

КАМАЛОВА М.Б.

«МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»



БУХАРА -2016

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

«УТВЕРЖДАЮ»

Бух.ИТИ

Проректор по учебной
работе _____

проф. Қ.Т. Олимов

УЧЕБНО – МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО ПРЕДМЕТУ

«МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

***(для направления 5320400 – Химическая технология
органических веществ)***

БУХАРА 2016

Учебно – методический комплекс по предмету разработана на основе учебной программы и рассмотренно и разрешена к использованию учебно-методическим советом Бух.ИТИ (Протокол № 1 __22____ 2016 год)

Авторы:

Камалова М.Б. - доцент кафедры “Химической технологии” Бух.ИТИ.

Рецензенты:

Раджабова В.И. - доцент кафедры “Химической технологии” Бух.ИТИ.

Бозоров Г.Р. - доцент кафедры “НХП” Бух.ИТИ.

Учебно – методический комплекс по предмету рассмотрено на заседании кафедры “Химической технологии” протокол № 1__23____ 2016 год

Заведующий кафедры:

А.А.Хаитов

Учебно – методический комплекс по предмету рассмотрено на заседании факультета “Химическая технология” и предложено на рассмотрения учебно-методического совета института протокол № 1__22__08____ 2016 год

Председатель Совета _____ **Атауллаев Ш**

Согласованно: Нач. Учебно -

методического управление _____ **Ш.М. Ходжиев.**

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**

КАФЕДРА «ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»

КОНСПЕКТЫ ЛЕКЦИЙ

по курсу

«МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

*(для направления 5320400 – Химическая технология
органических веществ)*

Бухара – 2016

СОДЕРЖАНИЕ:

Введение	4
1. Понятие о технологии органического синтеза.....	5
2. Природные, искусственные и синтетические источники сырья для производства продуктов органического синтеза	7
3. Углеводородное сырьё и его подготовка к переработке	14
4. Требования, предъявляемые к сырью	20
5. Методы очистки газообразных углеводородов	21
6. Методы осушивания газообразных углеводородов	23
7. Разделение жидких углеводородов	26
8. Сырьё для производства винила и других мономеров	31
9. Сырьевые материалы растительного происхождения и их переработка	34
10. Сырьё, применяемое для производства кислородных органических соединений	36
11. Сырьё, применяемое для производства жирных кислот и спиртов	53
12. Растворители и экстрагенты	56
13. Пестициды и средства защиты растений	60
14. Ферментные препараты.	65
15. Экономия материалов	70
Список использованной литературы	73

ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение – это наука, изучающая связь между структурой и свойствами материалов, а также их изменения при внешних воздействиях.

Материалы - совокупность вещественных предметов, которые человек преобразует в продукты труда.

В решении материаловедческих задач можно выделить следующие этапы: постановка задачи получения материала с заданными характеристиками (свойствами) выбор состава предполагаемого материала прогноз строения (структуры) материала,

исходя из его состава прогноз свойств материала, исходя из его строения получение материала и проверка совпадения его свойств с требуемыми корректировка состава и метода получения материала (если необходимо).

В сокращенном виде эта последовательность следующей схемой:

"задача → состав → структура → свойство → применение → уточнение/совершенствование"

Структура материала – совокупность устойчивых связей материала, обеспечивающих его целостность и сохранение основных свойств при внешних и внутренних изменениях.

Свойство материала – философская категория, которая отражает различие или общность данного материала с другими, которые обнаруживаются при их сравнении. Свойством можно также считать отклик объекта на внешнее воздействие.

Материаловедение условно разделяют на теоретическое и прикладное. Первое рассматривает общие закономерности строения материалов и процессов, происходящих в них при внешних воздействиях. Оно базируется на достижениях физики, химии, минералогии, биологии и других наук. При этом материаловедение выполняет интегрирующую роль для перечисленных наук и техники, обобщая их достижения в практическом аспекте и доводя до воплощения в конкретные полезные изделия. Эта связь, не столь очевидная в прошлом, сегодня указывает эффективные направления в создании материалов и разработке способов производства, удовлетворяющих растущим техническим и экономическим требованиям. Задача прикладного материаловедения — изыскание оптимальных структуры и технологии переработки материалов при изготовлении конструкций, деталей машин и других предметов.

ЛЕКЦИЯ №1. Понятие о технологии органического синтеза

План:

- 1. История производства продуктов органического синтеза*
- 2. Ассортимент продуктов промышленной органической химии*
- 3. Классификация производства органических веществ*

1. История производства продуктов органического синтеза

Производство органических веществ зародилось в древности. Первоначально органические вещества получали путем ферментации (сбраживания) сельскохозяйственных продуктов. До 1860 г. этим методом вырабатывали только пищевые вещества, такие как уксус, и алкогольные напитки, например винный (этиловый) спирт. В конце XIX в. было налажено промышленное производство ферментационной молочной кислоты, а позднее – ферментационного глицерина, ацетона, бутанола-1, лимонной кислоты и ряда бактериальных и грибковых ферментов.

В период 1940–1960 гг. ассортимент выпускаемых продуктов значительно расширился. В него вошли такие сложные соединения, как антибиотики, витамины, аминокислоты и стероиды. В начале XX в. стало быстро развиваться производство органических соединений из каменного угля. Многотоннажное производство кокса послужило поводом для создания промышленности углехимического синтеза.

Вторая мировая война способствовала быстрому развитию нефтехимии, что было обусловлено главным образом возникновением острой потребности в стратегических материалах, таких как каучук и бензин. Так, в США в период с 1925 по 1940 г. производство химических продуктов из нефтяного сырья увеличилось от 100 т до 1 млн т, а в послевоенный период объем производства продуктов нефтехимического синтеза в 1967 г. составил 49 млн т.

В 40-е годы XX столетия промышленность основного органического синтеза выделилась в самостоятельную отрасль. Общая тенденция развития химической промышленности состояла в том, чтобы избегать использования сельскохозяйственного сырья во всех случаях, когда возможно иное технологическое решение. Это было обусловлено нестабильностью производства сельскохозяйственной продукции и непрерывным ростом цен. Кроме этого, возрастающие масштабы производства химических продуктов были настолько велики, что получение их из растительного сырья вызвало бы нехватку пищевых продуктов.

2. Ассортимент продуктов промышленной органической химии

В настоящее время производство органических продуктов в основном базируется на ископаемом органическом сырье: нефти, природном газе, каменном угле и сланцах. Продукция промышленной органической химии многообразна (см. рис. 1) и исчисляется многими сотнями тысяч и миллионами в год. Так, например, мировое производство двадцати продуктов этой отрасли превышает 1 млн т в год, а производство более чем ста продуктов достигает 200 тыс. т в год каждого.

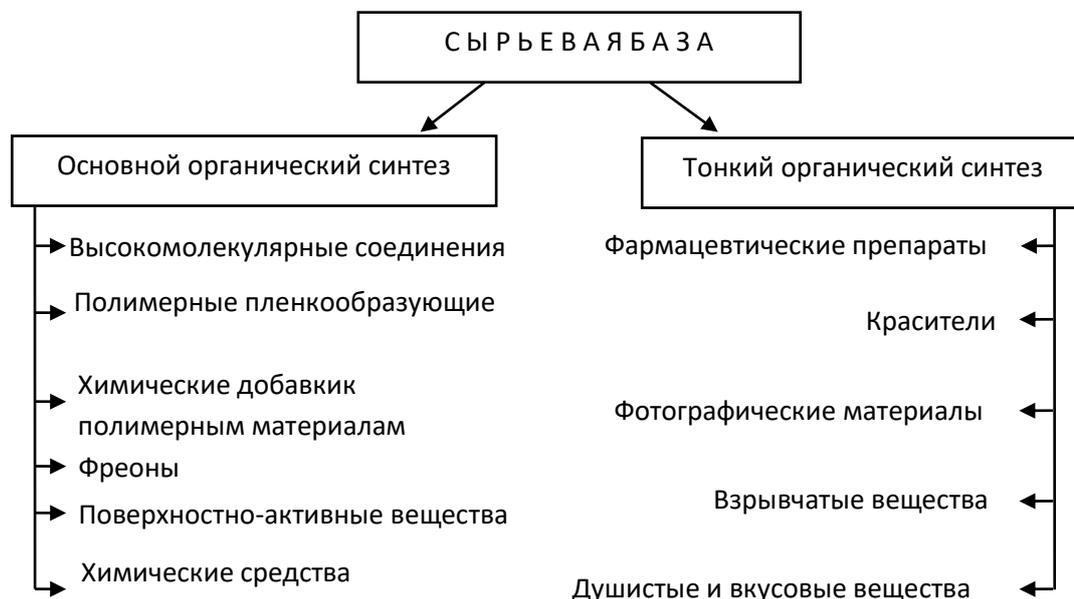


Рис. 1. Ассортимент продуктов промышленной органической химии

3. Классификация производства органических веществ

Производство органических веществ подразделяется:

1. Основной (тяжелый) органический синтез – совокупность производств органических веществ относительно простого строения, вырабатываемых в очень больших количествах и используемых как в качестве целевых продуктов, так и полупродуктов в других отраслях органической технологии. В качестве полупродуктов используются простейшие представители гомологических рядов углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, органических кислот и т. д.

2. Тонкий органический синтез – совокупность производств органических веществ сложного строения, вырабатываемых в относительно небольших количествах и используемых преимущественно в качестве целевых конечных продуктов. К ним относятся красители, фото- и кинореактивы, фармацевтические препараты, взрывчатые вещества, парфюмерные и т. п.

Важнейшими тенденциями развития промышленной органической химии, направленными на повышение экономической эффективности производства являются:

- создание новых технологических процессов, базирующихся на более доступном и дешевом сырье;
- повышение селективности процессов за счет оптимизации параметров, подбора высокоселективных катализаторов и аппаратуры;
- переход к прямым методам синтеза, исключая потребление неорганических реагентов;
- сокращение числа стадий производства, т. е. разработка более перспективных методов синтеза продуктов;
- экономия энергии и повышение коэффициента полезного действия агрегатов, в частности за счет использования вторичных энергоресурсов и внедрения энерготехнологических схем;
- сокращение расхода нефтепродуктов на топливные цели за счет производства альтернативных топлив.

В последние десятилетия возникает вопрос о надвигающемся энергетическом кризисе, связанный в первую очередь с нехваткой нефти и природного газа, ресурсы которых являются ограниченными. Энергетический шок возродил интерес ученых и промышленников к использованию альтернативного нефти сырья, и здесь первое место, бесспорно, принадлежит углю.

Мировые запасы угля огромны, они, по различным оценкам, более чем в 50 раз превосходят нефтяные ресурсы, и их может хватить на сотни лет.

В связи с этим все большее значение приобретает такое направление в органической химии, как химия водноуглеродных соединений, когда для синтеза различных органических продуктов используются органические соединения, получаемые из твердых горючих ископаемых.

Контрольные вопросы:

1. Когда началось промышленное производство продуктов органического синтеза?
2. Что включает в себя основной органический синтез?
3. Что производится в результате тонкого органического синтеза?
4. Каким образом можно повысить эффективность производства продукции оргсинтеза?

ЛЕКЦИЯ № 2. Природные и синтетические источники сырья для производства продуктов органического синтеза

План:

1. *Классификация химического сырья*
2. *Углеводородное сырьё*
3. *Синтетическое сырьё*
4. *Сырьё животного и растительного происхождения*

1. *Классификация химического сырья.*

Производство продуктов органической химии первоначально базировалось на переработке растительного сырья и продуктов углехимии. Эффективность углеводородного сырья очевидна; она выражается прежде всего в снижении стоимости сырья по сравнению с продуктами углепереработки и в уменьшении эксплуатационных расходов на *производство продуктов органического синтеза*

Часто одни и те же продукты органического синтеза служат одновременно исходным сырьем как для получения пластических масс, так и для производства химических волокон и синтетических каучуков. При этом многие из них могут быть получены из одних и тех же первичных видов сырья, но различными методами, отличающимися своей экономичностью. Существует прямая зависимость между темпами и масштабами развития промышленности синтетических материалов и *производством продуктов органического синтеза*. В связи с ускоренным развитием производства синтетических материалов промышленность основного органического синтеза по темпам роста также должна опережать другие отрасли народного хозяйства. Задача ее состоит в том, чтобы полностью удовлетворить производство полимеров и других потребителей наиболее дешевым органическим сырьем. Эта задача может быть решена лишь путем создания крупных комплексно-механизированных и автоматизированных предприятий, освоивших передовую технологию и расположенных вблизи дешевых источников сырья и энергии.

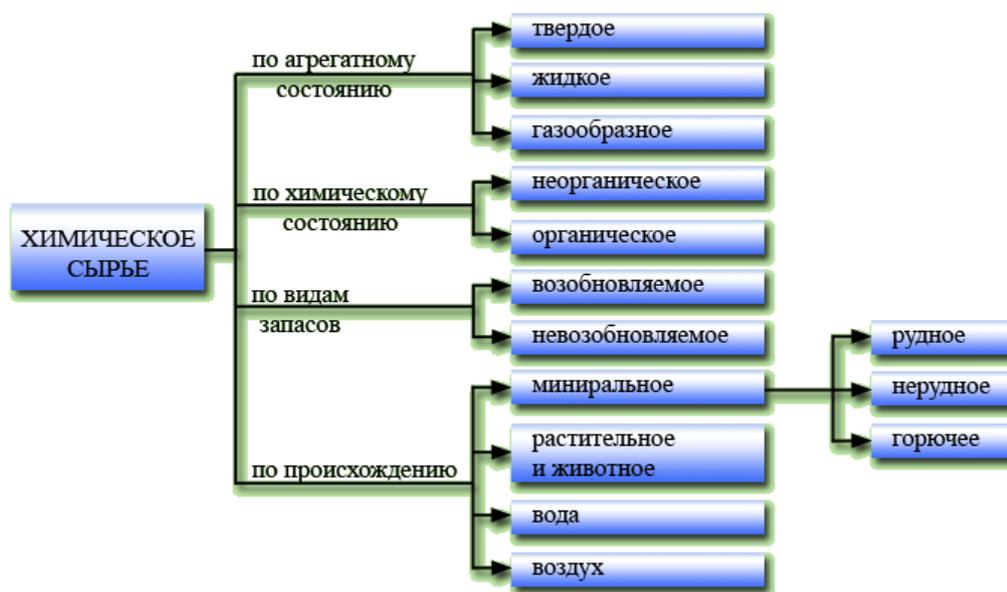


Рис. 2. Классификация химического сырья

2. Углеводородное сырьё.

Уголь. Предполагается, что в XXI в. уголь станет одним из основных источников сырья для производства электроэнергии и химической переработки. В химической промышленности из угля получают продукцию свыше 200 наименований, в том числе смолы, лекарственные препараты, сельскохозяйственные удобрения, пластмассы, красители, газообразное и жидкое топливо.

Твердые топлива, используемые как источник энергии и сырьё для химического производства, подразделяются на топлива естественного происхождения – *природные* (торф, бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы) и топлива искусственного происхождения – *синтетические* (каменноугольный, торфяной и нефтяной кокс, брикеты и угольная пыль).

Ископаемым твердым топливом называют естественные твердые горючие вещества органического происхождения, образовавшиеся из остатков отмерших растений и планктонов в результате бактериального воздействия. Например, превращение древесины в уголь протекает в следующем порядке: *дерево – торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит*.

Нефть. Большинство нефтей – это маслянистые жидкости от темно-коричневого до темно-бурого цвета, который зависит от содержания в них окрашенных смолистых веществ. Плотность нефтей составляет 0,82–0,90 т/м³, температура затвердевания лежит в пределах от минус 20 °С до плюс 20 °С. Вязкость нефтей значительно выше вязкости воды. Элементный

состав нефтей: углерод 84–87 %, водород 12–14 %, сера 0,1–5 %, кислород и азот (в сумме) до 1,0 %.

В нефти различают *углеводородную часть* (углеводороды: парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтенно-ароматические, нафтенно-ароматические, ароматические), *неуглеводородную часть* (кислородные соединения: фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы; азотистые: производные пиридина и хинолина, амины; сернистые: тиофен, тиоспирты и тиоэфирсы; минеральные примеси).

В природе нефть находится в виде нефтяных залежей, расположенных на глубине от 900 до 2300 м. Мировые разведанные запасы нефти оцениваются в 90–95 млрд т, прогнозируемые ресурсы составляют 250–270 млрд т. Распределение нефтяных месторождений по Планете неравномерно. Наиболее крупные из них сосредоточены в Саудовской Аравии, Кувейте, Ираке, Венесуэле, Алжире, Иране, Ливии и США.

Газ. Разведанные запасы природного газообразного топлива на Земле превышают 60 трлн м³, а прогнозируемые запасы оцениваются в 200 трлн м³. Крупнейшие газовые месторождения находятся в Алжире, США, Иране, Нидерландах.

Природным газом называют газ, состоящий главным образом из естественной смеси углеводородов различного состава и строения, добытый из подземных месторождений с глубины от 0,1 до 5 км. Чаще всего встречаются газы трех типов:

- *Природные газы*, месторождения которых не связаны с месторождениями нефти; состоят преимущественно из метана с незначительным содержанием других низших алканов, оксида углерода и азота.

- *Попутные газы*, которые растворены в нефти и выделяются при понижении давления в процессе извлечения нефти из скважины или находятся над скоплениями ее в виде «газовой шапки»; попутные газы содержат значительное количество алканов от этана до пентана и выше, при относительно низком содержании метана.

- *Газы газоконденсатных месторождений*, обогащенные жидкими легкокипящими углеводородами, которые отделяются от газа при снижении давления в виде жидкой фазы-конденсата. По составу занимают промежуточное место.

Во всех углеводородных газах природного происхождения содержатся азот, оксид углерода (IV), сероводород, аргон и гелий.

Природный газ разных месторождений сильно различается по своему составу; более того, состав газа, добываемого из одной и той же скважины, может изменяться в процессе ее эксплуатации.

Таблица 1

Состав газов природного происхождения (% об.)

Вид газа	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂ , N ₂ , H ₂ , He
Природный	98,9	0,3	0,2	0,1	–	0,5
Попутный	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	–
Газоконденсатный	84,7	4,6	1,6	0,8	1,9	6,4

3. Синтетическое сырьё.

Производство синтетического каучука и резиновых изделий. Сырьем для производства синтетического каучука и резиновых изделий является синтетический спирт на базе продуктов нефте- и газопереработки, лесной промышленности, карбида кальция. Из каучука делают шины и разнообразные резиновые изделия. Это материалоемкое, энергоемкое и водоемкое производство. Ведущими факторами размещения являются *сырьевой* и энергетический.

Производство синтетических смол и пластмасс. Сырьем для производства пластмасс - полиэтилена, полипропилена, полистирола, термопластов являются продукты нефте- и газопереработки, уголь, попутный газ, частично древесина. Это также энерго- и водоемкое производство, характеризующееся значительной материалоемкостью. Начальные стадии производства тяготеют к сырью и источникам дешевой электроэнергии, производство конечной продукции ориентируется на *потребителя*, а также на *обеспеченность трудовыми ресурсами*, научные базы.

Производство химических волокон и нитей. Химические волокна и нити подразделяются на искусственные, получаемые в результате химической переработки природных полимеров (целлюлозы), и синтетические, вырабатываемые из синтетических полимеров (сырьем являются продукты нефте- и газопереработки). Производство химических волокон и нитей отличается более высокими материалоемкостью, энергоемкостью и водоемкостью даже по сравнению с другими отраслями химического комплекса. Факторы размещения - топливный и водный. Производство химических волокон и нитей имеет очень большое значение для России как страны с развитой текстильной промышленностью, но

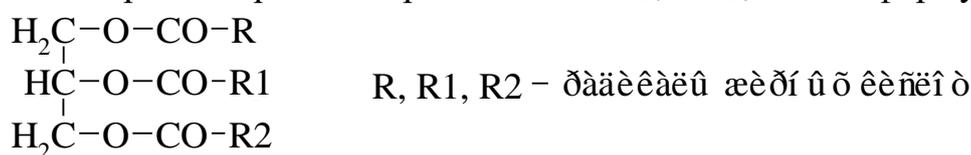
одновременно и с крайне ограниченной природной сырьевой базой для производства тканей.

В связи с сокращением импорта химических волокон и нитей произошли значительные изменения в структуре их потребления: увеличился спрос на вискозные волокна и нити на внутреннем рынке. Однако трудность удовлетворения спроса рынка в данном виде волокна связана с высокой ценой на основное сырье - растворимую целлюлозу.

4. Сырьё животного и растительного происхождения.

Отличительной особенностью данного вида сырья является непрерывная возобновляемость. Спрос на пищевые продукты и лес на мировом рынке настолько велик, что как химическое сырье они доступны отнюдь не в беспредельном количестве. В последние годы резко повысился интерес к многотоннажным возобновляемым отходам сельского хозяйства как к перспективному сырью для получения материалов, полезных человеку.

Животные и растительные жиры. Сырьевым источником растительного и животного происхождения являются жиры и масла, которые состоят из смешанных триглицеридов жирных кислот C_{16} и C_{18} общей формулы:



Наиболее часто в образовании жиров участвуют кислоты: стеариновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, пальмитиновая (гексадекановая) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, олеиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.

Известно более 1300 различных природных жиров, которые по происхождению делят на животные и растительные (масла), отличающихся друг от друга составом и физико-химическими свойствами.

Большинство *животных жиров* имеют твердую или мазеподобную консистенцию. Растительные масла (кроме пальмовых) имеют жидкую консистенцию. Животные жиры используют для получения мыла, мазей, масла, маргарина, витаминов А и D. Некоторые природные жирные кислоты используют в качестве сырья в производстве полупродуктов для получения термопластов, сложноэфирных смазочных материалов, низкотемпературных пластификаторов, в производстве нейлона-6,9.

Жиры растительные подразделяются на твердые (не содержащие летучих кислот – масло какао и содержащие летучие кислоты – кокосовое масло) и жидкие (содержащие оксикислоты с разным количеством двойных связей, высыхающие с разной скоростью, – тунговое, льняное, маковое и другие масла). Растительные жиры используются в пищевой

промышленности, в производстве пленкообразователей, для изготовления мыла, для жирования кож, изготовления лекарственных препаратов.

Лесохимическое и растительное сырье. *Древесина* представляет собой самый большой по запасам и притом непрерывно возобновляющийся сырьевой источник в мире. Основная часть древесины распределяется между различными потребителями, главным из которых является строительная промышленность. Некоторая часть лесохимического сырья расходуется как топливо.

Сухая перегонка древесины приводит к получению древесного угля, выход которого составляет 20–30 %. В качестве побочных продуктов образуются уксусная кислота, метанол и ацетон, выделяемые из подсмольной воды (выход 520 л из 1 т древесины твердых пород).

Один из наиболее многотоннажных продуктов «химического использования» древесины – *древесная целлюлоза*. Получение древесной целлюлозы представляет собой механическую переработку древесины с целью выделения волокон целлюлозы, из которых затем делают дешевые сорта бумаги. *Чистую целлюлозу* получают путем удаления из древесины таких веществ, как *лигнин*, который используют как исходное сырье в производстве вискозных волокон. В процессе химической переработки древесины образуется ряд побочных продуктов (см. рис. 2): *сахаристые вещества* (пентозы, гексозы, ванилин), *смолы, терпены, скипидар, канифоль, талловое масло, дубильные вещества, эфирные масла* и др.

Натуральный каучук также является важным продуктом растительного происхождения. Его получают из млечного сока гевеи *Hevea brasiliensis*, родина которой – бассейн реки Амазонки в Южной Америке. Гевея растет очень быстро и в течение 6–7 лет дает значительные количества каучука, сбор которого на наиболее высокопроизводительных участках достигает 1300–1700 кг с гектара. Несмотря на то, что все большая доля мировой потребности в каучуке удовлетворяется за счет синтетического каучука, в 1970 г. ежегодно вырабатывалось около 2,9 млн т натурального каучука, а к 1980 г. эта цифра возросла до 3,7 млн т.

Сахаристые вещества в основном получают из сахарного тростника и сахарной свеклы. Маточный сироп тростникового сахара, остающийся после удаления кристаллов сахара, содержит 35–40 % сахарозы и 15–20 % инвертного сахара, т. е. глюкозы и фруктозы. А в маточном сиропе сахарной свеклы присутствует 48–52 % сахарозы и практически нет инвертного сахара. Оба вида маточников можно подвергать ферментации, при которой идет образование этанола.

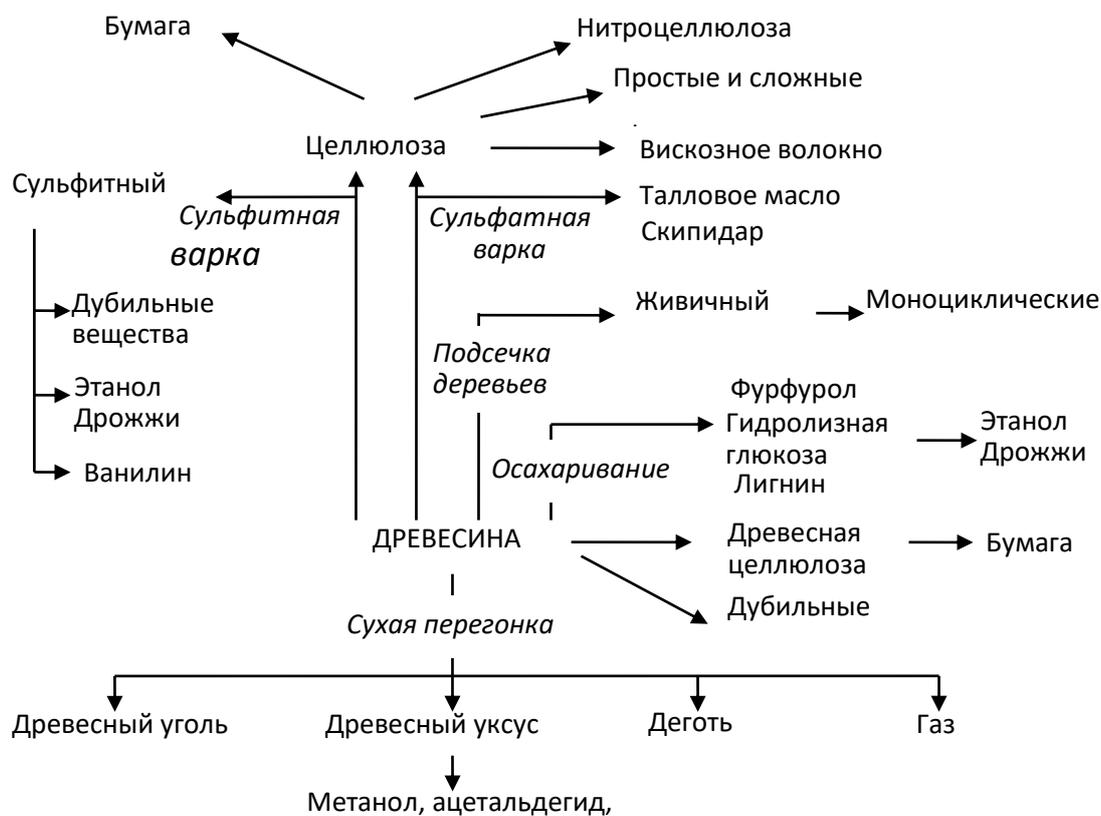
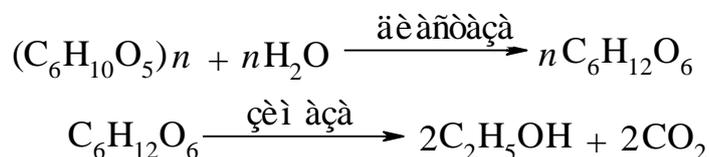


Рис. 3. Химические продукты, получаемые из древесины

Крахмал заключает в себе основные энергетические ресурсы растений. Различные крахмалсодержащие продукты (зерно, картофель и др.) можно использовать в качестве исходного сырья для получения этанола, подвергая их ферментации:



Крахмал используют для получения патоки, глюкозы, ацетона, молочной и лимонной кислот, глицерина, в производстве антибиотиков, витаминов, для проклеивания бумаги и картона.

Контрольные вопросы:

1. На чём базируется классификация сырья основного органического синтеза?
2. Охарактеризуйте углеводородное сырьё
3. Приведите характеристику сырья растительного происхождения
4. Охарактеризуйте сырьё животного происхождения.

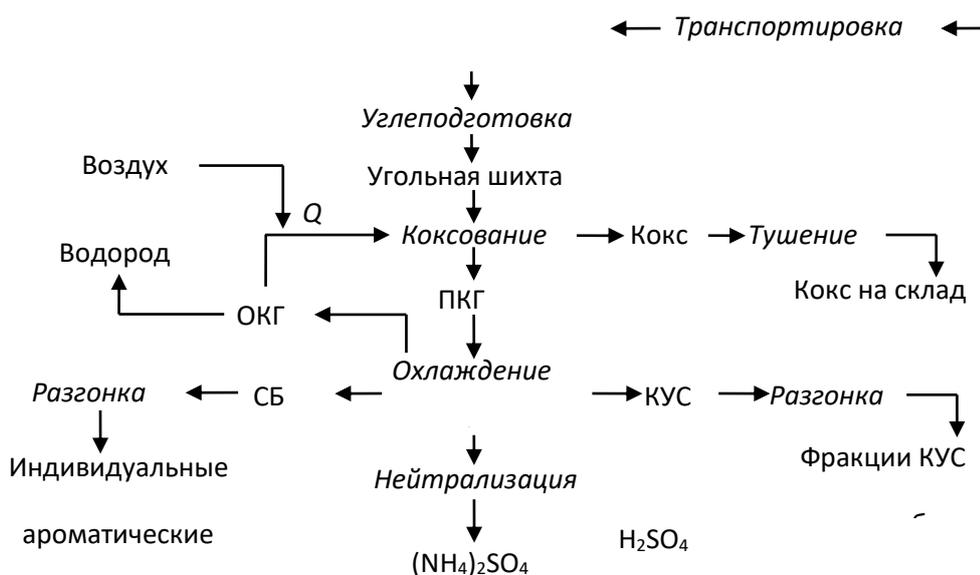
ЛЕКЦИЯ № 3. Углеводородное сырьё и его подготовка к переработке

План:

1. *Пиролиз твёрдого топлива*
2. *Гидрогенизация твёрдого топлива*
3. *Газификация твёрдого топлива*
4. *Общая схема переработки нефти*

Процессы переработки твердого топлива – пиролиз, гидрогенизация, газификация.

Пиролиз твердого топлива (или сухая перегонка) – процесс нагревания твердого топлива без доступа воздуха. В зависимости от условий процесса и природы вторичных продуктов различают низкотемпературный пиролиз (*полукоксование при 500–580 °С*), используемый для получения искусственного жидкого (смола, полукокс) и газообразного (горючий газ) топлива, и высокотемпературный пиролиз (*коксование при 900–1200 °С*), проводимый с целью получения кокса, горючих газов и сырья для химической промышленности. На рис. 4 представлена общая схема коксохимического производства. По масштабам производства, объему и разнообразию производимой продукции процесс коксования занимает первое место среди процессов переработки твердого топлива.



Каменные угли марок Г, Ж, К, ОС

Рис. 4. Общая схема коксохимического производства

Химические превращения при коксовании могут быть сведены к *первичным реакциям*, протекающим в шихте при ее нагревании: деструкция сложных молекул, фенолизация, карбонизация органической части угля, отщепление атомов водорода, гидроксильных, карбоксильной и метоксильной групп, и *вторичным реакциям*, протекающим при контакте выделившихся первичного газа и первичной смолы с нагретой стенкой печи: крекинг алканов ($C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p}$), полимеризация алкенов ($3C_nH_{2n} \rightarrow \Delta C_nH_{2n}$), дегидрогенизация нафтенов ($\Delta C_nH_{2n} \rightarrow C_nH_{2n-6} + 3H_2$), реакции конденсации углеводородов ($2C_6H_6 \rightarrow C_{10}H_8 + C_2H_4$), реакции образования карбенов с последующим превращением их в полукокс и кокс. Продуктом вторичных превращений является сложная смесь газообразных и парообразных при температуре коксования веществ различной природы – *прямой коксовый газ* (ПКГ). В табл. 2 приведено содержание основных компонентов в ПКГ.

Таблица 2

Основные компоненты ПКГ

Вещество	Содержание , г/м ³
Пары воды (пирогенетической и влаги шихты)	250–450
Каменноугольная смола (пары)	80–150
Ароматические углеводороды	30–40
Аммиак	8–13
Нафталин	до 10
Сероводород	6–40
Цианистый водород	0,5–2,5

Из ПКГ извлекаются смеси каменноугольной смолы (КУС) и сырого бензола (СБ), которые в дальнейшем разделяют на отдельные компоненты. На рис. 5 и 6 представлены принципиальные схемы переработки фракций КУС и СБ.

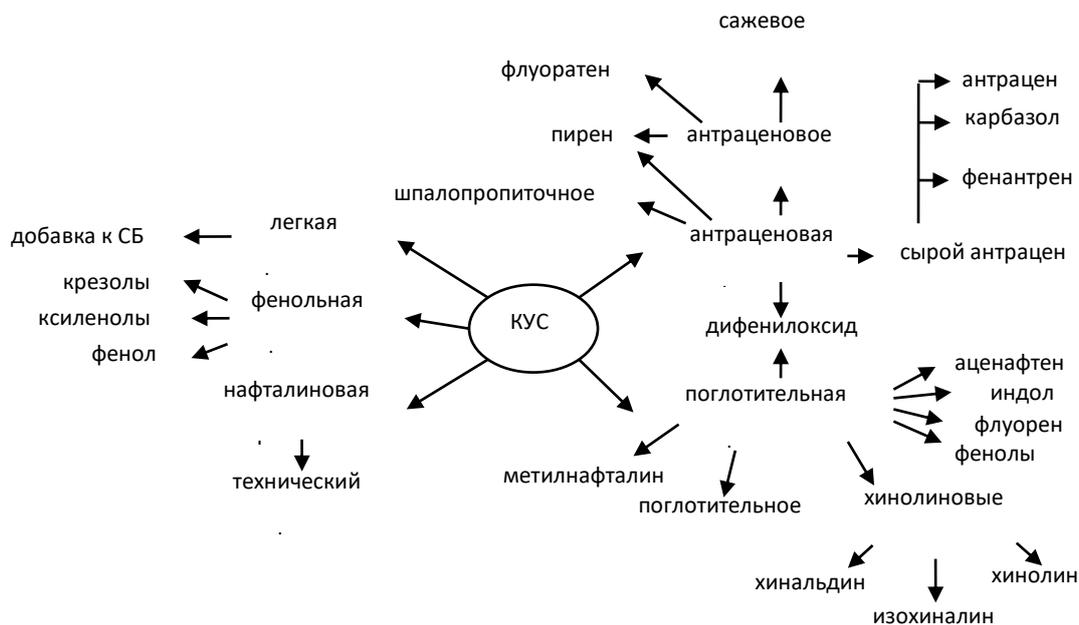


Рис. 5. Общая схема переработки фракций КУС

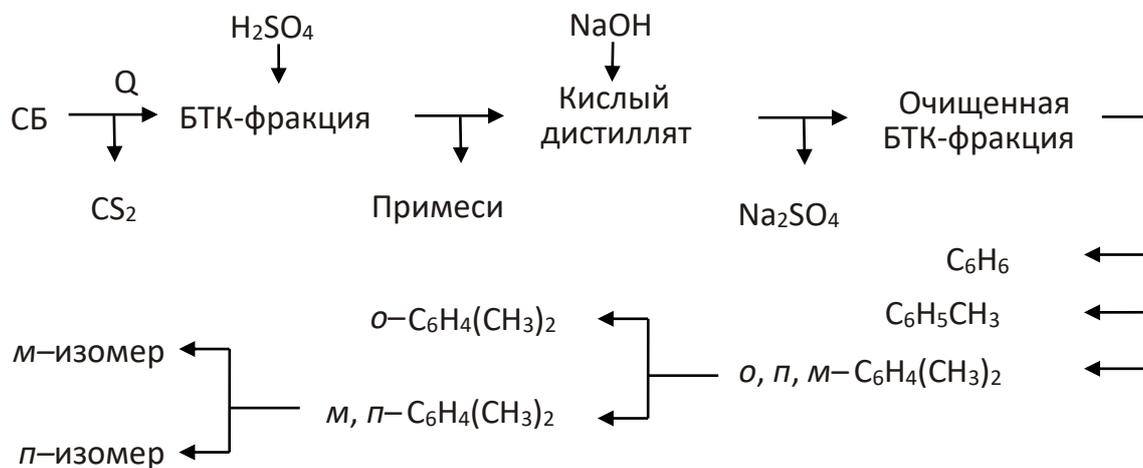
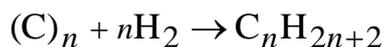


Рис. 6. Принципиальная схема переработки СБ

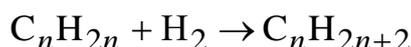
На основе химических продуктов переработки ПКГ выпускается свыше 200 наименований продукции, в том числе полимерные материалы, минеральные удобрения, химические средства защиты растений, растворители и др. Остающиеся при переработке фракций КУС масла используются в производстве рубероида, асфальта, для пропитки деревянных конструкций. На основе пека получают угольные электроды и анодные массы.

Гидрогенизация (гидрирование) твердого топлива – деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре 400–560 °С под давлением водорода 20–70 МПа. В качестве катализаторов используют контактные массы на основе соединений молибдена, никеля или железа с различными активаторами (например, $\text{MoO}_3 + \text{NiS}$ – катализатор; $\text{CaO} + \text{BaO}$ – активатор; Al_2O_3 – носитель). В этих условиях происходит разрыв межмолекулярных и межатомных (валентных) связей в органической массе топлива и протекают реакции:

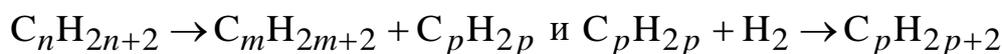
- деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля:



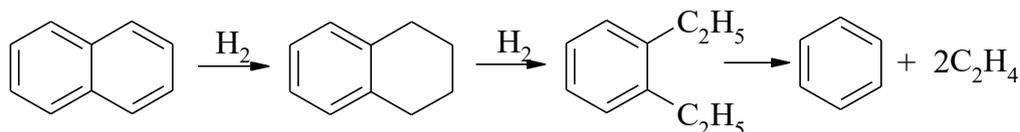
- гидрирования образовавшихся алкенов:



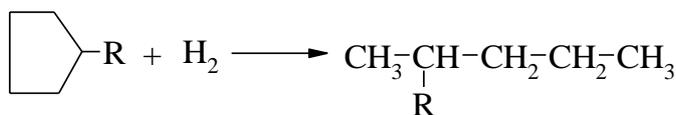
- деструкции высших алканов с последующим гидрированием алкенов и образованием алканов меньшей молекулярной массы:



- гидрирования конденсированных ароматических систем с последующим разрывом цикла и деалкилированием:



- раскрытия пятичленных циклов с образованием изоалканов:

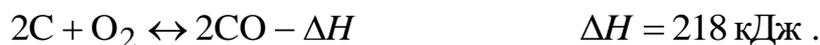


Метод гидрогенизации обеспечивает получение около 75 % сырой нефти, в отличие от сухой перегонки каменного угля, которая дает лишь 8–10 % смолы от веса взятого угля. Выход жидких и газообразных продуктов гидрирования твердого топлива существенно зависит от содержания в нем летучих веществ, т. е. от степени его углефикации. Угли с высокой степенью углефикации (антрацит, тощие угли) не могут быть использованы в качестве сырья для гидрогенизации. Из топлив для этой цели пригодны бурые или каменные угли с отношением водород/углерод не ниже 0,06 и содержанием золы не более 0,13 мас. дол.

Газификацией твердого топлива (ГТТ) – процесс превращения органической части топлива в горючие газы путем воздействия на него окислителей. ГТТ это негетерогенный некаталитический процесс. Он включает последовательные стадии диффузии газообразного окислителя, массопередачи

и химических реакций неполного окисления. В качестве окислителей при ГТТ используются воздух (воздушное дутье), кислород (кислородное дутье), водяной пар (паровое дутье), а также их смеси (паровоздушное и парокислородное дутье). Природа протекающих при этом реакций, а следовательно, состав соответствующего генераторного газа зависят от типа окислителя.

При кислородном дутье:



При паровом дутье:



При парокислородном дутье:



Помимо основных реакций при газификации протекают побочные реакции, влияющие на состав генераторного газа. Важнейшей из них является реакция диспропорционирования: $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$, а при газификации под давлением – реакция образования метана.

Реакции газификации обратимы и протекают с увеличением объема или при постоянном объеме, большинство из них являются эндотермическими. В условиях работы газогенераторов (нормальное или относительно невысокое давление, температура 900–1100 °С, избыток окислителя) равновесие их смещено в сторону образования конечных продуктов. Повышение температуры способствует образованию окиси углерода. Равновесный состав сухого газа при 400 °С включает 33,1 % CO_2 и 0,2 % CO , а при 1000 °С – 0,3 % CO_2 и 49,5 % CO .

Во всех случаях экономически и технологически целесообразно использовать для газификации низкосортное твердое топливо – торф, бурые угли, сланцы, полукокс, отходы лесоразработок и др.

Газификацией твердого топлива (ГТТ) – процесс превращения органической части топлива в горючие газы путем воздействия на него окислителей. ГТТ это негетерогенный некаталитический процесс. Он включает последовательные стадии диффузии газообразного окислителя, массопередачи и химических реакций неполного окисления. В качестве окислителей при ГТТ используются воздух (воздушное дутье), кислород (кислородное дутье), водяной пар (паровое дутье), а также их смеси (паровоздушное и парокислородное дутье). Природа протекающих при этом реакций, а

следовательно, состав соответствующего генераторного газа зависят от типа окислителя.

Одним из вариантов процесса газификации твердого топлива является метод подземной безшахтной газификации каменных углей (ПГУ), идея которого была выдвинута в 1888 г. Д. И. Менделеевым. В этом методе газификация протекает непосредственно в угольном пласте, который является подземным газогенератором, без извлечения топлива на поверхность. Этот метод исключает трудоемкие горные работы и сохраняет от скрытия земельные участки. Станции ПГУ работают на каменном и буром углях при глубине скважин до 500 м и по мощности эквивалентны добыче угля 100–400 тыс. т в год. Основным недостатком метода ПГУ, ограничивающим его промышленное использование, является низкое содержание в газе водорода и оксида углерода (II) и малая теплота сгорания (3000–4400 кДж/м³).

Прогрессивным направлением в ГТТ стали процессы плазмохимической переработки углей. *Плазмохимические процессы* в угольной промышленности – это экологически чистые технологии, используемые для получения из каменного угля синтез-газа, восстановительных газов, ацетилен и других продуктов.

Дефицит углей для коксования, потребность в дешевом сырье для получения новых химических продуктов и развитие в связи с этим методов комплексного использования сырья, наконец, исключительно крупные масштабы производств по переработке топлива вызвали острую необходимость в совершенствовании коксохимического и других производств по переработке твердого топлива. Здесь можно выделить четыре основных направления.

1. Интенсификация процесса коксования и сокращение времени его проведения за счет: снижения влажности коксуемого сырья, повышения теплопроводности материалов печи, увеличения размеров и полезного объема коксовых камер, автоматизации управления процессом.

2. Создание таких новых технологических процессов коксования и переработки продуктов, как: введение непрерывных процессов коксования, использование брикетированных угольных шихт из мелкого угля, организация формованного металлургического кокса.

3. Повышение комплексности переработки углей и других видов твердого топлива для утилизации всех их компонентов и получения продуктов многоцелевого назначения.

4. Получение новых продуктов, в том числе: извлечение германия из надсмольной воды, производство чистых раданидов аммония (или натрия) и цианистого водорода, производство коллоидной серы, пирена и др.

Общая схема переработки нефти. В общем случае переработка нефти на нефтепродукты включает ее подготовку, а также процессы первичной и вторичной переработки (см. рис. 7).

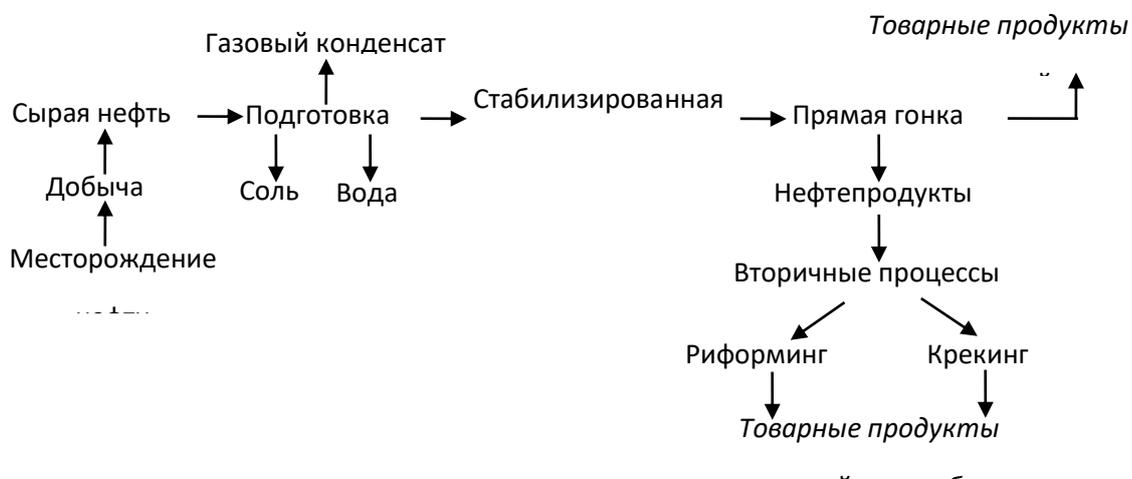


Рис. 7. Общая схема переработки нефти

Подготовка извлеченной из недр нефти заключается в удалении из нее механических примесей, растворенных солей, воды и стабилизации по составу. Эти операции проводят как непосредственно на нефтяных промыслах, так и на нефтеперерабатывающих заводах.

Первичная переработка нефти заключается в разделении ее на отдельные фракции (дистилляты), каждая из которых представляет смесь углеводородов. Первичная переработка является физическим процессом и не затрагивает химической природы и строения, содержащихся в нефти соединений. Важнейшим из первичных процессов является *прямая гонка нефти*.

Продуктами прямой гонки на атмосферных установках являются моторные топлива (бензин, авиационный керосин), дизельное топливо и значительное количество остатка – мазута. На атмосферно-вакуумных установках – бензин, керосин, дизельное топливо, мазут, смазочные масла, гудрон.

Контрольные вопросы:

1. Что подразумевает собой подготовка к переработке твёрдого топлива?
2. Что включает в себя общая схема переработки нефти?
3. Что такое пиролиз?
4. Что получается из нефти в результате перегонки на атмосферно-вакуумных установках?

ЛЕКЦИЯ №4. Требования, предъявляемые к сырью

План:

1. *Общие требования при выборе сырья для химического производства*
2. *Требования к углеводородному сырью*
3. *Особенность подготовки сырья для нефтехимического синтеза*

Общие требования при выборе сырья для химического производства.

При выборе сырья для производства химического продукта следует учитывать:

- ожидаемый объем производства, который определяет объем потребляемого сырья. Следует убедиться в наличии достаточных запасов сырья.

- стоимость и доступность сырья; возможность и целесообразность его транспортировки.

- ресурсоемкость сырья. Переработка различного сырья требует использования разных технологических схем, а, следовательно, разного количества материальных, энергетических и трудовых ресурсов.

- содержание полезного компонента в сырье. Наличие примесей создает ряд проблем и требует дополнительных затрат на концентрирование и очистку сырья или разделение реакционной смеси и очистку целевого продукта. Также нежелательны колебания в составе сырья; они приводят к нарушению технологического режима, снижению производительности установки и качества целевого продукта.

- число химических стадий. Выбранное сырье должно перерабатываться по технологии с минимальным числом стадий.

- количество побочных продуктов. Количество побочных продуктов должно быть минимальным или побочные продукты должны находить применение в качестве вторичного сырья.

- возможность утилизации тепла и других видов энергии при переработке выбранного вида сырья.

- количество стоков и выбросов. Большое количество стоков и выбросов приводит к загрязнению окружающей среды; очистка и нейтрализация их повышает затраты на производство продукта.

- переработка сырья должна проводиться с высокой скоростью, конверсией и селективностью.

Требования к углеводородному сырью. К углеводородному сырью для нефтехимических процессов обычно предъявляются значительно более жесткие требования, чем к сырью для переработки нефти. Реакции, используемые в нефтехимическом синтезе, большей частью каталитические или радикально-цепные, причем для получения требуемых продуктов необходима высокая селективность катализатора, совершенно недопустимы побочные реакции и т. д. Поэтому требуется высокая степень чистоты сырья. Так, для производства этилового спирта прямой гидратацией этилена требуется 97 – 98 % этилен, практически свободный от сероводорода (до 0,002 объемн. % H_2S). Для производства полиэтилена высокого давления требуется 99,99 % этилен, совершенно свободный от ацетилена, а при получении полиэтилена низкого давления на катализаторах Циглера – 99 % этилен и т. д. Для ряда процессов недопустимо наличие в газе паров воды и двуокиси углерода, а также окиси углерода, сероводорода, аммиака и других реакционноспособных примесей.

Особенность подготовки сырья для нефтехимического синтеза. Особенностью подготовки сырья для нефтехимического синтеза является необходимость разделять компоненты, близкие по температуре кипения или кипящие при очень низких температурах. В связи с указанными особенностями помимо общепринятых процессов ректификации и абсорбции для разделения компонентов используют адсорбцию, азеотропную и экстрактивную перегонку, экстракцию селективными растворителями, кристаллизацию и термодиффузию. В некоторых случаях приходится применять процессы хемосорбции (например, выделение бутадиена из бутен-бутадиеновой фракции путем его хемосорбции аммиачным раствором ацетата закисной меди) или осуществлять специальные химические превращения (например, селективное гидрирование при очистке этилена от ацетилена).

Контрольные вопросы:

1. Что следует учитывать при выборе сырья?
2. Какие требования предъявляются к углеводородному сырью?
3. Почему требуется высокая степень чистоты сырья?
4. Что является особенностью подготовки сырья для нефтехимического синтеза?

ЛЕКЦИЯ №5. Методы очистки газообразных углеводородов

План:

1. *Методы разделения природного газа*
2. *Методы переработки природного газа.*

Методы разделения природного газа. При использовании газообразного топлива в качестве химического сырья его предварительно разделяют на индивидуальные компоненты или пригодные для дальнейшей переработки фракции. Для этого используют следующие методы:

Низкотемпературная конденсация, при которой газ в результате охлаждения превращается в двухфазную систему, механически затем разделяемую на жидкость и газ. В качестве охлаждающих агентов используются вода, жидкий аммиак и сжиженные этан и пропан. В некоторых случаях конденсация сочетается со сжатием газа, что способствует сжижению тяжелокипящих компонентов разделяемого газа.

Абсорбция – процесс, в котором отдельные компоненты газа извлекаются из него при охлаждении жидкими углеводородами с последующей десорбцией полученных растворов в отпарной колонне-десорбере. Для уменьшения потерь абсорбента в виде паров с газом применяют двухступенчатую абсорбцию: в качестве основного абсорбента используется бензин, а выходящий после первой ступени абсорбции газ дополнительно промывается тяжело кипящим газойлем, который извлекает из газа бензин.

Низкотемпературная ректификация, при которой предварительно охлажденный газ в смеси с образовавшимся конденсатом разделяется под давлением в ректификационной колонне. Обычно ректификация завершает процесс разделения газообразного топлива и применяется для получения индивидуальных углеводородов высокой чистоты. В этом случае на ректификацию подается только конденсат, выделенный из газа конденсационно-компрессионным методом.

Методы переработки природного газа. Для химической переработки выделенных из газа углеводородов используются практически все основные реакции органического и нефтехимического синтеза: пиролиз, конверсия, окисление, гидрирование и дегидрирование, гидратация, алкилирование, сульфирование, нитрование, хлорирование, карбонилирование и др.

При этом получают следующие продукты: водород, угарный газ (CO), смесь этих соединений (синтез-газ), синильную кислоту, ацетилен и сажу (при электрокрекинге); олефины и диолефины – этилен, пропилен, бутадиен и т. д.

(при нагревании до 600 °С с катализаторами и без); кислородсодержащие соединения – формальдегид, метанол, ацетальдегид, ацетон и т. д. (при прямом окислении); хлор и нитросоединения – нитрометан, хлористый метил, CCl_4 (при хлорировании, нитровании).

В свою очередь эти полупродукты являются сырьем в производстве многочисленных целевых продуктов: высококачественного топлива, пластических масс, эластомеров, химических волокон, растворителей, фармацевтических препаратов, стройматериалов и др.

Контрольные вопросы:

1. Что такое низкотемпературная конденсация?
2. Что такое абсорбция?
3. Что такое низкотемпературная ректификация?
4. Что получают при переработке газа?

ЛЕКЦИЯ № 6. Методы осушивания газообразных углеводородов

План:

1. *Общие положения*
2. *Требования к установкам*
3. *Основные методы осушки*

Общие положения. Примеси бывают разными. Речь может идти, например, о механических частицах, содержащихся в сжатом воздухе или добываемом природном газе. Попадая в различные механизмы (скажем, газоперекачивающие агрегаты на транспортной магистрали, компрессоры и т.п.), они радикально повышают их износ. Это ведет к резкому росту издержек, падению экономической эффективности производства.

Однако механические частицы – далеко не единственная примесь, которая способна повредить технологическим процессам. Не меньшую опасность представляет обычная вода. Особенно остро данная проблема стоит при добыче природного газа. Конкретная концентрация водяных паров в этом случае сильно зависит от природных и геологических условий на месторождении. Однако в том или ином объеме они присутствуют всегда.

Чем опасна вода? Самая очевидная причина – коррозия. Ведь и трубы, из которых состоят газовые магистрали, и многие агрегаты основаны на сплавах железа.

В газопроводах наличие воды может приводить к образованию гидратов (не случайно впервые газовые гидраты в естественных условиях были обнаружены именно в условиях вечной мерзлоты. Кроме того, в магистрали может появиться обычный лед. И то и другое способно повлечь образование в трубах пробок, препятствуя движению газового потока «голубого топлива». К тому же в условиях, когда образуются гидраты, нарушается нормальная работа регулирующих клапанов, ответственных за поддержание должного давления.

Таким образом, осушка газа, по существу, является одним из направлений его очистки – способом удаления вредной примеси, которой при многих технологических процессах является вода. А наиболее остро проблема осушки стоит при добыче и транспортировке природного газа.

Требования к установкам. Во-первых, от установок требуется способность работать в широком диапазоне внешних температур, включая крайне низкие. Во-вторых, такие установки должны быть очень надежными. И в-третьих, доступными в эксплуатации и обслуживании.

«Главным мериллом» степени осушения газа является хорошо известная всем еще по школьным учебникам физики «точка росы». Чем она ниже, тем лучше. В целом же для уже прошедшего обработку газа точка росы должна быть не выше, чем минимальная температура окружающей среды, в которой газ будет проходить при транспортировке. Речь может идти о цифрах в -60 градусов по Цельсию и ниже. Если данное требование не исполняется, значит требуется дополнительная осушка.

В некоторых случаях на промыслах это условие обходят. Чтобы избежать проблем с влагой, газ просто разогревают, после чего направляют в трубу.

Подогреть газ можно в теплообменнике: например, с помощью пара. Главное, чтобы при этом температура транспортируемого «голубого топлива» оставалась хотя бы на несколько градусов выше точки, при которой начинается образование гидратов.

С этим, однако, и возникают проблемы. Если длина трубы достаточно велика, то даже после подогрева газ довольно быстро вновь приобретет температуру окружающей среды, следствием чего станут все описанные выше проблемы.

Поэтому подогрев газа чаще всего осуществляют на магистралях сравнительно небольшой длины. Например, на трубах, ответственных за доставку газа непосредственно от пунктов добычи до «сборного пункта». А уже там проводится осушение газа для последующей транспортировки на дальние расстояния.

Основные методы осушки. Существует множество методов осушения газа. Однако их практическая значимость различна, и не все они применимы для производственных целей. Кроме того, при их выборе необходимо учитывать условия конкретной местности (от этого зависит, например, значение «точки росы»), а также экономическую сторону проекта.

Так, в лабораторных условиях для этих целей обычно применяются методики, основанные на химических принципах. В самом деле, веществ, способных обеспечить практически полную осушку газа, хватает.

Однако в промышленных масштабах воспроизводить эти процессы нельзя – вещества затем практически невозможно восстановить. Т.е. процесс получается «одноразовым». А это, учитывая объемы газовой промышленности, попросту дорого.

Прямо противоположный подход к проблеме – исключительно физические методы осушки. Воду, к примеру, можно попросту «выморозить». Отчасти для этого имеет смысл воспользоваться

низкой температурой окружающей среды. Охлаждение, однако, должно быть довольно сильным – ниже температуры атмосферы.

Поэтому на практике, готовя большие объемы газа к транспортировке по трубопроводам, применяют технологии, сочетающие в себе как химические, так и физические методы. К таковым относятся, прежде всего, методы абсорбции и адсорбции. А также сочетание различных описанных выше способов.

Осушка газа методом абсорбции основывается на использовании специальных жидких реагентов, поглощающих из газа воду. Это происходит при непосредственном контакте внутри специальной установки.

В качестве реагентов, поглощающих влагу, при данном методе чаще всего применяются растворы диэтиленгликоля либо триэтиленгликоля. При абсорбции осушаемый газ поступает в нижнюю часть установки. Одновременно, навстречу ему из верхней части колонны стекает раствор поглотителя. Затем осушитель, к тому моменту уже насыщенный влагой, подается в сепаратор. Там из него сначала выделяется газ, поглощенный внутри установки.

Затем этиленгликоль подогревается и направляется на регенерацию, которая является достаточно сложным процессом (учитывая ограниченный объем статьи, мы не будем сейчас останавливаться на нем более подробно). Там поглощенная осушителем влага выделяется. Далее цикл повторяется.

К неоспоримым практическим преимуществам абсорбционного метода относится тот факт, что он позволяет удалять влагу из газовой смеси, содержащей отравляющие твердые поглотители вещества (в первую очередь весьма распространенный сероводород). Помимо этого, он легко поддается автоматизации и позволяет проводить осушку до приемлемого в большинстве случаев значения «точки росы» в -70 градусов по шкале Цельсия.

Упоминание про твердые поглотители влаги появилось неслучайно. На их использовании построена другая распространенная технология осушки газов – метод адсорбции.

Здесь поглощение влаги осуществляется твердыми гранулированными веществами. В качестве таких адсорбентов могут выступать, в частности, оксид алюминия, цеолиты, а также силикагель. Влага впоследствии извлекается из пор с применением внешних воздействий.

Метод адсорбции имеет ряд неоспоримых преимуществ. В частности, он позволяет добиться гораздо более низкой «точки росы»: -90 градусов по шкале Цельсия.

Однако возможность выбора этого метода, а также конкретного адсорбента, сильно зависит от состава осушаемого газа. В нем, как уже было отмечено выше, могут находиться компоненты, негативно влияющие на твердые реагенты установки.

Кроме того, тут существуют и технико-экономические сложности. Процесс адсорбции гораздо сложнее поддается автоматизации, чем абсорбция. И выбор данного метода означает необходимость несения значительных дополнительных капитальных затрат.

Контрольные вопросы:

1. Чем опасна вода?
2. Как подогреть газ?
3. В чём заключается осушка газа методом абсорбции ?

ЛЕКЦИЯ №7. Разделение жидких углеводородов

План:

1. *Вторичная нефтепереработка*
2. *Крекинг*
3. *Реакции превращения углеводородов*

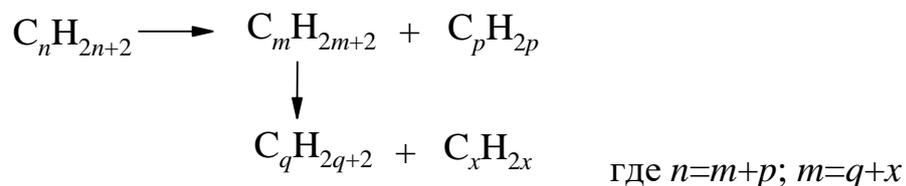
Вторичная нефтепереработка представляет собой химические процессы, сопровождающиеся деструктивными превращениями содержащихся в нефтепродуктах углеводородов. Вторичные процессы нефтепереработки весьма многообразны. Они подразделяются: *по состоянию перерабатываемого сырья* – жидкофазные и газофазные процессы, *по условиям протекания* – термические и каталитические процессы; *по назначению* – крекинг, риформинг, алкилирование, полимеризация, изомеризация.

Крекинг – процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина. В процессе крекинга происходит разрыв связей С–С и С–Н в углеводородной цепи с образованием промежуточных радикалов, которые затем превращаются в парафины и олефины меньшего молекулярного веса. Различают три основные модификации крекинг-процесса: термический крекинг, каталитический крекинг, гидрокрекинг.

Термический крекинг проводится при температурах от 420 до 550 °С и давлениях до 5 МПа и используется для получения котельного топлива из гудрона, высокоароматизированного сырья, α-олефинов для производства моющих веществ и др.

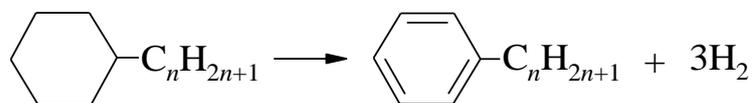
Реакции превращения углеводородов нефтяного сырья при термическом крекинге могут быть сведены к следующим типам.

1. Термическая деструкция алканов по схеме:



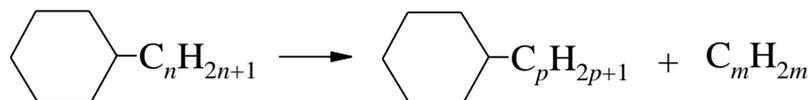
2. Превращения нафтенов, в том числе реакции:

- дегидрирования

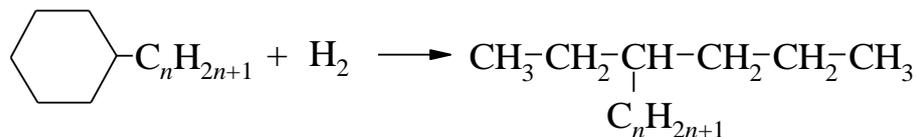


-

- деалкилирования

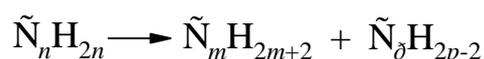
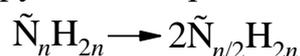


- гидрирования с разрывом цикла

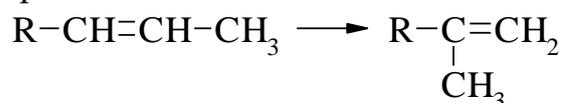


3. Превращения алкенов, в том числе реакции:

- деструкции с образованием низших алкенов, алканов и алкадиенов



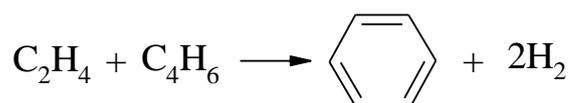
- изомеризации



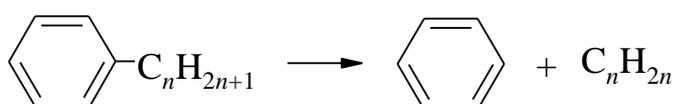
- полимеризации



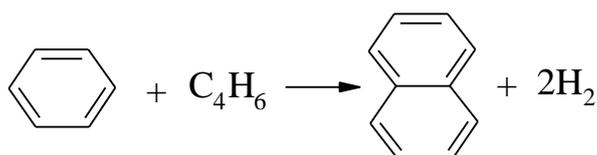
4. Синтез и превращения ароматических углеводородов по реакциям конденсации алкенов и алкадиенов, например:



- деалкилирования



- конденсации с алкадиенами



Реакции деструкции алканов и алкенов, деалкилирования и превращения ароматических углеводородов протекают по радикально-цепному механизму, а реакции термического распада нафтендов по молекулярному механизму.

Каталитический крекинг используется преимущественно для получения светлых нефтепродуктов, в том числе бензина. При каталитическом крекинге алканы подвергаются реакциям деструкции и изомеризации.

Последовательность реакций алканов на алюмосиликатном катализаторе может быть представлена в следующем виде:

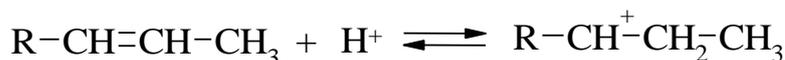
1. Протонирование катализатора:



2. Дегидрирование алкана до алкена под воздействием термического фактора:

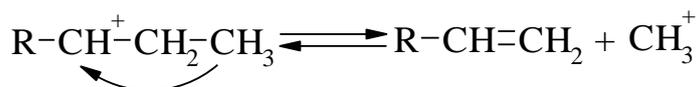


3. Образование вторичного карбкатиона:

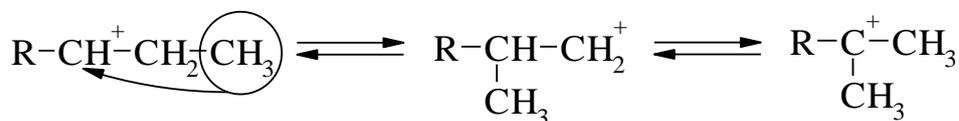


4. Превращение вторичного карбкатиона по двум схемам:

- крекинг до алкена:

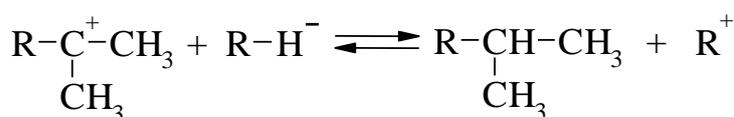


- изомеризация в стабильный третичный карбкатион:

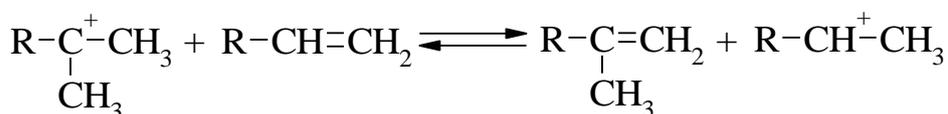


5. Превращение третичного карбкатиона с образованием конечных продуктов изоалкана и изоалкена и вторичного карбкатиона, генерирующего цепь, по реакциям:

- с алканом

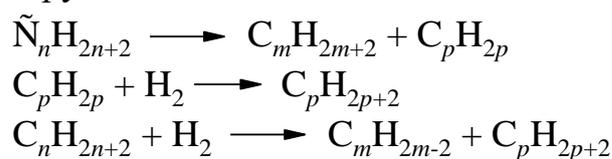


- с алкеном

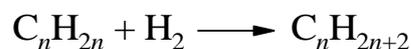


Гидрокрекинг – процесс проводится в среде водорода при высоких температуре и давлении, в присутствии бифункциональных катализаторов, катализирующих одновременно реакции расщепления, изомеризации и гидрирования углеводородов. При гидрокрекинге протекают реакции распада тяжелых углеводородов сырья и гидрирования образовавшихся продуктов распада. Основными реакциями при гидрокрекинге являются:

1. Деструкция высокомолекулярных алканов, алкенов и дегидрирование продуктов деструкции:



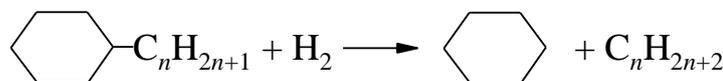
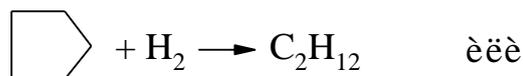
2. Гидрирование алкенов, что в условиях гидрокрекинга термодинамически более вероятно, чем их полимеризация и циклизация:



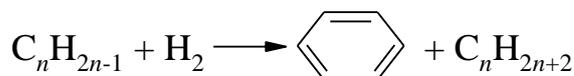
3. Изомеризация алканов:



4. Распад, дециклизация (гидрогенолиз) и деалкилирование нафтен, например:



5. Деалкилирование и гидрирование ароматических углеводородов:



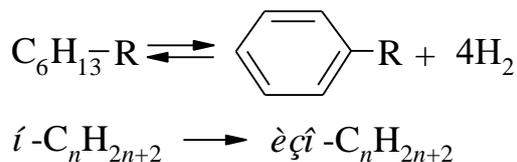
Таким образом, при гидрокрекинге, в отличие от каталитического крекинга, легче всего вступают в превращения ароматические полициклические соединения и образуются с высоким выходом легкие насыщенные углеводороды, в том числе изостроения. При этом, одновременно с реакциями углеводородной части сырья, происходит гидрирование и удаление неуглеводородных соединений (гидроочистка нефтепродуктов).

В целом применение гидрокрекинга позволяет повысить глубину переработки нефти и получить бензин высокого качества, не содержащий сернистых соединений.

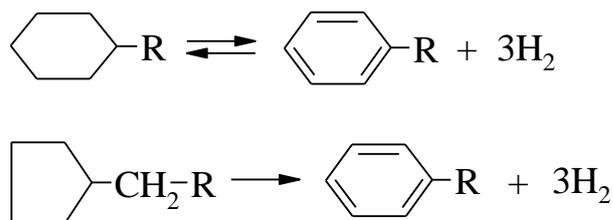
Риформинг – процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов. Процесс риформинга основывается на изменении молекулярной структуры

углеводородов и проводится в присутствии катализаторов (высокой активностью и селективностью обладают полиметаллические катализаторы, содержащие платину, кадмий и рений). Важнейшие реакции каталитического риформинга следующие:

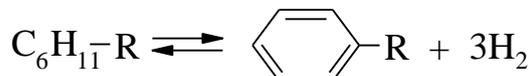
1. Дегидроциклизация и изомеризация алканов:



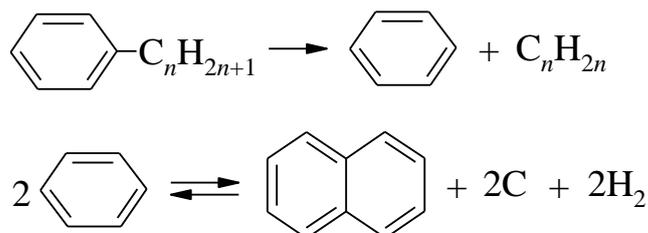
2. Дегидрирование шестичленных и изомеризация с расширением цикла и дегидрирование пятичленных нафтенов:



3. Циклодегидрирование алкенов:



4. Деалкилирование и дегидроконденсация ароматических углеводородов:



Реакции конденсации приводят к образованию кокса, отлагающегося на поверхности катализатора и дезактивирующего его. Чтобы уменьшить отложение кокса процесс риформинга проводят в атмосфере водорода. Повышение давления водорода смещает равновесие реакций дегидрирования и дегидроциклизации влево. Поэтому оптимальное парциальное давление водорода в процессе риформинга определяется совместным влиянием обоих факторов.

Алкилирование – реакция между олефином (например, этиленом или изобутиленом) и парафином (например, изобутаном), приводящая к образованию более тяжелых соединений разветвленной структуры, обладающих высоким октановым числом:

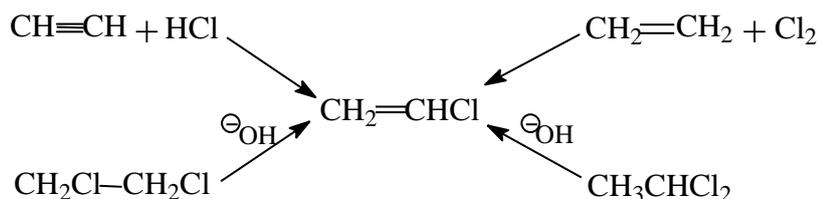
ЛЕКЦИЯ № 8. Сырьё для производства винила и других мономеров

План:

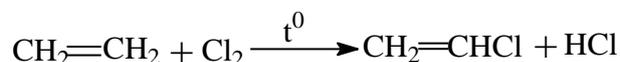
1. Получение хлористого винила
2. Физические и химические свойства винилхлорида
3. Олефины.

Получение хлористого винила.

Наиболее доступным из винилгалогенидов является хлористый винил, который можно получить рядом способов:



1. Самый удобный из этих способов получения винилхлорида основан на высокотемпературном хлорировании этилена:



Оксихлорирование этилена

Для получения различных хлорэтиленов, производимых в промышленных масштабах, предпочитают использовать синтезы на основе этилена. Это стало возможно в результате разработки метода оксихлорирования. В случае получения винилхлорида реакция протекает при пропускании этилена в смеси с хлором и кислородом над медным катализатором при повышенной температуре:



При этом способе хлор не теряется на образование хлористого водорода.

2. Дегидрогалогенирование дихлорэтана

Существует несколько различных способов получения винилхлорида дегидрогалогенированием дихлорэтана:

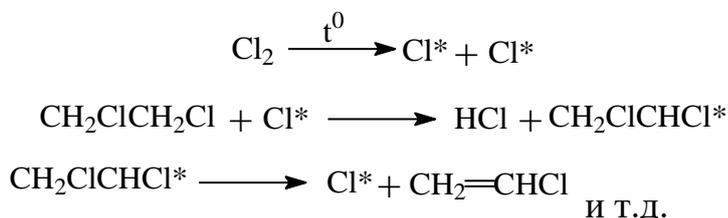
а) при пропускании паров дихлорэтана над железой или активированным углем при $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ образуется винилхлорид



б) Дегидрогалогенирование дихлорэтана осуществляют также в щелочной среде (раствор NaOH в CH_3OH) при температуре $50-70\text{ }^\circ\text{C}$ с 95%-ным выходом винилхлорида.

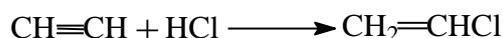
в) при термическом дегидрохлорировании при 600-650 °С в трубке с гладкими стенками можно получить винилхлорид с выходом > 99%.

г) присутствие небольших количеств свободного хлора значительно снижает температуру дегидрогалогенирования дихлорэтана. Так в присутствии 0,5% (объемов) хлора при 370 °С можно получать винилхлорид с выходом 70%. Это можно объяснить протеканием цепной реакции по следующей схеме:



3. Гидрохлорирование ацетилен

Основные количества винилхлорида в технике производят присоединением хлористого водорода к ацетилену:

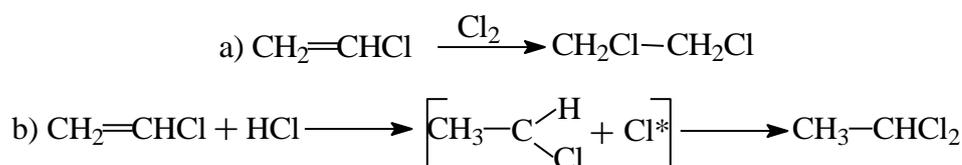


Физические и химические свойства винилхлорида.

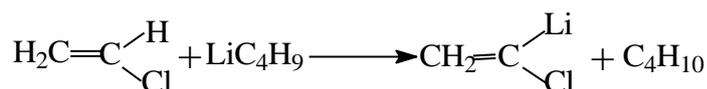
В обычных условиях винилхлорид – газ, с характерным запахом. $T_{\text{кип}}$ при атм. давлении – -13,8 °С, $T_{\text{пл}} = -153,77$ °С.

Химические свойства винилхлорида

1. Винилхлорид вступает в реакцию электрофильного присоединения, например, при смешении паров CH_2CHCl и Cl_2 на свету при $T = 100-250$ °С образуется 1,1,2-трихлорэтан:

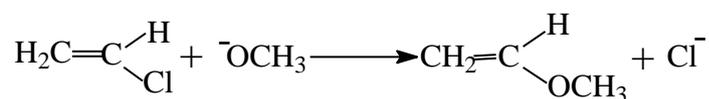


2. Считая, что соединения с атомом хлора углерод несет некоторый положительный заряд, что было доказано экспериментально реакцией бутиллития с винилхлоридом при – 100 °С:

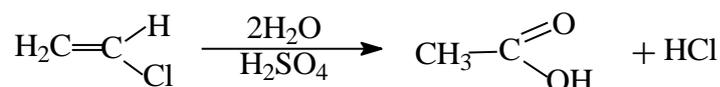


Отщепление под действием сильного основания соседнего с хлором водорода в виде протона, связывающего с бутильным остатком, ясно указывает на положительный заряд углерода, несущего хлор.

3. В обычных условиях хлор в винилхлориде не замещается на нуклеофильные частицы, что связано с алкилгалогенидами. Однако, в жестких условиях под действием сильных оснований – нуклеофилов (KOH , KOR) осуществляется нуклеофильное замещение:



4. В присутствии H_2SO_4 винилхлорид взаимодействует с водой с образованием уксусной кислоты:



Олефины.

Обычно принято делить oleфины на две группы:

- а) низкомолекулярные oleфины – в обычных условиях газообразные или низкокипящие вещества (начиная с этилена и кончая гексенами);
- б) высокомолекулярные oleфины – в обычных условиях жидкие (от гексенов и выше).

В группу моноoleфинов входят этилен, пропилен, бутилен, пентены. Для современной химической промышленности эти углеводороды являются важнейшим химическим сырьем, а для полимерной химии ряд из них, например, этилен, пропилен и изобутилен – важными исходными мономерами.

Получение oleфинов. Моноoleфины могут быть получены следующими методами:

- 1) Выделение из смесей, образующихся в качестве неизбежных продуктов реакции и состоящих из газообразных парафинов и oleфинов; такие смеси содержатся:
 - а) в газах переработки нефти (газах крекинга и газах образующихся при термических и каталитических процессах);
 - б) в газообразных продуктах синтеза Фишера-Троппа, проводимые с Co и Fe-ми катализаторами;
 - в) в газообразных продуктах коксования и швелевания каменного и бурого углей.
- 2) Непосредственным производством газообразных oleфинов, которые, следовательно, являются целевыми продуктами; это:
 - а) дегидрирование газообразных парафиновых углеводородов (каталитическое и термическое);
 - б) пиролиз низко- и высокомолекулярных углеводородов:
 - 1) газообразных углеводородов;
 - 2) высокомолекулярных углеводородов (особенно нефтяных фракций);

в) дегидратация низкомолекулярных спиртов – этанола, пропанола, бутанолов и пентанолов.

Контрольные вопросы:

1. Охарактеризуйте способы получения хлористого винила.
2. Физические и химические свойства винилхлорида
3. Дайте характеристику олефинам.

ЛЕКЦИЯ № 9. Сырьевые материалы растительного происхождения и их переработка

План:

1. *Древесина*
2. *Вискоза*
3. *Целлофан*

Древесина.

Древесина представляет собой самый большой по запасам и притом непрерывно возобновляющийся сырьевой источник в мире. Основная часть древесины распределяется между различными потребителями, главным из которых является строительная промышленность. Некоторая часть лесохимического сырья расходуется как топливо.

Сухая перегонка древесины приводит к получению древесного угля, выход которого составляет 20–30 %. В качестве побочных продуктов образуются уксусная кислота, метанол и ацетон, выделяемые из подсмольной воды (выход 520 л из 1 т древесины твердых пород).

Один из наиболее многотоннажных продуктов «химического использования» древесины – *древесная целлюлоза*.

Виско́за. Виско́за — (от позднелат. *viscosus* — вязкий) высоковязкий концентрированный раствор ксантогената целлюлозы в разбавленном растворе NaOH.

При обработке кислотой вискозы ксантогенат целлюлозы разрушается с выделением исходной целлюлозы, выделяющейся из раствора.

Производство

В промышленном производстве вискозы исходным сырьем является древесная целлюлоза, которая сначала мерсеризуется — обрабатывается водным раствором едкого натра в течение 5—15 мин. при 45—60 °С с последующим удалением из пульпы избытка раствора на отжимном прессе. Прессованную мерсеризованную влажную целлюлозу, содержащую 30—32 % целлюлозы и 16—17,5 % NaOH измельчают и оставляют на «предсозревание», во время которого происходит её окислительная деструкция кислородом воздуха до степени полимеризации 400—600.

Образование собственно вискозы из-за токсичности и огнеопасности сероуглерода, а также взрывоопасности его паров в воздухе проводят в герметичных аппаратах-ксантогенаторах в атмосфере азота, при этом количество используемого сероуглерода составляет 30—50 % от массы целлюлозы, длительность процесса — 1—1,5 часа при начальной температуре 22—26 °С, конечная температура 28—35 °С.

Образующийся технический ксантогенат целлюлозы представляет собой оранжевую комковатую массу, которую вымывают из ксантогенатора разбавленным раствором едкого натра, пульпу ксантогената пропускают через измельчающие устройства и подают в аппарат с мешалкой, где в течение 2—2,5 часов при 12—20 °С происходит растворение ксантогената с образованием вискозы — прозрачной оранжевой жидкости с вязкостью 4—30 Па·с.

В процессе производства вискозы до 30 % используемого CS₂ расходуется на протекание побочных реакций, ведущих к образованию тиокарбоната натрия и продуктов его дальнейших реакций с кислородом воздуха:



Целлофан.

Целлофан (от целлюлоза и греч. φᾶνός — светлый) — прозрачный жиро- влагоустойчивый плёночный материал, получаемый из вискозы.

Иногда целлофановыми неправильно называют упаковочные изделия (пакеты, товарную упаковку) из полиэтилена, полипропилена или полиэфиров. Это разные материалы с совершенно разными свойствами.

Целлофан был изобретён Жаком Эдвином Бранденбергером, швейцарским текстильным инженером, между 1908 и 1911 годами. Он намеревался создать влагонепроницаемое покрытие для скатертей, спасающее их от пятен. В ходе экспериментов он покрыл ткань жидкой вискозой, но получившийся в результате материал был слишком жёстким для использования как скатерть. Однако покрытие хорошо отделялось от тканевой основы, и Бранденбергер понял, что ему найдется другое применение. Он сконструировал машину, производившую листы вискозы. В 1913 году во Франции началось промышленное производство целлофана. После некоторых доработок целлофан стал первой в мире относительно устойчивой к воде гибкой упаковкой.

После разработки новых видов полимерных материалов в 1950-е годы роль целлофана существенно снизилась — он был практически полностью вытеснен полиэтиленом, полипропиленом и лавсаном. Однако значительно бóльшая экологическая безопасность целлофана благодаря высокой скорости его биологического разложения и отсутствию вредных пластификаторов (глицерин физиологически и экологически безвреден) способствует возрождению интереса к этому упаковочному материалу.

Целлофан получают из раствора ксантогената целлюлозы. Выдавливая раствор ксантогената в ванну с кислотой через фильтры, получают материал

в виде волокон (вискоза) или плёнок (целлофан). Сырьём для получения целлюлозы служит древесина.

Контрольные вопросы:

1. Общая характеристика древесины
2. Что представляет из себя вискоза?
3. Общие сведения о целлофане.

ЛЕКЦИЯ № 10. Сырьё, применяемое для производства кислородных органических соединений

План:

1. *Общая характеристика кислородных органических соединений.*
2. *Получение спиртов*
3. *Получение альдегидов*
4. *Получение карбоновых кислот.*

Общая характеристика кислородных органических соединений.

Кислородные органические соединения являются основным сырьем для синтеза разнообразных пластмасс, лаков и смол и других материалов. Окислительная переработка углеводородов издавна привлекала внимание химиков как одно из главных направлений органического синтеза. В настоящее время число промышленных процессов, основанных на прямом каталитическом окислении органических соединений, непрерывно увеличивается, и масштабы этих процессов расширяются. Неисчерпаемы богатства природного сырья для окислительного органического синтеза: нефти, природных газов и дешевого окислителя - молекулярного кислорода.

Кислородные органические соединения представлены в нефтях кислотами, фенолами, кетонами и эфирами, а также лактонами. Общее содержание кислородных соединений в нефти обычно не превышает 2 - 2,5 %, причем большая часть приходится на кислоты.

Из *других кислородных органических соединений* свойствами ингибитора окисления обладают хиноны.

Количество *сернистых, азотистых и кислородных органических соединений* в нефти и в продуктах ее переработки намного меньше, чем углеводородов, однако оно вполне достаточно для того, чтобы заинтересоваться их составом и возможностью рационального использования в народном хозяйстве. Одновременно исследование состава неуглеводородных органических примесей нефти, а также продуктов переработки твердых горючих ископаемых представляет значительный теоретический интерес.

Для получения *кислородных органических соединений* не нужны катализаторы, окисляющие углеводороды и спирты до углекислого газа и воды, тут требуются совсем другие катализаторы, обеспечивающие неполное, как бы мягкое окисление углеводородов. У этих катализаторов должно быть селективное, избирательное действие по отношению к

неполному окислению. Образующееся же одновременно некоторое количество продуктов полного окисления здесь является нежелательной и ненужной примесью.

В состав кислородсодержащих соединений могут входить гидроксильная, карбонильная и карбоксильная группы. Им соответствуют класс соединений – спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты.

Получение спиртов.

Подействуем на этилен водой. В качестве катализатора применим серную кислоту. Она катализирует как присоединение, так и отнятие воды. В результате разрыва двойной связи один атом углерода присоединит атом водорода, а другой – гидроксильную группу молекулы воды. Так получают соединения класса спиртов.

Простейшим спиртом является метиловый $\text{CH}_3\text{-OH}$. Этиловый спирт – следующий гомолог ряда спиртов.

Если в состав молекулы спирта входит одна гидроксильная группа, такой спирт называют одноатомным. Есть и такие спирты, которые содержат две или более гидроксильных групп. Такие спирты называют многоатомными. Примером многоатомного спирта является широко известный глицерин.

Получение альдегидов.

Под действием слабого окислителя гидроксильная группа может превращаться в карбонильную. В результате образуется новый класс соединений – альдегиды. Например, этиловый спирт окисляется таким слабым окислителем, как оксид меди(II). Реакция происходит при нагревании. Продуктом реакции является уксусный альдегид.

Это качественная реакция на спирты. Она производится так. Медную проволоку прокалывают до образования оксидной плёнки и опускают в раскалённом состоянии в спирт. Спирт окисляется, а медь восстанавливается. Медная проволока становится блестящей, при этом чувствуется запах уксусного альдегида.

Подобно спиртам, альдегиды способны окисляться слабыми окислителями. Такая реакция происходит при окислении альдегида аммиачным раствором оксида серебра. Выпадающее в осадок серебро образует тончайший зеркальный слой на стенках пробирки. Этот процесс называют реакцией серебряного зеркала. Он используется для качественного определения альдегидов.

Получение карбоновых кислот.

В процессе окисления альдегидов карбонильная группа присоединяет атом кислорода. Так возникает карбоксильная группа. Образуется новый класс органических соединений – карбоновые кислоты. В нашем случае из уксусного альдегида получилась уксусная кислота. Как видим, функциональные группы могут превращаться друг в друга.

Многие карбоновые кислоты являются слабыми электролитами. При диссоциации под воздействием молекул воды от карбоксильной группы молекулы органической кислоты отщепляется водород:



Уксусная кислота, как и другие органические кислоты, вступает в реакцию с основаниями, основными оксидами, металлами.

Альдегиды, спирты и кислоты имеют большое значение в нашей жизни. Их применяют для синтеза различных веществ. Спирты используют для получения синтетических каучуков, душистых веществ, лекарств, красителей, в качестве растворителей.

Органические кислоты широко распространены в природе и играют большую роль в биохимических реакциях. В химической промышленности органические кислоты применяют в кожевенном производстве, при ситцепечатании.

Спирты являются и ядовитыми веществами. Особенно ядовит метанол. При попадании в организм он вызывает слепоту и даже гибель человека. Этиловый спирт отрицательно действует на жизненно важные центры в коре головного мозга, кровеносные сосуды, на психику, разрушая личность человека.

Опасными для человека могут быть и кислоты – концентрированная уксусная кислота, щавелевая и т.д.

Контрольные вопросы:

1. Что такое кислородосодержащие органические соединения?
2. Как получают спирты?
3. Как получают альдегиды?
4. Как получают карбоновые кислоты?

Пластические массы

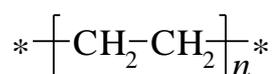
Общая характеристика пластмасс.

Пластмассы (пластические массы) или **пластики** — органические материалы, основой которых являются синтетические или природные высокомолекулярные соединения (полимеры). Исключительно широкое применение получили пластмассы на основе синтетических полимеров.

Название «пластмассы» означает, что эти материалы под действием нагревания и давления способны формироваться и сохранять заданную форму после охлаждения или отверждения. Процесс формования сопровождается переходом пластически деформируемого (вязкотекучего) состояния в стеклообразное (твёрдое) состояние.

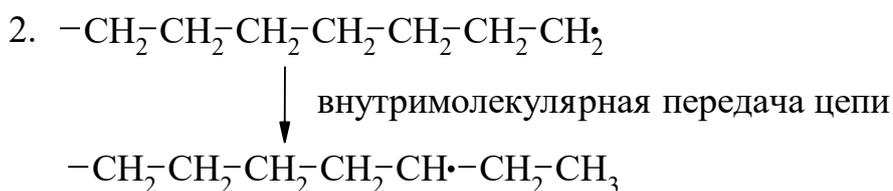
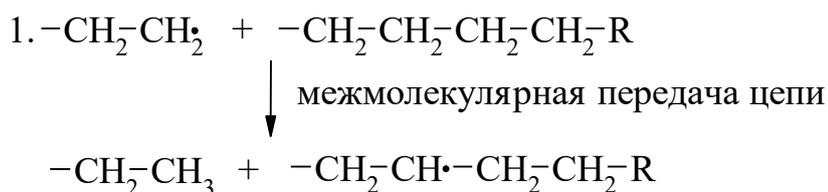
Важнейшие пластические массы

Полиэтилен – простейший углеводородный полимер, имеющий следующую структуру:



Это один из наиболее распространенных и дешевых полимеров, промышленное производство которого было начато в 1933 г. фирмой ICI в Англии путем полимеризации этилена. Полиэтилен производят в виде двух модификаций: низкой и высокой плотности.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) получают *полимеризацией этилена в массе или в растворе при высоком давлении*, используя в качестве инициатора кислород, пероксиды, гидропероксиды или азосоединения. Реакцию проводят при давлении порядка $1,5 \cdot 10^8$ Па и температуре 180–250 °С. ПЭНП состоит из разветвленных макромолекул. Разветвления возникают в ходе полимеризации за счет внутри- или межмолекулярной реакции передачи цепи согласно следующим схемам:



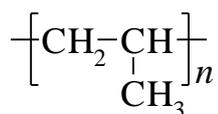
В первом случае ответвления могут иметь длину, сопоставимую с длиной основной цепи, тогда как во втором случае ответвления будут гораздо короче.

Пленку из ПЭНП часто используют для упаковки замороженных пищевых продуктов, текстильных товаров и т. д. Эта пленка уникально сочетает низкую плотность с высоким сопротивлением к разрыву, исключительной гибкостью и стойкостью к действию химических реагентов и влаги. Гибкость тонкой пленки – ее собственное свойство, которое не связано с необходимостью добавок пластификатора к полимеру. Инертность ПЭНП по отношению к действию химических реагентов и механическая прочность позволяют широко использовать его для литья бутылок и многих других контейнеров привлекательного вида. Трубы и шланги, изготовленные из ПЭНП, используют в сельском и домашнем хозяйстве для подвода воды. ПЭНП является прекрасным изолятором для электрических кабелей.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) получают в основном двумя способами. *Первый способ* – координационная полимеризация мономера на комплексном катализаторе (триэтилалюминии и четыреххлористом титане) при низком давлении. Реакцию проводят при температуре 56–70 °С и давлении до 7 атм. По *второму способу* полимеризацию проводят на металлооксидных катализаторах, например оксидах хрома или молибдена, нанесенных на алюминий, – силикатные подложки при среднем давлении. Процесс ведут в реакторе, в котором поддерживается давлении 300 атм. и температура 120–150 °С.

ПЭВП широко используют в производстве различных игрушек и других предметов домашнего обихода.

Полипропилен можно представить следующим образом:



Полипропилен, вероятно, является одним из наиболее легких промышленных полимеров. Его производят полимеризацией пропилена (мономер пропилена получают как побочный продукт при очистке бензина) на известных катализаторах Циглера – Натта ($\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_3$). Процесс проводят при температуре 70 °С и давлении от 10 до 40 атм в растворителе

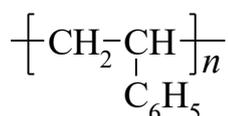
(бензин, гептан и т. д.). Процесс проводят в токе азота для удаления кислорода, влаги и сохранения активности катализатора.

Полипропилен может быть получен в изо- (жесткий высококристаллический материал) и синдиоконфигурации (или атактической – аморфный каучукоподобный материал).

Обладая высокой кристалличностью, полипропилен отличается жесткостью (твердостью) и другими повышенными прочностными характеристиками (высоким пределом прочности на растяжение). Полипропилен устойчив к действию большинства реагентов: кислот, щелочей, масел, однако он менее устойчив к окислению по сравнению с полиэтиленом. Полипропилен влагостоек и обладает отличными механическими и диэлектрическими свойствами.

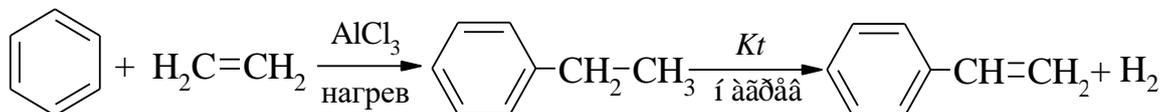
Детали из полипропилена используют при изготовлении холодильников, радио- и телеаппаратуры. Полипропилен находит широкое использование при производстве упаковочной пленки, изготовления трубопроводов, резервуаров для хранения жидкостей, покрытия сидений, канатов и моноволокна.

Полистирол (поливинилбензол), имеет следующую структуру:



Промышленный полистирол получают, проводя свободно-радикальную полимеризацию стирола суспензионным или блочным методом. Полимеризацию в блоке реализуют обычно непрерывным процессом, а в суспензии – периодическим.

Мономер стирол получают из этилена и бензола:



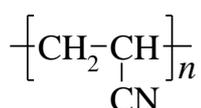
На первой стадии в присутствии катализатора AlCl_3 образуется этилбензол, на второй стадии, нагревая этилбензол над катализатором оксидом железа или магния, получают стирол и водород. Обычно реакция идет с хорошими скоростями при 600°C .

Полистирол обычно состоит из линейных макромолекул. Кислоты, щелочи, окислители или восстановители не оказывают заметного действия на полистирол. Возможна термическая деполимеризация полистирола, вновь приводящая к мономеру и ряду низкомолекулярных продуктов. Полистирол

растворим во многих органических растворителях. Его основные недостатки связаны с плохой погодоустойчивостью и хрупкостью.

Несмотря на все недостатки, полистирол очень широко используют при производстве литых контейнеров, крышек, банок, бутылок, корпусов для радио- и телеприемников, игрушек, вспененных пластиков и многих других предметов домашнего обихода. Сополимер стирола с акрилонитрилом – прозрачный пластик с отличной ударной прочностью, используемый для производства литой посуды и деталей различных машин.

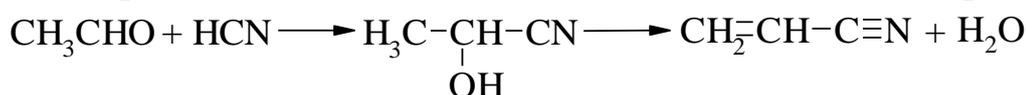
Полиакрилонитрил (ПАН), известный также под названием «поливинилцианид», имеет структуру:



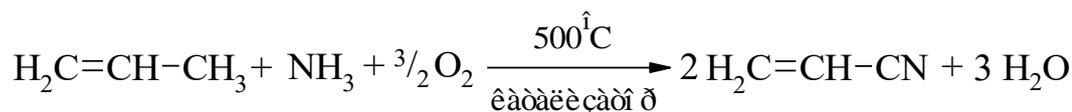
Его получают радикальной водно-эмульсионной полимеризацией из акрилонитрила под действием пероксидных водонерастворимых инициаторов.

Мономер акрилонитрил получают двумя способами:

- при взаимодействии ацетальдегида с цианистым водородом:

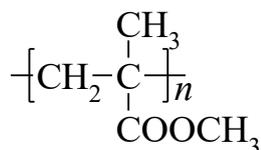


- при совместном действии аммиака и кислорода на пропилен:

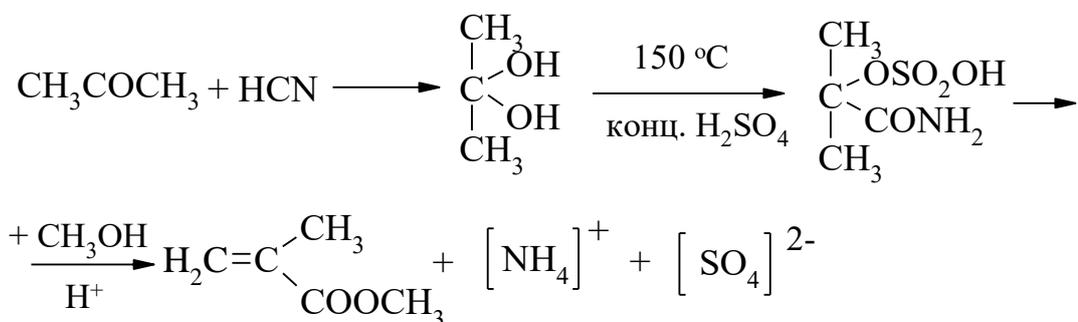


Полиакрилонитрил растворим в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, адипонитриле. Он характеризуется высокой устойчивостью при нагреве вплоть до 220 °С и отличными механическими свойствами. Полиакрилонитрил используют при производстве полиакрилонитрильных волокон. Сополимер акрилонитрила с бутадиеном (нитрильный каучук) – важный промышленный материал.

Полиметилметакрилат (ПММА) имеет следующую структуру:



Полиметилметакрилат получают радикальной полимеризацией в массе или в суспензии. Мономер метилметакрилат получают из ацетона в результате следующих реакций:

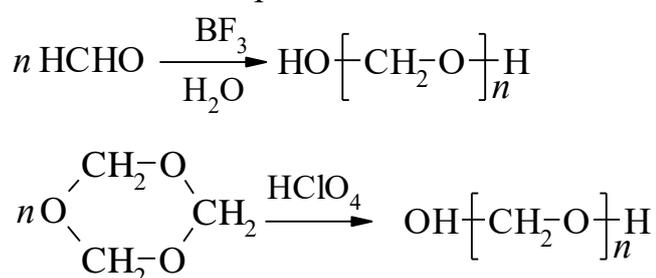


ПММА – прозрачный пластик, обладающий высокой прочностью, отличной погодостойчивостью, не ухудшающий своих характеристик при продолжительной эксплуатации. Наличие объемных боковых заместителей обуславливает аморфную структуру полимера.

Он устойчив к действию многих химических реагентов, хотя и растворим в ряде органических растворителей, например кетонах, хлорированных углеводородах и сложных эфирах.

Высокая оптическая прозрачность – основное отличительное свойство этого полимера. Во многих случаях он прекрасно заменяет стекло, но имеет низкую устойчивость к повреждению поверхности. ПММА используют для изготовления рекламных вывесок, долгоживущих линз, колпаков для автомобильных осветительных приборов и фар, в строительстве для декоративных целей.

Полиформальдегид (полиоксиметилен) состоит из повторяющихся звеньев $-\text{CH}_2-\text{O}-$ и может быть получен катионной полимеризацией формальдегида или триоксана:



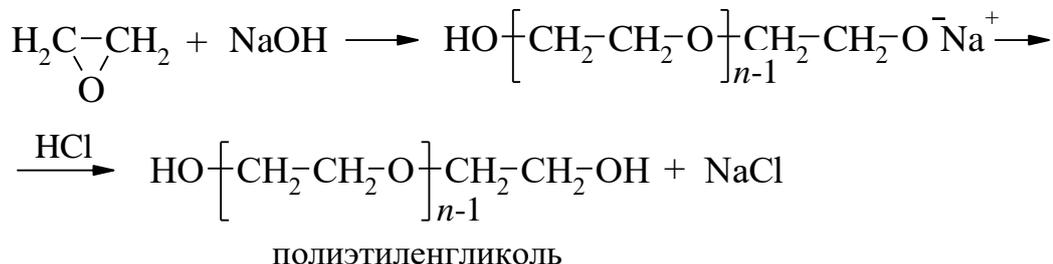
Полимеризация формальдегида в водной среде в присутствии ионных катализаторов приводит к образованию низкомолекулярного полимера ($n = 100 - 200$), обладающего низкой теплостойкостью и прочностью.

Высокомолекулярный полиоксиметилен получают полимеризацией формальдегида в безводной среде (бутане, гексане и т. д.) с применением катализаторов (третичные амины, стибины, фосфины и т. д.) или полимеризацией производных формальдегида в присутствии катализаторов Фриделя – Крафтса.

Промышленно получаемый полиформальдегид – волокнистый полимер 50–80% -й степени кристалличности. Температура его плавления

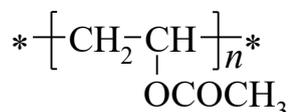
порядка 185 °С. Высокие прочность и жесткость этого полимера обеспечивают его использование в качестве инженерного пластика. Получают также волокно, конструкционные детали, арматуру.

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) получают полимеризацией соответствующего мономера под действием метилата или гидроксида натрия:

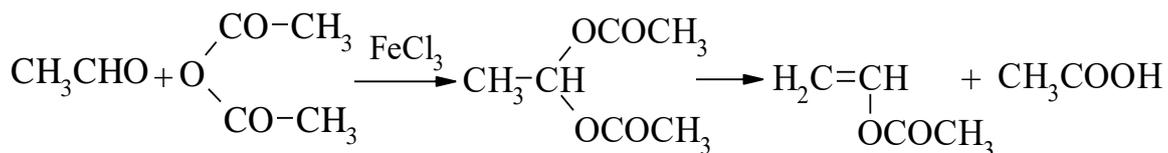


ПЭГ – воскообразные материалы, консистенция которых зависит от молекулярной массы; в продаже известны под названием «карбоваксы». ПЭГ используют в фармацевтических и косметических изделиях, а также при получении полиуретановых полимеров.

Поливинилацетат имеет следующую структуру:



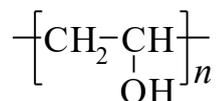
Полимеризация мономера винилацетата, синтезируемого реакцией между ацетальдегидом и ангидридом уксусной кислоты



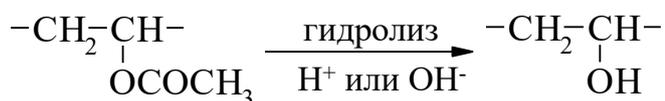
может осуществляться как в блоке, так в эмульсии или в растворе.

Поливинилацетат в первую очередь используют в производстве поливинилового спирта. Наряду с другими полимерами и соединениями поливинилацетат применяют в производстве адгезивных материалов, лаков и дисков для звукозаписи.

Поливиниловый спирт (ПВС) имеет следующую структуру:



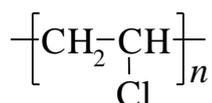
Полимер получают путем кислотного или щелочного гидролиза поливинилацетата:



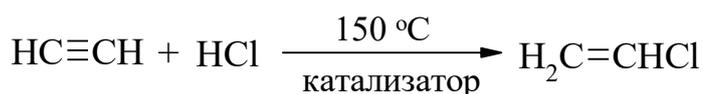
Однако даже после продолжительного гидролиза ПВС содержит порядка 1–2 мол. % непрореагировавших звеньев.

ПВС широко используется для стабилизации водных эмульсий и суспензий. Он также применяется в водостойких адгезивах. Кроме того, ПВС используют при производстве текстильного волокна. Волокно ПВС обладает отличной износостойкостью и имеет высокую разрывную прочность.

Поливинилхлорид общей формулой



получают в основном при эмульсионной и суспензионной полимеризации винилхлорида (ВХ). Мономер ВХ является продуктом крекинга этилендихлорида в паровой фазе и взаимодействия ацетилена с хлористым водородом:

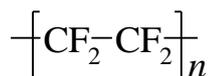


Эмульсионную полимеризацию ВХ инициируют окислительно-восстановительными системами (перекись водорода, персульфаты), в качестве дисперсионной среды используют воду. Эмульсионная полимеризация имеет преимущество в том, что реакцию можно проводить при низких температурах (порядка 20 °С), для блочной или суспензионной необходимы более высокие температуры (порядка 50–80 °С). А поскольку мономер при этих температурах представляет собой газ, то реакцию необходимо проводить в реакторе с повышенным давлением или в автоклаве.

Суспензионную полимеризацию проводят под давлением 6–8 атм при температуре 40–50 °С. К недостаткам относится трудность переработки суспензионного полимера из-за большего размера частиц и большей молекулярной массы.

ПВХ один из наиболее дешевых и широко используемых пластиков в мире. Его используют в крупномасштабном производстве изоляции для кабелей, труб и трубопроводов, различных деталей для оборудования, сложных пластиков и при получении волокна. Хлорированный ПВХ в основном используют при производстве адгезивов, покрытий и волокна.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ), известный под торговой маркой «тефлон», представляет собой полиэтилен, у которого все атомы водорода замещены на фтор:



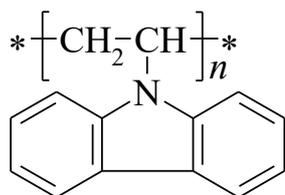
Используемый для полимеризации мономер тетрафторэтилена получают дихлорированием дихлортetraфторэтана, декарбоксилированием перфторпропионата натрия, пиролизом хлордифторметана.

Полимеризацию тетрафторэтилена проводят эмульсионным способом под действием окислительно-восстановительных пероксидных инициаторов, например пероксида водорода и сульфата железа (II). Полимеризация сопровождается выделением большого количества тепла и, если не принимать специальных мер, это может привести к сильному разогреву и взрыву.

ПТФЭ – полимер высокой степени кристалличности с $T_{пл} \sim 330^\circ\text{C}$. Механическая прочность полимера остается практически неизменной в широком интервале температур – от -100°C до $+350^\circ\text{C}$. Он не растворяется ни в одной из сильных кислот, включая горячую, дымящую азотную кислоту. Он также устойчив по отношению к коррозиям щелочам и большинству известных органических растворителей.

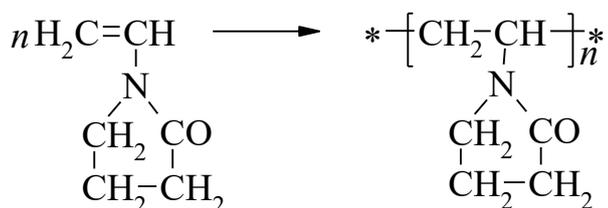
ПТФЭ используют при изготовлении труб и кранов насосов, где требуется высокая химическая стойкость, в бесшумных подшипниках. Из волокна изготовляют приводные ремни, покрытия для фильтров и другие подобные предметы, от которых требуется повышенная стойкость к действию кислот и щелочей.

Поливинилкарбазол получают из N-винилкарбазола. Структурная формула полимера следующая:



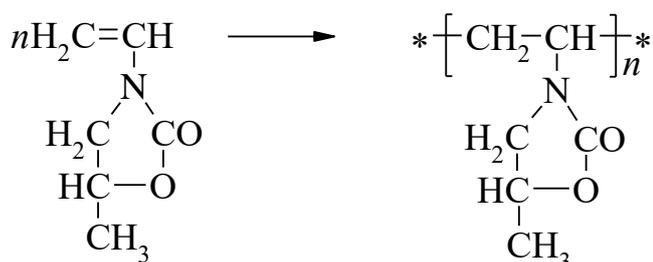
Полимеризацию инициируют с помощью пероксида бензоила. Полимер растворим в кетонах, простых эфирах, хлорированных углеводородах и т. д. Обычно он устойчив по отношению ко многим химическим реагентам и является хорошим заместителем материалов типа асбеста или слюды.

Поливинилпирролидон получают полимеризацией мономера N-винилпирролидона по радикальному или ионному механизмам, блочным методом или в растворе (под действием перекиси водорода):



Этот полимер широко известен как заменитель плазмы крови в экстренных случаях для сохранения жизни пострадавших. Соответствующие растворы полимера 2,3% -й концентрации применяют в качестве искусственной плазмы крови. Эти растворы отличаются стабильностью и могут использоваться независимо от группы крови пациента. Другое важное применение этого полимера – добавки ко многим основным красителям, где полимер усиливает тональность исходного красителя.

Поливинилоксазолидинон синтезируют из мономера N-винил-5-метил-2-оксазолидинона:



Как гомо-, так и сополимеры этого мономера водорастворимы, их часто используют в качестве комплексообразователей по отношению ко многим неорганическим и органическим соединениям.

Резиновые материалы

Резина (от лат. *resina* «смола») — эластичный материал, получаемый вулканизацией каучука.

Применяется для изготовления шин для различного транспорта, уплотнителей, шлангов, транспортёрных лент, медицинских, бытовых и гигиенических изделий и др.

Получают из натурального или синтетического каучука методом вулканизации - смешиванием с вулканизирующим веществом (обычно с серой) с последующим нагревом.

По степени вулканизации резина разделяется на мягкую (1—3 % серы), полутвёрдую и твёрдую (более 30 % серы) (эбонит). Плотность около 1200 кг/м³.

История резины

История резины начинается с открытием американского континента. Издревле коренное население Центральной и Южной Америки, собирая млечный сок т. н. каучуконосных деревьев (гевеи) получали каучук. Ещё Колумб обратил внимание, что применявшиеся в играх индейцев тяжёлые монолитные мячи из чёрной упругой массы, отскакивают намного лучше, чем известные европейцам кожаные. Кроме мячей каучук применялся в быту: изготовления посуды, герметизация днищ пирог, создание непромокаемых "чулков" (правда способ был довольно болезненным: ноги обмазывались каучуковой массой и держались над костром, в результате получалось непромокаемое покрытие); применялся каучук и как клей: с помощью него индейцы приклеивали перья к телу для украшения. Но сообщение Колумба о неизвестном веществе с необычными свойствами осталось незамеченным в Европе, хотя, несомненно, что конкистадоры и первые поселенцы Нового света широко использовали каучук.

По-настоящему Европа познакомилась с каучуком в 1738 г., когда вернувшийся из Америки путешественник Ш. Кодамин представил французской академии наук образцы каучука и продемонстрировал способ его получения. Первое время практического применения в Европе каучук не получил.

Первым и единственным применением в течение примерно 80 лет было изготовление ластиков для стирания следов карандаша на бумаге. Узость применения каучука обуславливалась высыханием и твердением каучука.

Лишь в 1823 году шотландский химик и изобретатель Чарльз Макинтош нашёл способ возвращения каучуку свойства эластичности. Он изобрёл также водонепроницаемую ткань, получаемую пропиткой плотной материи раствором каучука в керосине. Из этой материи стали изготавливать непромокаемые плащи (получившие по фамилии изобретателя ткани нарицательное название «макинтош»), галoши, непромокаемые почтовые сумки.

Но эти изделия из каучука имели существенный недостаток - затвердевали на холоде и размягчались в жару.

В 1839 году американский изобретатель Чарльз Гудьир нашёл способ температурной стабилизации эластичности каучука — смешиванием сырого каучука с серой и последующим нагревом. Этот метод получил название вулканизация, и, вероятно, является первым промышленным процессом полимеризации. Продукт, получаемый в результате вулканизации, был назван резиной. После открытия Гудьира резина стала широко

использоваться в машиностроении в качестве различных уплотнителей и рукавов и в зарождающейся электротехнике, индустрия которой остро нуждалась в хорошем изоляционном эластичном материале для изготовления кабелей.

Производство синтетических каучуков

После того, как резина стала широко применяться и природные источники каучука не могли покрыть возросшие потребности стало ясно, что надо найти замену сырьевой базе в виде каучуконосных плантаций. Проблема усугублялась тем, что плантациями монопольно владели несколько стран (основной из них была Великобритания), кроме того, сырьё было достаточно дорогим из-за трудоёмкости выращивания каучуконосов и сбора каучука и больших транспортных расходов.

Поиск альтернативного сырья шёл двумя путями:

- Поиск растений-каучуконосов, которых можно было бы культивировать в субтропическом и умеренном климате. В США инициаторами этого направления были Томас Эдисон и Генри Форд. В России и СССР над этой проблемой работал Николай Вавилов.

- Производство синтетических каучуков из нерастительного сырья. Начало этому направлению дали опыты Майкла Фарадея по исследованию химического состава и структуры каучука. В 1878 году Бушард открыл реакцию превращения изопрена в каучукоподобную массу. В 1910 году Иван Кондаков открыл реакцию полимеризации диметилбутадиена.

Интенсивно производство синтетических каучуков стало развиваться в СССР, который стал пионером в этой области. Это было связано с острой нехваткой резины для интенсивно развивающейся промышленности, отсутствием эффективных природных каучуконосов на территории и ограничение поставок каучуков из-за рубежа. Проблема налаживания крупнотоннажного промышленного производства синтетической резины была успешно решена.

Применение резины

Резина используется в производстве автомобильных, мотоциклетных и велосипедных шин, резино-технических изделий, - это транспортёрные ленты, приводные ремни, напорные и напорно-всасывающие рукава, дюритовые изделия, технические пластины, резиновые кольца различных уплотнителей, виброизоляторов и вибродемпферов, а также резиновых напольных покрытий и резиновой обуви например, сапог, галош.

Из резины изготавливаются презервативы (средство контрацепции), медицинские и защитные перчатки, специальные костюмы для войск химзащиты и гражданской обороны (ОЗК и Л-2).

Производство резинотехнических изделий

Прорезиненные ткани изготавливают из льняной, хлопчатобумажной или синтетической ткани пропиткой резиновым клеем (резиновая смесь, растворённая в бензине, бензоле или другом подходящем легколетучем органическом растворителе. После испарения растворителя получают прорезиненная ткань.

Для изготовления уплотнительных прокладок трубопроводов жидкостей и газов, работающих при высоких температурах (например, паропроводов), применяют паронит, получаемый смешиванием термостойкой резины с неорганическими наполнителями (асбестовые волокна, оксид свинца). Приготовленную смесь разбавляют до нужной консистенции бензином, прокатывают через вальцы и вулканизируют. Паронит выпускается в виде листов толщиной от 0,2 до 6 мм.

Для получения резиновых трубок и уплотнителей с различными профилями сырую резину пропускают через шприц-машину, в которых разогретая (до 100—110°) смесь продавливается через профилирующую головку. В результате получают профиль или трубу, которые помещают в пресс-форму и затем вулканизируют на вулканизационном прессе.

Изготовление дюритовых рукавов - резиновых шлангов, армированных волокнистой или проволочной оплёткой происходит следующим образом: из каландрованной резины вырезают полосы и накладывают их на металлический дорн, наружный диаметр которого равен внутреннему диаметру изготавливаемого рукава. Края полос смазывают резиновым клеем и прикатывают роликом, затем накладывают один или несколько парных слоев ткани либо оплетают металлической проволокой и промазывают их резиновым клеем, а сверху накладывают ещё слой резины. Далее собранную заготовку бинтуют увлажнённым бинтом и вулканизируют в автоклаве.

Производство автомобильных покрышек

Автомобильные камеры изготавливают из резиновых труб, шприцованных или склеенных вдоль камеры. Существует два способа изготовления камер: формовый и дорновый. Дорновые камеры вулканизируют на металлических или изогнутых дорнах. Эти камеры имеют один или два поперечных стыка. После стыкования камеры в месте стыка подвергают вулканизации. При формовом способе камеры вулканизируют в индивидуальных вулканизаторах, снабженных автоматическим регулятором температуры. После изготовления во избежание склеивания стенок, внутрь камеры вводят молотый тальк.

Автомобильные покрышки собирают на специальных станках из нескольких слоев особой ткани (корд), покрытой резиновым слоем. Тканевый

каркас, то есть скелет шины, тщательно прикатывают, а кромки слоев ткани заворачивают. Снаружи каркас покрывают двумя слоями металлокордного брекера, затем в беговой части покрывают толстым слоем резины, называемым протектором, а на боковины накладывают более тонкий слой резины. Собранный таким образом шину (сырую шину) подвергают вулканизации. Перед вулканизацией на внутреннюю часть сырой шины наносят антиадгезионную специальную разделительную смазку (окрашивают) для исключения прилипания к раздувающей диафрагме и лучшего скольжения диафрагмы во внутренней полости шины при формировании.

Композитные материалы

Понятие композитный (композиционный) материал .

Композиционный материал (КМ), композит — искусственно созданный неоднородный сплошной материал, состоящий из двух или более компонентов с четкой границей раздела между ними. В большинстве композитов (за исключением слоистых) компоненты можно разделить на *матрицу* (или *связующее*) и включенные в неё *армирующие элементы* (или *наполнители*). В композитах конструкционного назначения армирующие элементы обычно обеспечивают необходимые механические характеристики материала (прочность, жесткость и т. д.), а матрица обеспечивает совместную работу армирующих элементов и защиту их от механических повреждений и агрессивной химической среды.

Механическое поведение композиции определяется соотношением свойств армирующих элементов и матрицы, а также прочностью связей между ними. Характеристики и свойства создаваемого изделия зависят от выбора исходных компонентов и технологии их совмещения.

При совмещении армирующих элементов и матрицы образуется композиция, обладающая набором свойств, отражающими не только исходные характеристики его компонентов, но и новые свойства, которыми отдельные компоненты не обладают. Например, наличие границ раздела между армирующими элементами и матрицей существенно повышает трещиностойкость материала, и в композициях, в отличие от однородных металлов, повышение статической прочности приводит не к снижению, а, как правило, к повышению характеристик вязкости разрушения.

Компоненты композитных материалов.

Для создания композиции используются самые разные армирующие наполнители и матрицы. Это — гетинакс и текстолит (слоистые пластики из

бумаги или ткани, склеенной термореактивным клеем), стекло- и графитопласт (ткань или намотанное волокно из стекла или графита, пропитанные эпоксидными клеями), фанера. Есть материалы, в которых тонкое волокно из высокопрочных сплавов залито алюминиевой массой. Булат — один из древнейших композиционных материалов. В нём тончайшие слои (иногда нити) высокоуглеродистой стали «склеены» мягким низкоуглеродным железом.

Материаловеды экспериментируют с целью создать более удобные в производстве, а значит — и более дешёвые материалы. Исследуются саморастущие кристаллические структуры, склеенные в единую массу полимерным клеем (цементы с добавками водорастворимых клеев), композиции из термопласта с короткими армирующими волокнами и прочее.

Классификация композитов.

Композиты обычно классифицируются по виду армирующего наполнителя:

- волокнистые (армирующий компонент — волокнистые структуры);
- слоистые;
- наполненные пластики (армирующий компонент — частицы)
- насыпные (гомогенные),
- скелетные (начальные структуры, наполненные связующим).

Также композиты иногда классифицируют по материалу матрицы:

- композиты с полимерной матрицей,
- композиты с керамической матрицей,
- композиты с металлической матрицей,
- композиты оксид-оксид.

Преимущества и недостатки композиционных материалов

Главное преимущество КМ в том, что материал и конструкция создается одновременно. Исключением являются препреги, которые являются полуфабрикатом для изготовления конструкций.

Стоит сразу оговорить, что КМ создаются под выполнение данных задач, соответственно не могут вмещать в себя все возможные преимущества, но, проектируя новый композит, инженер волен задать ему характеристики значительно превосходящие характеристики традиционных материалов при выполнении данной цели в данном механизме, но уступающие им в каких-либо других аспектах. Это значит, что КМ не может быть лучше традиционного материала во всём, то есть для каждого изделия

инженер проводит все необходимые расчёты и только потом выбирает оптимум между материалами для производства.

- высокая удельная прочность (прочность 3500 МПа)
- высокая жёсткость (модуль упругости 130...140 — 240 ГПа)
- высокая износостойкость
- высокая усталостная прочность
- из КМ возможно изготовить размеростабильные конструкции
- легкость

Причём, разные классы композитов могут обладать одним или несколькими преимуществами. Некоторых преимуществ невозможно добиться одновременно.

Композиционные материалы имеют достаточно большое количество недостатков, которые сдерживают их распространение.

Высокая стоимость.

Высокая стоимость КМ обусловлена высокой наукоёмкостью производства, необходимостью применения специального дорогостоящего оборудования и сырья, а следовательно развитого промышленного производства и научной базы страны. Однако это справедливо лишь при замене композитами простых прокатных изделий из черных металлов. В случае легких изделий, изделий сложной формы, коррозионно-стойких изделий, высокопрочных диэлектрических изделий композиты оказываются в выигрыше. Причем стоимость композитных изделий зачастую оказывается ниже аналогов из цветных металлов или нержавеющей стали.

Анизотропия — зависимость свойств КМ от выбора направления измерения. Например, модуль упругости однонаправленного углепластика вдоль волокон в 10-15 раз выше, чем в поперечном.

Для компенсации анизотропии увеличивают коэффициент запаса прочности, что может нивелировать преимущество КМ в удельной прочности. Таким примером может служить опыт применения КМ при изготовлении вертикального оперения истребителя МиГ-29. Из-за анизотропии применявшегося КМ вертикальное оперение было спроектировано с коэффициентом запаса прочности кратно превосходящим стандартный в авиации коэффициент 1,5, что в итоге привело к тому, что композитное вертикальное оперение МиГ-29 оказалось равным по весу

конструкции классического вертикального оперения, сделанного из дюралюминия.

Тем не менее, во многих случаях анизотропия свойств оказывается полезной. Например трубы, работающие при внутреннем давлении испытывают в два раза большие разрывающие напряжения в окружном направлении по сравнению с осевым. Следовательно труба не должна быть равнопрочной во всех направлениях. В случае композитов это условие легко обеспечить, увеличив вдвое армирование в окружном направлении по сравнению с осевым.

Низкая ударная вязкость также является причиной необходимости повышения запаса прочности. Кроме этого, низкая ударная вязкость обуславливает высокую повреждаемость изделий из КМ, высокую вероятность возникновения скрытых дефектов, которые могут быть выявлены только инструментальными методами контроля.

Высокий удельный объем является существенным недостатком при применении КМ в областях с жесткими ограничениями по занимаемому объёму. Это относится, например, к области сверхзвуковой авиации, где даже незначительное увеличение объёма самолёта приводит к существенному росту волнового аэродинамического сопротивления.

Композиционные материалы гигроскопичны, то есть склонны впитывать влагу, что обусловлено несплошностью внутренней структуры КМ. При длительной эксплуатации и многократном переходе температуры через 0 по Цельсию вода, проникающая в структуру КМ, разрушает изделие из КМ изнутри (эффект по природе аналогичен разрушению автомобильных дорог в межсезонье). Справедливости ради нужно отметить, что указанный недостаток относится к композитам первых поколений, которые имели недостаточно эффективное сцепление связующего с наполнителем, а также большой объем каверн в матрице связующего. Современные типы композитов с высокой адгезией связующего к наполнителю (достигается применением специальных замасливателей), получаемые методами вакуумного формования с минимальным количеством остаточных газовых каверн этому недостатку неподвержены, что позволяет в частности строить композитные корабли, производить композитную арматуру и композитные опоры воздушных линий электропередач.

Тем не менее КМ могут впитывать другие жидкости, обладающие высокой проникающей способностью, например, авиационный керосин или другие нефтепродукты.

При эксплуатации КМ могут выделять пары, которые часто являются токсичными. Если из КМ изготавливают изделия, которые будут

располагаться в непосредственной близости от человека (таким примером может послужить композитный фюзеляж самолета Boeing 787 Dreamliner), то для одобрения применяемых при изготовлении КМ материалов требуются дополнительные исследования воздействия компонентов КМ на человека.

Композиционные материалы могут иметь низкую эксплуатационную технологичность, низкую ремонтпригодность и высокую стоимость эксплуатации. Это связано с необходимостью применения специальных трудоёмких методов (а подчас и ручного труда), специальных инструментов для доработки и ремонта объектов из КМ. Часто изделия из КМ вообще не подлежат какой-либо доработке и ремонту.

ЛЕКЦИЯ № 11. Сырьё, применяемое для производства жирных кислот и спиртов

План:

- 1. Сырьё и методы производства жирных спиртов***
- 2. Производство жирных кислот***

Сырьё и методы производства жирных спиртов.

В ряде процессов *получения жирных спиртов*, описанных в литературе, в качестве сырья используются металлические соли жирных кислот, а не эфиры.

В редких случаях для *получения жирных спиртов* используется метод восстановления соответствующего эфира активированным алюминием в абсолютном спирте или при помощи метилового спирта при 200 - 500Э в присутствии окисного бариево-хромового катализатора. Жирные спирты получают также из соответствующих жирных нитрилов восстановлением последних в амины с последующей обработкой аминов азотистой кислотой.

Другой, более важный способ *получения жирных спиртов* состоит в прямом или косвенном восстановлении жирных кислот. Последние применяют как в виде очищенных индивидуальных кислот, так и в виде смесей, получаемых омылением естественных жиров с последующим частичным отделением менее желательных составных частей. Так, восстановление технической стеариновой кислоты приводит к образованию смеси цетилового и стеарилового спиртов. Применение смеси кислот целесообразно в том случае, если получающаяся из нее смесь спиртов образует сульфат с особенно ценными свойствами, как, например, в случае кокосового и пальмового масел. Хорошо известным методом получения жирных спиртов является метод каталитической гидрогенизации эфиров низших спиртов и жирных кислот.

При комплексной переработке указанных жиров, *получение жирных спиртов* ведут следующим образом. Фильтрованный и нагретый до 80 С кашалотовый жир загружают в автоклав с мешалкой. Одновременно туда же подают раствор каустической соды 40 - 45 % - ной концентрации. Омыление кашалотового жира происходит при температуре 80 - 200 С и давлении 12 - 15 атм. Процесс омыления ведут периодически или непрерывно. В последнем случае используют два автоклава, связанных общей коммуникацией для передачи омыляемой массы из одного автоклава в другой. Поступление жира и каустической соды в первый автоклав происходит непрерывно с точной дозировкой.

Производство жирных кислот. Производство жирных кислот, главного компонента мыла, основано на гидролизе животных жиров (сала), и в настоящее время технология их получения заключается в паровом расщеплении жиров и масел до кислот и глицерина. Как правило, это непрерывный процесс, в ходе которого жиры и масла (триглицериды) поступают снизу цилиндрического реактора, а сверху подается перегретый пар. Гидролиз происходит при 260 - 250 С. Реактор длиной 35 метров и внутренним диаметром 1 4 метра может производить до 4500 кг кислот в час. Растворимость водонерастворимых триглицеридов улучшается в ходе гидролиза и контролируется измерением кислотного числа по высоте реактора. Кислоты из зоны реакции отводятся постепенно. Вода со дна реактора насыщается глицерином и собирается для дальнейшего использования в качестве теплоносителя.

Рассматривая *производство жирных кислот*, следует отметить многообразие способов и аппаратного оформления технологического процесса, что определенным образом сказывается на технико-экономических показателях. Применение того или иного метода производства и дальнейшее его развитие должно всегда просматриваться сквозь призму экономики. Только экономически оправданный метод может найти реализацию в промышленности.

Процесс *производства жирных кислот* состоит из расщепления жирового сырья безреактивным методом или омыления его каустической содой с последующим разложением серной кислотой, вакуумной дистилляции и ректификации.

В *производстве жирных кислот* марганцевые катализаторы (высшие окислы марганца, полученные из перманганата калия, стеараты, нафтенаты, ацетаты марганца, MnO_2) используют очень широко; реже применяют кобальтовые катализаторы и, ограниченно (в лабораториях), органические перекиси.

Главная цель *производства жирных кислот* из парафина - получение полупродуктов для мыловаренной промышленности с целью замены пищевых жиров, которые в 2 - 3 раза дороже, чем синтетические кислоты, и дефицитны.

Кубовый остаток *производства жирных кислот*, употребляемых в резиновых смесях, характеризуется следующими показателями: удельный вес-0 956, ; молекулярный вес - 450, кислотное число - 100 - 116, число омыления - 144 - 155, йодное число - 1 4, эфирное число-58, температура плавления-58 С.

Получение н-парафинов для *производства жирных кислот* и спиртов. Сырьем для получения н-парафинов с числом углеродных атомов в молекуле 10 и более являются различные нефтяные фракции, выделяемые в процессе переработки нефти.

Большое развитие получает *производство жирных кислот* и их производных на основе окисления твердых и жидких парафиновых углеводородов периодическим и непрерывным способами.

На нефтехимических установках для *производства жирных кислот* и полиэтилена трубопроводы монтируют из хромоникельмолибденовой стали марки Х18Н12М2Т, обладающей повышенной коррозионной стойкостью в агрессивных средах.

Контрольные вопросы:

1. Из какого сырья производят жирные кислоты?
2. Как производят жирные спирты?
3. Какие катализаторы используют в производстве жирных кислот?
4. Что служит сырьём для получения н-парафинов?

ЛЕКЦИЯ № 12. Растворители и экстрагенты

План:

1. *Определение растворителя*
2. *Классификация растворителей*
3. *Требования к экстрагентам*
4. *Самые распространённые экстрагенты и растворители*

Определение растворителя.

Растворитель — жидкое, твёрдое или газообразное вещество, способное растворять другие твёрдые, жидкие или газообразные вещества, которые растворяются в определённом объёме растворителя при заданной температуре. Обычно используются как органические растворители в химчистках (например, тетрахлорэтилен), как растворители (например, толуол, скипидар), для удаления лаков и клея (ацетон, метиловый спирт, этилацетат), в моющих средствах (цитрусовые терпены), в парфюмерии (этанол) и в химическом синтезе. Обычно растворитель и растворяемое вещество одинаковы по своей природе — подобное растворяется в подобном, то есть полярный растворитель подходит к полярному веществу. Например высшие спирты растворяются в низших.

Классификация растворителей.

Существуют определённые принципы классификации растворителей. Очевидна качественная классификация, основанная на природе растворителя:

- органический или неорганический
- жидкий и твёрдый
- апротонный (ни акцептор, ни донор протонов, т.е. не обладающий ни кислотными, ни основными свойствами), амфипротный (акцептор и донор протонов, т.е. обладающий и основными, и кислотными свойствами), и прототфильный (обладающий преимущественно основными свойствами)

Существует также ряд количественных и полуколичественных классификаций.

Очень часто, особенно в органической химии, возникает необходимость сравнить несколько растворителей для нахождения оптимального растворителя для кристаллизации, хроматографии, проведения реакции, получения концентрированного раствора. При этом пользуются

принципами «Подобное растворяется в подобном», а также понятием о «полярности» растворителя, который тем не менее часто применяется качественно на основании специфических фактов о растворимости конкретных соединений. Абсолютного количественного показателя, характеризующего полярность, нет. Часто его оценивают при помощи: диэлектрической проницаемости растворителя, его дипольному моменту. Существуют также специфические способы оценки полярности растворителя, к примеру, понятие о поляризуемости растворителя, принятой для 80 % этанол за 0. В Хроматографии также встречается понятие элюотропный ряд. Их составляют согласно возрастанию элюирующей способности растворителя, то есть, для каждого сорбента существует свой элюотропный ряд.

Требования к экстрагентам.

Экстрагент в процессе экстракции БАВ играет особо важную роль. Он должен обладать способностью проникать через стенки клетки, избирательно растворять внутри клетки биологически активные вещества, после чего последним необходимо пройти через различные твердые оболочки и выйти за пределы растительного материала. К экстрагентам предъявляются определенные требования, вытекающие из специфических особенностей фармацевтического производства. Экстрагент должен обладать:

- избирательностью, т. е. максимально растворять лекарственные вещества, и минимально — балластные вещества;
- высокой смачивающей способностью, обеспечивающей хорошее проникновение его через поры материала и стенки клеток;
- способностью препятствовать развитию в вытяжке микрофлоры;
- летучестью, возможно низкой температурой кипения, легкой регенерируемостью;
- минимальной токсичностью и огнеопасностью;
- доступностью по стоимости.

Из двух равноценных экстрагентов выбирают менее огнеопасный, доступный по цене, фармакологически менее вредный и т. д. Если же экстрагент не удовлетворяет указанным требованиям, то применяют смеси, например, подкисленную воду, спирт с водой, эфир со спиртом и т. п.

Одним из наиболее часто применяемых экстрагентов является вода, которая обладает следующими преимуществами:

- хорошо проникает через клеточные оболочки, не пропитанные гидрофобными веществами;
- растворяет и извлекает многие вещества лучше других

жидкостей;

- фармакологически индифферентна;
- повсеместно распространена;
- негорюча и невзрывоопасна;
- доступна по стоимости.

Однако как экстрагент имеет ряд отрицательных сторон, например:

- не растворяет и не извлекает гидрофобные вещества;
- не обладает антисептическими свойствами, вследствие чего в водных извлечениях могут развиваться микроорганизмы, способные вызвать порчу получаемого извлечения;
- за счет воды происходит гидролитическое расщепление многих веществ, особенно при высокой температуре;
- в водной среде ферменты могут расщеплять лекарственные вещества и т. д.

Самые распространённые экстрагенты и растворители.

Этиловый спирт — наиболее часто применяемый экстрагент после воды.

Спирт как экстрагент:

- является хорошим растворителем многих соединений, которые не извлекаются водой, например жиры, алкалоиды, хлорофилл, гликозиды, эфирные масла, смолы и др;
- обладает антисептическими свойствами (в спиртоводных растворах более 20% не развиваются микроорганизмы и плесени);
- чем крепче спирт, чем менее возможны в его средах гидролитические процессы. Спирт инактивирует ферменты;
- достаточно летуч, поэтому спиртовые извлечения легко сгущаются и высушиваются до порошкообразных веществ. Для сохранения термолабильных веществ выпаривание и сушка проводятся под вакуумом;
- является лимитированным продуктом, отпускается фармацевтическим производством в установленном порядке;
- значительно труднее, чем вода, проникает через стенки клеток, отнимая воду у белков и слизистых веществ, превращая их в осадки, закупоривающие поры клеток и тем самым ухудшающие диффузию. Чем ниже концентрация спирта, тем легче он проникает внутрь клеток;
- фармакологически неиндифферентен; он оказывает как местное, так и общее действие, что необходимо учитывать при производстве извлечений;
- горюч и огнеопасен.

Итак, спирт-экстрагент имеет более широкий диапазон извлечения БАВ, чем вода, причем его извлекающая способность зависит от концентрации. При экстрагировании этанолом в концентрации не менее 70% получают вытяжки, свободные от биополимеров (белков, слизи, пектинов).

Ацетон (CH_3COCH_3). Бесцветная жидкость с характерным запахом. Относительная плотность 0,798. Кипит при 56,2 °С. С водой и органическими растворителями смешивается во всех отношениях. Применяют как экстрагент для алкалоидов, смол, масел и др.

Этиловый эфир ($\text{CH}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$). Бесцветная, легкоподвижная жидкость с чрезвычайной летучестью, температура кипения — от 34 до 36 °С. Растворим в 12 частях воды, смешивается во всех соотношениях с ацетоном, спиртом, петролейным эфиром, жирными и эфирными маслами. Удельный вес 0,714 (при 20 °С). Пары эфира имеют большой удельный вес (2,56 по отношению к воздуху), они стелются по полу, ядовиты, могут перемещаться и накапливаться далеко от источника испарения эфира. При соприкосновении с огнем или горячими предметами могут дать взрыв большой силы (температура вспышки эфира 40 °С). Поэтому при работе с эфиром необходимо соблюдение особых мер безопасности, что ограничивает его применение как экстрагента. Этилацетат в смеси с этанолом в соотношении 9:1 используют при жидкостной экстракции флавокоидов в производстве фламина.

Хлороформ (CHCl_3). Бесцветная, прозрачная, легколетучая жидкость, смешивающаяся во всех соотношениях со спиртом, эфиром, бензином, со многими жирными и эфирными маслами, в воде растворима (1:200) и не смешивается с глицерином. Удельный вес 1,52, кипит при 59,5—62 °С. Пары хлороформа ядовиты, но не горючи и не взрывоопасны.

Является хорошим растворителем для многих лекарственных веществ: алкалоидов, гликозидов, масел и т. д.

Дихлорэтан ($\text{C}_1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). Бесцветная, прозрачная жидкость, несмешивающаяся с водой. Имеет запах, напоминающий хлороформ. Плотность 1,252—1,235. Температура кипения 83,0—84,0 °С. Смешивается со спиртом и эфиром, жирами, минеральными маслами, смолами. Дихлорэтан малоогнеопасен (температура воспламенения 21,1 °С). При вдыхании паров вызывает отравление. Дихлорэтан в смеси с хлороформом (при плотности 1,315) применяется для экстрагирования гликозидов.

Хлористый метилен (CH_2Cl_2). Экстрагент Q высокой относительной плотностью — 3,33 и температурой кипения 41 °С. Применяется для экстрагирования гидрофобных веществ (гликозидов, алкалоидов и др.)»

Метанол, метиловый, или древесный спирт (CH_3OH). В настоящее время получается синтетически. Прозрачная, бесцветная жидкость со слабым запахом, напоминающим этиловый спирт. Смешивается с водой во всех отношениях, образуя прозрачные растворы без следов помутнения и опалесценции. Плотность не более 0,793. Температура кипения 64—67 °С. Сильный яд. Прием внутрь 10 мл вызывает атрофию зрительного нерва, дозы 15—20 мл смертельны. К работе с метиловым спиртом допускаются лишь после специального инструктажа. Хранят в опломбированной таре. Применяется при экстрагировании кумаринов. Для разделения смеси гликозидов используют смесь метанола и воды (плотность 0,9464).

Масла растительные. Применяют масла растительные холодного прессования, хорошо отстоявшиеся; желтого цвета. Чаще всего применяют персиковое, миндальное и подсолнечное масла. Жирные масла смешиваются с эфиром, хлороформом, бензином, эфирными маслами и минеральными маслами. Все масла, кроме касторового, не смешиваются со спиртом и водой. Прогоркают, что влечет за собой повышение кислотного числа. Жирные масла обладают избирательной способностью как экстрагенты.

Сжиженные газы. Перспективными для экстрагирования являются предлагаемые в последнее время сжиженные газы: углерода диоксид, пропан, бутан, жидкий аммиак, хладоны (хлорфторпроизводные углеводородов) и др. Сжиженный углерода диоксид хорошо извлекает эфирные, жирные масла и другие гидрофобные вещества. Гидрофильные вещества хорошо экстрагируются сжиженными газами с высокой диэлектрической проницаемостью (аммиак, метил хлористый, метиленоксид и др.)

Исследованиями, проведенными в ГНЦЛС, показано, что наиболее селективным растворителем в отношении эфирных масел является хладон-С318 ($4\text{-C}_4\text{F}_8$), практически не извлекающий жирных масел. Хладон-11 (CCl_3F), хладон-12 (CCl_2F_2) и хладон-22 (CHClF_2) извлекают эфирные и жирные масла, каротиноиды, терпеноиды и другие природные вещества.

Экстрагирование сжиженными газами проводится под давлением, при снятии которого экстрагент улетучивается, а экстрактивные вещества остаются в чистом виде.

Контрольные вопросы:

1. Дайте общую характеристику растворителям.
2. Что такое экстрагент?
3. Где применяют экстрагенты?
4. Какие наиболее часто применяемые растворители и экстрагенты вы знаете?
5. Какие требования предъявляются к экстрагентам?

ЛЕКЦИЯ № 13. Пестициды и средства защиты растений

Пестициды План:

1. *Пестициды*
2. *Инсектициды*
3. *Гербициды*
4. *Фунгициды*
5. *Ретарданты*

. *Пестициды* – собирательный термин, охватывающий химические соединения различных классов, применяемые для борьбы с вредными организмами в сельском хозяйстве, здравоохранении, промышленности, нефтедобыче и многих других случаях.

Пестициды начали использовать еще в войсках Александра Македонского для борьбы с паразитами человека (например, порошок долматской ромашки). В здравоохранении пестициды применяют в качестве дезинфицирующих средств и для борьбы с членистоногими – переносчиками таких опасных заболеваний, как малярия, чума, туляремия, энцефалит, сонная и слоновая болезнь, многие кишечные заболевания. Кроме того, пестициды используют в промышленности – для предохранения неметаллических материалов (полимеров, древесины, текстильных изделий), борьбы с обрастанием морских судов, особенно в южных морях, для борьбы с сероводородобразующими бактериями, для предохранения труб от коррозии.

В наибольших масштабах пестициды используют в сельском хозяйстве для борьбы с членистоногими (*инсектициды* и *акарициды*), нематодами (*нематоциды*), грибными (*фунгициды*) и бактериальными (*бактерициды*) заболеваниями растений и животных, а также для борьбы с сорняками (*гербициды*).

К пестицидам относят также регуляторы роста растений (*ретарданты*), используемые для борьбы с полеганием различных культур, для дефолиации (удаления листьев) и десикации (подсушивания растений на корню), чтобы облегчить уборку урожая, а также для предохранения от заморозков и засухи.

Формы применения пестицидов: *порошки* – для опыливания или опудривания; *гранулированные* (зернистые) – для обработки растений, и для

внесения в почву; *микрокапсулированные* – для обработки растений и для внесения в почву; *растворы и концентраты эмульсий* – для опрыскивания; *аэрозоли* и др.

Инсектициды. Переходя к характеристике современных пестицидов, отметим, что в качестве инсектицидов для борьбы с членистоногими используют главным образом фосфорорганические соединения, синтетические пиретроиды и частично, в основном в Африке, Китае и Южной Азии, хлорорганические соединения.

Фосфорорганические инсектициды. Самым распространенным органическим соединением фосфора, получившим большое распространение в качестве инсектицида, является карбофос.

Основным способом получения карбофоса является присоединение диметилдитиофосфорной кислоты к эфиру малеиновой кислоты. Реакция протекает очень легко в присутствии основных катализаторов в среде различных органических растворителей:

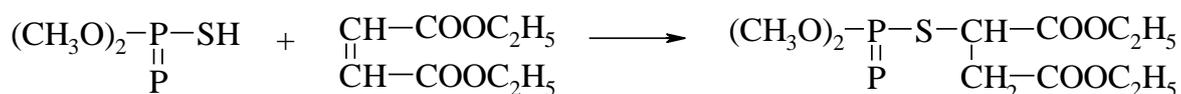


Рисунок 1

Полученный карбофос содержит небольшие количества триметилдитиофосфата, диэтилмалеата и растворитель. В качестве растворителя при синтезе карбофоса чаще всего используют ксилол. Выход карбофоса по этой реакции более 80 % от теоретического.

Очистку карбофоса от летучих примесей, в том числе от триметилдитиофосфата, можно проводить отгонкой с острым паром, а от избытка диметилдитиофосфорной кислоты – отмывкой щелочами или раствором сульфида натрия. Не прореагировавший диэтилмалеат гидролизуют. Для устранения неприятного запаха препарат подвергают окислению кислородом в присутствии тяжелых металлов.

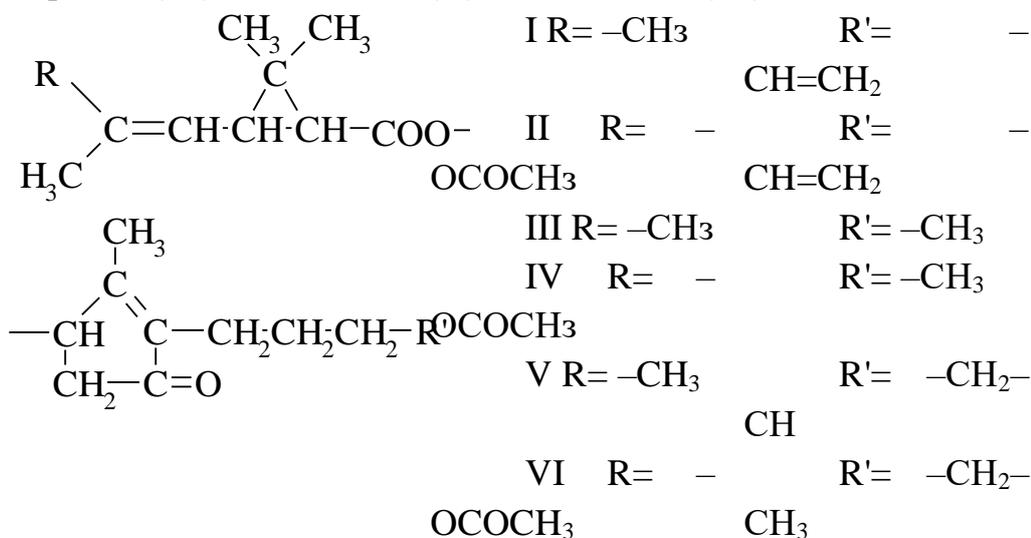
Поскольку фосфорорганические инсектициды обычно способны к биоразложению путем гидролиза, то при их использовании почти не возникает проблемы персистентных остатков. Поэтому они и по сей день сохраняют свое доминирующее положение среди полевых инсектицидов.

В то же время из-за широкого использования эффективность веществ этого класса все более уменьшается вследствие возрастания резистентности насекомых к фосфорорганическим инсектицидам.

Синтетические пиретроиды. Применение пиретринов в виде размолотых в тонкий порошок цветов далматской ромашки для борьбы

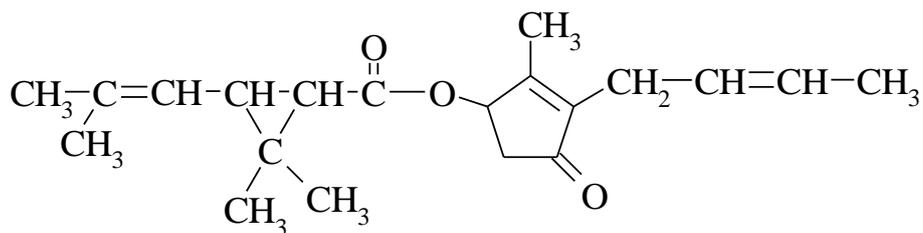
с вредными насекомыми было известно еще до нашей эры, однако строение их было установлено только в пятидесятых годах XX в.

Действующее инсектицидное начало цветов далматской ромашки состоит из следующих веществ: пиретрин I (I), пиретрин II (II), цинерин I (III), цинерин II (IV), жасмолин I (V), жасмолин II (VI):



Получают пиретрины экстракцией измельченных цветков ромашки (пиретрума) смесью полярных и неполярных растворителей (метанол – керосин), реже одним каким-либо растворителем (хлористый метилен, дихлорэтан и другие хлорированные углеводороды). Технический 25 %-й экстракт содержит 10 % пиретрина I, 9 % пиретрина II, 3 % цинерина I, около 3 % цинерина II и следы жасмолинов. В связи с тем, что процесс получения природных пиретринов и цинеринов сложен, разработаны и предложены для применения различные их синтетические аналоги, так называемые «синтетические пиретроиды».

Использование синтетических пиретроидов в практических условиях обходится на 10–20 % дешевле, чем природных препаратов, выделенных из цветов далматской ромашки. Практическое применение для борьбы с вредными насекомыми (главным образом с мухами) получил синтетический пиретроид – аллетрин:

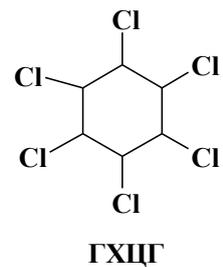


àëëàððèí

Синтетические пиретроиды получают взаимодействием хлорангидрида монокарбоновой кислоты с соответствующим спиртом в присутствии третичных аминов (пиридина или триэтиламина).

Хлорорганические инсектициды.

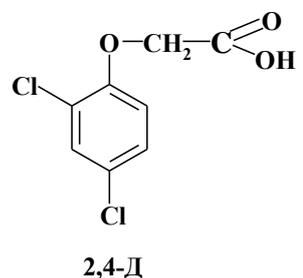
Гексахлорциклогексан (ГХЦГ) – моноциклическое хлорпроизводное, имеющее практическое значение. В промышленности ГХЦГ получают хлорированием бензола, циклогексана или циклогексена.



Для борьбы с вредителями растений гексахлорциклогексан используется в виде 99,5–100 % γ -изомера (препарат линдан). Объемы применения ГХЦГ постоянно сокращаются в связи с возможностью накопления в тканях животных и попадания в молоко и мясо.

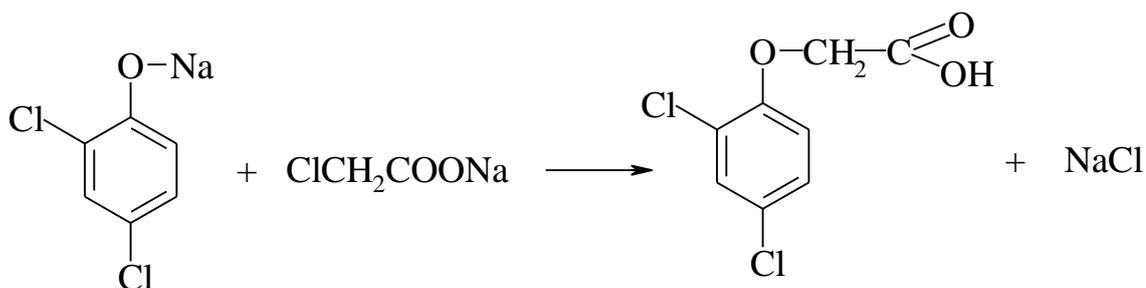
Гербициды.

Ассортимент гербицидов весьма значителен. Препаратами, не потерявшими своего значения и сейчас, являются 2, 4-Д (2,4-дихлороксифеноксикислотная кислота), 2М-4Х (2-метил-4-хлор-феноксикислотная кислота) и их производные, которые используют для борьбы с сорняками в посевах зерновых культур.



Феноксикислотные кислоты получают в промышленности взаимодействием соответствующего фенолята натрия с хлоруксусной кислотой.

Известно большое число методов получения 2,4-Д, но практическое значение для промышленного производства имеет конденсация солей монохлоруксусной кислоты с 2,4-дихлор-фенолятами щелочных металлов или аммония в водной или безводной среде:



Для уменьшения гидролиза монохлоруксусной кислоты реакцию можно проводить с избытком 2,4-дихлорфенолята, который удаляют после подкисления реакционной среды отгонкой с острым паром. Отогнанный с паром 2,4-дихлорфенол далее может быть возвращен в процесс. Для

подавления гидролиза к реакционной смеси предложено также добавлять хлористый натрий. При использовании 2 моль 2,4-дихлор-фенолята натрия на 1 моль монохлорацетата натрия выход достигает 94 % от теоретического, тогда как без избытка фенолята в аналогичных условиях он не превышает 83 %. Следует отметить, что для производства 2,4-Д целесообразно применять, возможно, более чистый 2,4-дихлор-фенол, чтобы уменьшить расход ценного монохлорацетата на образование побочных продуктов. Кроме того, при использовании чистого 2,4-дихлорфенола получается 2,4-Д более высокого качества.

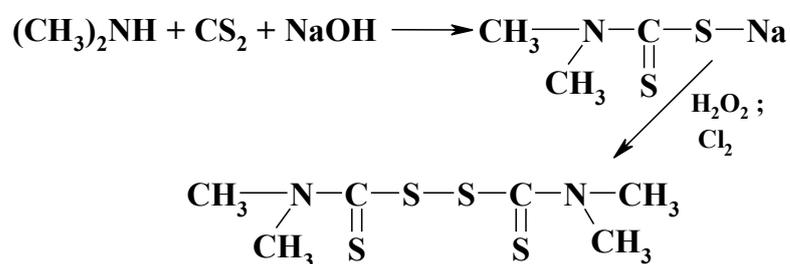
Технический препарат почти всегда содержит небольшое количество 2,4-дихлорфенола и вследствие этого обладает неприятным запахом. Но эффективность 2,4-Д и её солей в борьбе с различными сорными растениями значительно ниже эффективности эфиров 2,4-дихлорфенокси-уксусной кислоты.

Из большого числа изученных эфиров этой кислоты практическое применение нашли этиловый, изопропиловый, бутиловый и др. Промышленное производство эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты осуществляется этерификацией кислоты соответствующими спиртами в присутствии кислотных катализаторов с отгонкой воды в виде азеотропной смеси с органическим растворителем или хлорированием эфиров феноксиуксусной кислоты.

Из препаратов для борьбы с сорняками в посевах злаков укажем также на производные арилоксифеноксипропионовой кислоты, а для борьбы с сорняками в посевах сахарной свеклы успешно применяется препарат фюзилад-супер. В настоящее время широко применяются более десяти препаратов производных сульфонилмочевины.

Фунгициды.

В качестве фунгицидов и протравителей семян в значительных количествах используются дитиокарбаматы. Среди дитиокарбаматных следует назвать набам, синтезируемый на основе этилендиамина. Так как разбавленные растворы набамы окисляются на воздухе, его переводят в более стабильное цинковое (цинеб) или марганцевое (манеб) производное:



Дитиокарбаматы – дешевые и высокоактивные фунгициды, которые до сих пор пользуются большим спросом.

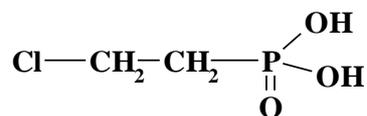
Большим достижением последних десятилетий является открытие системного фунгицидного действия у бенлата, производных триазола и морфолина.

Наиболее распространенными препаратами триазолового ряда являются байтан и байлетон (действующее вещество – 3,3-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазолил-1-)- 1-(4-хлорфенокси)бутанон-2) и пропиконазол (действующее вещество – пропил-1-[2-(2,4-дихлорфенил)-1,3-диоксолан-2-ил-метил]-1Н-1,2,4-триазол).

Ретарданты.

Большое значение имеет борьба с полеганием особенно зерновых культур, при котором теряется до 20 % урожая.

Средства борьбы с полеганием – ретарданты в настоящее время также находят широкое применение в сельском хозяйстве. Наибольшее распространение получили хлорхолинхлорид и 2-хлорэтилфосфовая



этрел

кислота (этрел).

Бытует мнение, что применение пестицидов представляет большую опасность для человека и животных. Это связано с применявшимися ранее очень ядовитыми соединениями мышьяка. Современные пестициды за редким исключением обладают низкой токсичностью, приближающейся к токсичности поваренной соли, и во много раз менее ядовиты, чем кофеин. Отметим также, что современные пестициды в течение одного вегетационного периода полностью разрушаются в окружающей среде.

Контрольные вопросы:

1. Какие средства защиты растений вы можете назвать?
2. Что такое пестициды?
3. Дайте определение гербицидам.
4. Механизм действия фунгицидов.
5. Охарактеризуйте ретарданты.

ЛЕКЦИЯ № 14. Ферментные препараты

План:

1. Ферменты (энзимы)
2. Самые распространённые ферментные препараты и их применение

Ферменты (энзимы).

Ферменты, или энзимы, — это белки животных, микроорганизмов и растений, способные ускорять течение химических процессов в клетках и жидкостях организма. Ни одна биохимическая реакция в организме не проходит без участия ферментов. Механизм действия их объясняется по-разному, однако в основе всех гипотез лежит одна общая идея: фермент обязательно вступает во временное соединение с субстратом, образуя комплекс фермент — субстрат.

Влияют на ферментную активность концентрации ферментов и субстрата. Начальная скорость реакции пропорциональна количеству добавляемого фермента: чем больше фермента, тем быстрее расходуется субстрат. При малых концентрациях субстрата скорость реакции изменяется почти прямо пропорционально увеличению его концентрации. Затем при определенной концентрации субстрата она достигает постоянного значения.

Многие ферменты не могут быть катализаторами при отсутствии коферментов — веществ, которые помимо субстрата и фермента необходимы при большинстве реакций. Каталитическая активность ферментов зависит от присутствия таких металлов, как железо, медь, марганец, магний, кальций, цинк, молибден. На интенсивность ферментативного катализа влияет концентрация некоторых тяжелых металлов в субстрате. Катионы серебра, ртути, свинца являются ингибиторами почти для всех ферментов.

В любой клетке животного организма много различных механизмов, регулирующих активность ферментов. Один из них — изменение конфигурации и активности аллостерических центров. Организм животных не может усвоить основные питательные вещества (углеводы, протеин, жиры) в том виде, в каком они находятся в корме. Только после воздействия различных ферментов они расщепляются до более простых веществ, которые и усваиваются.

На первом этапе практического использования ферментов применяли препараты животного синтеза, источником которых служили органы и ткани животных. Такие препараты были недоступны, и применение их было ограничено. Теперь все чаще используют ферментные препараты микробного синтеза. Их вводят в состав премиксов или комбикормов. Для телят

молочного периода ферментные препараты добавляют в молоко, а для животных после 4-месячного возраста — в комбикорма. Норму определяют, исходя из количества кормовых единиц и удельной массы комбикорма в рационе.

Ферменты увеличивают питательную ценность кормов, снижают их расход на 5—16 %. Добавки в рационы молодняка ферментов микробного происхождения (протеаз, амилаз, пектиназ) повышают переваримость и использование питательных веществ кормов, способствуют повышению жизнеспособности молодняка, действуют как профилактическое и лечебное средство против диспепсии и других желудочно-кишечных заболеваний.

Каждый из выпускаемых препаратов является комплексным, т. е. содержит ряд ферментов гликолитического и протеолитического действия. Ферментные препараты синергидны, и поэтому можно создавать различные мультиэнзимные комплексы. Исходным продуктом для производства ферментов служат культуры различных плесневых грибов, ряд бактериальных культур.

Название фермента складывается из латинского названия субстрата, на который действует фермент, или названия процесса, катализируемого данным ферментом, и окончания “-аза”. По такому принципу строится классификация ферментов.

Ферментные препараты дозируют в единицах действия (ЕД). ЕД каждого фермента соответствует такому количеству его, которое катализирует превращение одного 1 мкМ (микромоль) субстрата в 1 мин в стандартных условиях.

Самые распространённые ферментные препараты и их применение.

Ферменты, расщепляющие углеводы (амилоризин П10х, амилосубтилин Г10х, глюкаваморин П10х, пектаваморин П10х)

Ферменты, расщепляющие белки: кислая протеаза, протосубтилин **Лизосубтилин**. Обладает широким спектром действия по отношению к микроорганизмам: способен разрушать клетки бактерий, дрожжей и грибов. Широкий спектр действия объясняется наличием в препарате литических протеаз. Действие лизосубтилина на организм животных обусловлено наличием в его составе комплекса литических и протеолитических ферментов, обеспечивающих переваривание молозива и молока. Препарат улучшает пищеварение у новорожденных телят и предотвращает образование казеинобестоаров в рубце и сычуге, способствует разрушению клеточных оболочек грамположительных и грамотрицательных бактерий.

Применяют при комплексной патогенетической терапии и профилактике диарейных заболеваний неинфекционной природы.

Фермасорб. Применяют при диарейных состояниях телят с молозивом или кипяченой водой до полного выздоровления. Одновременно с фермасорбом назначают препараты, способствующие нормализации микрофлоры желудочно-кишечного тракта (ацидофилин, бифидумбактерин и др.).

Лизоцим. Обладает широким спектром действия в отношении грамполо-жительных и грамотрицательных микроорганизмов. Лизис микроорганизмов наступает под влиянием N-ацетилмурамидазы, расщепляющей цепь пептидогликана бактериальной клетки. Препарат способствует повышению фагоцитарной активности нейтрофилов, участвует в регуляции гомеостаза, иммунного статуса организма, стимулирует пролиферативные процессы в патологических очагах больного.

Применяют при комплексной профилактике и терапии диспепсии телят, а также при терапии бронхопневмонии с целью повышения иммунной реактивности организма; эффективен при откорме молодняка.

Пепсинорм. Препарат нормализует пищеварение и устраняет явление дисбактериоза за счет содержания комплекса гидролитических и бактериолитических ферментов.

Применяют для лечения и профилактики острых желудочно-кишечных заболеваний новорожденных телят. Использование пепсинорма не исключает назначение других средств патогенетической терапии.

Ферменты, применяемые преимущественно при гнойно-некротических процессах

Трипсин. Ферментный препарат, получаемый из поджелудочной железы крупного рогатого скота..

Трипсин как протеолитический фермент расщепляет белки и продукты их распада, разрушая пептидные связи.

Вводят парентерально и местно. При местном применении расщепляет некротизированные ткани и фибриновые образования, разжижает вязкие секреты, экссудаты, сгустки крови.. При внутримышечном введении действует противовоспалительно. По отношению к здоровым тканям фермент неактивен.

Для профилактики и лечения бронхопневмонии телят трипсин применяют с дезоксирибонуклеазой,

При заболеваниях дыхательных путей для разжижения экссудата трипсин назначают аэрозольно и внутриплеврально. Растворы трипсина

применяют наружно при ожогах, гнойных ранах, пролежнях в виде капель и примочек. Применяют и посредством электрофореза.

Препарат нельзя вводить в вену, очаги воспаления, кровоточащие полости, наносить на изъязвленные поверхности злокачественных опухолей. При парентеральном введении могут развиваться аллергические реакции, которые снижают противогистаминными средствами.

Хипотрипсин. Он расщепляет белки и пептоны с образованием низкомолекулярных пептидов, свертывает молоко. Местно расщепляет некротизированные ткани, сгустки крови, разжижает вязкие секреты и экссудаты. Способ применения, показания и противопоказания аналогичны с трипсином.

Химопсин. Действует, как и трипсин, но применяют только местно в тех же формах, сочетая с антибиотиками. Можно применять для ингаляций при заболевании легких.

Террилитин. Применяют подобно химопсину: наружно на изотоническом растворе натрия хлорида или в 0,25%-ном растворе новокаина; ингаляционно в форме раствора.

Рибонуклеаза. Ферментный препарат, получаемый из поджелудочной железы крупного рогатого скота. Демполимеризует РНК до кислоторастворимых моно- и олигонуклеотидов. Разжижает гной, слизь, мокроту, действует противовоспалительно. Фермент задерживает развитие РНК-содержащих вирусов.

Основные показания, осложнения и противопоказания такие же, как для трипсина кристаллического. Применяют местно, в виде аэрозолей для ингаляций, внут-риплевро, внутримышечно. Местно раны и язвы припудривают препаратом или прикладывают салфетки или тампоны, смоченные препаратом, растворенным в изотоническом растворе натрия хлорида.

Дезоксирибонуклеаза. Фермент поджелудочной железы и слизистой оболочки кишечника; гидролизует ДНК с образованием дезоксирибонуклеотидов. Вызывает и разжижение гноя, задерживает развитие аденовирусов, содержащих ДНК. Применяют дезоксирибонуклеазу при аденовирусных конъюнктивитах и кератитах, острых катарах верхних дыхательных путей аденовирусной природы, абсцессах легких, ателектазах, пневмонии.

Коллагеназа. Коллагеназа обладает протеолитической активностью, влияя преимущественно на коллагеновые волокна. Применяют для ускорения отторжения струпов и некротизированных тканей после ожогов и

обморожений, при трофических язвах для очищения от гнойно-некротических налетов. Назначают местно.

Элластолитин. Ферментный препарат, получаемый из поджелудочной железы свиней. При заболеваниях органов дыхания применяют препарат в форме аэрозоля; при лечении гнойных ран — аппликации и орошения; для электрофореза используют активный положительный электрод.

Ферменты, улучшающие процессы пищеварения

Пепсин. Протеолитический фермент желудочного сока расщепляет белки до полипептидов. После его воздействия начинается процесс переваривания белков в желудочно-кишечном тракте.

Применяют при расстройствах пищеварения, связанных с недостаточностью секреции желез желудка и слабой переваривающей силой желудочного сока, при кислотном и гипоцидном гастритах, расстройстве двигательной функции желудка, хронических гастроэнтеритах. Вводят внутрь в смеси с соляной кислотой.

Сок желудочный натуральный “Эквин”. Препарат стимулирует и нормализует нарушенные функции пищеварительного тракта и гемопозитической систем.

Искусственный желудочный сок, панкреатин, экстракт двенадцатиперстной кишки, абомин – действуют в том же направлении.

Различные ферментные препараты:

Лидаза. Применяют местно при гематомах, артрозах, артритах, тендовагинитах..

Ронидаза. Препарат, получаемый из семенников крупного рогатого скота. Содержит гиалуронидазу. Тонкий серовато-желтый порошок в герметически закрытых флаконах. По действию сходна с лидазой; применяют в тех же случаях совместно с пенициллином.

Цитохром С. Ферментный препарат, получаемый путем экстракции из сердца крупного рогатого скота. Содержит железо в простетической группе, которое обратимо переходит из окисленной формы в восстановленную, обеспечивая процессы тканевого дыхания.

Применяют во всех случаях снижения тканевого дыхания при асфиксии новорожденных, хронической пневмонии, сердечной недостаточности, инфекционном гепатите, интоксикациях и др.

Пенициллиназа. Фермент, продуцируемый определенными видами микроорганизмов. Белый порошок, легко растворимый в воде; обладает специфической особенностью инактивировать бензилпенициллин. Действует инактивирующе быстро и длительно (4 дня). Вводят внутримышечно сразу

после возникновения аллергической реакции, при анафилактическом шоке после снятия асфиксии и коллапса. Повторные инъекции противопоказаны при повышенной чувствительности к ней.

Контрольные вопросы:

1. Что такое ферменты?
2. Понятие коферментов.
3. Какими методами пользуются при получении ферментных препаратов?
4. Как образуется название фермента?

ЛЕКЦИЯ № 15. Экономия материалов

План:

1. *Источники и пути экономии*
2. *Использование местных видов сырья.*
3. *Организационно-экономические направления экономии*

Источники и пути экономии.

Различают источники и пути экономии материальных ресурсов. Источники экономии показывают, за счет чего может быть достигнута экономия, *пути* (или *направления*) *экономии* - каким образом и при помощи каких мероприятий может быть достигнута экономия.

На каждом предприятии, фирме имеются резервы экономии материальных ресурсов. Под *резервами* следует понимать возникающие или возникшие, но еще не использованные (полностью или частично) возможности улучшения использования материальных ресурсов.

С точки зрения сферы возникновения и использования резервов экономии материальных ресурсов они могут быть подразделены на три группы:

- (1) *общеэкономические;*
- (2) *межотраслевые;*
- (3) *внутрипроизводственные (цеховые, заводские).*

К *общеэкономическим* относятся резервы, которые имеют важное значение для экономики в целом и всех отраслей, так как обеспечивают установление прогрессивных пропорций в отраслевой структуре промышленности.

Межотраслевые резервы - их мобилизация зависит от установления рациональных производственно-экономических связей между ведущими отраслями промышленности (черная металлургия, машиностроение, химическая промышленность). Эти резервы обусловлены особенностями развития отдельных отраслей промышленности и экономических районов. Важнейшие из них имеют общеэкономическое значение. Вместе с тем масштабы их практической мобилизации более ограничены и распространяются большей частью на взаимосвязанные отрасли промышленности. К межотраслевым резервам относятся: внедрение новых эффективных способов и систем разработки месторождений полезных ископаемых, прогрессивных технологических процессов их добычи, обогащения и переработки в целях повышения степени извлечения полезных ископаемых из недр, обеспечение более полной и комплексной переработки

минерального сырья; развитие специализации, кооперирования и комбинирования в промышленности; создание и развитие предприятий различных форм собственности; повышение качества исходного сырья и конструкционных материалов в отраслях-производителях в целях выполнения задач по экономии материальных ресурсов в народном хозяйстве и в отраслях-потребителях; ускоренное развитие производства наиболее эффективных видов сырья и материалов.

К внутрипроизводственным резервам относятся возможности улучшения использования материальных ресурсов, непосредственно связанные с совершенствованием техники, технологии и организации процессов производства, освоением более совершенных типов и моделей изделий, повышением качества продукции на предприятиях.

Ускорение научно-технического прогресса во всех отраслях народного хозяйства является движущей силой развития производительных сил общества. Все в большей мере происходит интенсивный процесс органического соединения науки с производством, создающий широкие возможности для систематического снижения материалоемкости продукции.

В зависимости от характера мероприятий основные направления реализации резервов экономии ресурсов на предприятиях подразделяются на производственно-технические и организационно-экономические.

К производственно-техническим направлениям относятся мероприятия, связанные с качественной подготовкой сырья к его производственному потреблению, совершенствованием конструкции машин, оборудования и изделий, применением более экономичных видов сырья, топлива, внедрением новой техники и прогрессивной технологии, обеспечивающих максимально возможное уменьшение технологических отходов и потерь материальных ресурсов в процессе производства изделий с максимально возможным использованием вторичных материальных ресурсов.

На предприятиях, осуществляющих первичную обработку сырья, важнейшее мероприятие в борьбе за экономию сырья - качественная подготовка его к обработке. Способы подготовки сырья - обогащение углей для коксования или руды в черной и цветной металлургии, предварительная очистка и стандартизация шерсти и хлопка для текстильных предприятий или шкур в кожевенных, сушка и выдержка древесины для деревообрабатывающих предприятий. Обогащение руд и углей даст крупный экономический эффект, заключающийся в улучшении показателей использования основных агрегатов и экономии материалов. Например,

повышение содержания железа в шихте на 1% увеличивает производительность печи на 2% и позволяет сэкономить около 20% кокса.

Использование местных видов сырья.

Важную роль играет использование местных видов сырья, топлива, вторичных сырьевых, материальных и топливных ресурсов, регенерация (восстановление) бывших в употреблении сырья, основных и вспомогательных материалов (смазочных, обтирочных), инструмента.

Большой экономический эффект дает *максимальное использование* местных и вторичных видов сырья и материалов и топливно-энергетических ресурсов, которые содержат ценное сырье. Поэтому важное значение имеет строительство металлургических заводов небольшой мощности в местах образования лома черных металлов и потребления металлопродукции, что будет способствовать сокращению транспортных расходов. Это открывает широкие возможности для установления длительных прямых связей между предприятиями - производителями металла и его потребителями в целях поставок металла в оговоренные договором сроки и соответствующего сортамента проката (в оптимальных партиях, обеспечивающих рациональную загрузку прокатных станков). Важную роль в этом процессе могут играть малые предприятия и фирмы.

Организационно-экономические направления экономии.

К основным *организационно-экономическим направлениям экономии материальных ресурсов* относятся: комплексы мероприятий, связанных с повышением научного уровня нормирования и планирования материалоемкости продукции, разработкой и внедрением технически обоснованных норм и нормативов расхода материальных ресурсов; комплексы мероприятий, связанных с установлением прогрессивных пропорций, заключающихся в ускоренном развитии производства новых, наиболее эффективных видов сырья и материалов, топливно-энергетических ресурсов. Главное направление экономии материальных ресурсов на каждом предприятии - *увеличение выхода конечной продукции из одного и того же количества сырья и материалов на рабочих местах* (в бригадах, участках, цехах). Зависит оно от технического оснащения производства, уровня мастерства работников, умелой организации материально-технического обеспечения, качества норм расхода и запасов материальных ресурсов, обоснованности их уровня.

Контрольные вопросы:

1. Какие пути экономии материалов вы можете назвать?
2. Что вы понимаете под внутрипроизводственными резервами?
3. Что такое производственно-техническое направление экономии?
4. Какие виды вторичного сырья для химической промышленности вы знаете?

Список использованной литературы:

1. Сулейманов Е.В. Химическое материаловедение. Н.Новгород, 2006., 126 с.
2. Капкин В.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин В.И. Технология органического синтеза. М.: Химия, 1987. - 400 с.
3. Мановян А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 2001. – 568 с.
4. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов / под ред. В. А. Филова. – М.: Республика, 1990. – 206 с.
5. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 588 с.
6. Белов П. С. Технология нефтехимического синтеза. – М.: Москва, 1992. – 300 с.
7. Havard Devold Oil and gas production handbook An introduction to oil and gas production, transport, refining and petrochemical industry Edition 3.0 Oslo, August 2013 s.

Электронные ресурсы:

1. www.diplom-berezniki.ru
2. www.ziyonet.uz
3. www.chem-eng.ru
4. alumni.pharminnotech.com
5. www.twirpx.com