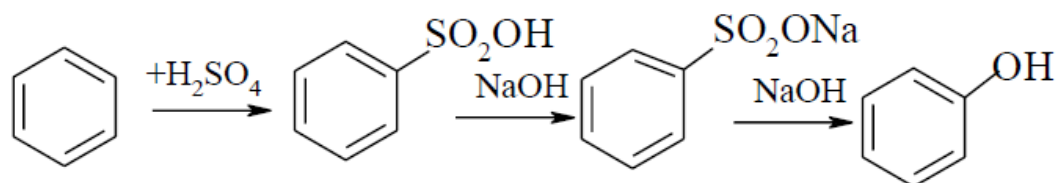
- хлорування з отриманням проміжних продуктів, розчинників, отрутохімікатів



- нітрування з отриманням нітросполук, що використовуються для виробництва аніліну, вибухових речовин та ін.



- сульфування з метою отримання сульфокислот, сульфокатіонів, фенолів



Першими джерелами ароматичних вуглеводнів були кам'яно-вугільна смола (КВС) та «сирий» бензол, які одержують при кок-

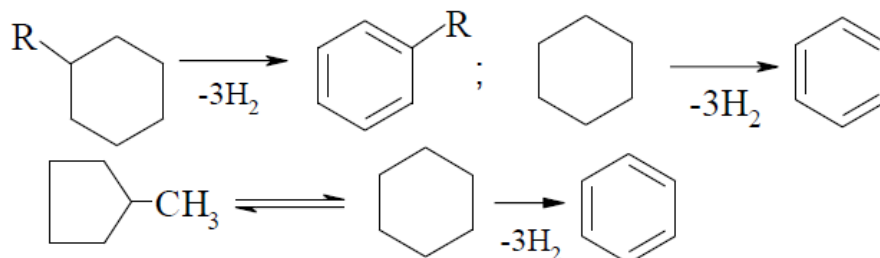
суванні кам'яного вугілля. З розвитком нафтохімічної промисловості саме цей напрямок став головним, і в даний час бензол і його найближчі гомологи отримують переважно каталітичним риформінгом нафтових фракцій атмосферної перегонки нафти. Загальні відомості щодо цих двох методів та хімізм реакцій, що при цьому відбуваються, ми вже розглядали у попередніх темах (див. тему «Вугілля», «Нафта»). У цьому розділі ми розглянемо технологічні особливості отримання індивідуальних ароматичних сполук.

3.3.1. Каталітичний риформінг

Каталітичний риформінг набув широкого поширення як метод виробництва ароматичних вуглеводнів та високооктанового бензину. Процес проводять на оксидних каталізаторах з використанням $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (гідроформінг) або на металевих каталізаторах – платина на оксиді алюмінію (платформінг). Найбільший вихід бензолу та його гомологів виходить у разі платформінгу. Як сировину для цих цілей використовують або широкі бензинові фракції з межами кипіння 65–200 °С або вузькі:

- для отримання бензолу 60–85 °С
- для отримання толуолу 85–110 °С
- для одержання ксилолів 110–135 °С

У процесі риформінгу ароматичні вуглеводні утворюються головним чином шляхом дегідроциклізації парафінів і дегідрування нафтенів з попереднім перетворенням п'ятичленних нафтенів шляхом ізомеризації у шестичленні:



Умови процесу риформінгу на металевих каталізаторах:

- тиск 2–5 МПа;
- температура 500–510 °С;
- вміст платини на оксиді алюмінію 0,5 %.

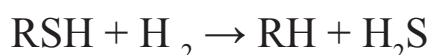
Вихід ароматичних вуглеводнів залежить насамперед від вмісту нафтенів у вихідній сировині. Наприклад, при вмісті вихідної фракції 20–25 % нафтенів вихід ароматичних вуглеводнів становить, % (мас.): бензол – 16–18; толуол – 18–21; ксилоли – 22–24.

Газ продуктів каталітичного риформінгу містить водень та насичені вуглеводні C_1 – C_4 .

Технологія каталітичного риформінгу (платформінгу)

У теперішній час платформінг застосовується у нафтохімічній промисловості для двох головних цілей: для отримання високооктанових бензинів та індивідуальних ароматичних вуглеводнів. У першому випадку сировиною служить лігроїнова фракція або важкі прямогонні бензини, октанове число яких в результаті риформінгу збільшується з 35–40 до 80–90. У другому випадку платформінгу піддають більш вузькі фракції, що містять парафіни і нафтени з тим же числом вуглецевих атомів, що і цільовий ароматичний вуглеводень.

Процес платформінгу протікає під тиском водню, завдяки чому каталізатор може працювати тривалий час без значного закоксування і, відповідно, втрати каталітичної активності. Для запобігання отруєнню каталізатора вихідну фракцію нафти, що містить у тій чи іншій формі Сульфур, попередньо очищають від сульфуровмісних сполук, наприклад, гідруванням на каталізаторах, стійких до Сульфуру. До таких каталізаторів належать оксиди або сульфідні кобальту, вольфраму, молібдену. Процес протікає за реакцією:



Для проведення процесу риформінгу у промисловості частіше використовують адіабатичні реактори з нерухомим таблетованим шаром каталізатору.

Розглянемо технологічну схему платформінгу (рис. 3.15). Згідно з наведеною схемою вихідна нафтова фракція підігрівається у теплообміннику **1** змішується з воднем і нагрівається в трубчастій печі **2** до температури, яка необхідна для очищення від Сульфуру.

Гідроочищення проводиться у контактному апараті **3** на каталізаторі, стійкому до сульфуровмісних сполук. Гарячі гази з апарату **3** віддають своє тепло вихідній нафтовій фракції у теплообміннику **1** і охолоджуються водою в холодильнику **4**, при цьому відбува-

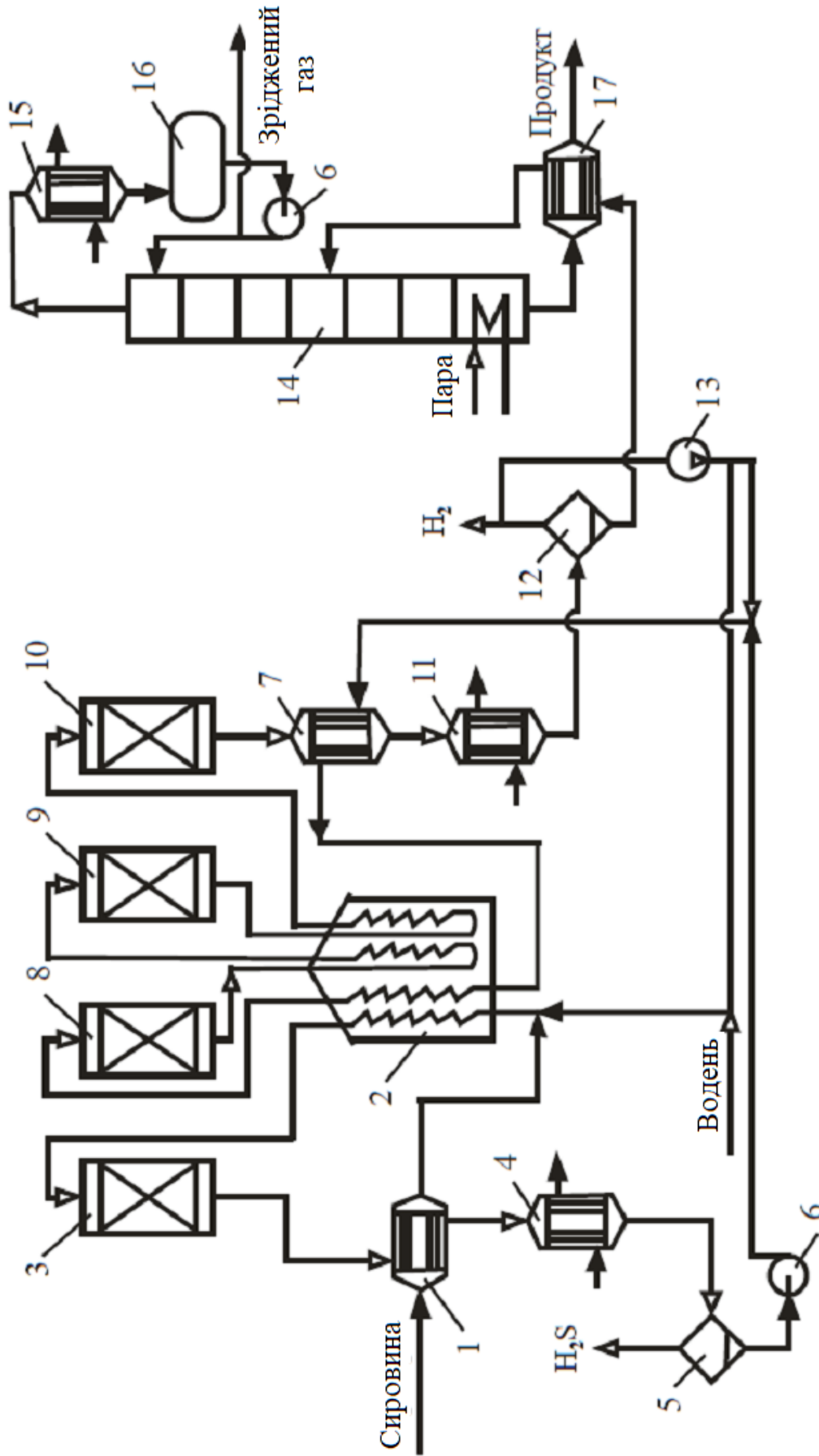


Рис. 3.15. Технологічна схема платформінгу :

1, 7, 17 – теплообмінники; 2 – трубчаста піч; 3 – апарат гідроочищення сировини; 4, 11, 15 – холодильники; 5, 12 – сепаратори; 6 – насоси; 8, 9, 10 – реактори платформінгу; 13 – циркуляційний компресор; 14 – стабілізаційна колона; 16 – приймач

ється їх часткова конденсація. У сепараторі **5** конденсат відокремлюється від водню та сірководню і насосом **6** подається на стадію риформінгу.

Перед теплообмінником **7** сировина змішується з воднем, що циркулює, а потім підігрівається в теплообміннику **7** і, остаточно, в трубчастій печі **2**. Платформінг протікає у реакторах **8, 9, 10**.

Зважаючи на високу ендотермічність процесу і, відповідно, зниження температури реакційну масу з апаратів **8** і **9** доводиться підігрівати до температури реакції в печі **2**. В останньому контактному апараті процес **10** завершується. Тепло гарячих продуктів реакції використовується в теплообміннику **7** для підігріву вихідної суміші, що йде на риформінг, після чого реакційні гази охолоджуються і конденсуються в холодильнику **11**. Отриманий конденсат відокремлюється від водню в сепараторі **12** і подається на стабілізацію. Водень з домішкою нижчих парафінів із сепаратора **12** поділяється на потоки. За допомогою циркуляційного компресора **13** один з них подається на змішування з очищеною вихідною нафтовою фракцією, що направляється на риформінг, інший змішується з вихідною фракцією і надходить на гідроочищення.

Стабілізація рідкого продукту риформінгу полягає у відгоні нижчих вуглеводнів, що розчинилися в ньому при підвищеному тиску. Для стабілізації конденсат із сепаратора **12** підігрівається в теплообміннику **17** і надходить у стабілізаційну колону **14**. З колони нижчі вуглеводні відганяються, їх пари конденсуються в холодильнику-конденсаторі **15** і конденсат стікає в ємність **16**. Частина його за допомогою насоса подається на верхню тарілку колони як флегма, а решта відводиться з установки у вигляді зрідженого газу. Стабілізований продукт із куба стабілізаційної колони віддає тепло для підігріву продукту, що йде на стабілізацію, сам при цьому охолоджується і виводиться з установки у вигляді рідкого продукту, який прямує на подальшу переробку з метою отримання індивідуальних вуглеводнів.

Виділення індивідуальних ароматичних вуглеводнів ускладнено тим, що вони утворюють з парафінами та нафтенами азеотропні суміші, оскільки останні мають близькі температури кипіння. Це перешкоджає розділенню звичайною ректифікацією. Для вирішен-

ня задачі використовують азеотропну або екстрактивну дистиляцію, а також селективну екстракцію.

Принцип відокремлення ароматичних вуглеводнів від парафінових і нафтових полягає в тому, що до суміші додають розчинник, який добре розчиняє ароматичні вуглеводні і погано всі інші. У зв'язку з цим особливе значення має вибір відповідного розчинника. У промисловості широко застосовуються такі розчинники, як діетиленгліколь, триетиленгліколь, етаноламіни, N-метилпіролідон. Особливо ефективним є останній. Він має велику розчинну здатність по відношенню до ароматичних вуглеводнів, проте характеризується недостатньою селективністю. При змішуванні його з іншим спеціально підібраним розчинником, що має близьку температуру кипіння, можна досягти високої селективності. Як такий другий розчинник застосовують етиленгліколь. Ця суміш широко використовується у промисловості.

На рис. 3.16 зображено принципову технологічну схему розділення ароматичних вуглеводнів.

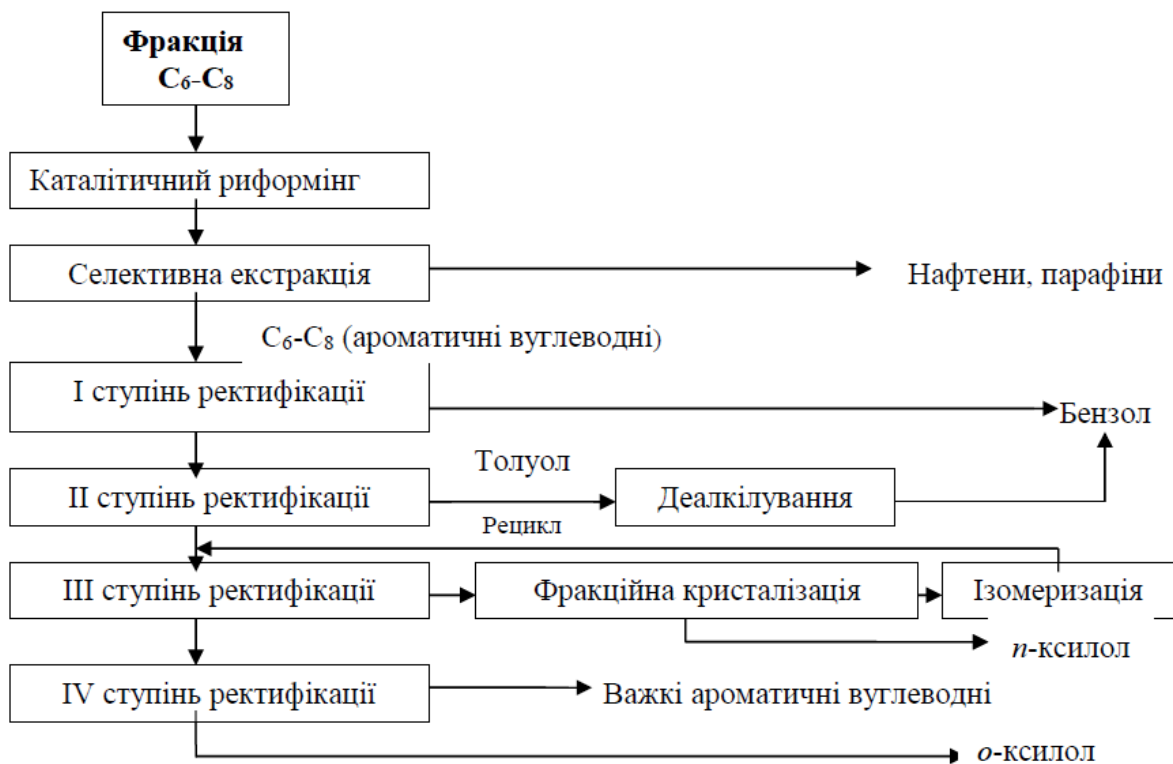


Рис. 3.16. Принципова технологічна схема розділення ароматичних вуглеводнів

лення *o*-ксилолу від вуглеводнів з більш високою температурою кипіння.

3.3.2. Коксування кам'яного вугілля

Коксування кам'яного вугілля є нині одним із головних і найдавніших методів його переробки. Масштаби коксохімічної промисловості визначаються потребою у металургійному коксі, і саме він є цільовим продуктом коксування. У процесі коксування, окрім коксу, вихід якого становить 75–78 % від вихідної шихти, утворюється суміш газоподібних продуктів. Ці продукти протягом усього процесу виводяться з верхньої частини коксової печі та надходять на розділення та вловлювання. Завдяки високій температурі коксування (1000–1100 °С) органічна частина вугілля зазнає глибоких перетворень, в результаті яких утворюються ароматичні вуглеводні як індивідуальні моноароматики, так і висококонденсовані ароматичні системи.

Ароматичні вуглеводні зосереджуються у так званому «сирому» бензолі (СБ) і в кам'яновугільній смолі (КВС), причому в сирому бензолі міститься переважно бензол та його найближчі гомологи (толуол і ксилоли), а в кам'яновугільній смолі – бі- та поліциклічні вуглеводні, антрацен, фенантрен та гетероциклічні вуглеводні.

У середньому вихід продуктів коксування у перерахунку на вихідне безводне вугілля (шихту) становить (%):

- кокс 75–78
- зворотний коксовий газ 15–16
- кам'яновугільна смола 3–5
- сирий бензол 0,8–1,1
- пірогена вода 2–3
- амоніак та сірководень 0,4–0,8

Сумарний вихід прямого коксового газу становить близько 250 м³ на 1 т вугілля. Вихід продуктів коливається в залежності від складу шихти, марки вугілля та режиму коксування.

Коксовий газ окрім КВС, сирого бензолу та амоніаку містить близько 55 % водню, 25 % метану, 2–3 % етилену та деяку кількість інших вуглеводнів. Після вилучення органічних та інших речовин коксовий газ йде на опалення коксових печей, надлишок ре-

алізується як товарний продукт. Коксовий газ, що виходить з печі, містить пари летких органічних сполук, пари води, амоніак та ін. Подальша переробка газу полягає у конденсації малолетких речовин і вловлюванні амоніаку, піридинових основ і несконденсованих сполук.

Технологічна схема конденсації та вловлювання летких продуктів коксування представлена на рис. 3.17.

Леткі продукти коксування (прямий коксовий газ) з печі **1** потрапляють по стояках у газозбірну трубу **2**. Там відбувається первинне охолодження газу за рахунок випаровування амоніачної води, яка впорскується в трубу через спеціальні форсунки. При цьому газоподібні продукти коксування охолоджуються до 85–90 °С, деяка частина КВС конденсується. Коксовий газ потім охолоджується в холодильнику **3** до 30–35 °С, при цьому конденсується додаткова кількість КВС.

Газ, що виходить з холодильника, містить смоляний туман, і для відділення смоли він проходить через електрофільтр **4**. Коксовий газ з електрофільтру **4** газодувкою **5** транспортується у наступні відділення. Конденсат з газозбірної труби **2** холодильника **3** і електрофільтру **4** розділяють у сепараторі-відстійнику **6** на органічний (нижній) шар і, так звану, надсмольную воду (верхній шар). Водний шар містить амоніак, який був поглинений з коксового газу. Амоніачна вода за допомогою насоса **7** подається до газозбірної труби первинного охолодження коксового газу.

Надлишок води подається до сатуратора **8**, де відбувається вловлювання амоніаку і виділення піридинових основ. За одним із варіантів до сатуратору подається 70 %-на сульфатна кислота, що утворює з амоніаком сульфат амонію. Рідина з конічної частини сатуратора безперервно відводиться на барабанний фільтр **13** для виділення солі у кристалічному вигляді. Вихідний розчин повертається до сатуратору, деяка частина його виводиться із системи для виділення піридинових основ.

Кам'яновугільна смола з відстійника-сепаратора **6** направляється у смоловідгонний цех, де вона піддається фракціонуванню та для подальшого вилучення з фракцій цільових продуктів.

Газ після сатуратора **8** містить пари органічних сполук (бензолу, толуолу та ін.). Для їх уловлювання він охолоджується водою в

холодильнику безпосереднього змішування **9** і проходить абсорбер **10**, зрошуваний поглинальним маслом. Газ, що виходить з абсорбера (зворотний коксовий газ), використовують за вищеописаним призначенням.

Насичена поглинаюча олія знизу абсорбера проходить теплообмінник **11**, де підігрівається гарячою зворотною оливою, і надходить до десорберу **12**. Десорбер працює за принципом колони ректифікації, з якої відганяється суміш легких ароматичних сполук (сирий бензол). Звільнена від сирого бензолу поглинальна олива віддає своє тепло насиченій оливі у теплообміннику **11**, додатково охолоджується у холодильнику **14** і знову використовується для абсорбції ароматичних вуглеводнів.

Вихід кам'яновугільної смоли становить 32–34 кг, а сирого бензолу 10–11 кг на 1 т сухого вугілля.

*Одержання ароматичних вуглеводнів
із кам'яновугільної смоли*

Кам'яновугільна смола є в'язкою темною рідиною, в якій міститься до 10 тисяч індивідуальних сполук, переважно ароматичного ряду. Практично виділено та охарактеризовано близько 500 речовин, що становить близько половини від загальної маси смоли. Найбільше у КВС міститься нафталіну (до 10 %). Далі в порядку зменшення середнього вмісту, %: фенантрен – 5,0; флуорантен – 3,3; пірен – 2,1; аценафтен – 2,0; флуорен – 2,0; хризен – 2,0; антрацен – 1,8; 2-метилнафталін – 1,5; карбазол – 1,5; біфенілоксид – 1,0; інден – 1,0. Всі інші сполуки містяться в кількостях менше 1 %, а багато – в десятих, сотих та тисячних частках відсотків. Однак масштаби виробництва коксу великі, і навіть незначний зміст будь-яких сполук дозволяє стверджувати про їх досить великі потенційні ресурси. Насправді лише деякі сполуки, що вилучаються з КВС, мають промислове застосування. Більше 50 % смоли (55–60 %) посідає важкий залишок – пек. У ньому містяться у великій кількості поліциклічні сполуки з гетероатомами у кільцях.

Переробку смоли починають із ретельного зневоднення, після чого ведеться безперервна перегонка з відбором первинних фракцій. Їх розділяють у порядку збільшення температури перегонки на фракції, які в коксохімії називають «оливами» (табл. 3.5).

Фракції кам'яновугільної смоли

Назва фракції	Температура фракції, °С	Вихід, %	Склад
Легка олива	80–170	3–5	Циклопентадієн, ароматичні вуглеводні – бензол, толуол, ксилоли, етилбензол, азотисті та сірчисті гетероцикли
Середня олива	170–240	10	Нафталін, метилнафталін, фенол, ксилоли
Важка олива	240–270	10–15	Нафталін, крезолі, дифеніл, аценафтен, хінолін
Антраценова або зелена олива	до 360	До 20	Антрацен, фенантрен, флуорен, індол, карбазол
Пек	залишок від перегонки	До 60	Вищі конденсовані ароматичні вуглеводні

Зважаючи на складність хімічного складу вугілля, поки що не вдалося точно встановити картину перетворень різних сполук, що містяться в ньому. Відомо лише, що висока температура процесу обумовлює майже повну ароматизацію речовин, що утворюються під час коксування. Вміст аліфатичних сполук у продуктах коксування не перевищує 3–5 %.

Залишок від перегонки (пек) є твердим продуктом зазначеного в таблиці складу. Принципово з нього можна виділяти такі продукти, як бензофлуорантен, бензопірен та піцен. У великих обсягах пек використовують як компоненту для зв'язування у виробництві анодної маси, вугільно-графітових блоків, смоло-доломітових вогнетривів, для отримання пекового коксу.

Коксохімічна промисловість протягом тривалого часу була єдиним постачальником ароматичної сировини. Нині вона зберігає монопольне становище з виробництва поліциклічних ароматичних сполук.

В межах програми курсу «Основні джерела сировини для органічної синтезу» не передбачено докладного розгляду коксохімічного виробництва, у тому числі й глибокої переробки кам'янову-

гільної смоли, тому розглянемо лише її первинну переробку методом фракційної перегонки.

Технологічний процес фракціонування смоли обов'язково включає попередню підготовку, яка полягає у зневодненні та у звільненні від домішок та розчинених солей. Встановлено, що підвищення вмісту води на 1 % у КВС збільшує витрату енергії при фракціонуванні на 3–4 %.

Як приклад розглянемо одноколонну схему фракціонування смоли (рис. 3.18), яку використовують на багатьох коксохімічних підприємствах.

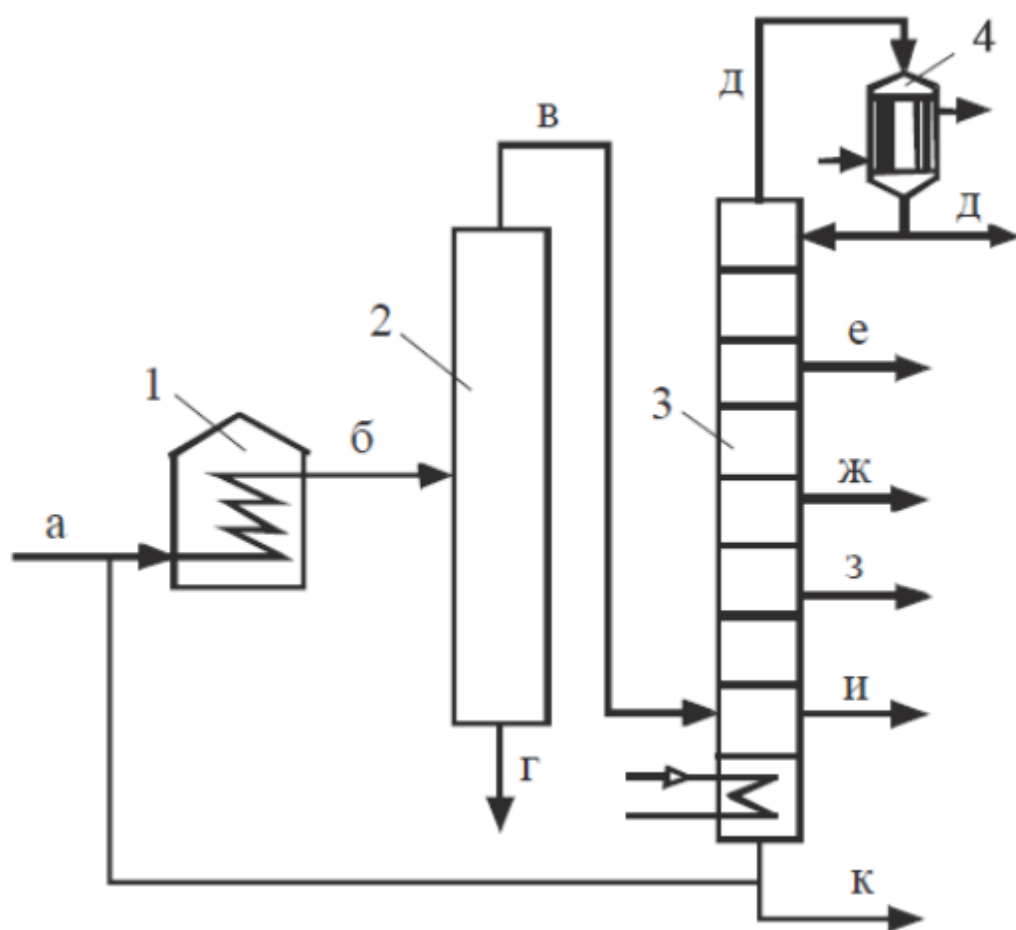


Рис. 3.18. Одноколонна схема дистиляції кам'яновугільної смоли:

- 1 – трубчаста піч; 2 – випарник; 3 – фракційна колона;
- 4 – холодильник-конденсатор; а – зневоднена смола;
- б – паромасляна емульсія; в – пари фракцій;
- г – пек; д – летка олива; е – фенольна фракція;
- ж – нафталінова фракція; з – поглинальна фракція;
- и – I антраценова фракція; к – II антраценова фракція

Загальна кількість тарілок типового одноколонного агрегату ректифікації – 59. Нагрів вихідної зневодненої смоли здійснюється в трубчастій печі 1. Пари з випарника 2 надходять до нижньої частини колони між 3-ою та 4-ою тарілками. Першу антраценову фракцію відбирають з 9-ї та 11-ї тарілок; поглинальну фракцію – з 15-ї, 17-ї, 19-ї, 21-ї, 23-ї тарілок; нафталінову – з 27-ї, 29-ї, 31-ї, 33-ї тарілок; фенольну – з 47-ї, 49-ї, 51-ї тарілок.

У схемі використовується одноразове випаровування смоли, всі фракції, крім леткої, виводяться у вигляді бічних відборів. У всіх бічних фракціях містяться рівноважні кількості низькокиплячих компонентів, у зв'язку з чим чіткість розподілу смоли виявляється недостатньою. Нафталін, зокрема, є практично у всіх фракціях.

*Порівняння методів одержання
ароматичних вуглеводнів*

Виходи найбільш важливих ароматичних вуглеводнів (1 кг на 1 т копалини) при коксуванні кам'яного вугілля, каталітичному риформінгу та піролізі прямогонних фракцій нафти наведені у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

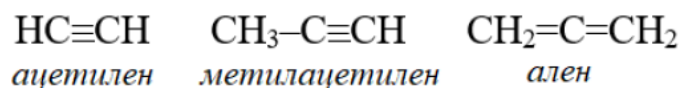
Вихід ароматичних вуглеводнів у різних процесах

Вуглеводень	Назва процесу		
	Коксування	Піроліз	Платформінг
Бензол	6–6,5	7–9	5–10
Толуол	1,5	4–6	5–7
Ксилоли	4,3	1,5–2,5	1–3
Нафталін	2–2,5	2–3	–

Як видно з наведених даних, сумарний вихід ароматичних вуглеводнів при переробці нафти є більшим, ніж при переробці кам'яного вугілля, особливо у випадках бензолу та толуолу. При цьому, зазначимо, що у розрахунку не на нафту, а на фракцію нафти (лігроїн) вихід ароматичних вуглеводнів буде приблизно у 10 разів більшим за вказаний у таблиці.

3.4. АЦЕТИЛЕН

При виробництві низькомолекулярних олефінів піролізом вуглеводневої сировини окрім етилену, пропілену, дієнових та ароматичних вуглеводнів отримують також сполуки ряду алкінів: ацетилен, метилацетилен та ален:



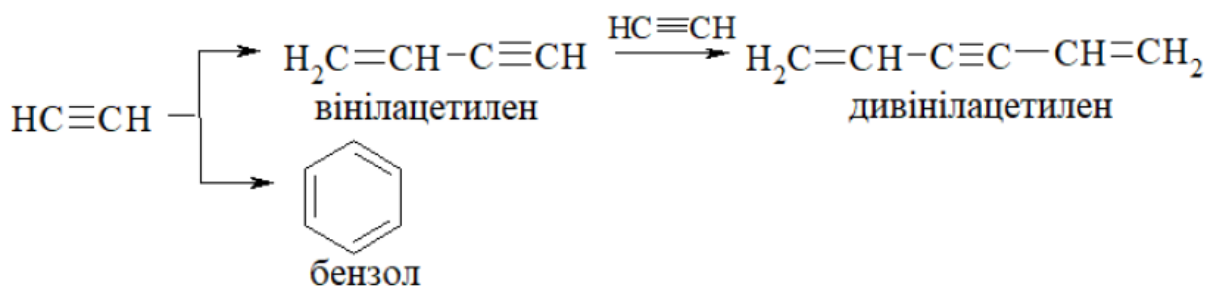
Ці вуглеводні містяться у відповідних фракціях піролізного газу: ацетилен – у етан-етиленовій (0,4–1,8 %), метилацетилен – у пропан-пропіленовій (25 %). Загальний вміст ацетиленових вуглеводнів в газах піролізу складає 1,2 % у перерахунку на вихідну сировину, що є достатнім для економічно обґрунтованого виділення їх у чистому вигляді з метою отримання цільових продуктів органічного синтезу.

Властивості ацетилену та застосування в органічному синтезі

За значенням і вивченістю ацетилен займає виняткове місце у своєму гомологічному ряду і у промисловості загалом. Світове виробництво ацетилену обчислюється мільйонами тонн на рік. Значна кількість його витрачається для зварювання та різання металів, оскільки ацетилено-кисневе полум'я досягає температури 2800 °C і вільно плавить більшість традиційних конструкційних металів.

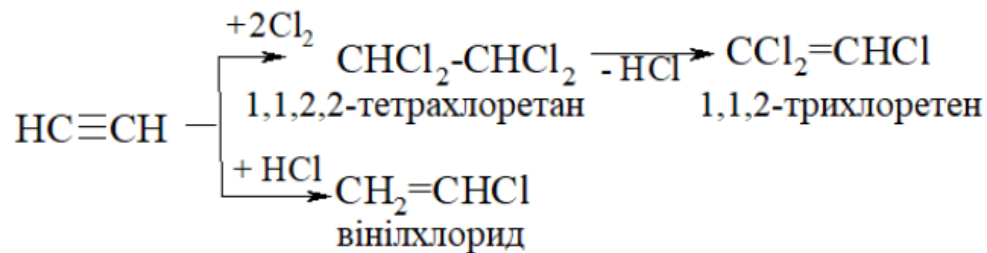
З позиції хіміків-органіків ацетилен є найціннішою сировиною для промисловості органічного синтезу.

Ацетилен здатний ізомеризуватися з отриманням лінійних та циклічних продуктів:

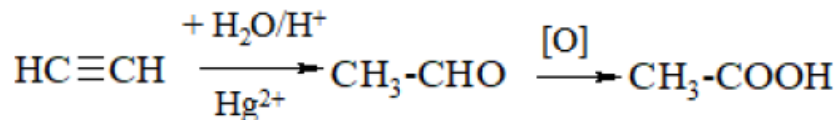


Ацетилен димеризується при пропусканні його крізь водний розчин каталізатора ($\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \times 2\text{NH}_4\text{Cl}$), при цьому разом з вінілацетиленом утворюється і тример – дивінілацетилен.

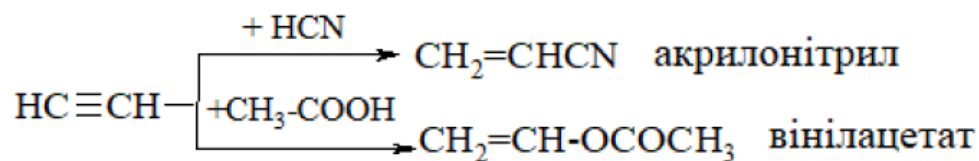
Хлоропохідні утворюються при хлоруванні та гідрохлоруванні. Їх використовують як розчинники (тетрахлоретан) та мономери (хлористий вініл):



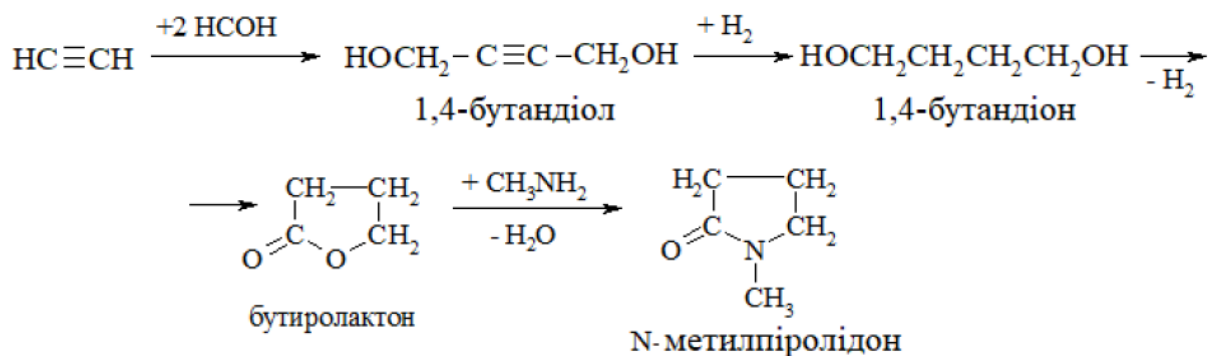
Гідратацією ацетилену одержують оцтовий альдегід (реакція Кучерова), подальше окислення якого призводить до отримання оцтової кислоти:



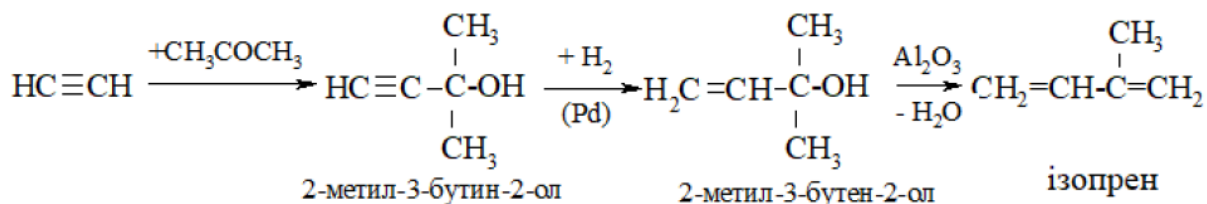
Ацетилен здатен приєднувати нуклеофільні реагенти, при цьому потрійний зв'язок розривається з утворенням вінілових сполук. Такі реакції називають вінілуванням, а сам ацетилен – вінілувальним агентом. Ці реакції приводять до утворення широкого ряду вінілових мономерів. Наприклад, синтез акрилонітрилу та вінілацетату із використанням ацетилену:



Етинілування мурашиного альдегіду приводить до утворення 1,4-бутиндіолу, який легко гідрується до 1,4-бутандіолу з подальшим утворенням γ -бутиролактону. Взаємодією цього лактону з метиламіном при 200 °С і підвищеному тиску отримують N-метилпіролідон, який використовують як селективний розчинник ацетилену і ароматичних вуглеводнів:

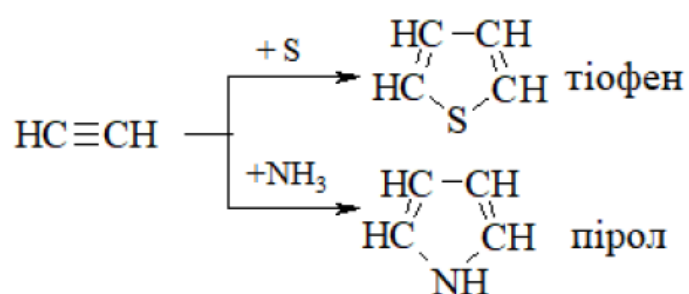


Конденсація ацетону з ацетиленом у присутності луку з подальшим гідруванням та дегідратацією в промисловості дозволяє використовувати ацетилен як сировину для отримання ізопрену:



Каталізатором першої стадії є Pd/Rh/BaSO₄ процес проводять при 10–40 °С і тиску 2 МПа; на останній стадії використовують оксид алюмінію за 250–300 °С.

Ацетилен використовують також для синтезу гетероциклічних сполук. Взаємодіям ацетилену з парами сірки при 300 °С отримують тіофен, аналогічно, взаємодією з амоніаком отримують пірол:



Особливо широко ацетилен використовують у промисловості органічного синтезу країни, що не мають власної нафти. З нього одержують найпростіші ключові сполуки основного органічного синтезу (бензол, етилен), так і сполуки, що згадуються в наведених реакціях.

Розглянемо основні фізичні властивості ацетилену.

Він є безбарвним газом, що володіє в чистому вигляді слабким ефірним запахом; конденсується за температури – 83,6 °С. Як і інші газоподібні вуглеводні, ацетилен утворює з повітрям вибухонебезпечні суміші з широким інтервалом вибуховості (2–81 %). З цієї причини висуваються високі вимоги до герметичності обладнання у виробництвах, що виробляють або використовують ацетилен. ***Неприпустимим є проникнення ацетилену до атмосфери виробничих приміщень, а також потрапляння повітря до технологічної апаратури та трубопроводів, в яких може знаходитися ацетилен.***

Іншою технологічно важливою властивістю ацетилену є його розчинність у різних рідинах, у тому числі й воді. Розчинність ацетилену у воді незначна і залежить від температури. Так, в 1 об'ємі води при 20 °С розчиняється близько 1 об'єму ацетилену, тоді як при температурі 60 °С розчиняється лише 0,37 об'єму. Більш важливе значення має розчинність ацетилену в деяких органічних розчинниках. Так, при 20 °С його розчинність (об'єм газу на об'єм розчинника) становить у: бензині – 5,0; метиловому спирті – 11,2; ацетоні – 23,0; диметилформаміді – 32,0.

Найбільший інтерес з цих розчинників представляє ацетон як доступний і відносно дешевий продукт. Його використовують як розчинник при зберіганні та транспортуванні ацетилену в балонах, стиснутому до вибухобезпечного тиску (1,5 МПа). В ацетиленових балонах є насадка з активованого вугілля (або іншої пористої речовини), яка рясно просочена ацетоном. Ацетилен знаходиться у вигляді розчину в ацетоні, і вказаного тиску цілком достатньо для забезпечення великої ємності за ацетиленом.

Виробництво ацетилену

Ацетилен можна одержувати різними методами. До Другої світової війни головним методом був карбідний, в основі якого лежать послідовні перетворення карбонату кальцію. Пізніше отримав розвиток метод, заснований на піролізі вуглеводневої газоподібної сировини, головним чином метану та етану. Проте карбідний метод не втратив свого значення. Більше того, він характеризується рядом переваг порівняно з піролізним.

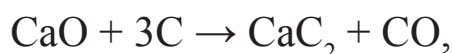
3.4.1. Карбідний метод

Суть карбідного методу полягає у наступному.

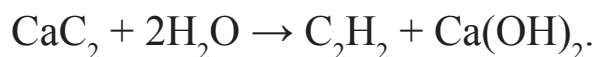
Карбонат кальцію (вапняк, кальцит) CaCO_3 , запаси якого в земній корі величезні шляхом випалювання перетворюють на кальцію оксид:



Далі з кальцію оксиду та коксу в електродугових печах отримують карбід кальцію:



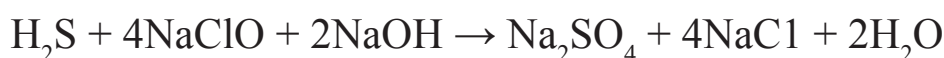
з якого шляхом взаємодії з водою щодо екзотермічної реакції отримують ацетилен



Теоретично з 1 кг чистого карбіду має утворитися 380 л ацетилену. Практично з 1 кг технічного карбіду, що містить домішки, одержують 230–280 л ацетилену.

Реакція взаємодії карбіду з водою гетерогенна і її швидкість залежить від розміру шматочків карбіду. Особливо сильно швидкість реакції зростає при використанні карбідного пилу. Реакційну масу необхідно досить інтенсивно перемішувати, оскільки на шматках карбіду утворюється шар вапна, який необхідно руйнувати для більш повної взаємодії карбіду з водою. Із реакційної зони потрібно відводити тепло, щоб захистити ацетилен від можливої полімеризації та деструкції.

Ацетилен, отриманий карбідним методом, має високу концентрацію (понад 99 %), містить невеликі домішки амоніаку, сірководню, флуороводню та ін. Вони утворюються при розкладанні водою сполук, які завжди присутні в кальцію карбіді. Ці речовини можуть шкідливо впливати на хімічну переробку ацетилену, оскільки вони здатні отруювати каталізатори. Щоб уникнути цього, проводять обов'язкове очищення ацетилену, наприклад, за допомогою натрію гіпохлориту, який у присутності їдкого натру перетворює сірководень на сульфат натрію за реакцією.



Розглянемо технологічну схему карбідного методу виробництва ацетилену, представлену на рис. 3.19.

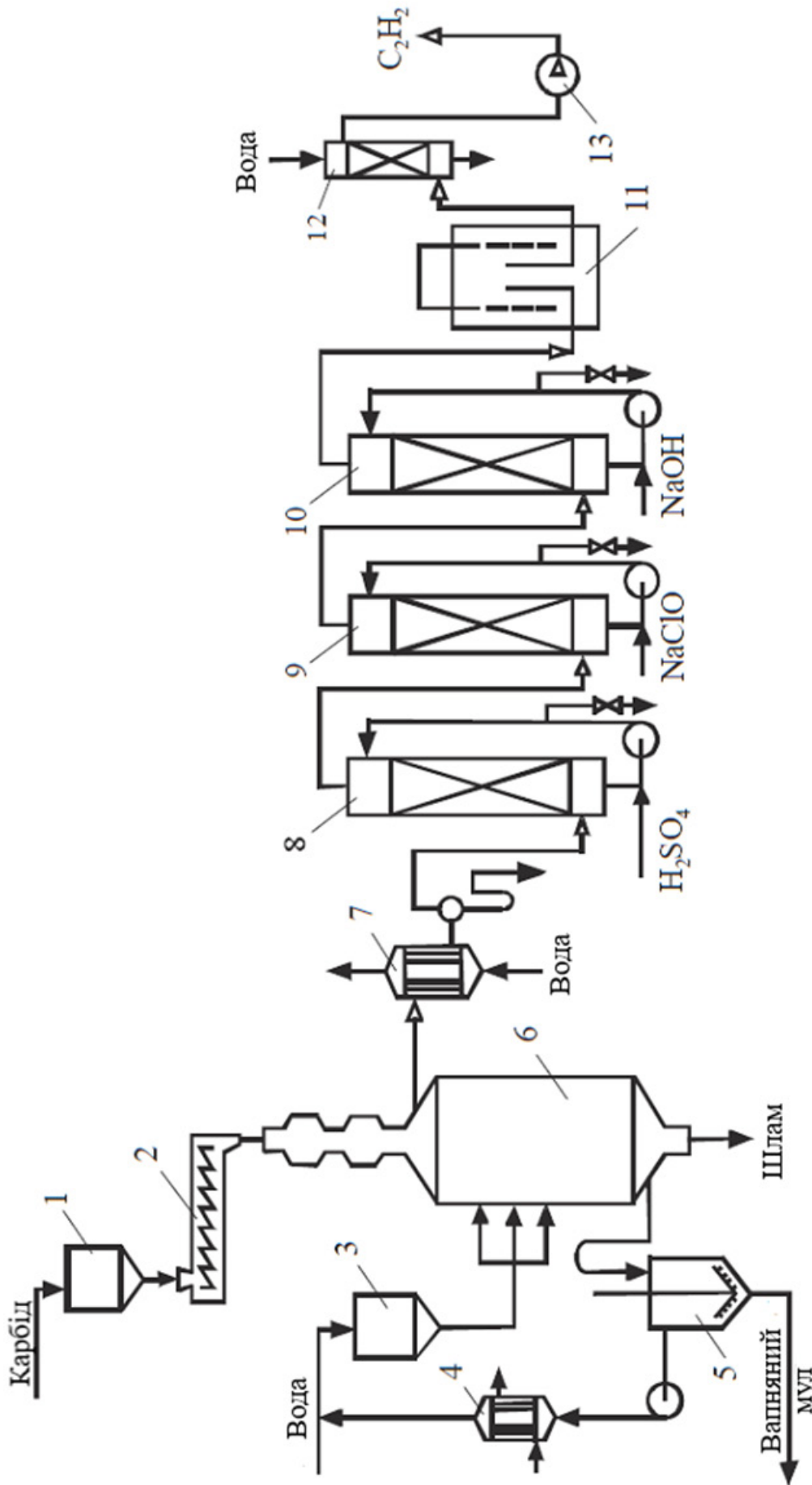


Рис. 3.19. Технологічна схема виробництва ацетилену карбідним методом:
1 – бункер карбід; **2** – шнек; **3** – напірний бак; **4, 7** – холодильники; **5** – відстійник; **6** – генератор ацетилену;
8, 9, 10 – скрубери; **11** – газгольдер; **12** – вогнеперешкоджувач; **13** – компресор

Подрібнений карбід кальцію знаходиться в бункері **1**, звідки за допомогою шнека **2** безперервно подається до дозувального пристрою **3** генератора мокрого типу **6**. Вода з напірного бака **3** безперервно надходить до генератору через кілька отворів, розташованих по висоті. Вапняне молоко, що утворюється у генераторі при розкладанні карбіду, надходить у відстійник **5**, забезпечений скребковою мішалкою, яка переміщує мул, що відстоявся, до центрального спускного штуцера. Вапняний мул перекачується потім спеціальним насосом до відстійних ям.

Освітлений водний розчин гідроксиду кальцію з відстійника **5** за допомогою відцентрового насоса через холодильник **4** надходить в напірний бак **3**, де до нього додається певна кількість свіжої води для компенсації її втрат.

Ацетилен, що утворився в генераторі, виходить з температурою 50–60 °С, охолоджується у холодильнику **7** до 25–30 °С, потім відокремлюється від конденсату і надходить до насадочного скрубера **8**, який зрошується водним розчином сульфатної кислоти. У ньому він звільняється від залишків амоніаку (частина його розчинилася у воді з генератора і конденсаті з холодильника). Потім газ прямує до скрубера **9**, який зрошується водним розчином натрію гіпохлориту і, на останок, – до лужного скрубера **10** для очищення від хлору, захопленого у гіпохлоритній колоні. Для всіх поглинаючих розчинів передбачена циркуляція з частковим скиданням відпрацьованого розчину і поповненням свіжим. Очищений ацетилен збирається у «мокрому» газгольдері **11** і крізь вогнеперешкоджувач **12** за допомогою компресору **13** направляється на споживання.

Головним *недоліком* карбідного методу є *велика витрата електроенергії* при виробництві кальцію карбіду і *значна кількість сировини* (вапняку і коксу), яка переробляється у декілька стадій. *Перевага* полягає в отриманні концентрованого ацетилену, що вимагає мінімального очищення.

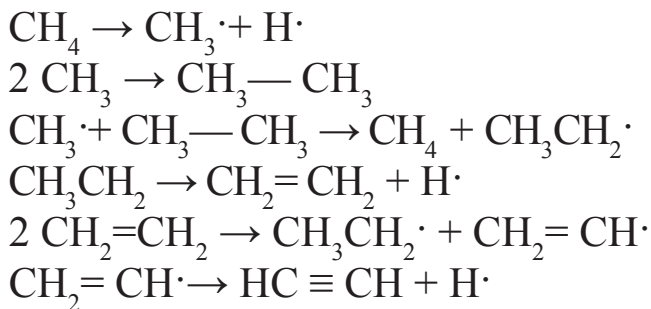
3.4.2. Піролізний метод

Основним видом вуглеводневої сировини для отримання ацетилену піролізним методом є метан. Іноді використовують етан та бензин для спільного отримання ацетилену та етилену.

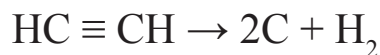
Головною *складністю* під час отримання ацетилену піролізом природного газу є необхідність створення високої температури та, відповідно, підведення великої кількості тепла на ендотермічну реакцію утворення ацетилену з метану:



Утворення ацетилену з метану згідно з даними низки досліджень відбувається через стадію утворення етану та етилену радикальним шляхом за наступною схемою:



Процес характеризується дуже великим значенням енергії активації і може відбуватися з достатньою швидкістю лише за високих температур. Однак перевищення температури вище оптимальної призводить до розпаду (деструкції) ацетилену з утворенням водню та сажі:



У зв'язку з цим піроліз метану здійснюють при дуже малому часі контакту (0,03 с) зі швидким загартовуванням продуктів реакції на виході з реактору. Згідно з наявними дослідними даними, зниження парціального тиску вихідного вуглеводню шляхом введення інертних розріджувачів сприяє збільшенню виходу ацетилену завдяки зниженню ймовірності перебігу вторинних реакцій. Залежно від методу підведення тепла та вихідного вуглеводню (або суміші його з інертним газом) розрізняють такі види процесу піролізу:

- піроліз у реакторах регенеративного типу з нерухомою насадкою, яка поперемінно нагрівається продуктами реакції та віддає своє тепло вихідній реакційній суміші;
- піроліз із передачею тепла через поверхню нагріву;
- окисний піроліз;
- електрокрекінг;
- піроліз у потоці газоподібного теплоносія;
- піроліз у струмені низькотемпературної плазми.

Розглянемо один із найбільш поширених процесів – *окисний піроліз*.

При проведенні окислювального піролізу (у присутності кисню) у продуктах реакції окрім ацетилену та водню містяться значні кількості оксиду вуглецю, діоксиду вуглецю та води. Утворюються також продукти вторинних реакцій – етан, вищі ацетиленові вуглеводні, сажа та ін.

Процес відбувається в автотермічному режимі. Для підтримки температури 1500 °С, необхідної для піролізу метану, співвідношення початкових об'ємів метану і кисню повинне становити 100:60, що знаходиться за вибуховими межами цієї суміші. Небезпечні концентрації можуть виникнути лише під час змішування, тому цю операцію проводять із досить високою швидкістю та турбулентністю потоку газів.

Реакційні гази, отримані піролізом, вміщують лише 7–9 % ацетилену (за деякими даними до 12 %). Основними компонентами газів є: H_2 – 45–55 %; CH_4 – 5–25 %; CO – 26–27 %; CO_2 – 3–4 %. Вміст гомологів ацетилену незначний і досягає 0,2–0,3 %.

Для виділення та очищення ацетилену використовують його властивість краще за інші компоненти реакційних газів, розчинятися у деяких органічних розчинниках: метанолі, ацетоні та особливо *диметилформаміді (ДМФА)*. Газ спочатку звільняють від сажі, потім гомологів ацетилену, після чого поглинають ацетилен ДМФА. Очищення його ведуть шляхом ступінчастої абсорбції-десорбції.

Технологічна схема отримання ацетилену окислювальним піролізом метану наведена на рис. 3.20.

Метан і кисень підігріваються до 600–700 °С в трубчастих печах **1** і **2**, та потрапляють до реактору **3**, у якому протікають вище розглянуті процеси. Гази з реактору виходять після обов'язкового «загартування» водою з температурою 80 °С і проходять для вловлювання сажі водяний скруббер **4** і мокроплівковий електрофільтр **5**. Далі газ охолоджують водою у холодильнику безпосереднього змішування **6**, після чого направляють до газгольдеру **7**. Вода, що витікає з гідрозатвору реактора і сажевловлювальних апаратів, містить 2–3 % сажі. Вона надходить до сажевідстійника **8**, з верх-

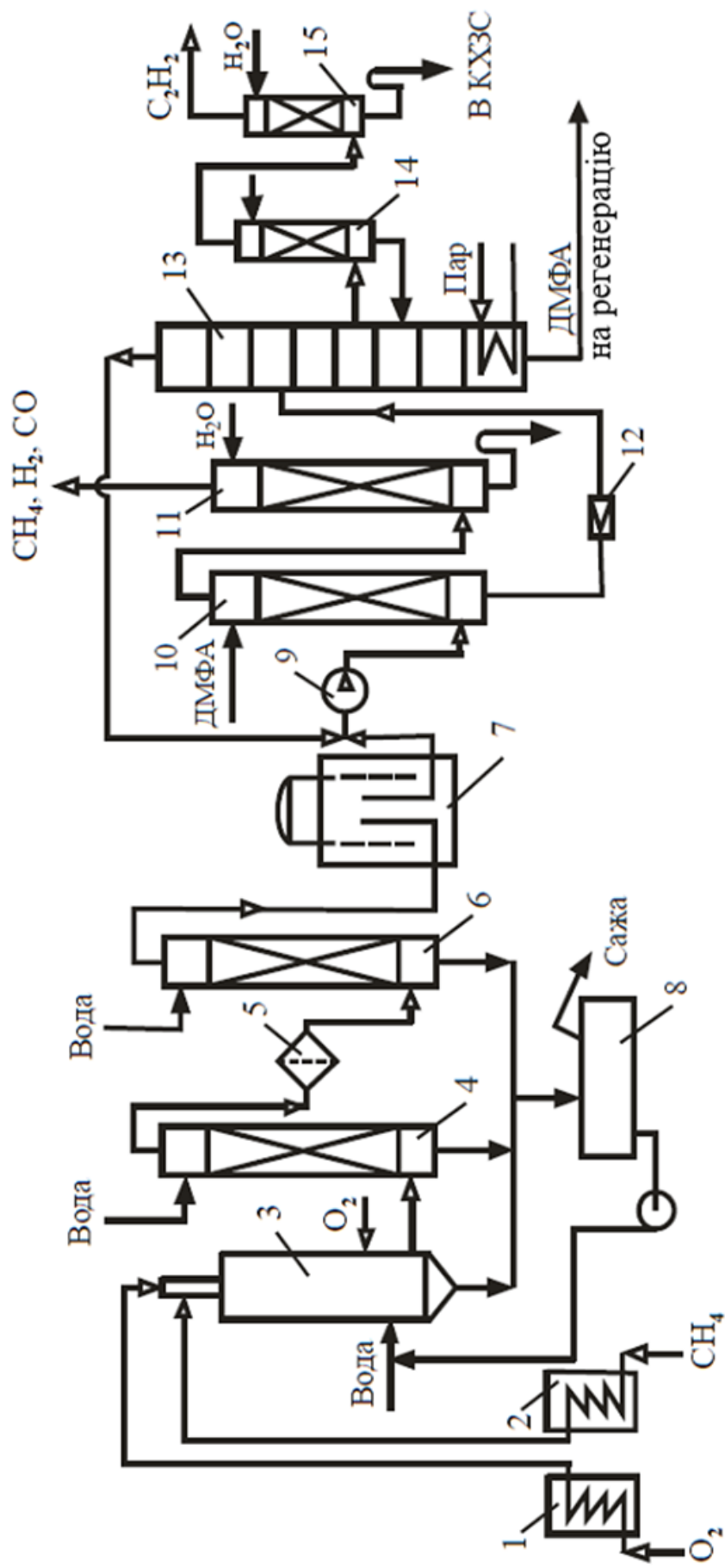


Рис. 3.20. Технологічна схема виробництва ацетилену окиснювальним піролізом метану:

1, 2 – печі; 3 – генератор ацетилену; 4 – скруббер-сажевлочувач; 5 – мокроплівковий електрофільтр; 6 – холодильник; 7 – газгольдер; 8 – сажевідстійник; 9 – компресор; 10 – абсорбер; 11, 14 – водяні скрубери; 11, 14 – водянй редуційний клапан; 12 – десорбер; 13 – вогнеперешкоджувач; 15 – десорбер; 15 – вогнеперешкоджувач

ньої частини якого сажу збирають скребками та направляють за призначенням. Воду з сажевідстійника повертають до реактору для «загартування» реакційних газів, а її надлишок йде на очищення і далі до системи водообігу, завдяки чому виключається скидання до каналізації хімічно-забруднених стоків (КХЗС).

Газ із газгольдера стискається компресором **9** до 1 МПа і проходить систему очищення. У абсорбері **10** він зрошується диметилформамідом, при цьому поглинаються ацетилен і його гомологи, а непоглинута газова суміш, що складається з водню, метану, оксиду і діоксиду вуглецю, проходить скруббер **11**, де зрошується водним конденсатом, вловлюється віднесений газовим потоком ДМФА і скидається до КХЗС. Газ, що виходить з верха колони можна використовувати як синтез-газ або паливо. Розчин в кубі абсорбера **11** містить ацетилен і його гомологи, а також значну кількість близького до них за розчинністю діоксиду вуглецю. Газ проходить редукційний клапан **12** і надходить до десорбера **13**. За рахунок зниження тиску до 0,15 МПа і нагрівання куба до 40 °С з розчину десорбується ацетилен та деякі газоподібні домішки.

Ацетилен при своєму русі вгору витісняє з розчину діоксид вуглецю, який разом з іншими газами і частиною ацетилену виходить з десорбера і після промивання водним конденсатом повертається на зрідження. Концентрований ацетилен виводять із середньої частини десорбера **13**, промивають у скруббері **14** водою і через вогнеперешкоджувач **15** виводять з установки.

Кубову рідину десорбера **13**, що містить деяку кількість ацетилену і його гомологів, направляють на регенерацію ДМФА. Отриманий на установці концентрований ацетилен містить 99–99,9 % основної речовини з домішками метилацетилену і діоксиду вуглецю.

При термічному розщепленні вуглеводнів потрібна менша кількість сировини у порівнянні з карбідним методом, процес проходить в одну стадію, але вихід ацетилену є дуже низьким і необхідна складна система його очищення.

Порівняння методів виробництва ацетилену показує, що при окислювальному піролізі питомі капітальні вкладення і собівартість менші на 15–20 %, ніж при карбідному. Проте порівняльні

цифри не можна вважати постійними. У районах з дешевою електроенергією, дефіцитом природного газу та багатими покладами вапняку карбідний метод є кращим. У даний час близько 70 % всього ацетилену, що виробляється у світі, отримують карбідним методом.

3.5. КАРБОН (II) ОКСИД ТА СИНТЕЗ-ГАЗ

У промисловості органічного синтезу сировиною слугує як чистий карбон монооксид (CO), так і його суміш із воднем – *синтез-газ*. Крім CO і H_2 сумарна кількість яких ~ 80 об.%, синтез-газ містить також 5–15 % CO_2 , 0,1–1,5 % N_2 і 0,1–2,0 % CH_4 . Із синтез-газу можна відокремити водень, необхідний у ряді промислових процесів (для синтезу амоніаку, гідрування органічних сполук, виробництва рідких вуглеводнів гідрогенізацією вугілля та ін.).

Карбон(II) оксид є безбарвним газом, що важко зріджується. Температура конденсації -192 °C за атмосферного тиску. З повітрям утворює вибухонебезпечну суміш; межі вибуховості – 12,5–75,0 %. Ще більш вибухонебезпечним є водень, що входить до складу синтез-газу (4,0–75,0 %). Це вказує на дуже високу пожежо- і вибухонебезпечність цехів, де виробляється чи використовується цей продукт або його складові.

Карбон(II) оксид є дуже токсичною речовиною. При його вдиханні гемоглобін крові перетворюється на карбоксигемоглобін, який не засвоює кисень, і людина гине від кисневого голодування. ГДК Карбон(II) оксиду в атмосфері виробничих приміщень становить 20 мг/м³. Звичайні фільтруючі протигази не поглинають Карбон(II) оксид, тому при роботі (або знаходженні) у приміщенні зі значним його вмістом користуються або ізолюючими (шланговими) протигазами, або протигазами зі спеціальним гопкалітовим патроном, що містить марганцю оксиди з добавками інших оксидів. Ці сполуки окиснюють CO до CO_2 , що робить повітря відносно безпечним для дихання. Карбон(II) оксид погано сорбується як твердими адсорбентами, так й рідкими поглиначами. Він малорозчинний у воді та органічних рідинах і може лише утворювати комплекси з деякими солями. Практичного значення набула абсорбція карбон(II) оксиду із газових сумішей водно-амоніачними роз-

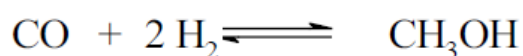
чинами солей одновалентної міді, які поглинають його при низькій температурі та десорбують при нагріванні.

*Синтези на основі карбон(II) оксиду
та синтез-газу*

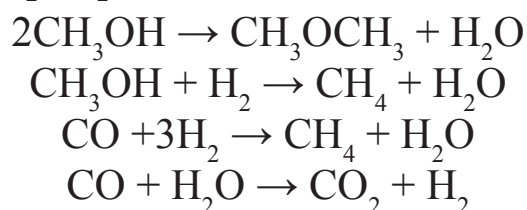
Синтез-газ широко використовують у органічному синтезі. Залежно від умов проведення процесу за його допомогою можна отримувати сполуки різної будови та, відповідно, застосування.

Одним з найважливіших напрямів синтезу є виробництво метанолу та вуглеводнів за методом Фішера-Тропша.

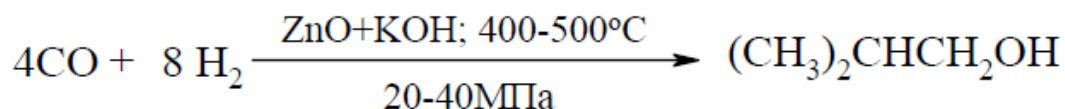
Метанол утворюється за наступною реакцією:



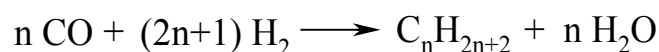
Реакція відбувається за 350–450 °С, тиску 25–45 МПа. Каталізатором є суміш цинку оксиду та хрому(III) оксиду при масовому співвідношенні 8:1. Як побічні продукти утворюються диметилловий етер, метан, CO₂, H₂O:



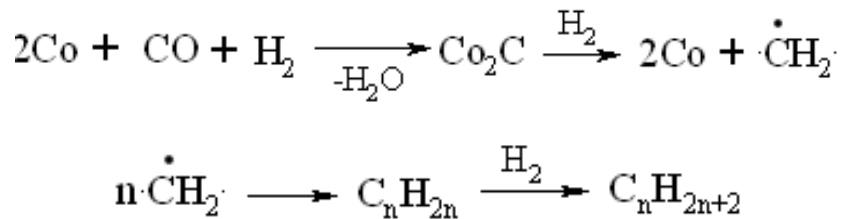
Розроблені та застосовуються нові каталізатори на основі CuO/Cr₂O₃ та Zn/CuO/Cr₂O₃, які дають можливість знизити температуру процесу до 250–350 °С і тиск до 5–10 МПа. Додавання до цинку оксиду луку дозволяє отримувати спирти з великою кількістю атомів карбону:



Синтезом Фішера-Тропша отримують вуглеводні. Реакція проходить при 160–250 °С, тиску 0,1–1,0 МПа. Каталізатори кобальт, нікель, рутеній, залізо. При використанні нікелевого, кобальтового або рутеневого каталізаторів як основні продукти (75–80 %) утворюються парафіни:



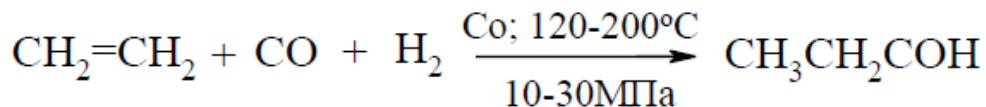
Механізм цієї реакції вивчений Фішером та Тропшем. При дії на метал синтез-газу на його поверхні утворюються карбіди, взаємодія яких з воднем зумовлює виникнення метиленових радикалів. Рекомбінація останніх призводить до утворення вуглеводнів:



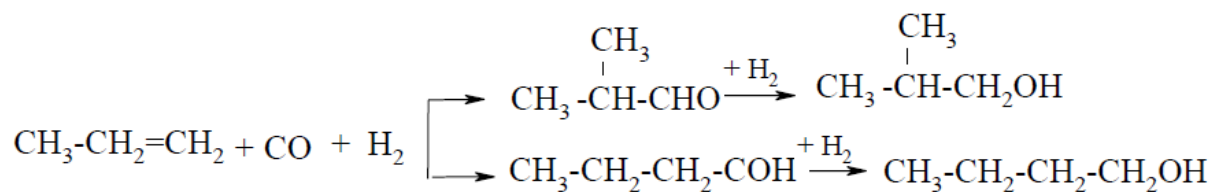
Використання заліза як каталізатору приводить до утворення на 60–70 % олефінів з кінцевими подвійними зв'язками, а також CO_2 :



Взаємодія синтез-газу з олефінами (*оксосинтез*) при 120–200 °С і 10–30 МПа у присутності металевого кобальту або його солей призводить до утворення альдегідів. Фактично каталізаторами реакції є карбоніли кобальту $\text{Co}(\text{CO})_n$, які утворюються в ході реакції:

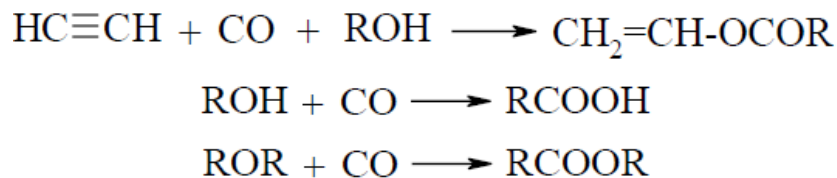


З альдегідів, які одержують оксосинтезом, практичне значення мають лише пропаналь, бутаналь та ізобутаналь. Ці альдегіди є напівпродуктами при отриманні з них реакцією окислення відповідних кислот і ангідридів. Крім названих сполук при оксосинтезі можуть утворюватися спирти:

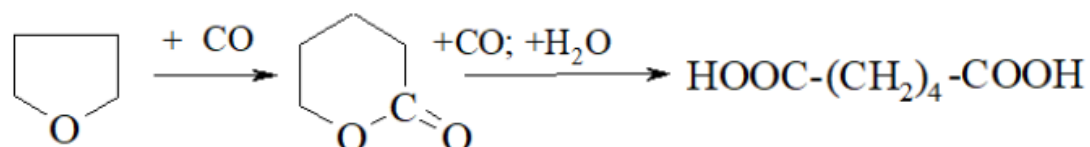


Перевагами такого способу одержання спиртів є використання дешевої сировини, менша кількість стадій та високий вихід цільового продукту.

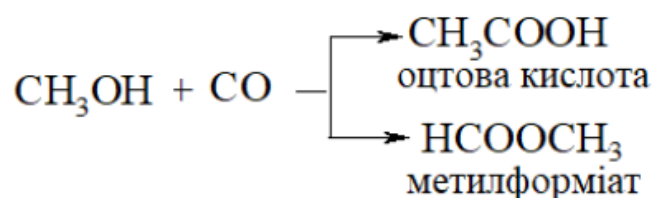
Реппе застосував реакцію оксосинтезу до ацетилену, спиртів та етерів. Виявилось, що донорами гідрогену може бути як молекулярний водень, так й вода, спирти, аміни та ін. При цьому утворюються карбонові кислоти та його похідні:



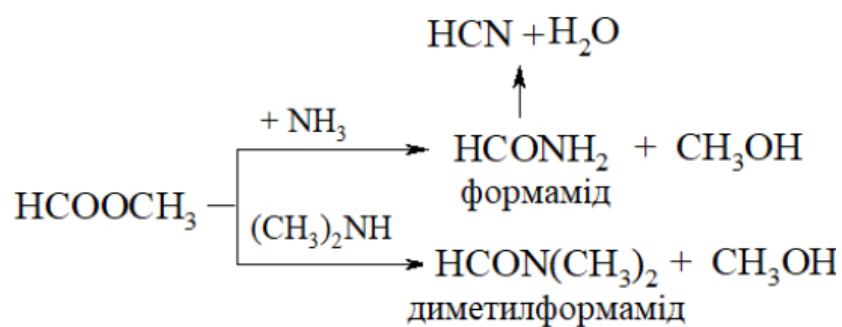
Представляє також інтерес оксосинтез на основі тетрагідрофурану. Реакція останнього з карбон(II) оксидом відбувається у дві стадії – з утворенням валеролактону та адипінової кислоти:



Залежно від умов реакції карбонілюванням метанолу можна отримати оцтову кислоту або метилформіат:



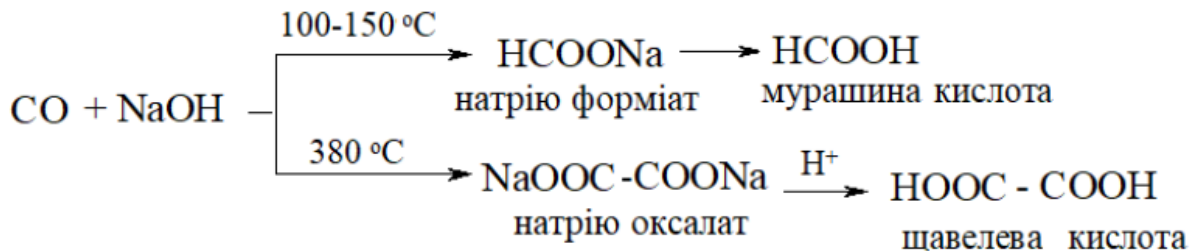
Метилформіат використовують для синтезу формаміду та диметилформаміду:



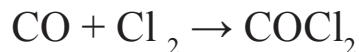
Формамід при нагріванні з водовіднімальними засобами утворює синильну кислоту. Диметилформамід – селективний розчин-

ник, який використовують для виділення ацетилену з газової суміші, абсорбції HCl, сірчистого ангідриду та ін.

Абсорбцією CO гідроксидом натрію при підвищеному тиску і температурі 100–150 °C отримують формиат натрію, який потім розкладають сульфатною кислотою для отримання мурашиної кислоти. При вищій температурі (380 °C) утворюватиметься щавлева кислота:

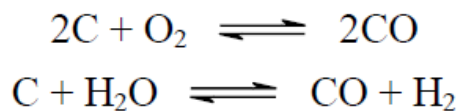


Хлоруванням карбон(II) оксиду одержують фосген. Він застосовується для синтезу розчинників, барвників, лікарських засобів, полікарбонатів:



Промислове одержання карбон (II) оксиду та синтез-газу

В одному з методів одержання карбон (II) оксиду або його суміші з воднем як сировина використовується кам'яно-вугільний кокс.

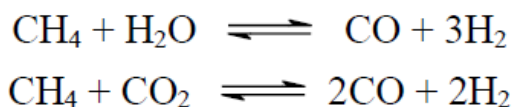


Це безперспективний метод у зв'язку з тим, що кокс призначений для інших цілей і весь його обсяг виробництва реалізується. Масштаби виробництва карбону монооксиду та синтез-газу є такими, що знадобляться дуже великі витрати коксу для цього способу.

Перспективним слід вважати отримання синтез-газу шляхом газифікації вугілля. Цей метод було вже детально розглянуто у відповідному розділі посібника (див. тему «Вугілля»)

У даний час основним є метод отримання синтез-газу з газоподібної вуглеводневої сировини, зокрема природного газу, що скла-

дається головним чином з метану. Суть процесу полягає у *конверсії метану* водяною парою або карбону діоксидом:

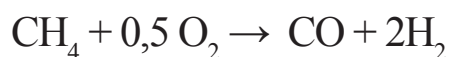


Ці реакції є сильно ендотермічними і їх рівновага зміщується праворуч лише за високої температури. Реально процес конверсії ведуть при 750–850 °С із надлишком водяної пари чи карбон діоксиду.

Як видно з наведених реакцій, при конверсії метану водяною парою або карбон діоксидом утворюється синтез-газ із різним співвідношенням CO та H₂. Здійснюючи ту чи іншу реакцію або комбінуючи їх, можна отримати синтез-газ із бажаним складом.

Взаємодію метану з водяною парою або карбон діоксидом можна здійснити і без каталізаторів, але реакція в цих умовах протікає дуже повільно: при 1000 °С потрібно близько 2 год для досягнення конверсії 70–80 %. Для безперервних газофазних процесів це є абсолютно неприйнятним. Тому для конверсії застосовують каталізатори, і одним з них є нікель на алюмінію оксиді, промотований оксидами магнію і хрому. Такий каталізатор досить активний при 500–600 °С, але за умовами термодинаміки на практиці, як уже було зазначено, температуру підтримують більш високою (750–850 °С).

Ще один спосіб полягає у *неповному окисненні метану* киснем повітря:

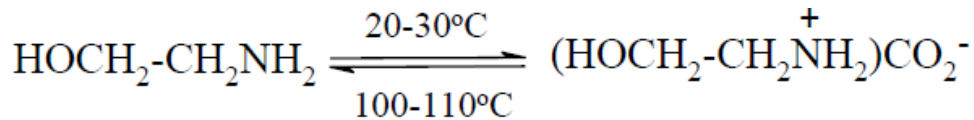


Реакція є екзотермічною і необоротною при всіх температурах. Вона протікає з утворенням побічних продуктів – карбон діоксиду та води. Крім того, при високій температурі реакції (1200–1500 °С) в результаті крекінгу додатково утворюються суміші різних вуглеводнів.

В залежності від способу конверсії вуглеводнів склад продуктів, що одержується, змінюється у наступних межах (об. %): CO – 22–47; H₂ – 47–66; CO₂ – 4,0–8,0; CH₄ – 0,5–2,0; N₂ – 0,5–1,5.

Цю суміш необхідно очищати від карбон діоксиду, що здійснюється різними методами. У промисловості найпоширеним є

очищення водними розчинами етаноламінів. За звичайних (кімнатних) температур етаноламін хімічно зв'язується з CO_2 із утворенням солі, а при нагріванні сіль дисоціює і відбувається регенерація етаноламіну:



Можливі й інші варіанти очищення, наприклад, селективна абсорбція діоксиду N-метилпіролідом, пропіленкарбонатом та ін.

Економічна ефективність процесів конверсії вуглеводнів істотно залежить від утилізації тепла топкових газів та гарячих продуктів реакції, особливо під час проведення конверсії за підвищеного тиску. Це тепло використовують для підігріву вихідних реагентів і для вироблення пари високого тиску, на якому працюють турбокомпресори для зрідження вихідної сировини. Внаслідок зазначеної схеми утилізації тепла термічний ККД сучасних установок доведений до 90 % і більше.

Розглянемо одну із технологічних схем конверсії метану (рис. 3.21).

Природний газ під тиском 0,2 МПа подається до сатуратора **1**, де насичується парами води гарячого конденсату, що надходить із водонагрівальної башти **6** через теплообмінник **5**. На виході із сатуратора парогазова суміш додатково змішується з водяною парою і карбон діоксидом до співвідношення $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 2:9:10$ і надходить до теплообмінника **2**, що обігрівається продуктами конверсії з конвертора **3**.

Нагріта до 600°C парогазова суміш подається у змішувач конвертора, де поєднується з киснем, і надходить на конверсію. Конвертований газ після теплообмінника **2** проходить котел-утилізатор **4**, теплообмінник **5** і надходить до башти для нагрівання води **6**, яка подається у сатураційну башту **1**. Після водонагрівальної башти конвертований газ додатково охолоджується у холодильнику прямого змішування **7** і надходить на абсорбцію карбон діоксиду до абсорберу **8**, який зрошується охолодженим етаноламіном. З верха колони виходить очищений синтез-газ, а етаноламін із поглинутим

карбон діоксидом підігрівається в теплообміннику **11** і надходить на десорбцію діоксиду до десорберу **10**. Діоксид надходить на змішування перед подачею до конвертора, а регенований етаноламін віддає своє тепло теплообміннику **11**, додатково охолоджується в холодильнику **9** і подається на абсорбцію до абсорберу **8**.

За розглянутою технологією отримуємо продукти наступного складу, (об. %): H_2 – 67,5; CO – 28,4; CO_2 – 2,2; N_2 – 1,3; CH_4 – 0,6.

Контрольні запитання

1. Яка вихідна сировина і які методи використовують для отримання в промисловості нижчих олефінів? Коротко опишіть суть кожного методу. У чому полягає принципова відмінність промислового отримання олефінів від парафінів?
2. Яка вихідна сировина і методи використовуються в промисловості для отримання вищих парафінів. Коротко викладіть суть кожного методу.
3. За допомогою хімічних реакцій (не менш 5) опишіть напрямки промислового використання метану.
4. Яка вихідна сировина і які методи використовуються в промисловості для отримання вищих олефінів. Коротко опишіть суть кожного методу.
5. За допомогою хімічних реакцій опишіть напрямки промислового використання етилену, пропілену, бутенів нормальної та ізо-будови (не менш 3 реакцій для кожної сполуки).
6. Який з методів вторинної переробки нафти дозволяє одержувати індивідуальні ароматичні сполуки? За допомогою хімічних реакцій опишіть суть цього методу.
7. Назвіть основні джерела сировини отримання ароматичних вуглеводнів і методи їх промислового отримання. Який з методів забезпечує найбільші виходи цільових продуктів?
8. За допомогою хімічних реакцій (не менш 5) опишіть напрямки промислового використання бензолу. Які сировинні джерела використовують для отримання ароматичних вуглеводнів?
9. Наведіть рівняння реакцій, які демонструють той факт, що ацетилен є важливою сировиною промисловості органічного

- синтезу. Коротко охарактеризуйте основні особливості промислових методів отримання ацетилену.
10. За допомогою хімічних реакцій опишіть напрямки промислового використання синтез-газу. Які джерела сировини використовують для його отримання? Опишіть основні промислові методи отримання Карбон(II) оксиду і синтез-газу.
 11. Для отримання якої сировини для органічної хімії використовується схема, наведена на рис.3.1? Як називається цей метод в промисловості? Що використовують в якості абсорбенту?
 12. Для отримання яких продуктів використовується схема, наведена на рис. 3.2? На чому заснований принцип роботи цієї схеми? Що служить сировиною для цього виробництва?
 13. Вкажіть цільове призначення установки, зображеної на рис. 3.19. Що служить каталізатором для цього виробництва?
 14. Вкажіть цільове призначення установки, зображеної на рис. 3.10. Що слугує сировиною для цього виробництва? Яка температура підтримується всередині реактора?
 15. Напишіть рівняння реакції, що відбувається в реакторі **6** (рис. 3.19). Яке призначення апаратів **8, 9, 10**? Назвіть переваги і недоліки даного методу отримання ацетилену.
 16. Напишіть рівняння реакції, що відбувається в реакторі **3** (рис. 3.20). Яка температура процесу в цьому реакторі? Чим викликано використання ДМФА в цьому виробництві? Назвіть переваги і недоліки даного методу отримання ацетилену.
 17. Для чого служить установка, зображена на рис. 3.15? Що є сировиною і кінцевим продуктом цього виробництва? Для чого призначений апарат **3**? Які процеси в ньому відбуваються?
 18. Опишіть принцип виділення індивідуальних ароматичних сполук з продуктів платформінгу методом селективної екстракції (рис. 3.16)? Які екстрагенти використовують? Чому в цьому випадку застосовують саме цей метод, а не звичайну ректифікацію?
 19. Які цільові продукти можна отримати за схемою, зображеною на рис. 3.17? Які індивідуальні хімічні речовини можна отримати при їх подальшій переробці? Яка температура в реакторі **1**? Для чого призначений апарат **8**?

СЛОВНИК ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТЕРМІНІВ

Абсорбер – апарат для поділу газових сумішей, шляхом вибіркового поглинання їх окремих компонентів рідким абсорбентом. Абсорбер зазвичай є колонкою з насадкою або тарілками, до нижньої частини якої подається газ, а до верхньої – рідина; газ видаляється з абсорбера зверху, а рідина – знизу.

Автоклав – апарат для проведення різних процесів при нагріванні та під тиском, що є вищим за атмосферний.

Газгольдер (від англ. *gas holder*) – резервуар для зберігання газів.

Газогенератор – пристрій для перетворення твердої або рідкої сировини у газоподібну форму.

Десорбер – апарат, що використовується для видалення розчинених у рідині газів шляхом нагріву рідин, як правило, за допомогою водяної пари.

Дросельний клапан – різновид дроселя (обмежувача) (від нім. *drosseln* – «обмежувати»), в якому загальна кількість середовища (газу або рідини), що протікає крізь нього, змінюється за рахунок співвідношення часу стану повного відкриття і повного закриття клапана.

Відпарна колона – апарат для виділення з рідких сумішей летких домішок, наприклад, розчинених газів; сировина подається у верхню частину колони, забезпечену тарілками, на яких відбувається його взаємодія з паром, що надходить знизу. Звільнена від домішок летких компонентів рідина виводиться знизу колони, а леткі компоненти – зверху.

Вогнеперешкоджувач – пристрій протипожежного захисту, який встановлюють на пожежонебезпечному технологічному апараті або трубопроводі, що вільно пропускає потік газопароповітряної суміші або рідини через пламенегасний елемент і сприяє локалізації полум'я.

Перегрівач – пристрій, призначений для перегріву пари, тобто підвищення його температури вище точки насичення; є системою трубчастих каналів, що проходять крізь топку.

Редукційний клапан – це пневматичний або гідравлічний дросель, що автоматично діє, призначений для підтримки тиску на постійному рівні.

Ректифікаційна колона – апарат, призначений для поділу рідких сумішей, складові яких мають різну температуру кипіння. Класична колона є вертикальним циліндром з контактними пристроями всередині.

Сатуратор – апарат для насичення рідин газом.

Скрубер (від англ. *scrub* – «шкребти», «чистити») – апарат різної конструкції для промивання рідинами газів з метою їх очищення та для вилучення одного або декількох компонентів; працює за принципом протитечії: газ надходить знизу вгору, а рідина – зверху вниз.

Теплообмінник – пристрій для передачі тепла від нагрітого (рідкого або газоподібного) теплоносія до більш холодного.

Трубчаста піч – промислова піч для випалу та сушіння сировини та напівпродуктів.

Циклон – пристрій для збирання частинок пилу, що містяться у повітрі, використовується в промисловості, для очищення газів або рідин від завислих частинок.

Шихта – суміш вихідних матеріалів у заданому кількісному співвідношенні, наприклад, суміш матеріалів (руди, шлаку, коксу, вугілля та ін.), що їх переробляють у металургійних, хімічних та інших технологічних процесах.

Шнек (від нім. *schnecke* – «равлик») – гвинтовий конвеєр – механізм, робочий орган якого є стрижнем з суцільною гвинтовою стінкою (гвинт) або окремими похилими лопастями.

ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти і газу : підручник. Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2020. 448 с.
2. Курта С. А. Основи нафтохімії : навч. посіб. Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2020. 193 с.
3. Топільницький П. І., Гринишин О. Б., Мачинський О. Я. Технологія первинної переробки нафти і газу : підручник. Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2014. 468 с.
4. Пиш'єв С. В., Братичак М. М. Сучасні технології «чистого» вугілля : монографія. Львів : Вид-цтво Львівської політехніки, 2015. 180 с.
5. Харчові добавки: тексти лекцій / уклад.: Гуменюк О. Л. Чернігів : ЧНТУ, 2019. 177 с.

Додаткова:

1. Братичак М. М. Основи промислової нафтохімії : підручник. Львів : Вид-цтво Львівської політехніки, 2008. 604 с.
2. URL:<http://ukrsugar.com/uk/post/produkti-pererobki-cukrovih-burakiv-ak-sirovina-dla-virobnictva-himicnih-recovinta-biorozkladnih-polimeriv-castina-1> (дата звернення: 15.07.2023)
3. Ластухін Ю. О. Хімія природних органічних сполук : навч. посібник. Львів : Вид-цтво Львівської політехніки, 2005. 560 с.
4. Основи хімії і фізики горючих копалин : навчальний посібник / Саранчук В. І., та ін. Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. 640 с.
5. Жизневський В. М., Гуменецький В. В. Промисловий каталіз у нафтопереробці та технології органічних продуктів : монографія. Львів : Вид-цтво Львівської політехніки, 2010. 272 с.
6. Екстракція рослинної сировини : навчальний посібник / Сидоров Ю. І. та ін. Львів : Вид-цтво Львівської політехніки, 2008. 336 с.

Навчальне видання

Шевченко Ольга Володимирівна

**ОСНОВНІ ДЖЕРЕЛА СИРОВИНИ
ДЛЯ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ**

ПІДРУЧНИК

для здобувачів першого (бакалаврського) рівня
спеціальності 102 Хімія

Електронне видання мережевого використання

В авторській редакції

Верстка С. О. Остапенко

Затвердж. авт. 14.05.2024. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням
для читання файлів формату PDF.
Обсяг 6,8 МБ. Зам. № 2792.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Університетська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua