

Technologia chemiczna organiczna zajmuje się wytwarzaniem produktów związanych z codziennością: tworzyw sztucznych, kosmetyków, barwników, detergentów. Głównie przetwarza się surowce kopalne oraz surowce naturalne (odnawialne).

W technologii chemicznej organicznej można wyodrębnić cztery zasadnicze kierunki przetwarzania surowców:

- fizyko-chemiczny przerób surowców naturalnych: są to proste operacje fizyczne, którym poddaje się rozmaite surowce naturalne np.: destylacja ropy, sucha destylacja węgla (otrzymujemy produkty: gazowe, ciekłe i stałe (koks)), ekstrakcja cukru z buraków cukrowych.

- ciężka (wielka synteza organiczna): wytwarzanie niewielkiej liczby produktów ale na ogromną skalę, miliony ton rocznie (etylen, metan, butadien). Produkty powstają w wyniku jednej lub dwóch reakcji.

- lekka synteza organiczna: procesy prowadzone w skali średnio lub małotonażowej ale obejmujące szeroki asortyment produktów o wysokim stopniu przetworzenia. Produkty powstają w wyniku kilku lub kilkunastu operacji. W ten sposób powstają produkty o złożonej budowie (barwniki, farmaceutyki (jeszcze nie lekarstwo)).

- fizyczna obróbka produktów i półproduktów chemicznych w celu nadania im właściwości finalnych produktów użytkowych np.: środki kosmetyczne, środki piorące, leki, tworzywa sztuczne.

Współczesny przemysł technologii organicznej bazuje na ropie naftowej. W USA i EWG (dwie strefy) udział ropy naftowej w surowcach to 96-97[%]. Pierwszą gałęzią przemysłu chemicznego organicznego są procesy związane z przetwórstwem węgla (w krajach o dużych zasobach węgla: Niemcy, Anglia), (dawniej związane z przetwórstwem soli i siarki). Do rozwoju tego przemysłu znacznie przyczyniły się wojny. W czasie I W. Św. produkowano na skalę przemysłową leki i barwniki, II W. Św. to produkcja związków organicznych z surowców nieorganicznych. Rozwój technologii chemicznej organicznej można podzielić na następujące etapy:

- era substytutów: koniec XIX początek XX wieku, powstanie pierwszych metod syntezy związków organicznych, po raz pierwszy udało się otrzymać niektóre związki naturalne (Woehler: mocznik).

barwniki naturalne - barwniki syntetyczne

leki naturalne - leki syntetyczne

włókna naturalne - włókna syntetyczne

kauczuk naturalny - elastomery

mydło - syntetyczne środki piorące

papier, drewno, metale - tworzywa sztuczne

Syntezy pierwszego barwnika dokonał Perkin (chciał otrzymać chinolinę)

- era „follow-up”: podążanie za zapotrzebowaniem

- era jakości i zastosowań specjalnych: produkty hi-tec, specjalne zastosowania najwyższa jakość.

**Ropa naftowa:** jest na razie produktem łatwo dostępnym, jej stan skupienia ułatwia jej transport. Ropa posiada wyższy stopień uwodornienia niż węgiel, spala się bez popiołu. Większa część z wydobywanej ropy naftowej jest zużywana na produkcję paliw płynnych. W miarę wyczerpywania się zasobów ropy naftowej coraz większym zainteresowaniem cieszyć się będzie przetwórstwo gazu ziemnego. Coraz większą uwagę zwraca się na następujące czynniki:

- ochrona środowiska (w skali lokalnej i globalnej)

- emisja gazów cieplarnianych

- emisja związków chloru

Masowa produkcja wielu wyrobów (np. tworzyw sztucznych) sprawia, że powinna być możliwość ich recyklingu (ponowne przetwórstwo). Jeżeli recykling nie jest możliwy produkty te powinny być biodegradowalne, w związku z tym nie powinny zawierać szkodliwych dodatków np. benzyna bezołowiowa. W przyszłości co raz większe znaczenie będzie miał rozwój nowych technik fizycznych, produkcja produktów co raz mniej szkodliwych dla środowiska, rozwój biotechnologii: wykorzystanie żywych komórek do syntezy (alkohol, antybiotyki) (na razie problemy z dużą

objętością reakcyjną, problemy z utylizacji odpadów, długie czasy trwania reakcji).

### Technologia.

To sztuka wytwarzania po przez proces realizacji produktu. W skład technologii chemicznej wchodzi następujące czynniki:

- reakcji chemicznych
- rozważań procesowych

O podjęciu produkcji przemysłowej decydują:

- ustalenie skali procesu i określenie jakości produktu
- dostępność surowców, materiałów i energii
- bezpieczeństwo procesów z uwzględnieniem właściwości produktów pośrednich i finalnych oraz wymogów ekologicznych
- analiza ekonomiczna: koszt jednostkowy to koszt własny podzielony przez wielkość produkcji, koszt własny jest sumą kosztów stałych i zmiennych. Koszty stałe to nakłady budowlane, modernizacja aparatury (nie zależą od wielkości produkcji). Koszty zmienne zmieniają się ze wzrostem produkcji (mogą rosnać lub maleć; opakowania, transport, płace, substraty)

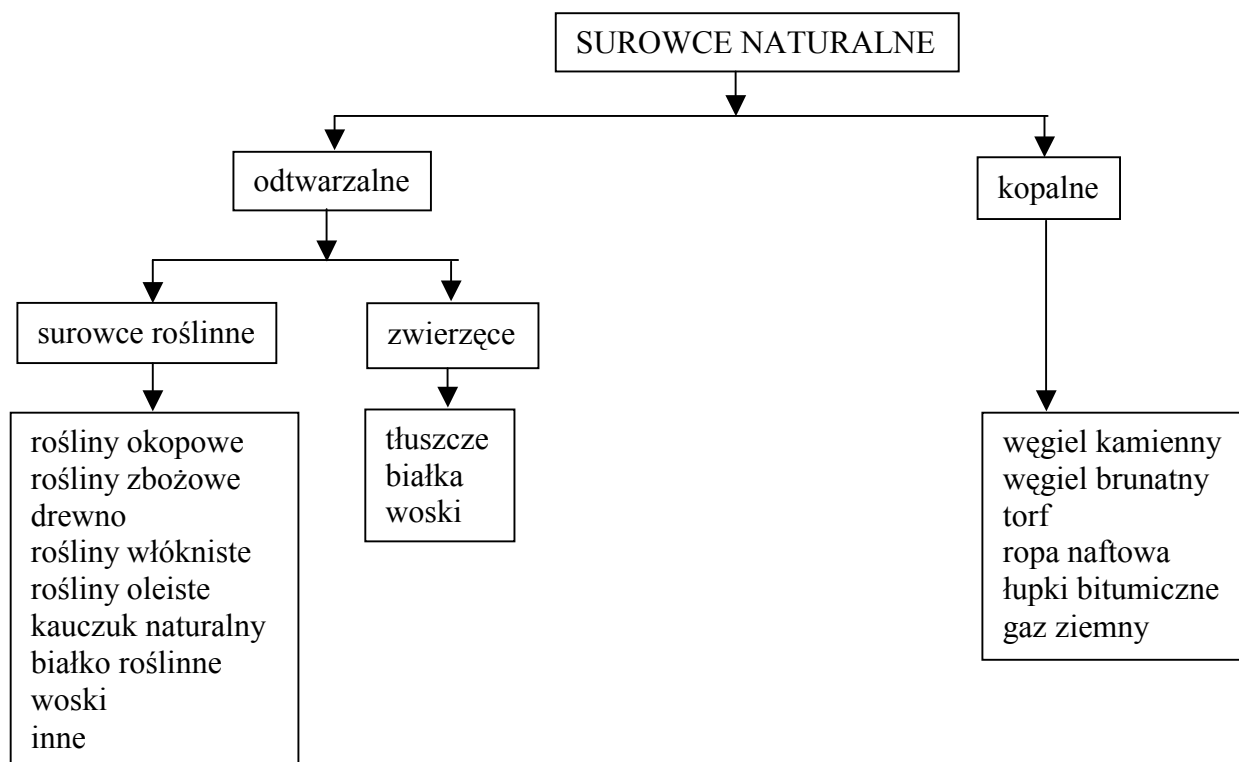
### Zasady ekonomiczne.

Zasady najlepszego wykorzystania materiału, najlepszego wykorzystania energii, najlepszego wykorzystania aparatury, umiaru technologicznego (dążenie do skrócenia czasów reakcji (kataliza), prowadzenie procesów ciągłych).

### Rodzaje procesów wytwarzania substancji chemicznych.

Zakłady produkujące jeden produkt wyposażone są w linię technologiczną czyli zespół urządzeń do wytwarzania jednego produktu. Zakłady produkujące wiele produktów posiadają line dedykowane. Linia dedykowana to zespół urządzeń do przeprowadzania jednego procesu, np. linia do sulfonowania, linia do reakcji z substancjami toksycznymi.

### Wykorzystanie surowców naturalnych.

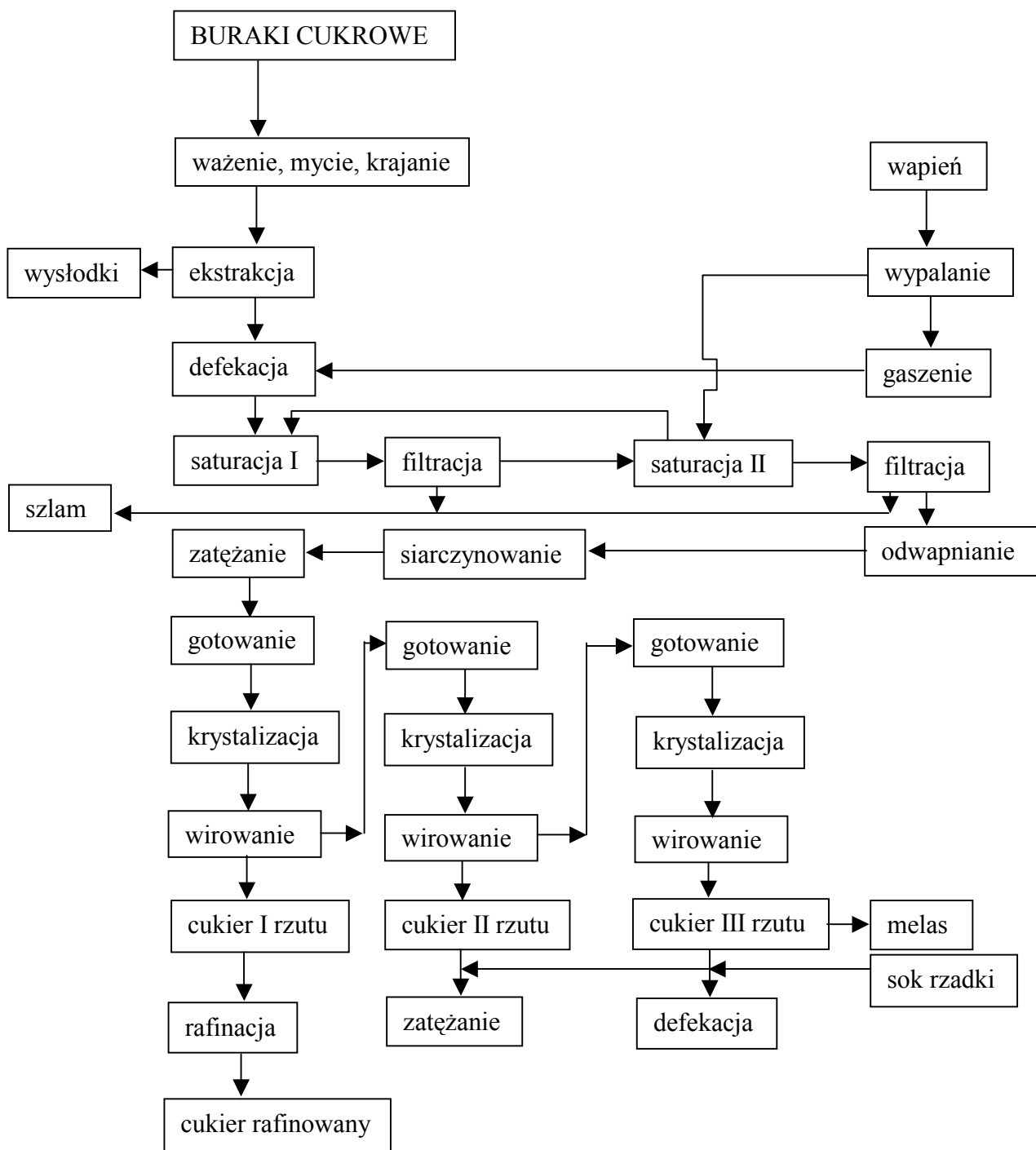


## Rośliny okopowe.

Buraki cukrowe (sacharoza)(cukier), ziemniaki (skrobia)(mąka ziemniaczana) są źródłem węglowodanów. Zadaniem procesów przetwarzania jest wyodrębnienie tych składników. W wyniku tych procesów przetwarzamy skrobię i sacharozę na etanol, kwas octowy, kwas cytrynowy.

## Cukier.

Jest jednym z ważniejszych produktów, jest otrzymywany w procesie czysto fizycznym.



Produkcja cukru z buraków cukrowych składa się z następujących etapów: krojenie buraków, ekstrakcja cukru do wody (sok w burakach zawiera sacharozę oraz kwasy organiczne i nieorganiczne), defekacja: to wytrącanie wymienionych kwasów za pomocą soli wapnia, saturacja: związanie nadmiaru jonów wapnia (otrzymujemy sok rzadki: roztwór cukru w wodzie), odwapnianie soku: na kolumnach jonowymiennych, siarczynowanie (nasywanie poprzedniego roztworu SO<sub>2</sub> aby nie fermentował), zateżanie: otrzymujemy cukier I rzutu (biały, rafinowany), cukier II rzutu (żółty, zawracany do zateżania), cukier III rzutu (zawracany do defekacji). Po ekstrakcji zostaje melas: 20[%] wody, 80[%] innych substancji w tym: głównie sacharoza, 20[%] inne substancje organiczne, 10[%] popiół. Cukier trzcinowy różni się od buraczanego, trzcinowy zawiera heksazy i cukry pięcioczłonowe.

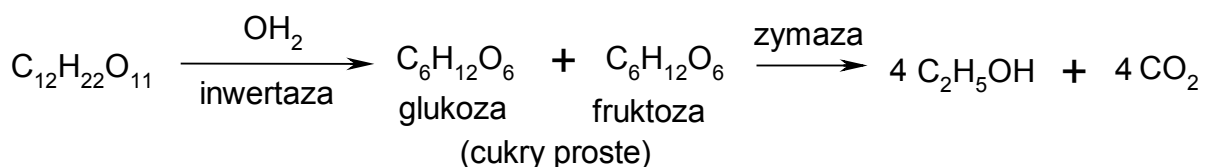
### Melas

Poddajemy go: fermentacji, odcukrzaniu, wyodrębniamy z niego związki organiczne, kwasimy.

### Fermentacja.

Melas zawiera głównie sacharozę, w wyniku fermentacji: otrzymujemy drożdże, etanol, kwas cytrynowy, kwas octowy, kwas mlekowy. Melas najpierw rozcieńczamy, potem dodajemy pożywki (fosforan amonu sprzyja rozwojowi drożdży), dodajemy szczepy drożdży, napowietrzamy, drożdże zużywają sacharozę zawartą w melasie.

### Etanol.

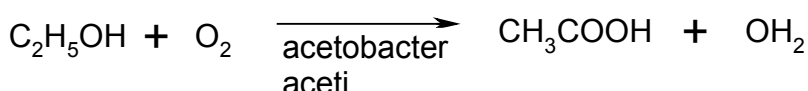


Procesy te zostają przerwane powyżej stężenia etanolu 20[%] (giną drożdże).

Otrzymany w ten sposób etanol to etanol surowy, do produkcji dobrych trunków jest destylowany nawet 10 krotnie.

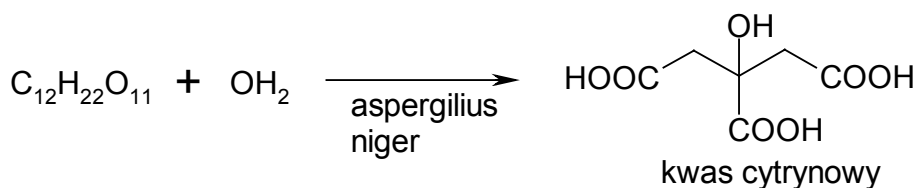
### Kwas octowy.

Fermentację alkoholu można prowadzić dalej:



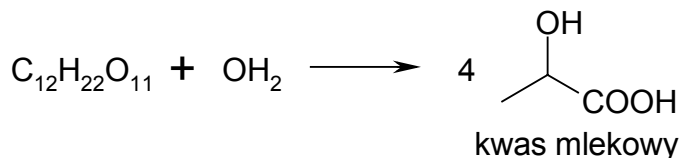
Stężenie roztworu alkoholu do produkcji kwasu octowego wynosi 10[%], z tego otrzymujemy 10[%] kwas octowy, który dalej zateżamy. Obecnie tą metodą otrzymuje się kwas octowy jedynie do celów spożywczych. Do celów technicznych prowadzi się „chemiczną” syntezę kwasu octowego.

### Kwas cytrynowy:



Jest stosowany jako środek konserwujący w przemyśle spożywczym, w przemyśle włókienniczym (procesy farbiarskie; kwas cytrynowy jest biodegradowalny w przeciwieństwie do kwasów mineralnych), produkcja taśmowych nośników magnetycznych (sole kwasu cytrynowego i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tworzą kryształy, które ze względu na specyficzną budowę przestrzenną mają doskonałe właściwości magnetyczne), kwas cytrynowy łatwo kompleksuje Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ma to zastosowanie przy odrdzewianiu.

### Kwas mlekowy:



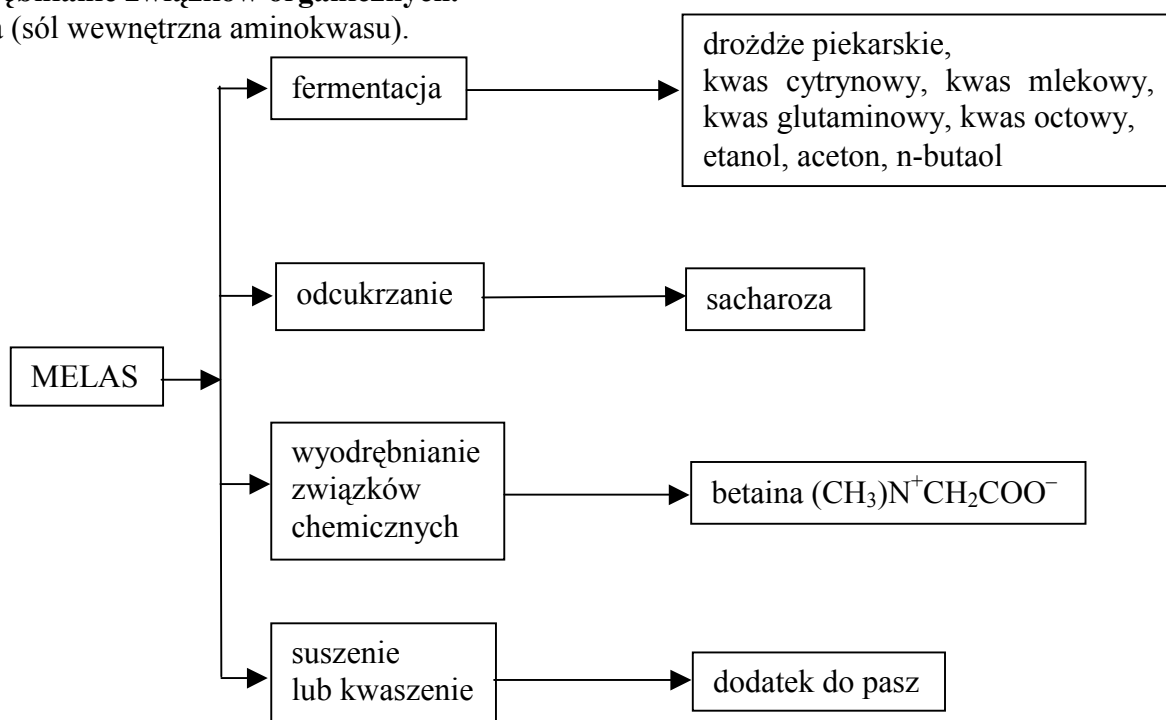
wykorzystywany jest w farmacji: substancje lecznicze to związki zasadowe, tworzą sole z kwasami i w takiej postaci są używane, odkładanie się kwasów mineralnych w organizmie jest niekorzystne, dlatego sole te przekształca się w sole kwasu mlekowego. Kwas mlekowy używany jest w dentystyce, kompleksuje wapń, pozwala to dokładnie oczyścić powierzchnię leczonego zęba przed założeniem plomb.

### Odcukrzanie.

Odzyskiwanie sacharozy z melasu.

### Wyodrębnianie związków organicznych.

Betaina (sól wewnętrzna aminokwasu).



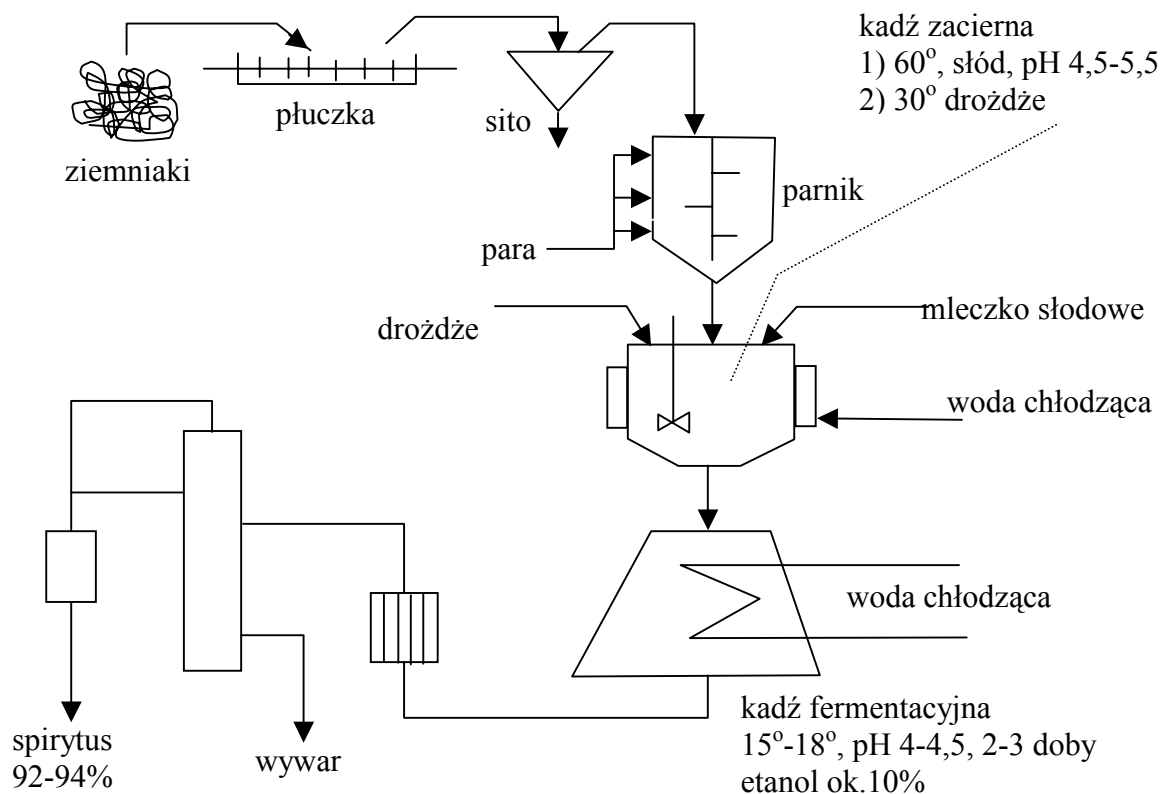
### Ziemniaki i rośliny zbożowe.

Zawierają skrobię (policukier). Pozyskiwanie skrobi jest jedną z metod przerobu ziemniaków i surowców zbożowych. Krochmal (mączka ziemniaczana) jest wyodrębniany z ziemniaków:

- rozcieranie (niszczenie błon komórkowych, wydobywanie soku komórkowego)
- ekstrakcja soku wodą
- sok poddaje się odstawianiu w odstojnikach, wydziela się zawiesina skrobi
- wydzielony krochmal przesiewa się przez sita (z jedwabiu)

Wydzielanie krochmalu ze zbóż jest trudniejsze (nie mają prawie wody)

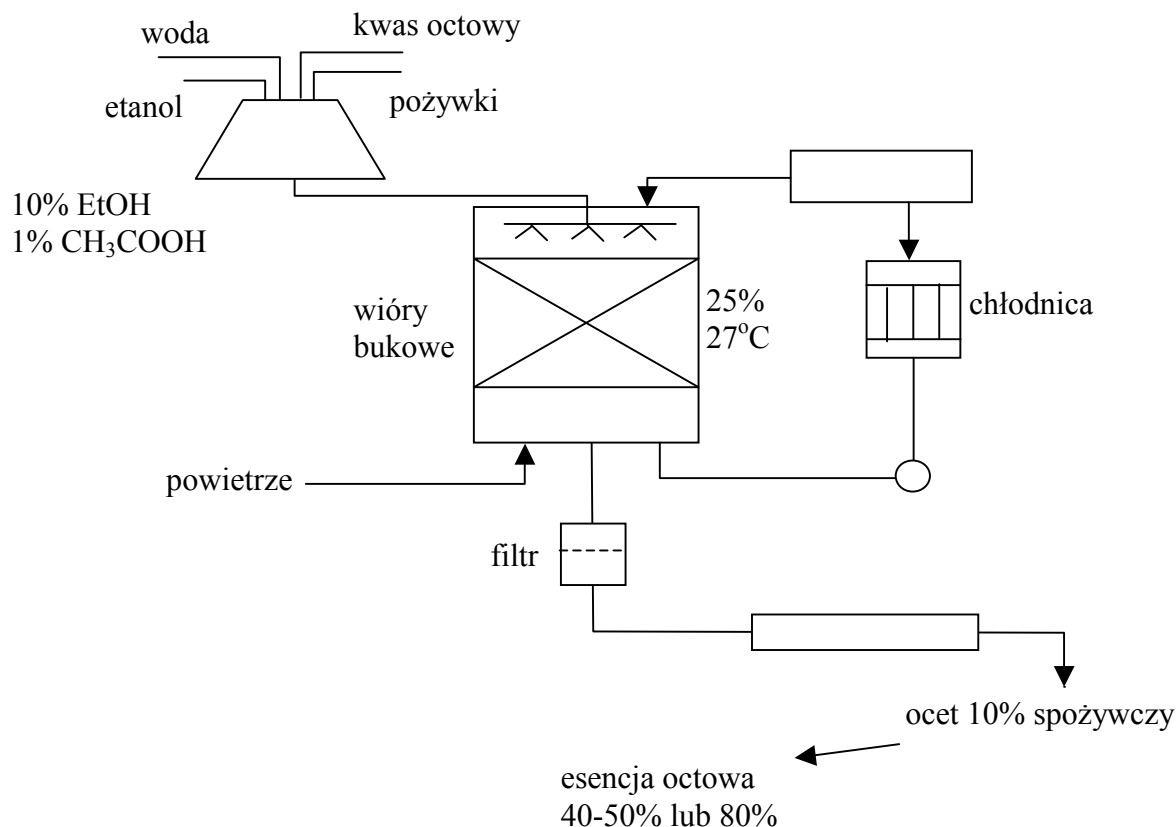
### Schemat aparatury do uzyskiwania skrobi z ziemniaków.



Wykorzystywane są ziemniaki o wysokiej zawartości skrobi, ziemniaki przemysłowe (wysokoskrobiowe, są niesmaczne).

1-płuczka (usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni ziemniaków), 2-kadź zacierna (w niej powstaje zacier, dodajemy sód, który powoduje destrukcję skrobi na cukry proste, pH 4.5-5.5, potem chłodzimy i dodajemy drożdże, maks. temp. 30[°C]), 3-kadź fermentacyjna (15-18[°C], pH 4-4.5, po 2-3 dobach otrzymujemy 10[% roztwór etanolu], 4-kolumna rektyfikacyjna. Otrzymujemy z niej 72-74[%] etanol, tzw. surówkę, do celów spożywczych jest ona destylowana jeszcze wielokrotnie, pozostaje wywar, z którego można oddestylować wyższe alkohole, nadają one specyficzny zapach alkoholowi (koniak). W ten sposób otrzymuje się niektóre wyższe alkohole w postaci czystej (produkty syntetyczne są racematami). Ze 100[kg] skrobi otrzymuje się 60-64[l] alkoholu.

## Schemat produkcji kwasu octowego metodą fermentacyjną.



Surowcem jest roztwór: 10[%] etanol + 1[%] kwasu octowy + pożywka dla bakterii (najczęściej fosforan amonu). Całą mieszaninę kieruje się do aparatu Fringsa. Aparat ten jest wypełniony wypełnieniem ceramicznym oraz wiórami bukowymi (bakterie octowe dobrze się czują na wiórach). Aby temperatura nadmiernie nie wzrosła mieszanina jest chłodzona cyrkulacją (proces jest egzotermiczny). Proces prowadzi się aż cały etanol zamieni się w kwas octowy. Na filtrze oddzielane są zanieczyszczenia mechaniczne. W zbiorniku gromadzony jest 10-11[%] kwas octowy (spożywczy). Roztwór ten zagęszcza się do 40-60% lub 80% (esencja octowa).

### Zastosowanie skrobi.

W przemyśle spożywczym jako skrobia rozpuszczalna (po modyfikacji), w przemyśle włókienniczym jako klejanki używane podczas tkania tkanin, w przemyśle papierniczym do zaklejania warstw papieru, krochmal ryżowy używa się do wyrobu pudru, hydroliza skrobi daje cukry proste, z których otrzymujemy etanol. Hydroliz skrobi zachodzi przy pomocy naturalnych enzymów, które powstają podczas kiełkowania jęczmienia (tzw. sód). Obecnie enzymy te produkuje się metodami biotechnologii (enzymy syntetyczne).

### Surowce włókniste.

Są źródłem celulozy (policukier), składnikami włóknotwórczymi są również hemiceluloza i lignina.

	celuloza [%]	hemiceluloza [%]	lignina [%]
bawełna	92	–	–
len	82	2	3
konopie	79	5,5	5
sosna	54	11	26
świerk	57	11	28

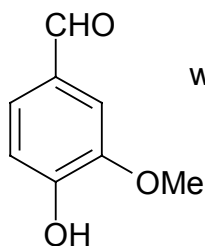
Bawełna, len, konopie mają tak wysoką zawartość celulozy, że mogą być wykorzystywane bezpośrednio w przemyśle włókienniczym. Najpopularniejszym surowcem tego przemysłu jest bawełna.

### Drewno.

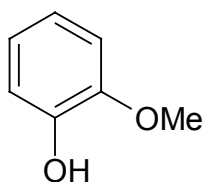
Podstawowym kierunkiem przetwórstwa drewna jest przemysł papierniczy, drewno jest również surowcem w przemyśle włókienniczym. Drewno stanowi największy surowiec odnawialny pod względem tonażowym na Ziemi. Większość drewna idzie na budownictwo i opał. Głównym składnikiem drewna jest celuloza. W łańcuchu jednej cząsteczki celulozy jest od kilku do kilkudziesięciu tysięcy pierścieni aromatycznych. Łańcuchy polimeryczne hemicelulozy mają taki sam skład lecz są o wiele krótsze (około 200 pierścieni). Lignina jest substancją o charakterze aromatyczno-alifatycznym. Związki wchodzące w skład cząsteczki ligniny to najczęściej pochodne fenoli. Grupy w cząsteczce ligniny połączone są łańcuchami alifatycznymi, do których podłączone są reszty glikozydowe (reszty cukrów).

### Papier.

Aby z drewna otrzymać surowiec papierniczy trzeba pozbyć się ligniny i hemicelulozy. Najstarszym procesem przerobu drewna jest jego rozdrabnianie mechaniczne. W wyniku tego otrzymuje się ścier drzewny, z którego kiedyś wyrabiano papier. Obecnie oddzielenie celulozy od substancji towarzyszących uzyskuje się na drodze roztwarzania chemicznego. Do produkcji papieru wykorzystujemy ścier drzewny i celulozę. Produkcja papieru polega na łączeniu tych dwóch składników. Pierwszym etapem jest roztwarzanie chemiczne mające na celu oddzielenie od celulozy hemicelulozy i ligniny. Najpierw drewno korujemy, rozdrabniamy i ścieramy. Działamy na nie roztworem ługu sodowego i siarczku sodowego. Siarka nie jest surowcem ekologicznym (ścieki), dlatego co raz częściej stosujemy metody nie wykorzystujące siarki. Stosujemy roztwory alkaliów w rozpuszczalnikach organicznych. Alkalia ekstrahują część składników do roztworu. Siarczek sodowy działa na ligninę tworząc kwasy lignino-sulfonowe rozpuszczalne w wodzie (środki powierzchniowo czynne (dyspergatory)). Po tych procesach mamy wydzieloną celulozę, reszta to ług powarzelny. W ługu powarzelnym znajdują się między innymi: wanilina (aromat) i gwajakol (po sulfonowaniu jest stosowany jako środek wykrztuśny).



wanilina



gwajakol



Ług powarzelny można poddać fermentacji do etanolu. Z ługu można odzyskać również fenol i benzen. Ługi te stanowiły poważny odpad ponieważ mają dużą lepkość ze względu na obecność kwasów sulfonowych. Dodawano je do zapraw i klejów. Obecnie wytwarza się z nich środki powierzchniowo czynne. Z omówionych procesów pochodzą również takie produkty uboczne jak olej terpentynowy i ftalowy do produkcji farb i lakierów, terpentyna jest dobrym i tanim rozpuszczalnikiem pochodzenia organicznego. Otrzymaną w ten sposób celulozę poddajemy bieleniu, surowa jest żółto-brunatna. Dawniej do bielenia używano chloru jako podchlorynu sodowego, jest bardzo tani i selektywny ale uwalnia do środowiska związek chloru. Obecnie do bielenia zamiast związków chloru stosuje się nadtlenki ( $H_2O_2$ , i inne). Mamy już celulozę i ścier drzewny, możemy produkować papier. Najpierw przygotowujemy masę papierniczą. Powstaje ona w wyniku zmieszania ścieru drzewnego i celulozy drzewnej, celuloza może być bielona. Do papierów bardziej szlachetnych dodaje się wyroby włókiennicze np. bawełna lub len. Następnie dodaje się wypełniacze: substancje klejące, sole mineralne. Po dokładnym wymieszaniu w młynach masę oczyszcza się z drobin nieroztartego drewna i pęczków celulozy. Następnym etapem jest spłśnienie i formowanie wstęgi papierniczej, odwodnienie jej na sitach i suszenie. Otrzymany papier poddaje się wykończeniu wstęgę papieru poddaje się kalandrowaniu czyli długotrwałemu walcowaniu, podczas tego procesu masa jest lekko zwilżona. Następnie wstęgę papieru uszlachetnia się powlekając ją laminatem, mikropory i nierówności zakleja się przez nanoszenie kaolinu, kredy, klejów organicznych. Obecnie przy produkcji papieru dąży się do maksymalnego wykorzystania papieru makulaturowego do 40[%], aby jednak było możliwe ponowne przetworzenie papieru musi być odpowiednio produkowany, stosowana musi być odpowiednia poligrafia. Przetwarzanie polega na wydobyciu z zużytego papieru celulozy i ścieru drzewnego. Ponowne przetworstwo prowadzi się ze względu na ochronę środowiska: odpady i konieczność wycinania drzew.

### **Żywicowanie lub ekstrakcja drewna.**

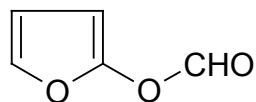
Żywica wycieka z naciętego pnia drzewa. Żywicę poddaje się destylacji frakcjonowanej na terpentynę, z której wyrabia się np. pasty czyszczące do podłóg, otrzymuje się również kalafonię stosowaną do uszlachetniania mydła oraz produkcji farb i lakierów.

### **Rozkład termiczny drewna.**

Proces ten był bardzo rozpowszechniony w latach 20 ubiegłego wieku, choć znano go jeszcze przed rozwojem przemysłu drzewnego. Drewno, najczęściej z drzew liściastych układa się na stos i zasypuje ziemią, proces ten przebiega bez dostępu powietrza, stos podpala się. W ten sposób otrzymuje się smołę i węgiel drzewny. Metoda ta stosowana jest w krajach o dużych zasobach drewna jak USA, Kanada i Rosja.

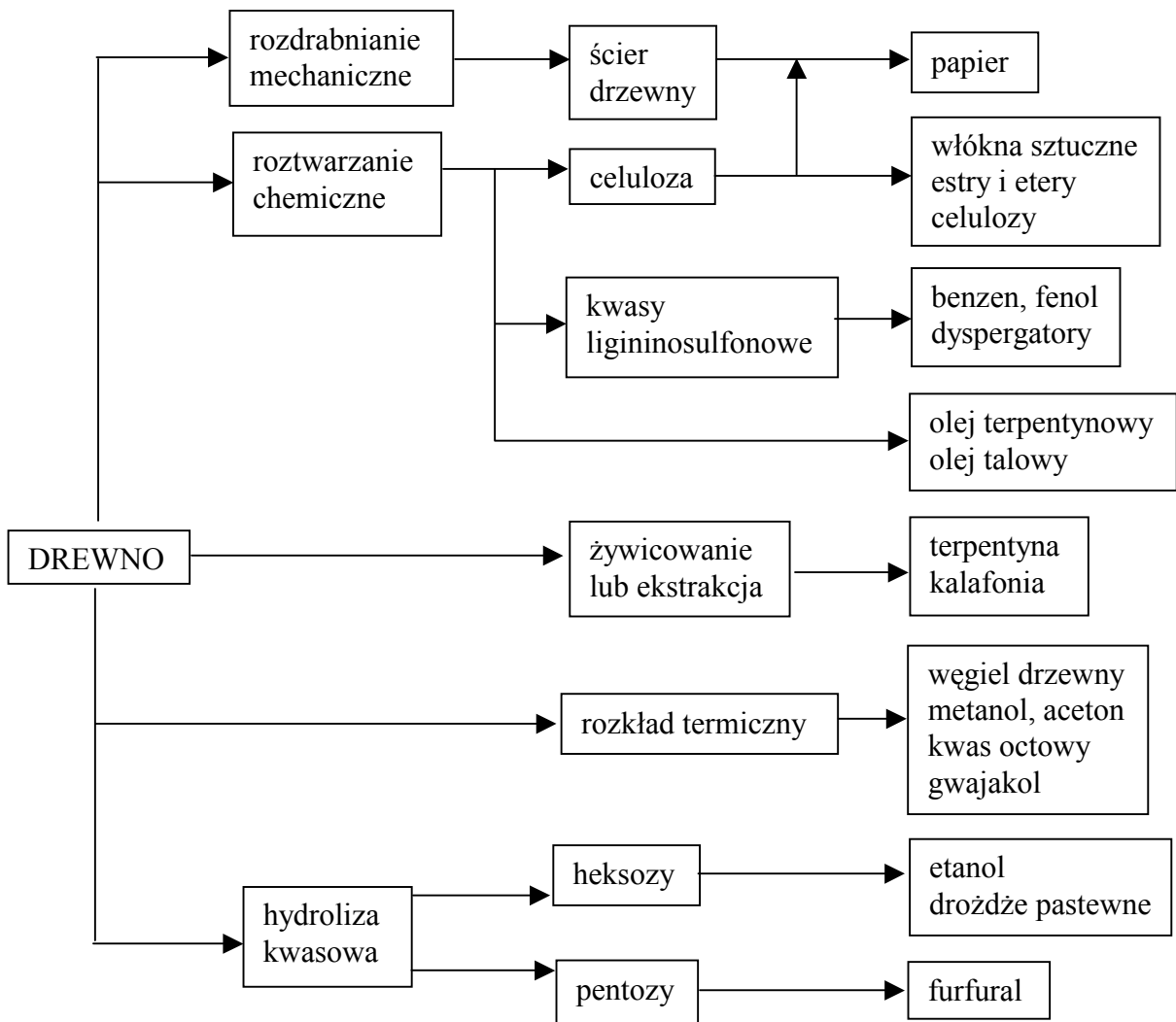
### **Zcukrzanie drewna.**

Jest to hydroliza kwasowa celulozy. Celuloza jest polocukrem, można ją rozłożyć na cukry proste typu pentoz i heksoz. Heksozy poddane fermentacji dają etanol. Procesowi temu poddaje się odpady drewna (wióry). Hydroliza następuje przy pomocy rozcieńczonego  $H_2SO_4$ , powstały roztwór poddaje się fermentacji. Ze 100[kg] trocin można uzyskać 20[l] etanolu. W wyniku fermentacji pentoz otrzymuje się furfural:

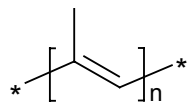


furfural

Znajduje on zastosowanie przy produkcji klejów i żywic w przemyśle budowlanym i przemyśle tworzyw sztucznych.

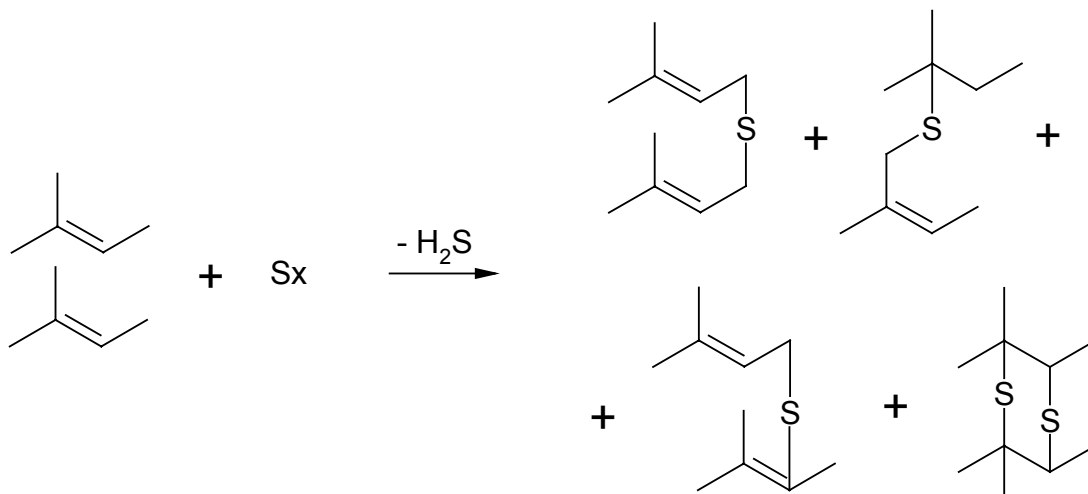


## Kauczuk naturalny.



### cis-1,4-poliizopren

Znajduje się w soku kauczukowca. Nacięte drzewo wytwarza mleczko kauczukowe. Naturalny polimer ogrzewany z siarką ulega wulkanizacji. W zależności od ilości siarki otrzymujemy produkty o różnych właściwościach. Dodając siarkę i węgiel otrzymujemy gumę. Najbardziej szlachetne wyroby gumowe muszą zawierać pewne ilości kauczuku naturalnego. Kauczuk naturalny to trudna do odtworzenia mieszanina wielu substancji.



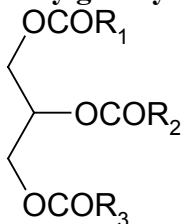
## Oleje i tłuszcze.

Podział na oleje i tłuszcze jest umowny. Oleje są cieczami w temperaturze 15°C i poniżej, tłuszcze w tych warunkach są ciałami stałymi.

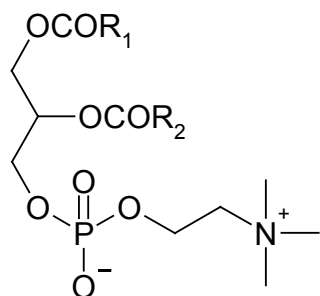
rośliny oleiste	ilość tłuszczu [%]
oliwki	50-55
mak	40-50
rzepak	40-45
len	35-42
soja	15-24

Wiązania podwójne powodują sieciowanie. Ich utlenianie powoduje przyłączanie tlenu i wody (jełczenie). Samorzutna polimeryzacja i sieciowanie są wykorzystywane do produkcji farb. Oleje wykorzystuje się również do produkcji wyższych alkoholi i substytutów paliwa (BioDiesel).

## Estery gliceryny i kwasów tłuszczowych.

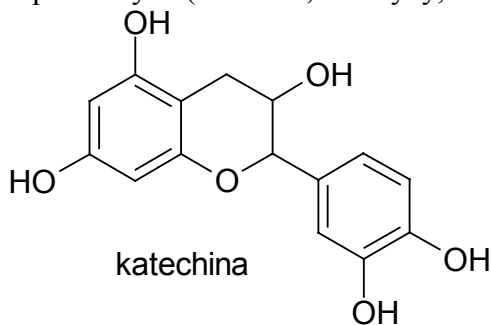


Przerób olejów do celów spożywczych polega na ich rafinacji. Na rafinację składają się następujące procesy: hydratacja (obróbka gorącego oleju wodą, w ten sposób usuwamy z oleju substancje rozpuszczalne w wodzie, np. tzw. związki śluzowe, związki fosforu np. lecytyna).

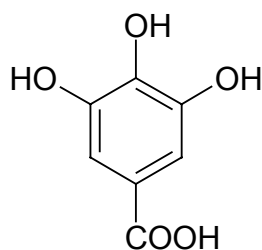


lecytyna

Lecytyna działa korzystnie na funkcjonowanie komórek nerwowych, szczególnie dużo lecytyny jest w oleju sojowym. Kolejnym stopniem rafinacji jest odkwaszanie, olej może zawierać wolne kwasy karboksylowe, można je usunąć przy pomocy alkaliów. Alternatywną metodą jest destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie odbarwianie: surowy olej jest ciemny, barwniki te nie są szkodliwe, usuwa się je węglem aktywnym, na końcu dezodoryzacja: usunięcie z oleju substancji zapachowych (alkohole, aldehydy, ketony). Tak rafinowany olej nadaje się do celów spożywczych.



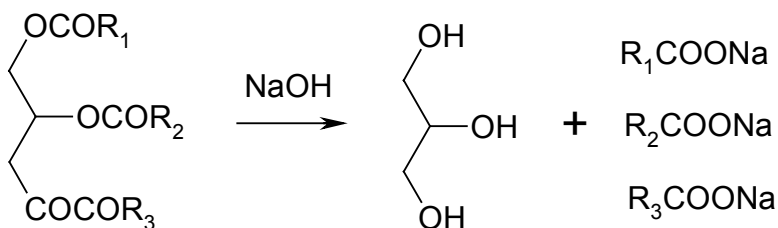
katechina



kwasy  
gallusowy

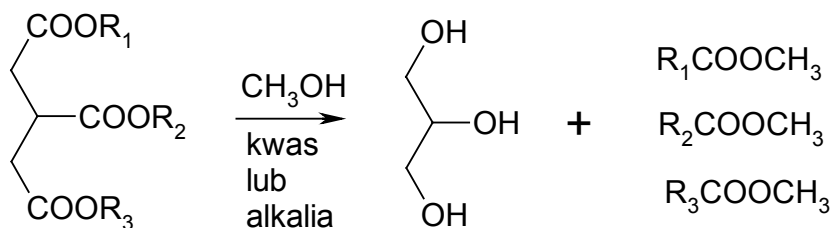
## Mydła.

Jednym z ważniejszych zastosowań olejów i tłuszczów jest produkcja mydła. Aby wyprodukować mydło należy olej lub tłuszcz poddać działaniu alkaliów:



## Biodiesel.

Olej Diesla otrzymuje się z ropy naftowej lub węgla. Jednak zasoby surowców kopalnych są ograniczone. Możliwa jest produkcja oleju napędowego z olejów roślinnych (niewyczerpane zasoby naturalne). Oleju roślinnego nie można stosować bezpośrednio ponieważ gliceryna w wysokich temperaturach przechodzi w akroleinę ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ ). Akroleina w silniku i przewodach paliwowych tworzy tzw. nagar (polimery, sadze). Należy więc pozbyć się gliceryny z oleju roślinnego. Uzyskujemy to po przez transestryfikację akroleiny.



Gliceryna przechodzi do wody, estry etanolu pozostają w oleju.

Stearynę stosuje się do wyrobu świec, niektóre oleje stosowane są w przemyśle garbarskim do zmiękczenia i natłuszczenia skóry.

## Inne surowce roślinne i zwierzęce.

### 1) Olejki eteryczne.

(jałowcowy, miętowy, różany, lawendowy, eukaliptusowy)

Pozyskuje się je głównie z surowców roślinnych. Wykorzystywane są w przemyśle: kosmetycznym, środków piorących, spożywczym. Z roślin najczęściej są wydobywane metodą ekstrakcji, lub destylacji z parą wodną.

### 2) Garbniki.

(sumak, drewno Quebracho, galasówka, kora: świerkowa, dębowa)

Używane w przemyśle skór. Skóra składa się z białka (kolagenu). Białko ulega procesom fermentacji i rozkładu, z tego powodu wyroby skórzane trzeba garbować. Skórę surową należy przekształcić w użytkową: odporną mechanicznie, odporną na wodę i procesy gnilne. Garbniki mogą być pochodzenia naturalnego (najlepsze, używane do produkcji odzieży, nie powodują ciemnienia skóry) lub syntetyczne. Garbowanie może zajmować w zależności od rodzaju procesu od kilku dni do roku. Najprostszym sposobem garbowania (najtańsze skóry np. na buty) jest obróbka solami chromu, powoduje ona, że nie zachodzą procesy gnilne. Do garbników naturalnych należą: katechina i kwas galusowy (pochodne fenolowe), tran i oleje rybne (niestety mają zapach).

### 3) Barwniki naturalne.

(chlorofil, karoteny, indygo, hematoksylina, szafran, kermes)

Karoten (prowitamina A) ma właściwości antynowotworowe (blokuje wolne rodniki), z 1 tony marchwi uzyskujemy 50[g]  $\beta$ -karotenu. Chlorofil ekstrahuje się przy pomocy łatwo lotnych rozpuszczalników organicznych (doskonałym źródłem chlorofilu jest krzak pokrzywy). Chlorofil ma Mg a hemoglobina ma Fe.

### 4) Środki lecznicze.

(alkaloidy, witaminy, rośliny zielarskie)

Do alkaloidów należą np.: morfina i kofeina. Morfina jest uzyskiwana z opium lub słomy makowej. Jest środkiem znieczulającym i przeciwbólowym. Kofeina działa pobudzająco, dodawana jest do środków nasercowych. Witaminy: A ( $\beta$ -karoten), C (otrzymywana syntetycznie), E (ekstrakcja z kielków pszenicy). Rośliny zielarskie: alantoina (ułatwia gojenie się ran, otrzymywana z żywokostu), mentol (występuje w olejku eukaliptusowym, stosowany w chorobach przewodu pokarmowego, wykorzystywany w przemyśle kosmetycznym), chamazulen (występuje w koszyczkach rumianku, ma właściwości przeciwzapalne, 'azulen' w aptece), kamfora (wydobywana

z drzewa kamforowego, środek przeciwbólowy i przeciwgorączkowy).

#### 5) *Woski.*

(wosk pszczeli, lanolina, karnauba)

Woski to estry kwasów tłuszczowych i wyższych alkoholi. Są substancjami stałymi, zwykle miękną pod wpływem temperatury. Kiedyś używane do wyrobu świec, obecnie stosowane w kosmetykach (kremy, mleczka do ciała). Lanolina jest substancją o charakterze tłuszczowym. Jest pozyskiwana przy wyrobie wełny owczej. Tworzy stabilne emulsje z wodą. Z tego powodu jest wykorzystywana do produkcji kremów i maści jako baza do której dopiero później dodaje się zapach, odżywki itd..

#### 6) *Białka.*

(gluten drożdże, rośliny strączkowe, wełna, jedwab, skóra, kolagen, kazeina)

Kolagen: w oparciu o niego wytwarza się żelatynę spożywczą, kleje. Kazeina jest białkiem pozyskiwanym z mleka.

### **Surowce kopalne.**

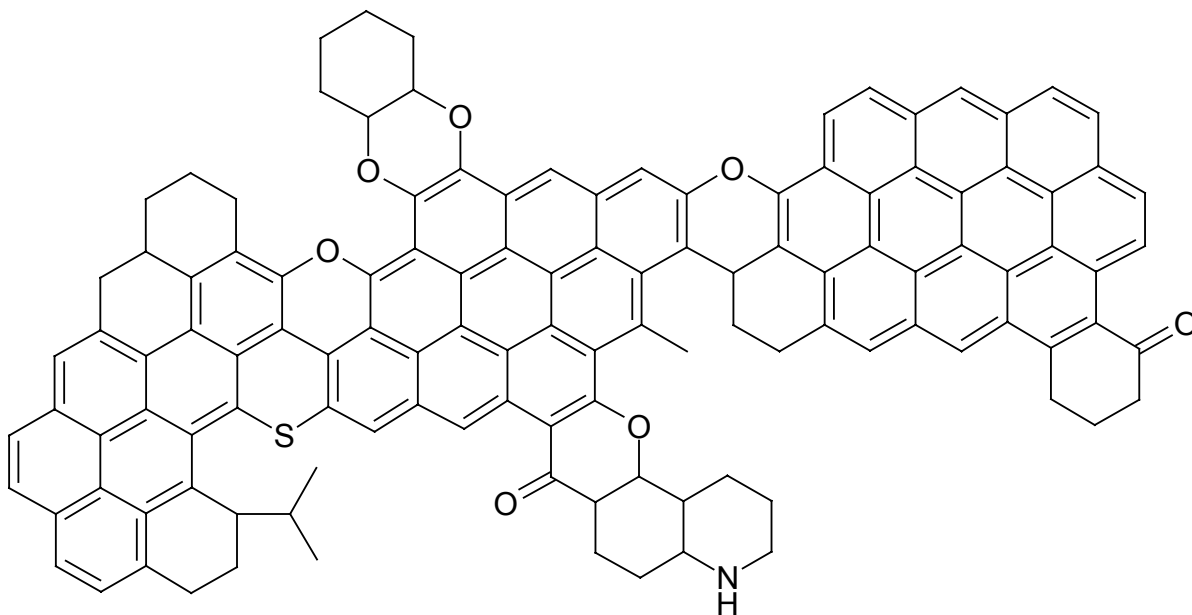
Ropa, gaz ziemny, węgiel brunatny i kamienny. Jest to obecnie największa baza surowcowa. Spełniają one w gospodarce podwójną rolę:

- są bazą do otrzymywania przeważającej ilości produktów finalnych w przemyśle chemicznym
- w gospodarce są głównym źródłem energii i to jest ich dominująca rola.

2[%] węgla i 4[%] ropy naftowej idzie na przemysł chemiczny. Większość produktów chemicznych może być wytworzona z węgla lub ropy naftowej. O tym, który surowiec kopalny jest stosowany do wytwarzania danego produktu decydują względy ekonomiczne oraz łatwość transportu. Węgiel kamienny stracił obecnie nieco na znaczeniu ale wciąż pełni decydującą rolę.

### **Węgiel kamienny.**

Węgiel kamienny jest ostatnim stadium powstawania węgla z roślin. Budowa chemiczna i jego właściwości chemiczne zależą od rodzaju wyjściowej substancji roślinnej, wieku geologicznego złoża oraz warunków procesów zwęglania. Stadium młodszym węgla jest węgiel brunatny. Podstawowymi strukturami węgla są lamele. Są to skondensowane układy pierścieni aromatycznych połączone ze sobą pierścieniami cyklicznymi, w których mogą być heteroatomy (azot, siarka, tlen). Do pierścieni mogą być przyłączone łańcuch boczne.



Różne grupy węgla mają różny skład chemiczny.

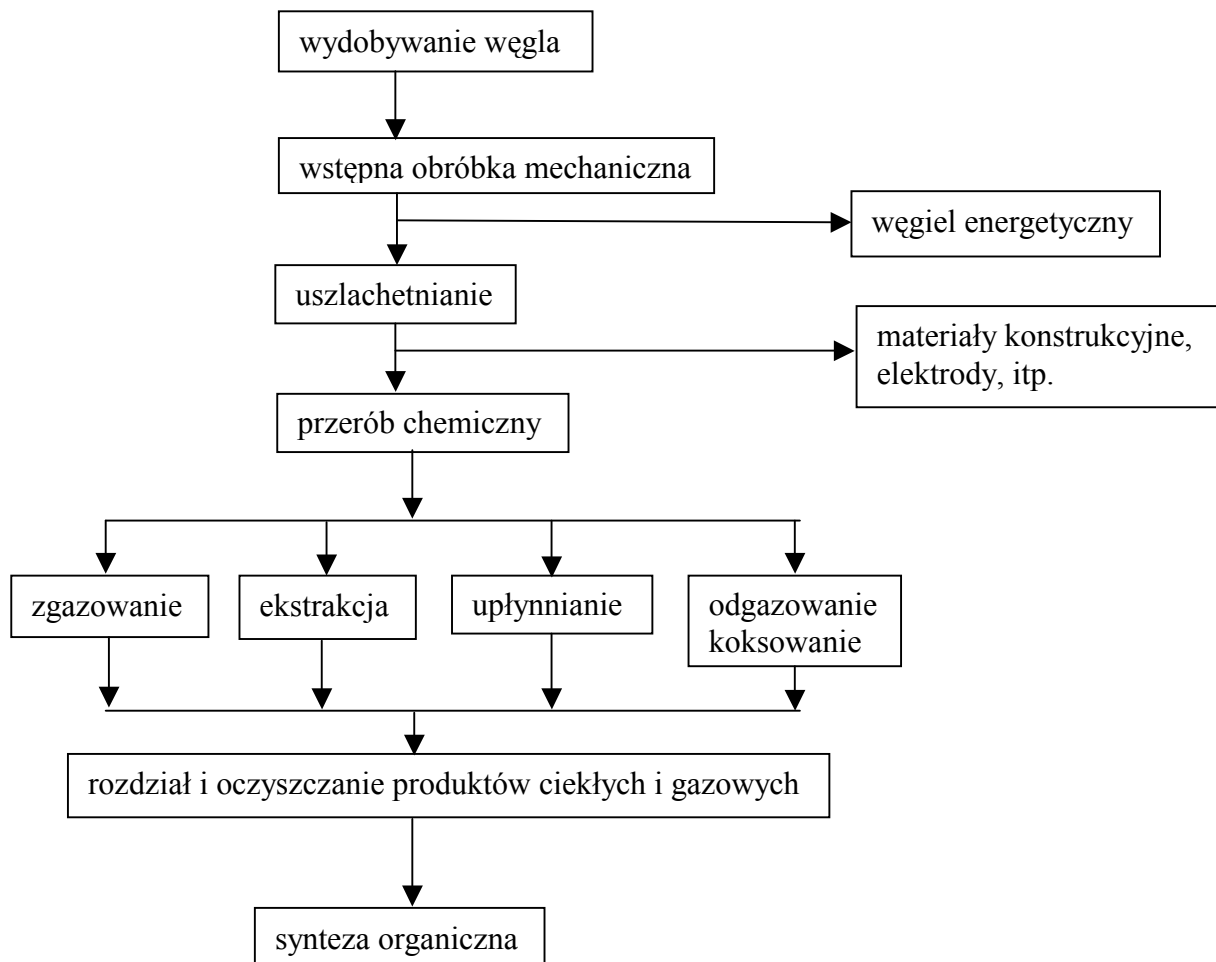
%	H	S	N	O	C
antracyt	3	1,2	1,5	2,2	92
gazowo-koksowy	5	0,5	1,7	6,7	86
plamieniowy	4,7	0,3	1,6	13	80

Skład poszczególnych gatunków węgla różni się od siebie. Nie wszystkie gatunki węgla nadają się bezpośrednio do przemysłu chemicznego.

	H:C		H:C
antracyt	0,31	naftalen	0,8
węgiel kamienny	0,67	benzen, acetylen	1,0
węgiel brunatny	0,69	ksylen	1,25
ropa naftowa	1,76	benzyna	~ 1,94
gaz ziemny	~ 4,0	etylen	2,0
		metan	4,0

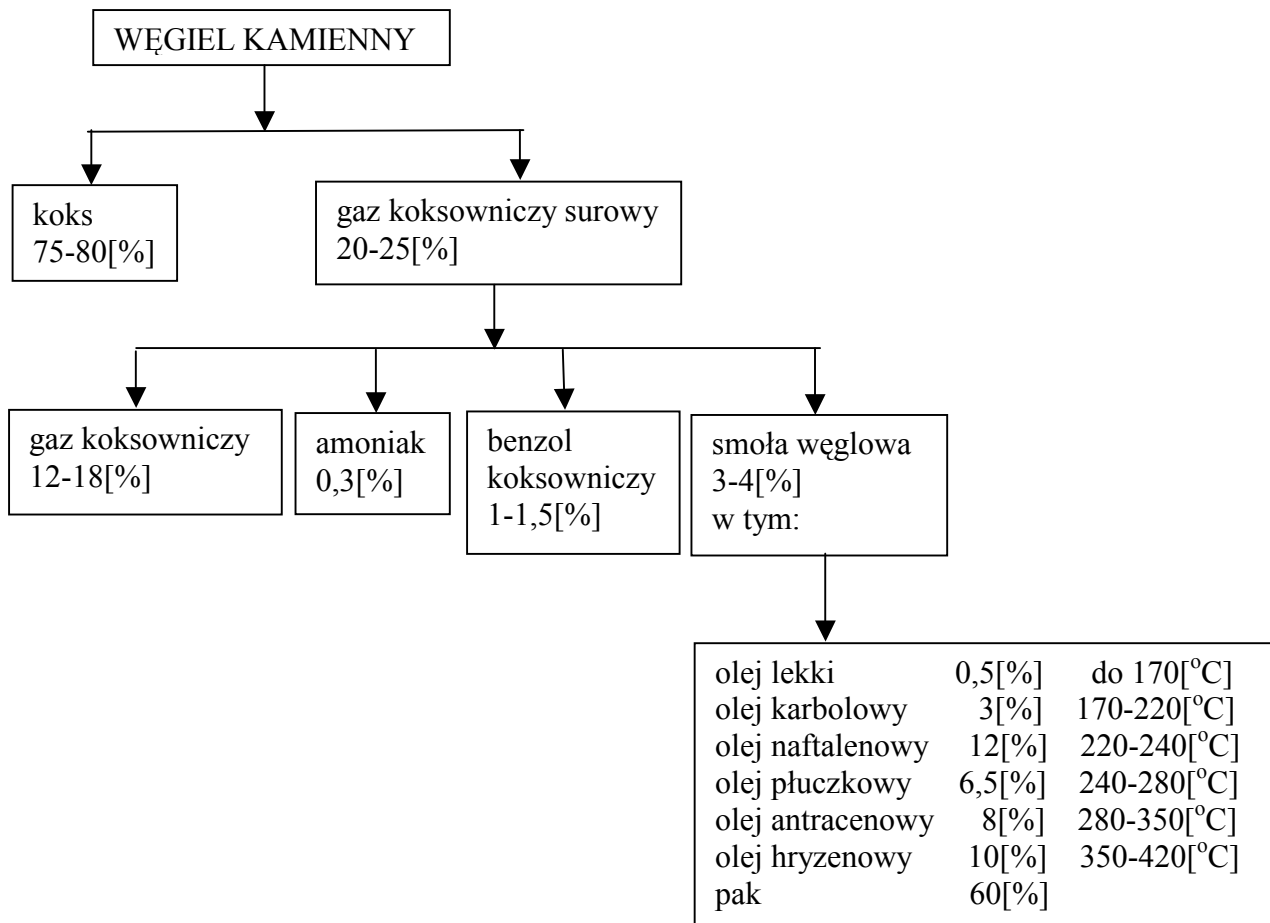
Powstawanie tych produktów wymaga dużego nakładu energii oraz skomplikowanych procesów. Wydobycie i transport węgla stanowią problemy w porównaniu z transportem i wydobyciem ropy.

### Główne kierunki przerobu węgla.



Wstępna obróbka mechaniczna ma na celu pozbycie się zanieczyszczeń (kamienie), oraz posortowanie węgla na gatunki według rozmiaru. Większość tego węgla idzie na produkcję energii (98[%]). Węgiel częściowo uszlachetniony może być wykorzystywany do tworzenia materiałów

konstrukcyjnych, do produkcji elektrod, dawniej sporo węgla wykorzystywano do produkcji aparatury chemicznej (nie ulega korozji, rozpuszcza się jedynie w CS<sub>2</sub> i CCl<sub>4</sub>, jest podatny na procesy utleniania, dawniej wykonywano z niego płytki węglowe do wykładania aparatury). W wyniku przerobu chemicznego otrzymujemy wiele produktów, które po oczyszczeniu i rozdzielaniu mogą być wykorzystywane. Uważa się, że upłynnianie węgla będzie w przyszłości główną metodą otrzymywania paliw ciekłych (robiono to już przed i w trakcie II Wojny, na razie jest to zbyt drogie). Koksowanie węgla jest połączone z odgazowaniem czyli suchą destylacją węgla, dawniej był to niezmiernie ważny proces do otrzymywania benzenu i naftalenu, pod względem chemicznym proces ten polegał na ogrzewaniu węgla bez dostępu powietrza, w procesie tym oprócz koksu otrzymuje się mieszaninę produktów ciekłych i gazowych (powstaje gaz koksowniczy, amoniak, benzol koksowniczy i smoła węglowa), proces ten stosowany jest w metalurgii do redukcji metali



Dawniej do syntezy chemicznej używano smoły węglowej.

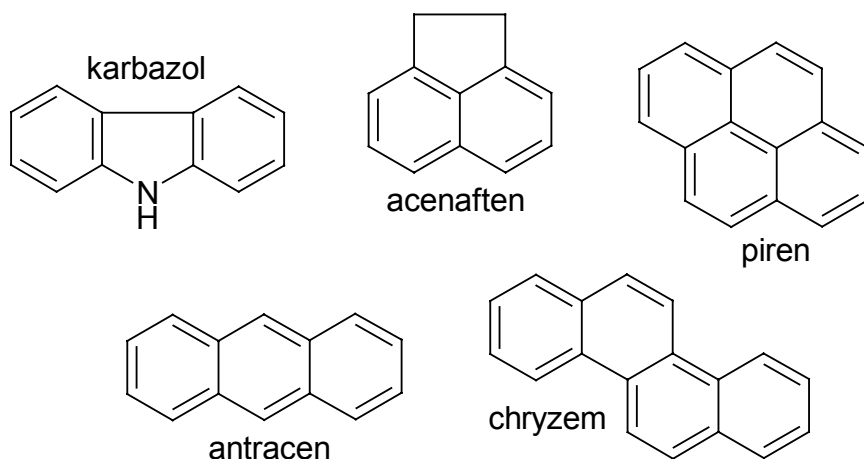
Olej lekki: benzen, toluen, ksylen (dimetylobenzen).

Olej karbolowy: naftalen, fenol, krezole (metylofenole).

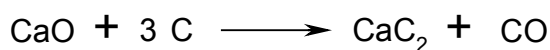
Olej naftalenowy: naftalen, acenaften.

Olej antracenyowy: antracen, piren, karbazol, chryzem





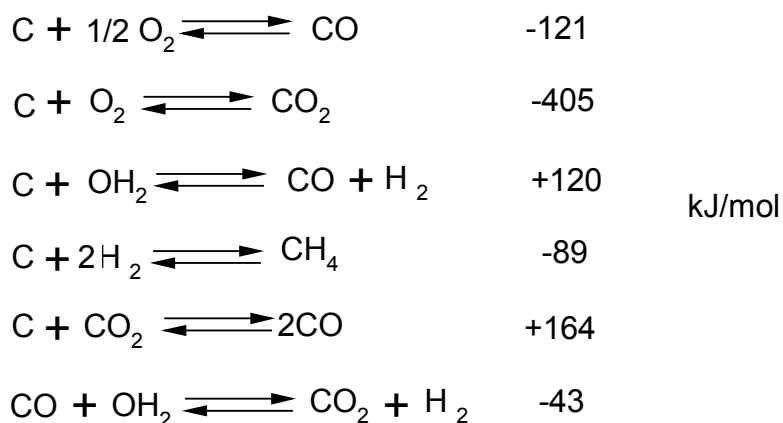
Obecnie te związki otrzymuje się z ropy naftowej.  
Koks jest używany do dzisiaj do otrzymywania acetylenu:



Metoda ta kiedyś stosowana na olbrzymią skalę, obecnie traci na znaczeniu. Wymaga ona bardzo dużo energii, występują w niej duże straty węgla (CO), powstaje zanieczyszczony Ca(OH)<sub>2</sub>.

### Zgazowanie węgla.

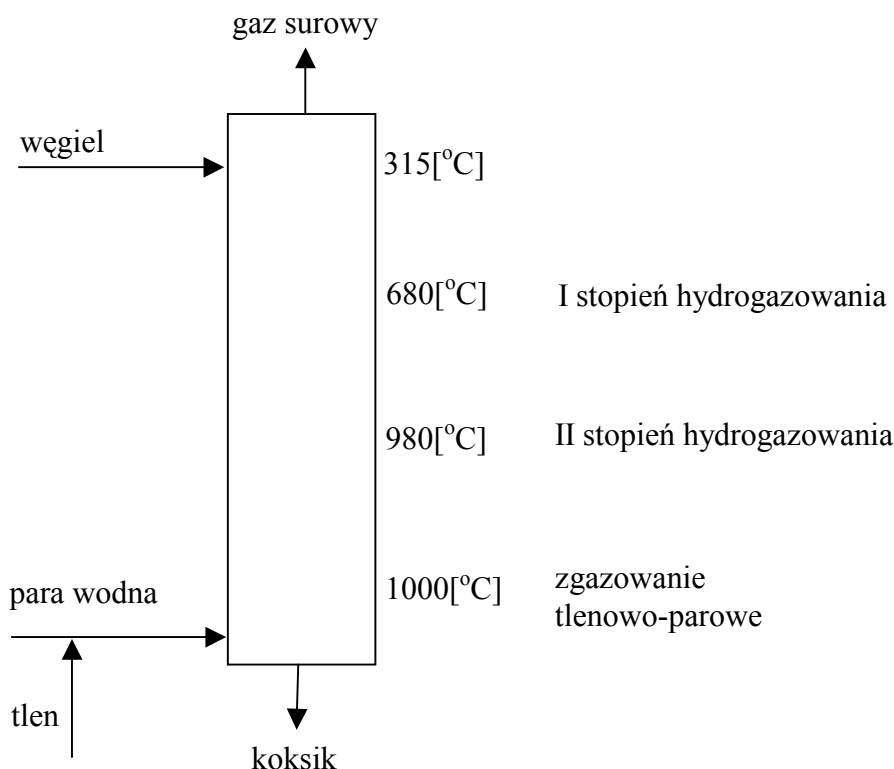
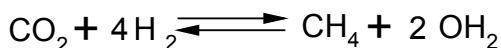
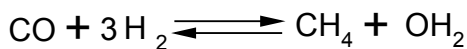
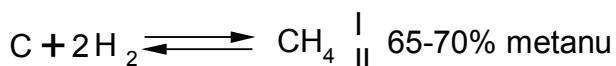
Proces zgazowania węgla jest procesem termochemicznej przemiany węgla w produkty gazowe w procesach utleniania (tlenem) i redukcji (wodorem).



Istnieje kilkanaście metod zgazowania węgla. Metody te zostały opracowane w Niemczech. Zgazowaniu poddaje się miał węglowy. W gospodarstwach domowych stosowano kiedyś gaz generatorowy, który zawierał tlenek węgla. Gaz syntezowy (CO, H<sub>2</sub>) wykorzystywany jest w syntezie chemicznej po pewnej modyfikacji jego składu. Wykorzystuje się go w syntezie metanolu.

## Produkcja gazu zbliżonego właściwościami do gazu ziemnego.

METODA HYGAS.



Wysokość kolumny wynosi kilka metrów, średnica dwa metry. Do drobno pokruszonego węgla dodaje się olej mineralny. Olej wykrapla się i odsiarcza węgiel z surowego gazu. Otrzymujemy gaz wysokometanowy. W USA pracuje się nad metodą, w której nie trzeba by wydobywać węgla. Pod ziemię tłoczy się mieszaninę powietrza, po zgazowaniu węgla wydobywa się gaz.

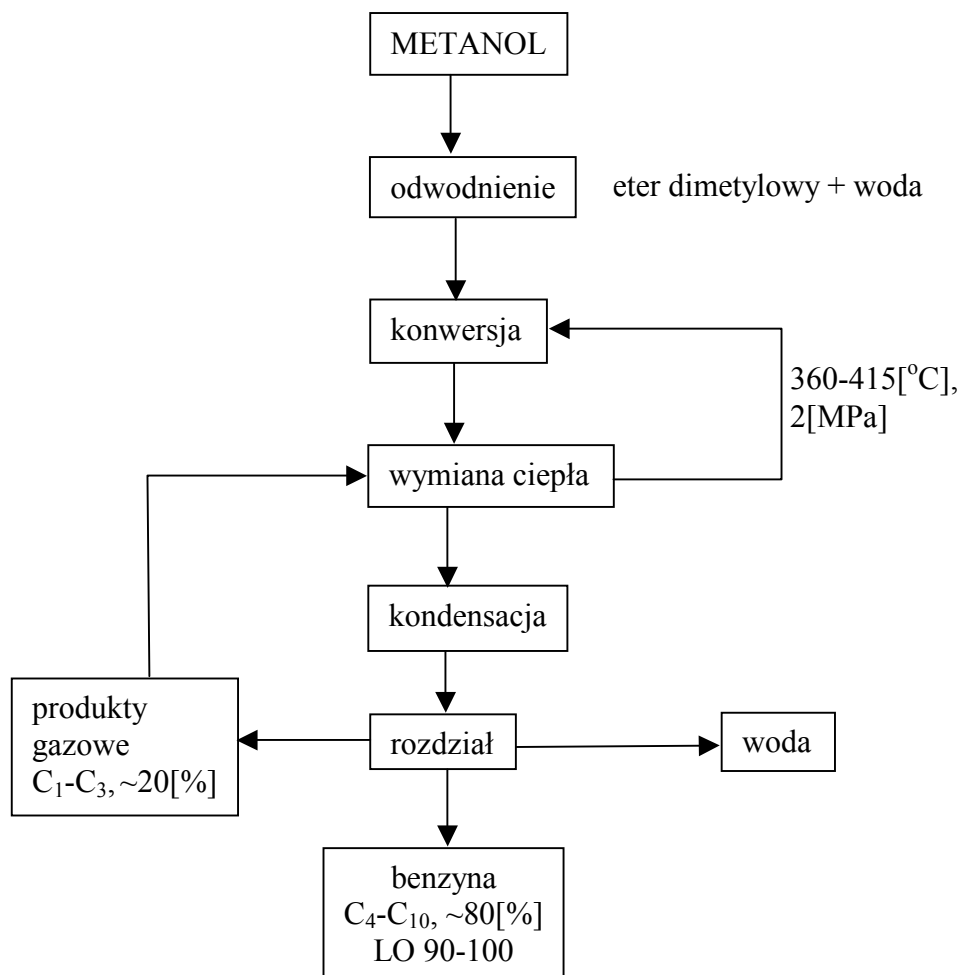
### Proces ekstrakcji.

Polega na obróbce węgla rozpuszczalnikami organicznymi. Korzystne jest użycie rozpuszczalników, które niszczą strukturę węgla. Ekstrakt z mieszaniną związków organicznych poddaje się procesowi uwodornienia otrzymując produkt zbliżony do ropy naftowej. Pozostałość zawierająca czysty węgiel stosuje się do produkcji elektrod węglowych itp. Ekstrakcja węgla brunatnego pozwala uzyskać tzw. wosk montanowy, który jest pochodną kwasów tłuszczowych o temp. mięknięcia ok. 80[°C]. Jest to cenny surowiec wykorzystywany jako materiał izolacyjny. Jest to produkt znacznie tańszy od surowców pochodzenia roślinnego czy zwierzęcego.

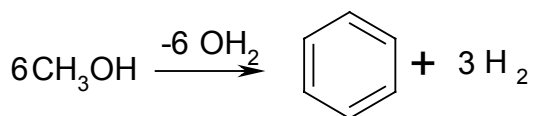
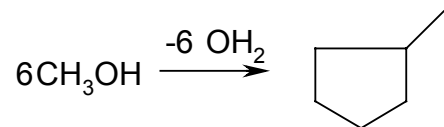
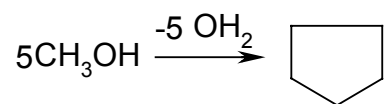
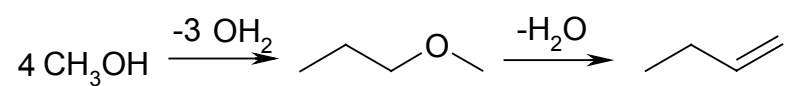
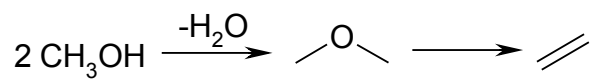
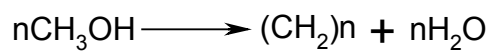
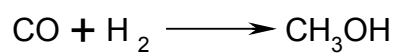
### Proces upłynniania węgla.

Metoda Bergiusa polega na działaniu wodorem na pył węglowy. Metoda Fischera-Tropscha polega na zgazowaniu węgla w wyniku czego powstaje gaz syntezowy, który jest następnie przetwarzany w produkty ciekłe. Modyfikacja tej metody jest metoda MOBIL.

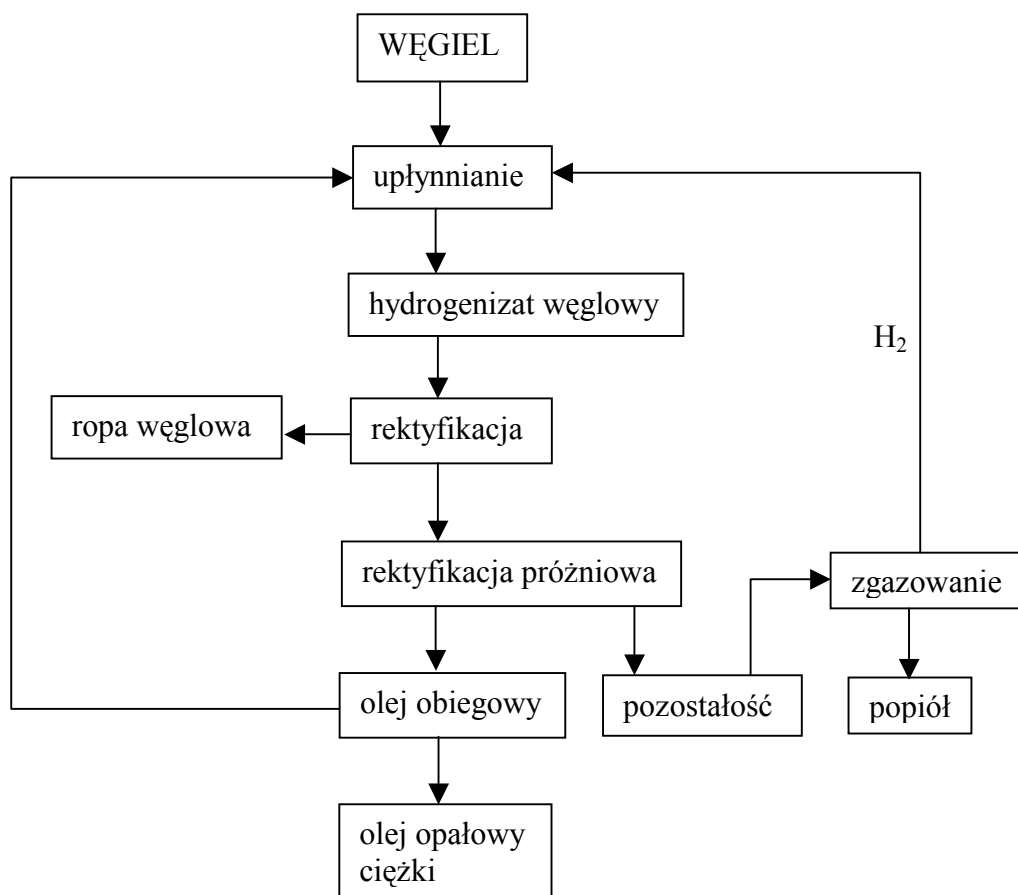
#### METODA MOBIL



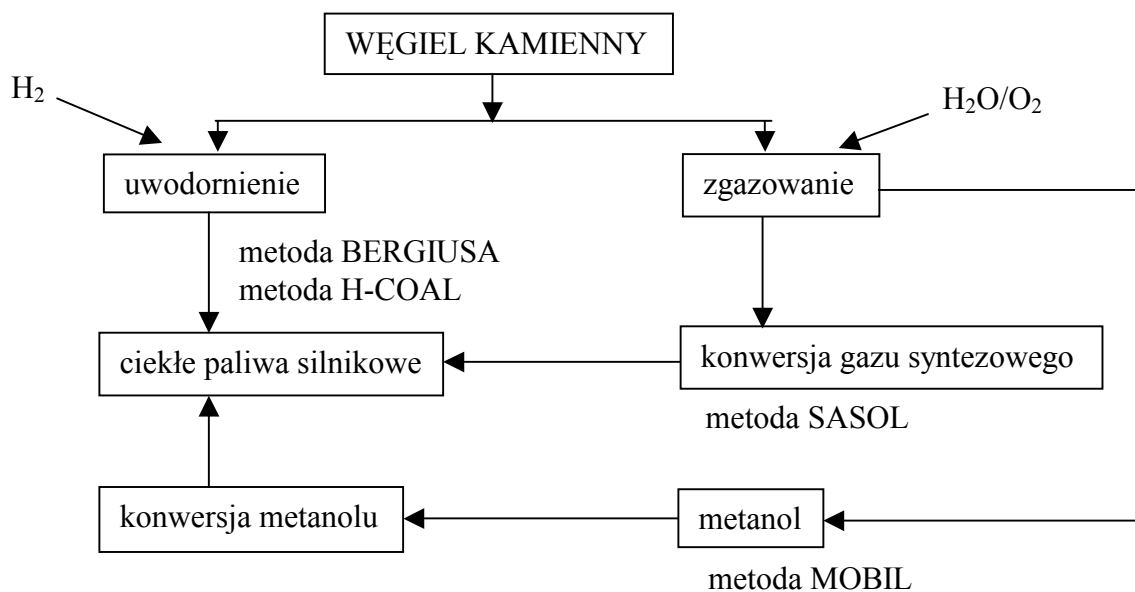
## METODA MOBIL



## METODA H-COAL.

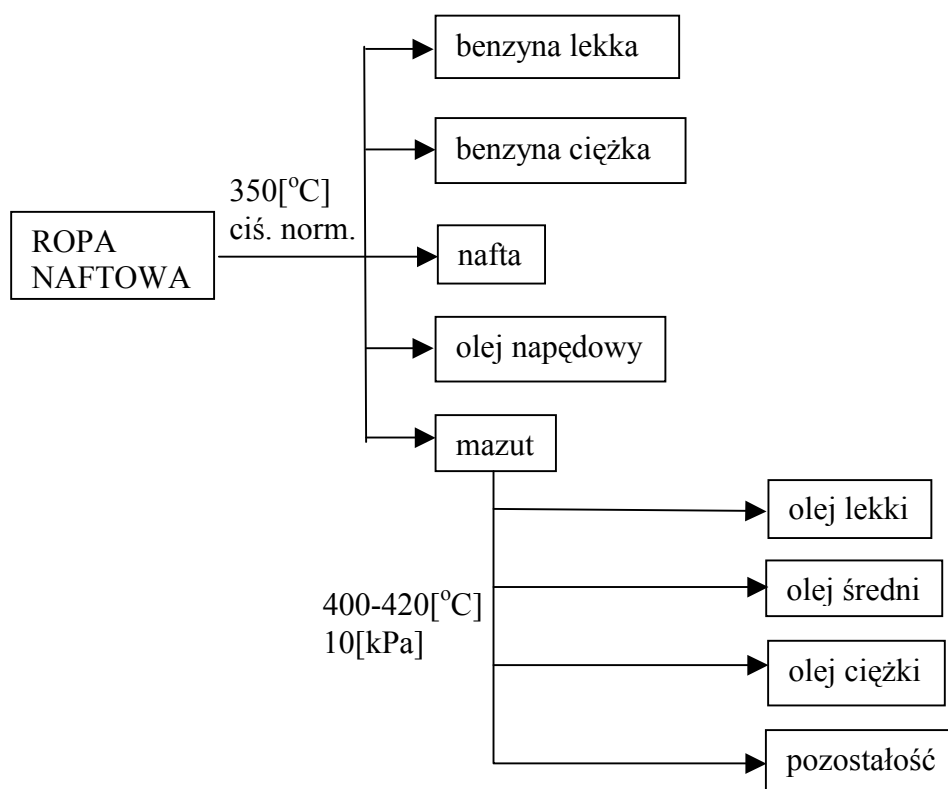


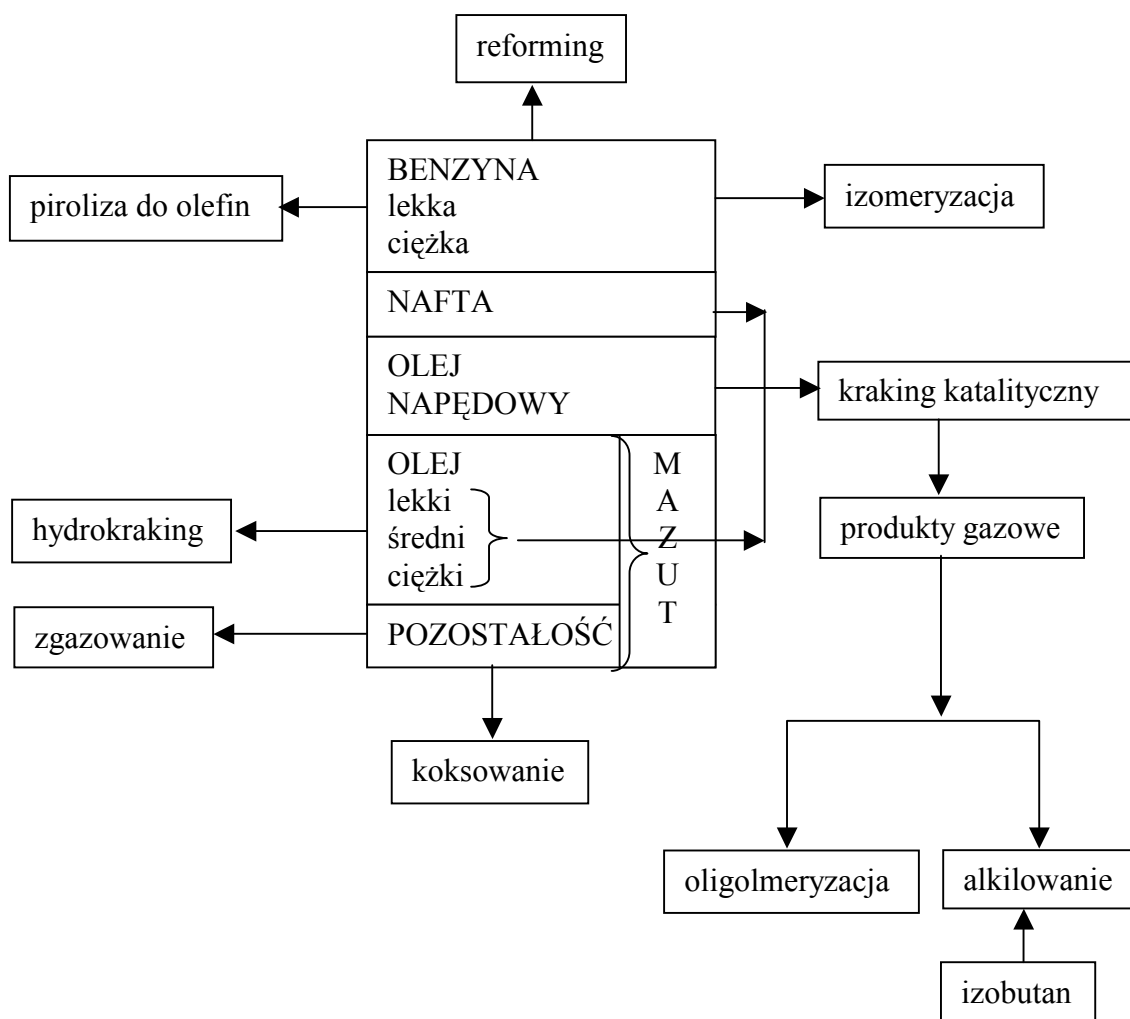
Uwodornieniu poddaje się pył węglowy. Proces zachodzi na katalizatorze kobaltowo molibdenowym w fazie fluidalnej. Hydrogenizat węglowy rozdziela się otrzymując niskowrzącą ropę węglową (stosunek H/C=1,25/1). Produkt wyżej wrzący zawraca się częściowo, lub może on służyć jako tzw. ciężki olej opałowy. Pozostałość poddaje się procesowi zgazowania tlenowo-parowego. Wydajność ropy węglowej wynosi około 50[%] w przeliczeniu na zużyty węgiel. Olej obiegowy ma temp. wrzenia 825-500[°C], t.w. pozostałości to powyżej 500[°C].



### Proces przerobu ropy naftowej.

Ropę wydobywa się pod dużym ciśnieniem. Zawiera ona sporo zanieczyszczeń (piasek, glina, woda). Oddzielenie wody sprawia kłopoty. Jej zawartość w surowej ropie naftowej może wynosić do 90[%]. Transportowana ropa nie powinna zawierać więcej niż 1[%] wody. Woda zawiera rozpuszczone sole mineralne co powoduje szybką korozję urządzeń. Ropa kierowana do przerobu nie powinna zawierać więcej niż 0,1-0,3[%] wody. Węglowodory często tworzą z wodą emulsje trudne do rozbicia. Jednym ze sposobów oddzielenia wody jest rozdzielanie mechaniczne. Polega on na stosowaniu odstojników, wirówek lub procesów filtracji przez specjalne złoża. Metody chemiczne oddzielania wody od ropy naftowej polegają na dodawaniu odpowiednich substancji, które działają w sposób przeciwny do naturalnych emulgatorów. Zużywane ilości tych substancji są niewielkie. Wodę można również oddzielić metodą termiczną. Po podgrzaniu mieszaniny do odpowiedniej temp. 50-150[°C] mieszaninę poddaje się odstaniu w zbiornikach pod ciśnieniem. Innym sposobem oddzielania wody są metody elektryczne. Ropę przepuszcza się przez specjalne urządzenie, w którym przechodzi ona przez zmienne pole elektryczne. W polu następuje deformacja kropelek wody i łączenie się ich w większe agregaty. Wydajność takiej instalacji wynosi do 500[ton/dobę]. Kolejnym etapem jest stabilizacja ropy czyli usunięcie z niej substancji gazowych. Gazy można usunąć przez ich wydzielenie lub zapalenie. Do wydzielenia gazów służy kolumna stabilizacyjna (rodzaj kolumny rektyfikacyjnej). Pierwszym etapem przerobu ropy jest proces destylacji, którą prowadzi się w układzie dwustopniowym. Pierwszy stopień przebiega pod normalnym ciśnieniem drugi pod zmniejszonym.

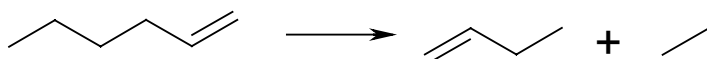
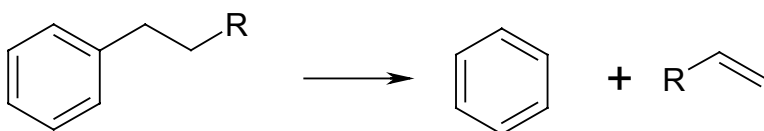
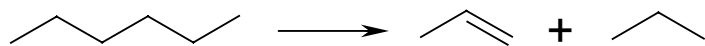




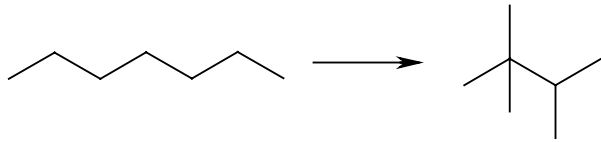
### Kraking i hydrokraking.

Procesy te powodują zmiany masy cząsteczkowej, izomeryzacja i reforming zmieniają właściwości ropy. Celem krakingu jest pozyskanie substancji o mniejszych ciężarach cząsteczkowych kosztem substancji cięższych. Rozpad następuje po podgrzaniu układu do ok. 2000[°C]. W wyniku tego otrzymuje się mieszaninę olefin. Obecnie prowadzi się kraking katalityczny. Użycie katalizatorów pozwala na obniżenie temp. do ok. 450[°C].

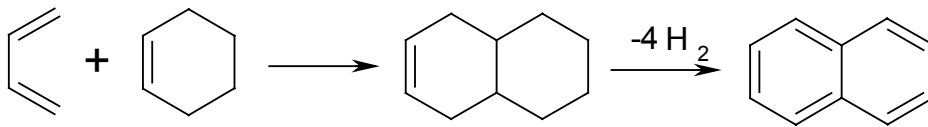
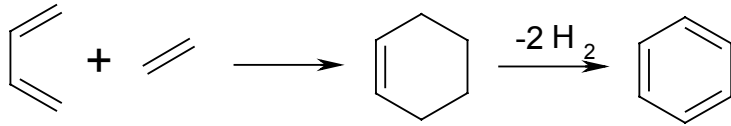
### Degradacja.



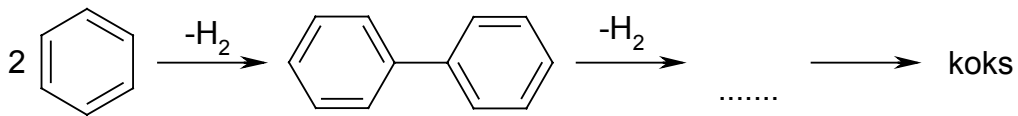
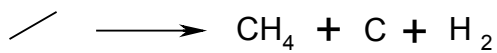
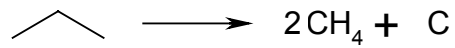
**Izomeryzacja:**



**Synteza związków aromatycznych:**

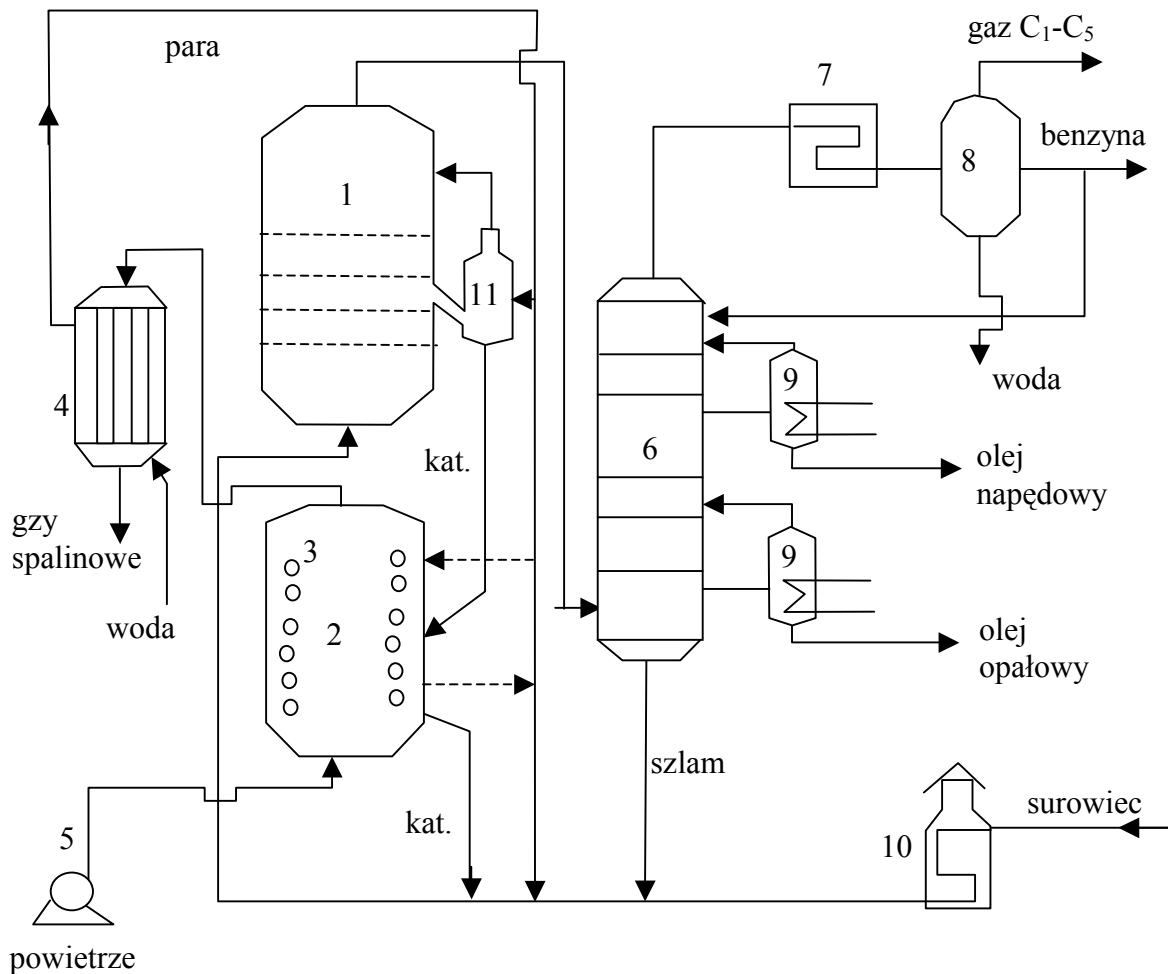


**Podczas krakingu mają miejsce procesy niekorzystne:**





## KRAKING KATALITYCZNY Z KATALIZATOREM FLUIDALNYM



Schemat instalacji do krakingu katalitycznego. Katalizator jest osadzony na złożu fluidalnym. 1-reaktor, 2-regenerator katalizatora, 3-wewnętrzna chłodnica, 4-chłodnica gazów spalinowych, 5-sprężarka, 6-kolumna rektyfikacyjna, 7-chłodnica, 8-oddzielnik gazu, 9-dodatkowe kolumny rektyfikacyjne, 10-piec rurowy, 11-kolumna do resztek węglowodorów z katalizatora. Surowiec jest wstępnie podgrzewany do temp. 400[°C]. W reaktorze zachodzą procesy krakingu. Do reaktora doprowadza się parę wodną, która powoduje powstawanie produktów gazowych. Odbiera się frakcję lekką a frakcję ciężką zawraca się do reaktora. Katalizator należy poddawać procesowi regeneracji. Proces ten polega na wypalaniu sadzy i koks, które z czasem pokrywają powierzchnię katalizatora. Instalacja pracuje w sposób ciągły. Jako katalizatorów używa się syntetyczne glinokrzemiany w postaci grubego makaronu. Dodaje się do nich tlenki kobaltu, niklu, miedzi i manganu. Bardzo ważnym parametrem charakteryzującym katalizator jest jego porowatość. Katalizator powinien być stabilny mechanicznie i termicznie.

### **Benzyzny.**

Benzyzny otrzymane w procesie krakingu posiadają liczbę oktanową 80-90. W celu dalszego zmniejszenia właściwości stukowych dodaje się do nich etery i alkohole (dawniej czteroetyłek ołowiu). Produkt oczyszczony o temperaturze wrzenia 50-90[°C] nosi nazwę benzyny aptecznej. Stosuje się ją w medycynie w procesie usuwania klejów. Z kolei benzyna ekstrakcyjna jest

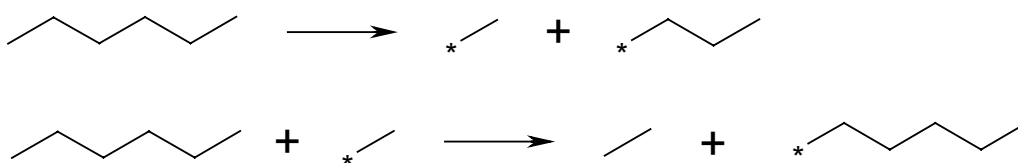
mieszaniną węglowodorów alifatycznych liniowych, jest stosowana do ekstrakcji olejów, tłuszczów, substancji naturalnych, środków zapachowych oraz w pralniach chemicznych. Inną odmianą benzyn są benzyny lakowe stosowane jako rozpuszczalniki i rozcieńczalniki do farb i lakierów (C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>). Temperatura zapłonu lakierów musi być wyższa od temperatury otoczenia.

Hydrokraking prowadzony jest przy jednoczesnym doprowadzaniu wodoru. Zaletą tej metody przerobu ropy jest możliwość przerobu najcięższych frakcji ropy, dodatkowo produkty nie zawierają związków nienasyconych. Z procesem tym są jednak związane pewne trudności technologiczne.

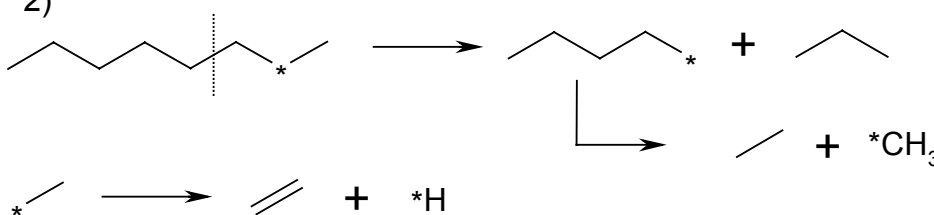
### Kraking termiczny (piroliza).

Stosowany jest głównie w celu otrzymania prostych olefin jak etylen, propylen, butadien. Proces ten ma charakter rodnikowy. Pierwszym etapem pirolizy jest rozerwanie najsłabszego wiązania. Mechanizm pirolizy można podzielić na trzy etapy: inicjacja, propagacja, terminacja. (rozpad β rodników). Głównymi produktami tego procesu są etylen i propylen.

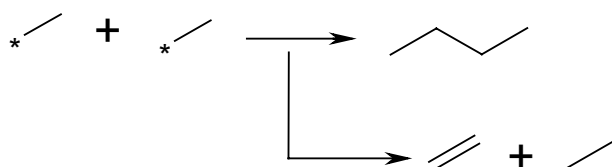
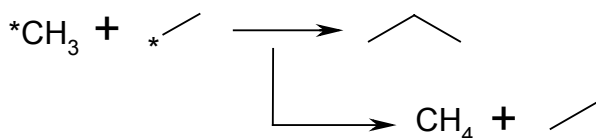
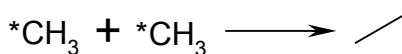
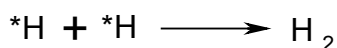
1)



2)



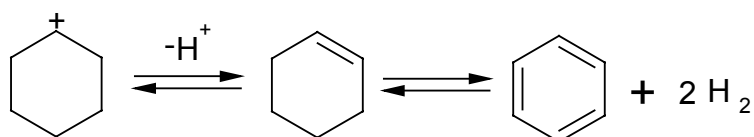
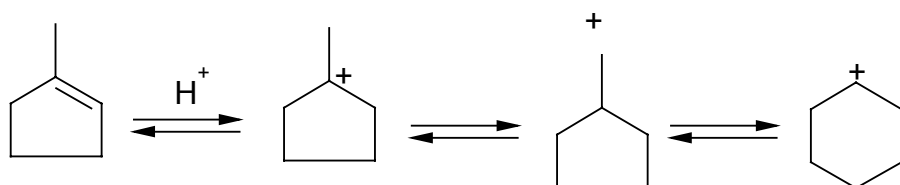
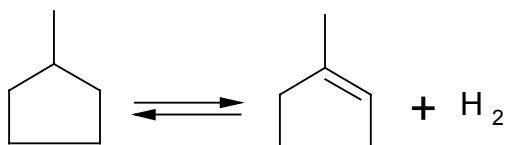
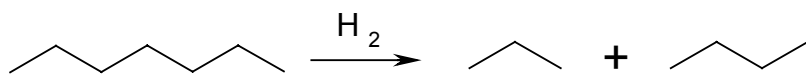
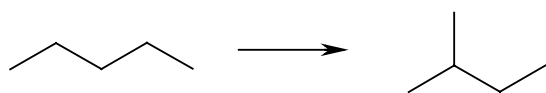
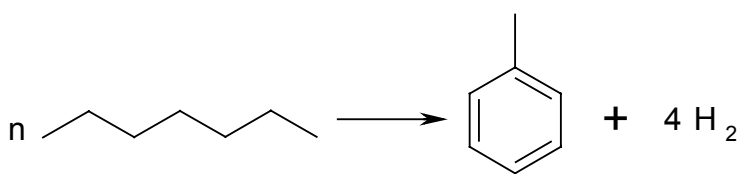
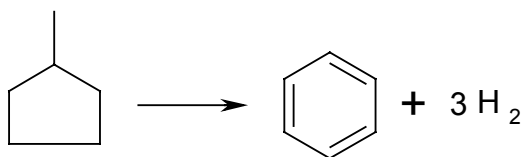
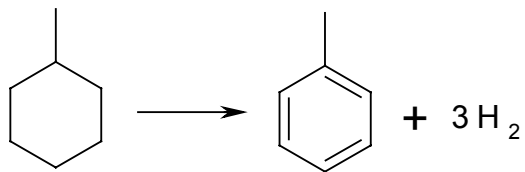
3)

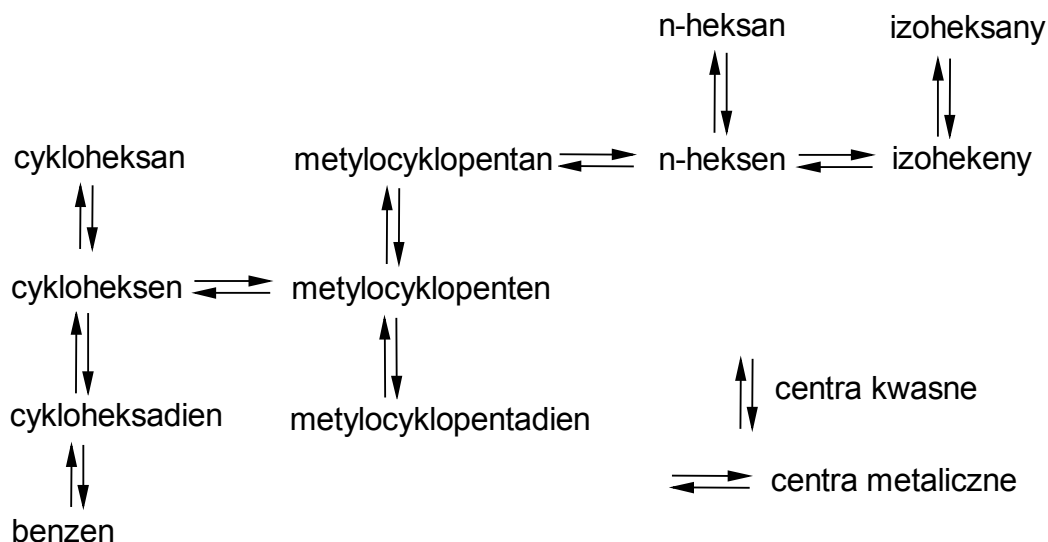


Regulując temperaturę i czas procesu można wpływać na rodzaj produktów.

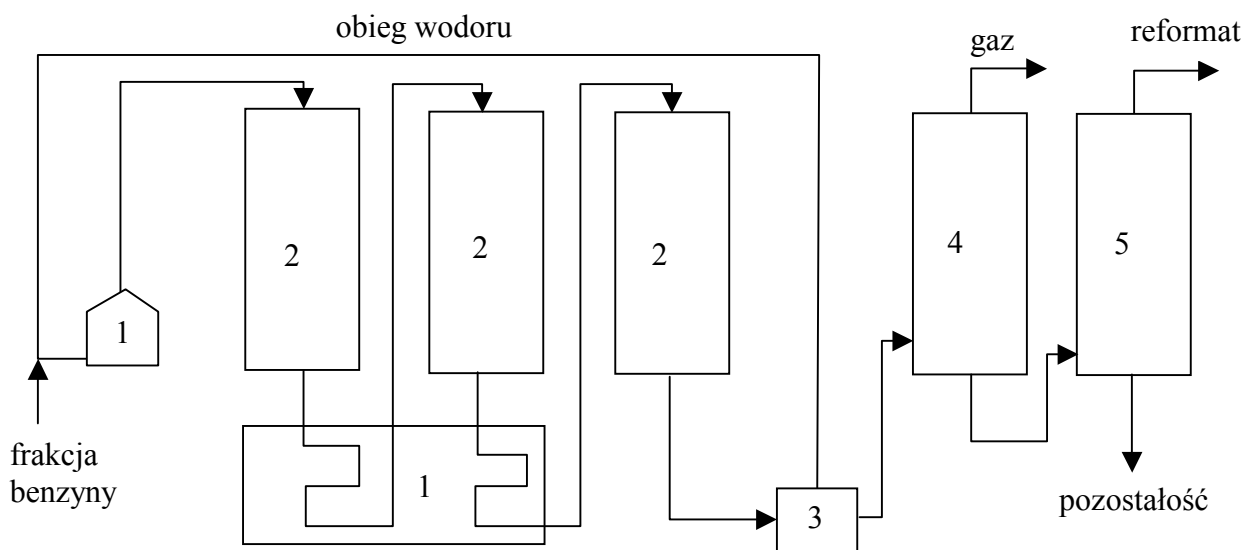
### Reforming.

Celem tego procesu jest zwiększenie liczby oktanowej substratów. Jest to reakcja katalityczna (platyna, pallad na nośniku). Ten typ katalizatora posiada zarówno centra kwaśne jak i metaliczne. Zachodzą więc dwa typy reakcji: odwodornienie i izomeryzacja.





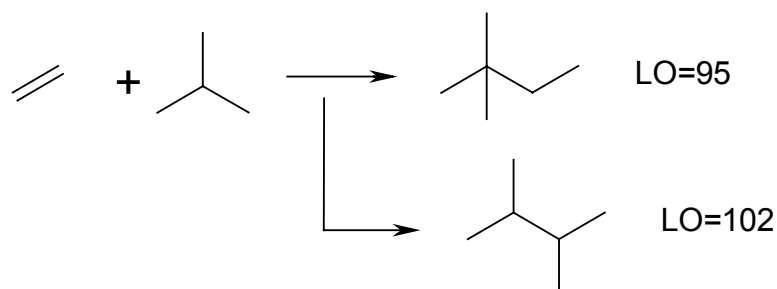
Reforming jest procesem endotermicznym (400-500[°C]). Stosowany jest ogólnie do produkcji związków aromatycznych na dużą skalę (szczególnie benzyn aromatycznych). Instalacja do reformingu pracuje pod niewielkim ciśnieniem. Frakcje benzyny podgrzewa się i kieruje na kaskadę reaktorów, a następnie na rozdzielacz w celu oddzielenia wodoru. Część tego wodoru zawraca się.



1-piec, 2-reaktor, 3-rozdzielacz, 4-stabilizator, 5-komorze frakcjonowania. W komorze 5 oddziela się reformat od pozostałości, którą można zawrócić na początek. Reformat może zawierać duże ilości związków aromatycznych. Przed procesem reformingu trzeba usuwać związki siarki z substratów, ponieważ trują one katalizator. Siarkę usuwa się przez działanie wodorem, a związki siarki przekształca się następnie w siarkowodór.

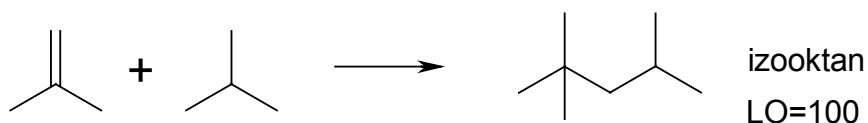
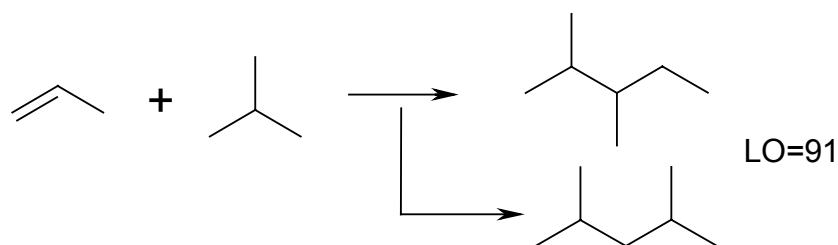
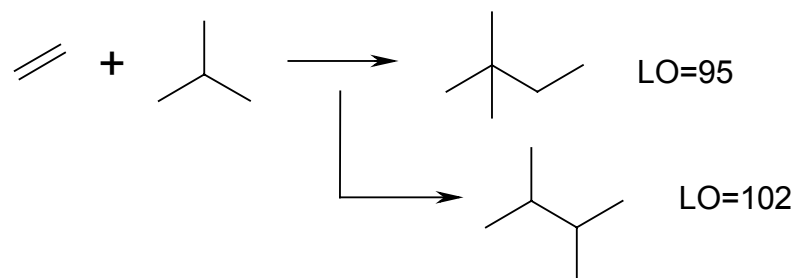
### Alkilowaie ropy naftowej.

Przetwórstwo ropy naftowej obejmuje również proces alkilowania. Są to reakcje zachodzące między prostymi związkami nienasyconymi a związkami nasyconymi, zwłaszcza frakcją C<sub>4</sub> (izobutan).



Celem tych procesów jest podwyższenie liczby oktanowej.

Innym procesem, któremu poddaje się ropę naftową jest izomeryzacja. polega ona na przemianie liniowych węglowodorów w rozgałęzione. Stosuje się tu podobne katalizatory jak przy procesie reformingu. Mieszaninę otrzymanych w innych procesach olefin poddaje się częściowej polimeryzacji (oligomeryzacja). Reakcję tą prowadzi się w obecności kwaśnych katalizatorów.



	temp. [°C]	ciśnienie [MPa]	katalizator	surowce	produkty
kraking katalityczny	450	0,2-0,5	glinokrzemiany aktywowane metalami	mazut frakcje olejowe	benzyny o L.O. 85-90 oleje napędowe olefiny
hydrokraking	450	7-15	glinokrzemiany aktywowane metalami	ciężkie frakcje olejowe	benzyny o L.O. 60-80 oleje napędowe
kraking termiczny	800-900	0,1-0,3	-----	ciężkie benzyny o niskich L.O.	gazowe olefiny C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>
reforming	550	2-5	Pt na Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ciężkie benzyny o niskich L.O.	benzyny o L.O.>95 węglowodory aromatyczne
oligmeryzacja	200	2-5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> na nośniku	gazy rafineryjne bogate w olefiny	benzyny o L.O. 80-90
alkilowanie izobutanu olefinami	0-10 20-50	0,5-1,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	gazowe olefiny izobutan	benzyny o L.O. 100
izomeryzacja	90-120	0,5-2	AlCl <sub>3</sub> ·HCl	benzyny lekkie o niskich L.O.	wzrost L.O o 15-20
	350-500	2-5	Pt		
	320-370	2-5	Pd		

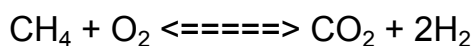
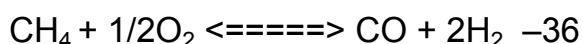
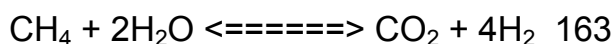
## Gaz ziemny.

Zaletą gazu jest łatwość transportu. Jest popularnym substratem w wielu procesach chemicznych. Składa się głównie z nasyconych węglowodorów o małym ciężarze cząsteczkowym. W zależności od miejsca wydobycia może mieć różny skład:

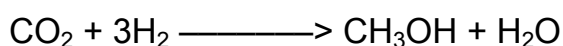
	Francja	Rumunia	USA	Rosja
	[%]			
metan	70	99,2	77,5	98
etan	3		16	0,7
propan	1,5			
wyższe	1			
H <sub>2</sub> S	15			
CO <sub>2</sub>	9,5		65	0,1
N <sub>2</sub>	0,3	0,8		1,2

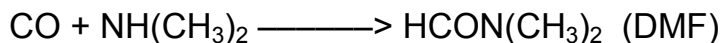
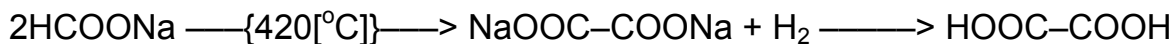
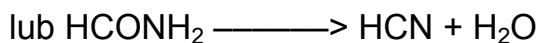
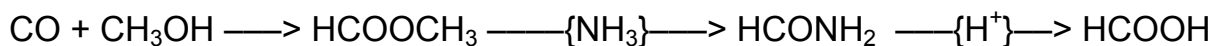
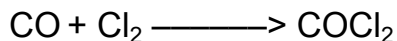
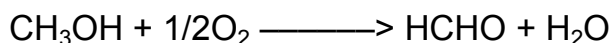
Gaz ziemny może pochodzić ze złóż ropy naftowej lub ze złóż czystych. Czasami z gazu ziemnego korzystne jest pozyskiwanie gazów szlachetnych. Pierwsze etapy przetwórstwa gazu ziemnego są podobne do przetwórstwa ropy naftowej. Wstępnymi procesami gazu są odpylanie, suszenie, usuwanie H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> oraz usunięcie wyższych węglowodorów. Do suszenia stosuje się płuczki zawierające ciekłe lub stałe sorbenty. Istotą procesu jest osiągnięcie punktu rosy od 25 do 100[°C]. Z gazu usuwa się siarkowodor ponieważ zwiększa kwasowość natomiast dwutlenek węgla zmniejsza wartość opałową. W procesie tym, podobnie jak przy usuwaniu wody stosuje się płuczki o charakterze alkalicznym (etanoloamina) lub sita molekularne. Czasem usuwa się wyższe węglowodory np. gasolina jest wykorzystywana jako gaz płynny.

Z gazu ziemnego otrzymuje się gaz syntezowy:

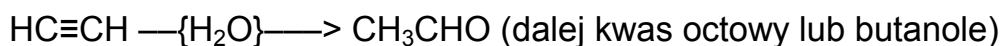
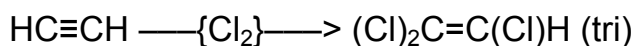
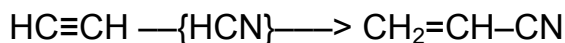
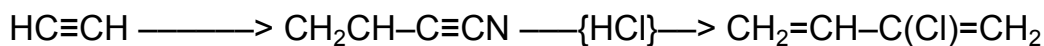
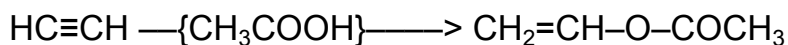
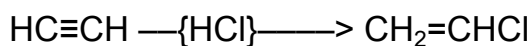
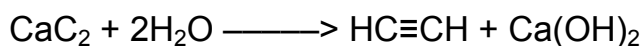
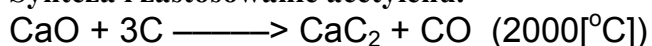


Gaz syntezowy ma skład: H<sub>2</sub> (45-60[%]), CO (35-47[%]), CO<sub>2</sub> (3-5[%]), CH<sub>4</sub> (0,5). Gaz syntezowy można otrzymywać nie tylko z gazu ziemnego. Z 15[%] jest otrzymywane z ropy naftowej, 5[%] z paliw stałych. Gaz syntezowy otrzymany z gazu ziemnego jest rozdzielany na poszczególne składniki. Najłatwiej jest usunąć CO<sub>2</sub>, który ulega absorpcji w roztworach alkalicznych. CO i CH<sub>4</sub> wykrapla się w -180[°C] pod ciśnieniem 4[MPa]. Pozostałym gazem jest wodór. Jeżeli ciśnienie zredukujemy do 0,25[Pa] to odparuje CO i pozostanie CH<sub>4</sub>. Do produkcji różnych związków potrzebne są tylko wybrane składniki gazu syntezowego w odpowiednich proporcjach. Do produkcji amoniaku (3H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>), metanol (2H<sub>2</sub>:CO), synteza 'okso' (H<sub>2</sub>:CO), do produkcji fosgeny, kwasu octowego, aldehydów, akrylanów potrzebny jest CO a do reakcji uwodorniania i syntezy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wodór.





### Synteza i zastosowanie acetylenu.



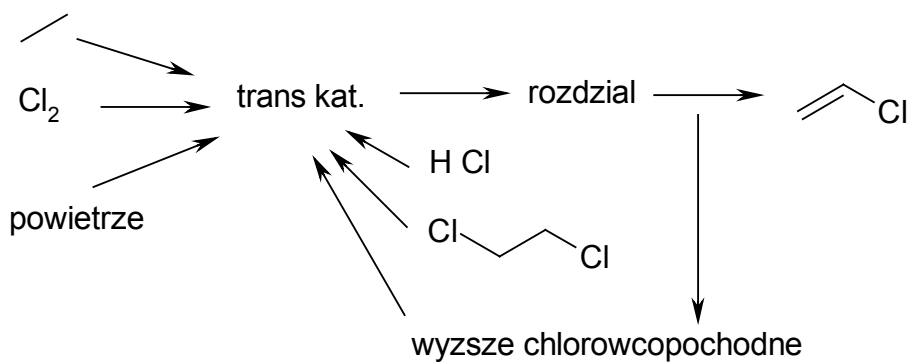
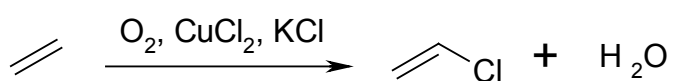
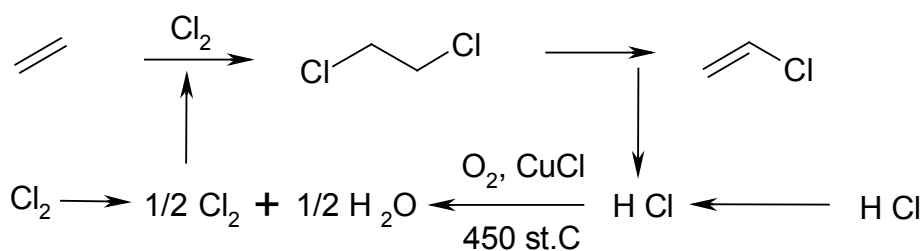
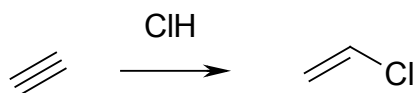
Ze etylen jest znacznie tańszy od acetylenu dlatego obecnie wszystkie powyższe produkty wytwarza się z etyleny.

### Etylen.

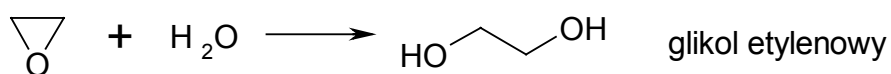
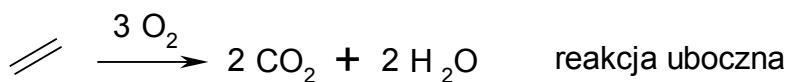
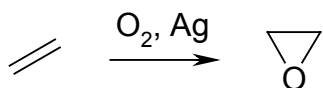
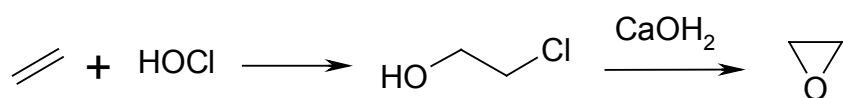
W 1950r. produkcja etyleny wynosiła 0,6mln[ton/rok], w 1990r. ponad 50mln[ton/rok]. Z etyleny wytwarza się: polietylen, tlenek etyleny, chlorek winylu etanol, styren. Polietylen jest jednym z najtańszych tworzyw sztucznych. Jest przezroczysty, nieszkodliwy, ma właściwości izolacyjne. Wykorzystywany jest do produkcji opakowań i folii.



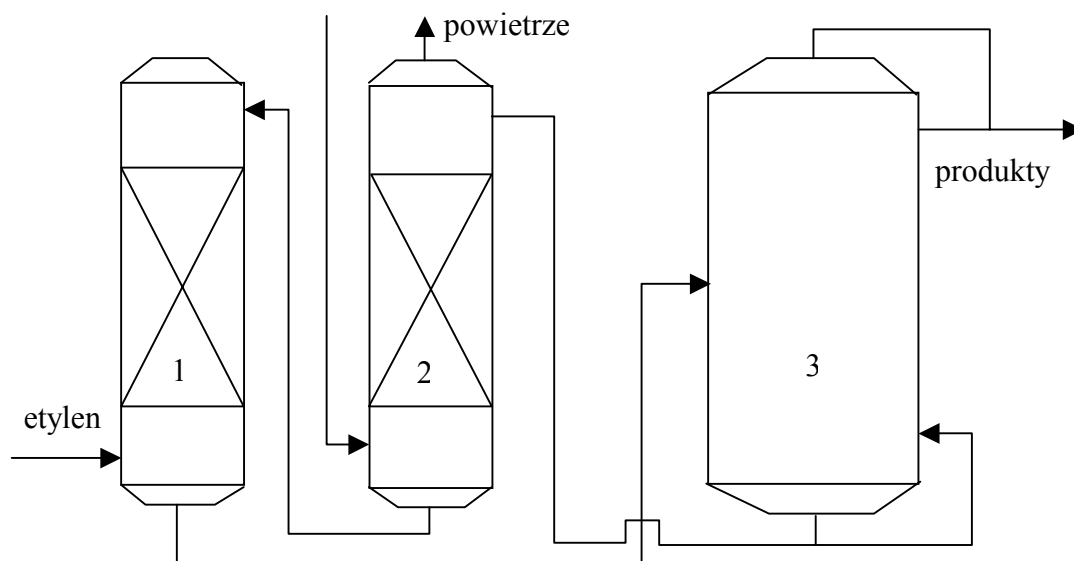
### Chlorek winylu.



### Tlenek etylenu.

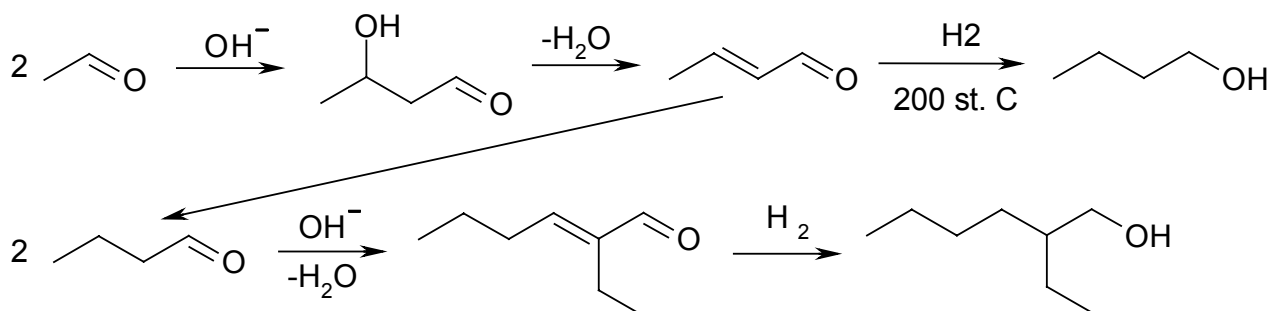


W połączeniu z wodą tlenek etylenu tworzy mieszaniny o niskich temperaturach krzepnięcia (glikol etylenowy). Z glikoli wytwarza się włókno poliestrowe.

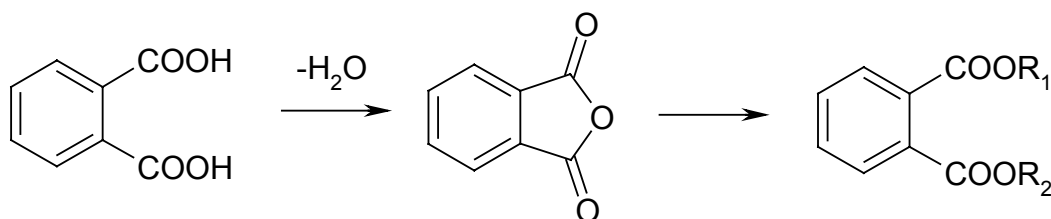


1-reaktor; 2-kolumna regeneracyjna; 3-kolumna rektyfikacyjna.

Większa część aldehydu octowego wykorzystywana jest do produkcji kwasu i bezwodnika octowego. Kondensacja aldolowa:

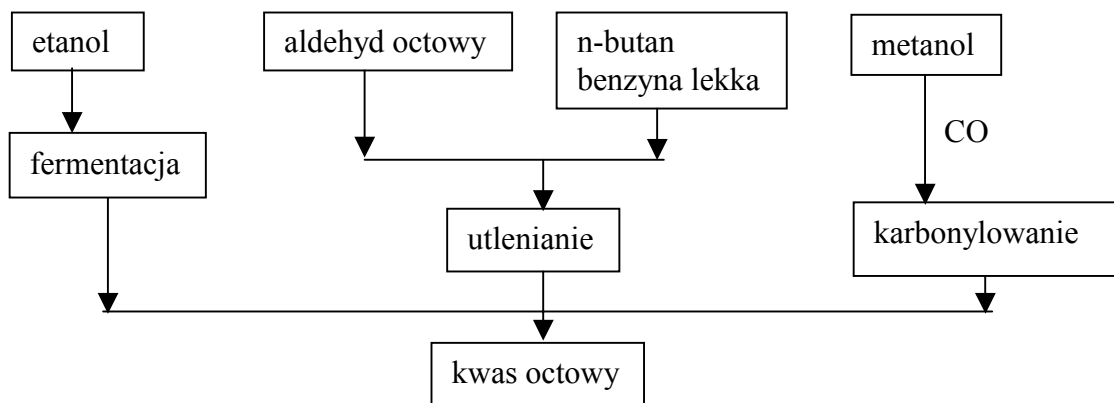


Estry tych alkoholi wykorzystywane są w przetwórstwie tworzyw sztucznych jako plastyfikatory. Do tego celu wykorzystuje się również estry kwasu ftalowego.



### Produkcja kwasu octowego.

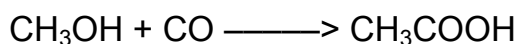
Ponad połowę wytwarzanego kwasu przeznaczają się do produkcji polioctanu winylu. Prowadzi się również z niego syntezę estrów (środki zapachowe) oraz octanu celulozy (sztuczny jedwab). Spore ilości kwasu octowego służą do produkcji kwasu chlorooctowego. Również sam kwas wykorzystywany jest jako rozpuszczalnik.



Bezwodnik wykorzystuje się w procesach acylowania amin, alkoholi i fenoli.

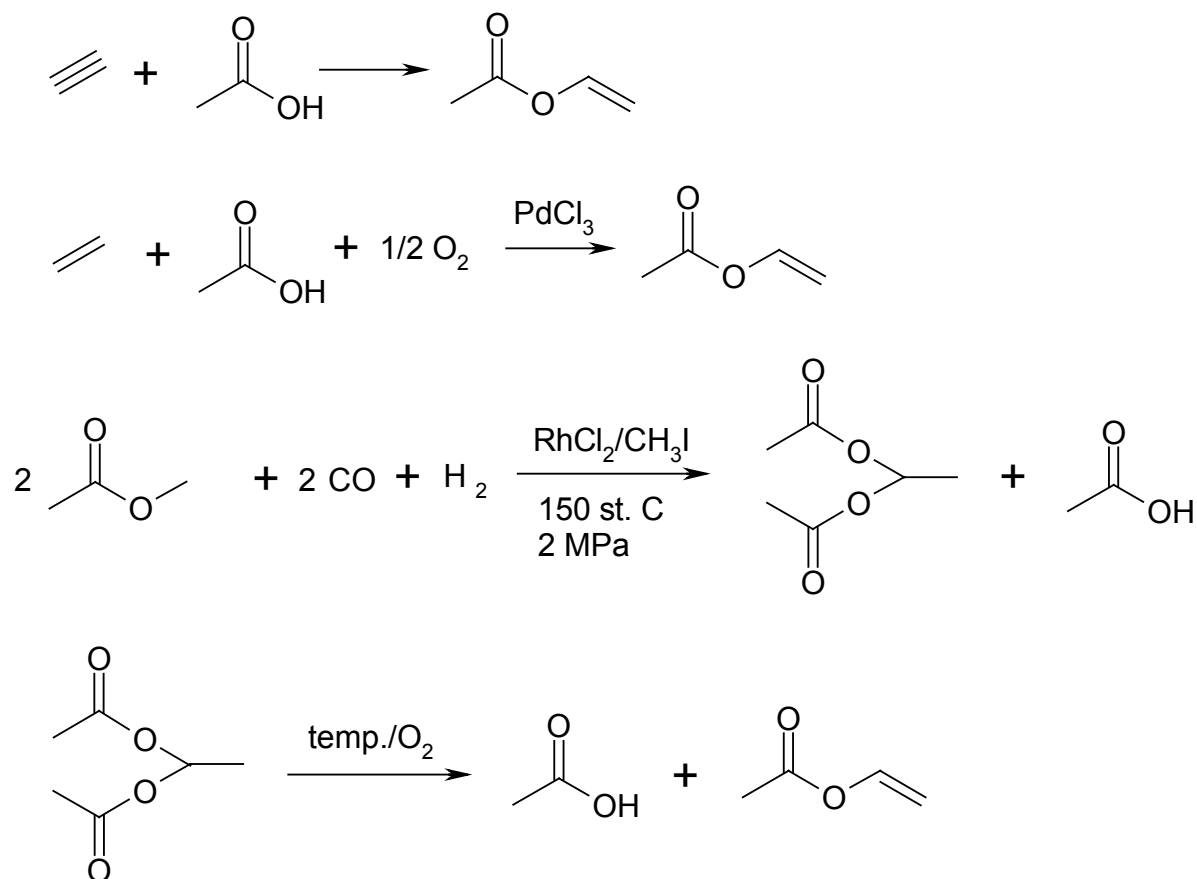
Kwas octowy można uzyskać w wyniku utleniania frakcji benzyny (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>). Otrzymuje się kwas octowy oraz niewielkie ilości kwasu propionowego i mrówkowego. Proces ten jest tani lecz wymaga rozdzielania produktów.

Monsanto opracował metodę syntezy kwas w wyniku karbonylowania metanolu

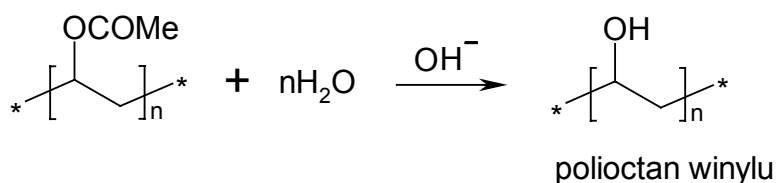


Proces przebiega na katalizatorze Rh/I<sub>2</sub>, w temperaturze 80-200[°C], pod ciśnieniem 2-3[MPa]. Wydajność względem metanolu wynosi 99[%], a względem CO 90[%]. Produktem jest kwas octowy o czystości 99,9[%]. Pozostałość stanowi kwas propionowy, który oddziela się na kolumnie rektyfikacyjnej.

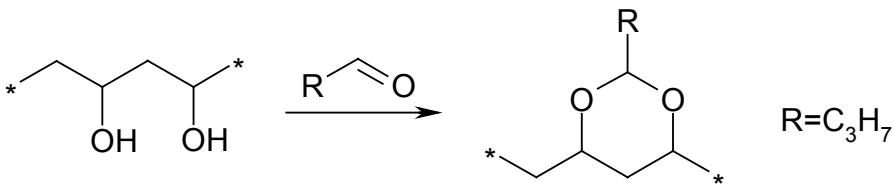
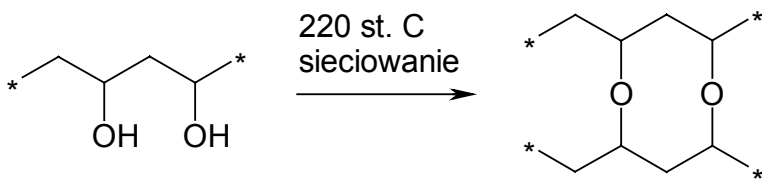
## Octan winylu.



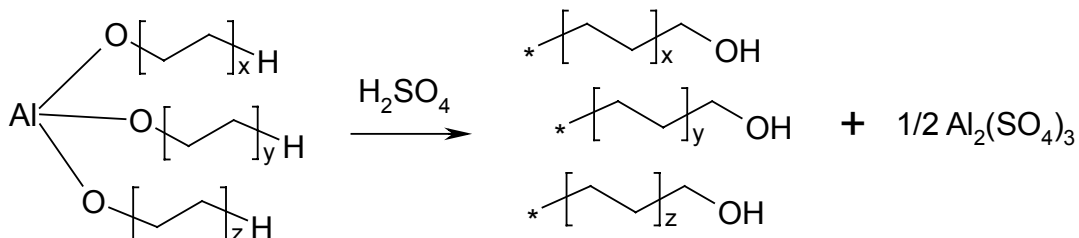
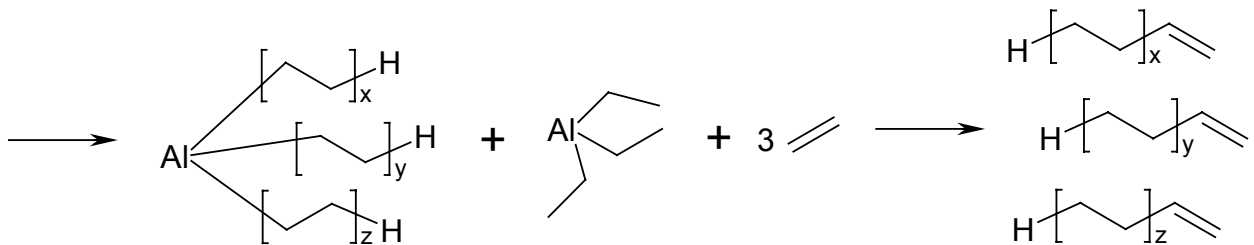
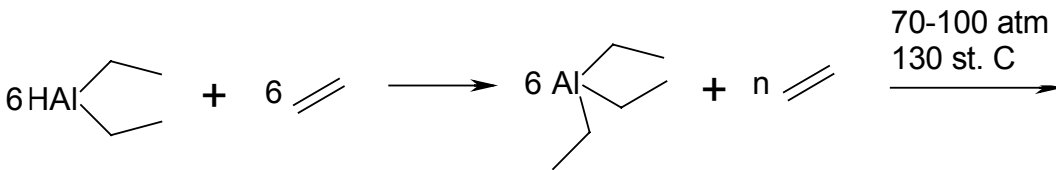
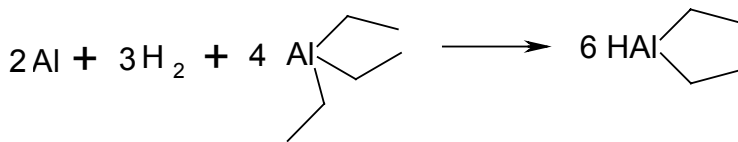
Octan winylu łatwo polimeryzuje dając żywicę termoplastyczną o niskiej temperaturze mięknienia. Polimer ten wykorzystywany jest do produkcji klejów oraz jako substancja błonotwórcza do produkcji farb i lakierów.



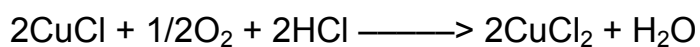
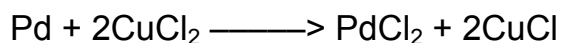
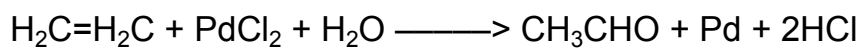
Łatwo wykonać jest hydrolizę grup estrowych. Produkt o wysokim stopniu hydrolizy rozpuszcza się w wodzie. Stosuje się go jako zagęszczacz w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym. Stosuje się go również do wyrobu farb i lakierów oraz sztucznej skóry.



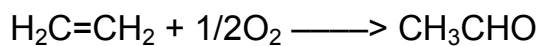
W celu uzyskania wyższych alkoholi stosuje się związki glikoorganiczne. Metoda opiera się na częściowej polimeryzacji etylenu na katalizatorze glinowym. Opracowano dwie metody „Alfen” i „Alfol”.



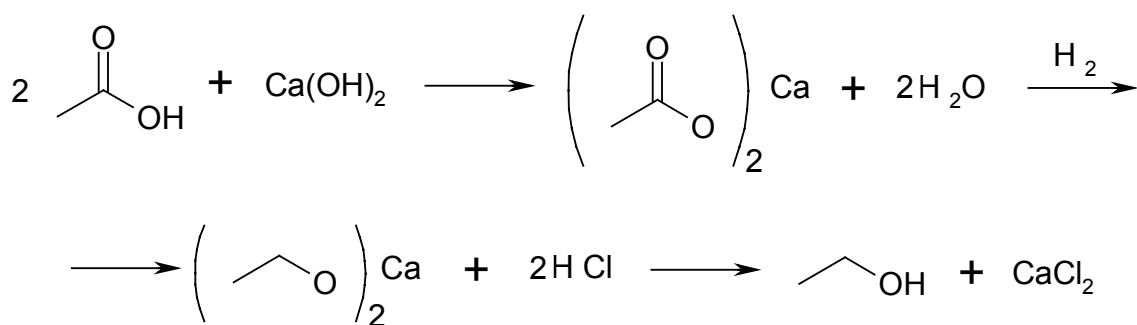
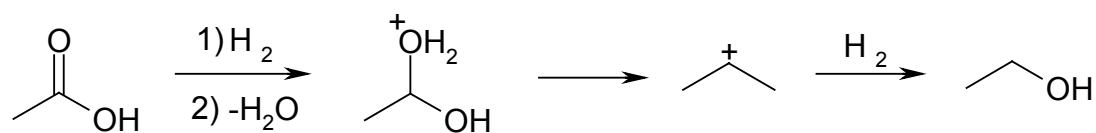
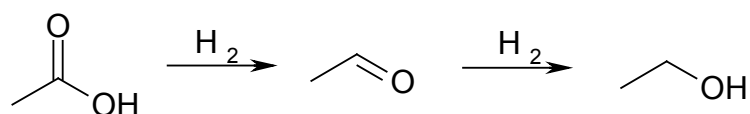
W Niemczech opracowano metodę z katalizatorem palladowym.



sumarycznie



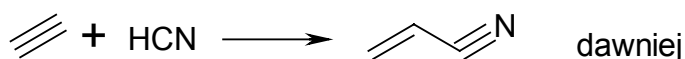
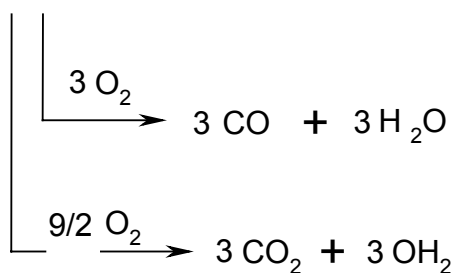
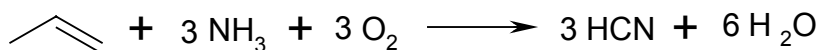
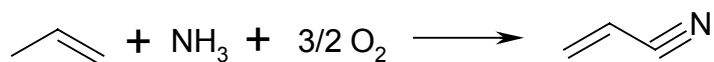
Katalizator może być regenerowany w sposób ciągły lub okresowy.



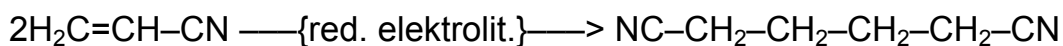
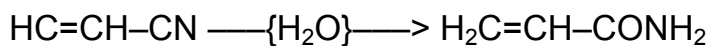
Znajduje on zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i środków piorących.

### Propylen.

Dawniej większość propylenu wykorzystywano w procesach petrochemicznych do alkilowania. Obecnie wytwarza się z niego polipropylen, który może być wykorzystywany jako materiał włóknotwórczy do wyrobu wykładzin, dywanów, obić. Polipropylen nie elektryzuje się i trudno się brudzi. Z propylenu otrzymuje się akrylonitryl:



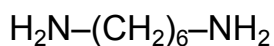
Pierwsze instalacje posiadały wydajność 10[%], obecnie uzyskujemy 80[%].



w wyniku hydrolizy ostatniego związku mamy

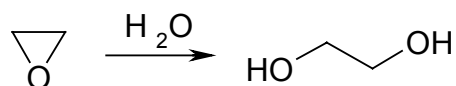


a w wyniku redukcji

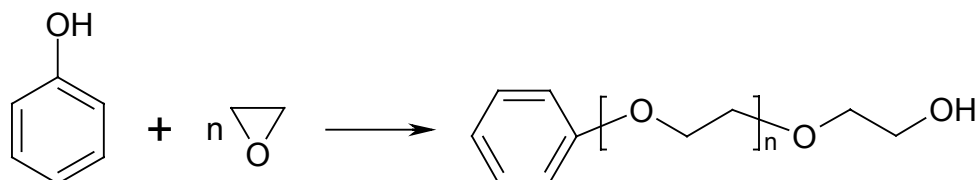


Wykorzystywane są w produkcji włókien poliamidowych.

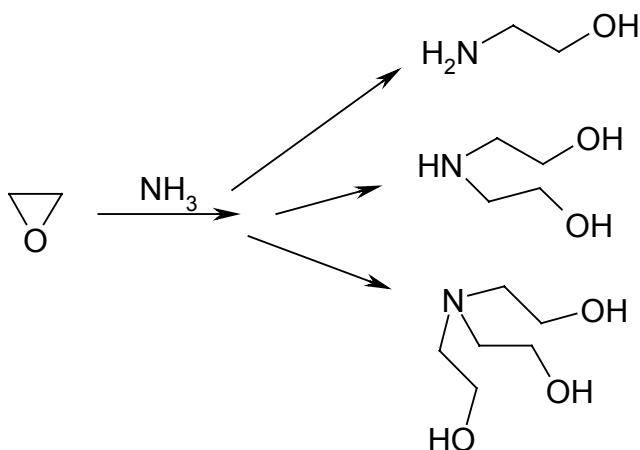
### Tlenek etylenu.



Glikol etylenowy posiada wysoką temperaturę wrzenia. Ważnym zastosowaniem tlenku etylenu są reakcje oksyetylowania.

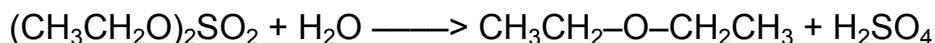
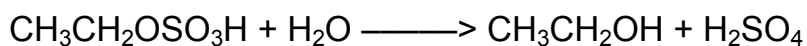
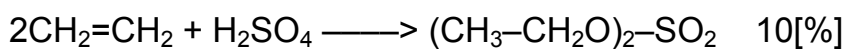
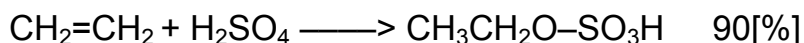


Tego typu ugrupowania wykazują charakter hydrofilowy, nadając cząsteczce właściwości emulgujące.

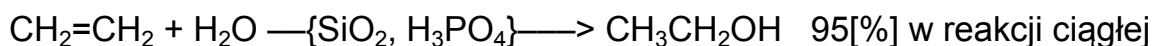


Wszystkie są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie i silnie zasadowe. Są składnikami płuczek przy oczyszczaniu gazu z  $\text{H}_2\text{S}$ .

### Synteza etanolu z etylenu i jego zastosowanie.



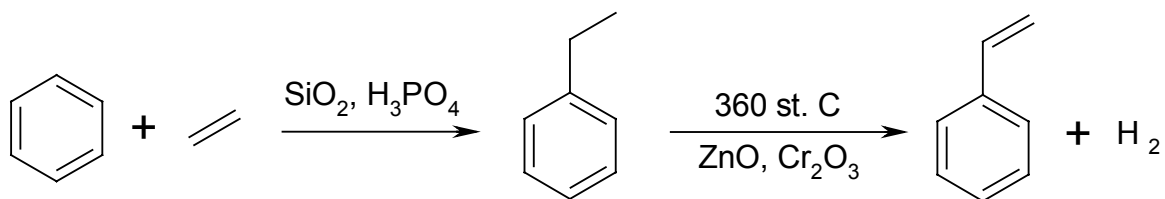
Ponieważ kwas siarkowy ulega rozcieńczeniu kieruje się go do regeneracji. W procesie tworzą się pewne ilości eteru dietylowego.



Etanol stosujemy jako rozpuszczalnik, w produkcji estrów, do otrzymywania aldehydu octowego i kwasu octowego.

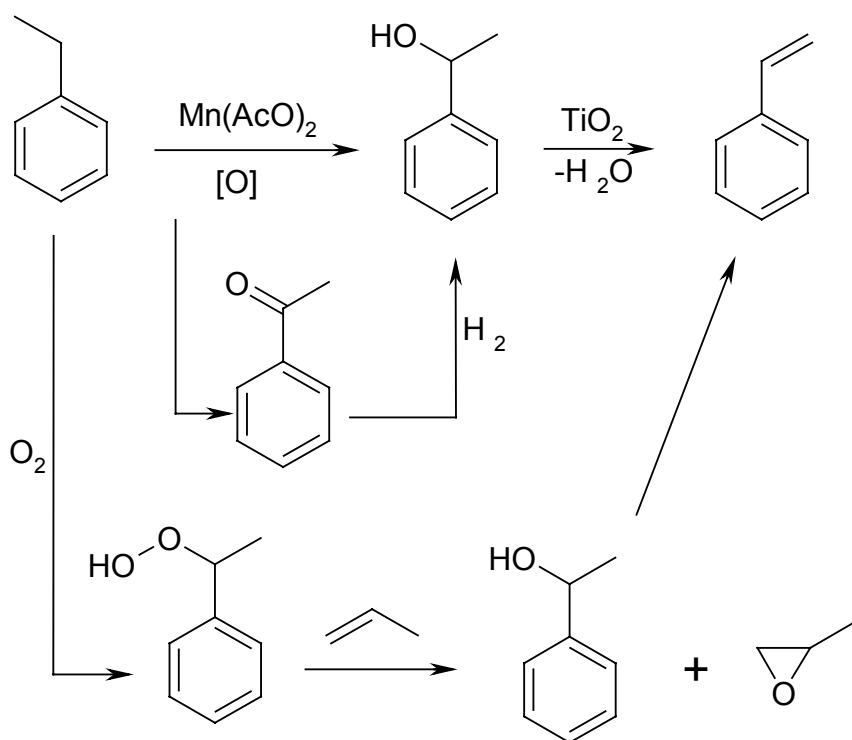


## Styren.

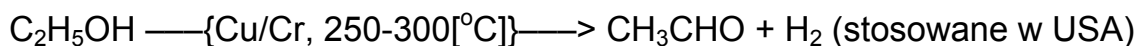
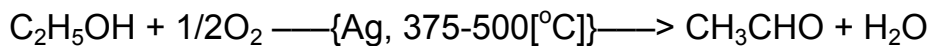
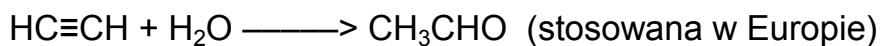


Wydajność 90[%], konwersja 40-60[%].

Styren jest stosowany jako półprodukt do wytwarzania różnego rodzaju polimerów i kopolimerów z innymi olefinami (butadien, akrylonitryl). Jednym ze sposobów otrzymywania styrenu są tzw. metody niskotemperaturowe:

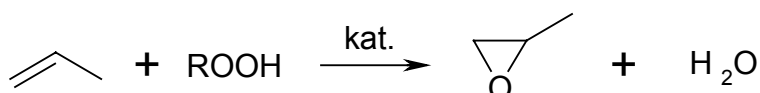
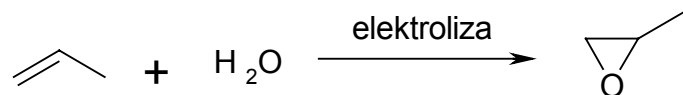
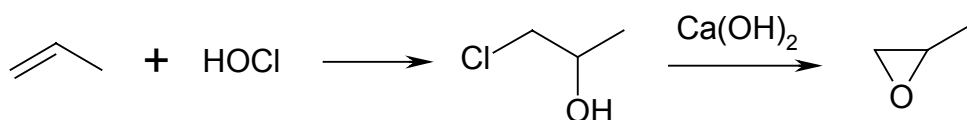


## Otrzymywanie aldehydu octowego.

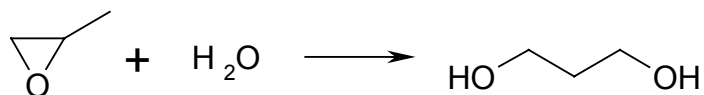


## Tlenek propylenu.

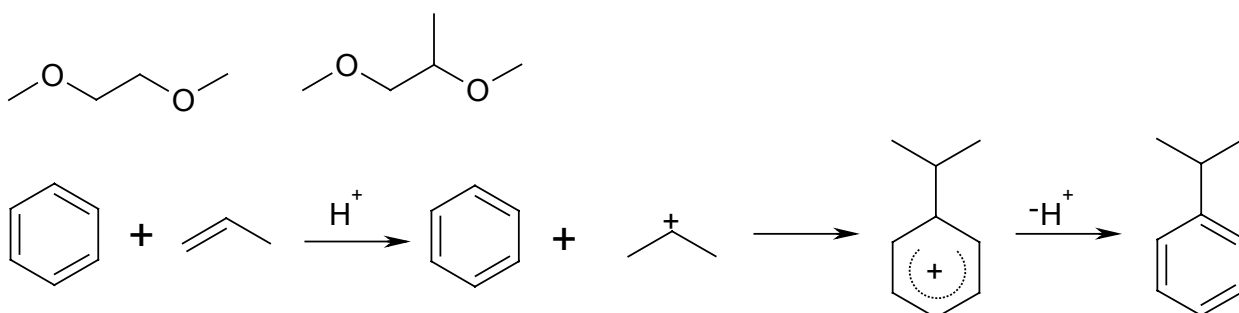
Metoda klasyczna:



Z tlenku etylenu produkuje się glikol propylenowy:



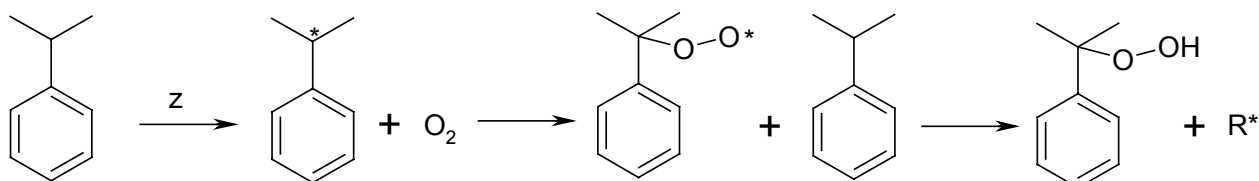
Stosuje się go jako dodatek do płynów do spryskiwaczy, jest dodatkiem do wyrobów kosmetycznych, w operacjach oksypropylowania:



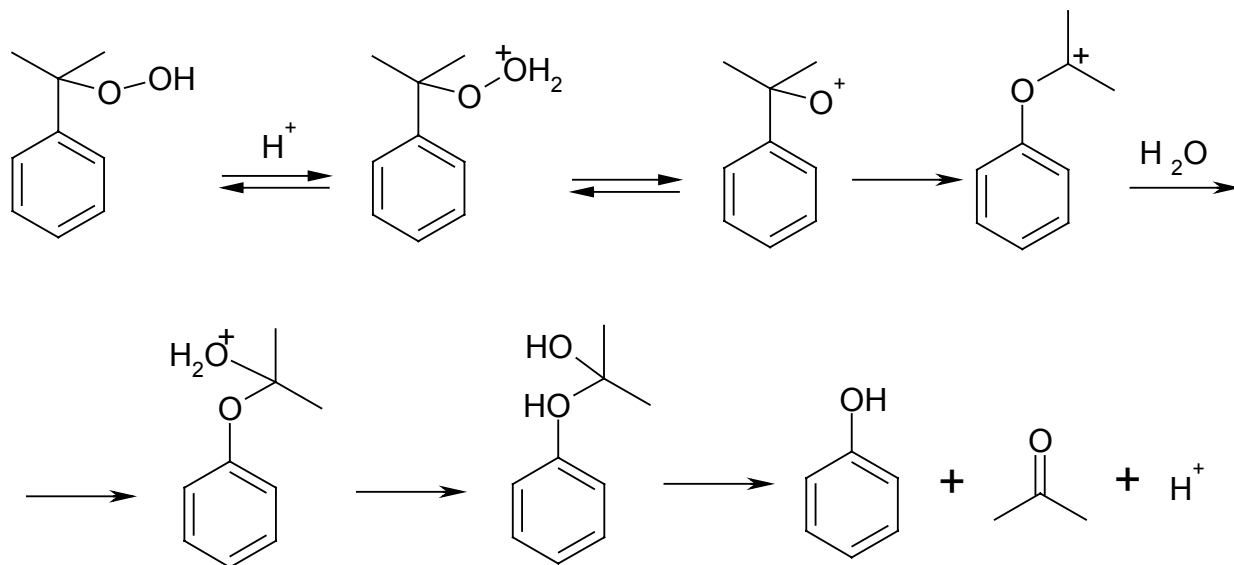
Podstawowym przeznaczeniem kumenu jest produkcja fenolu.

## Otrzymywanie i zastosowanie fenolu.

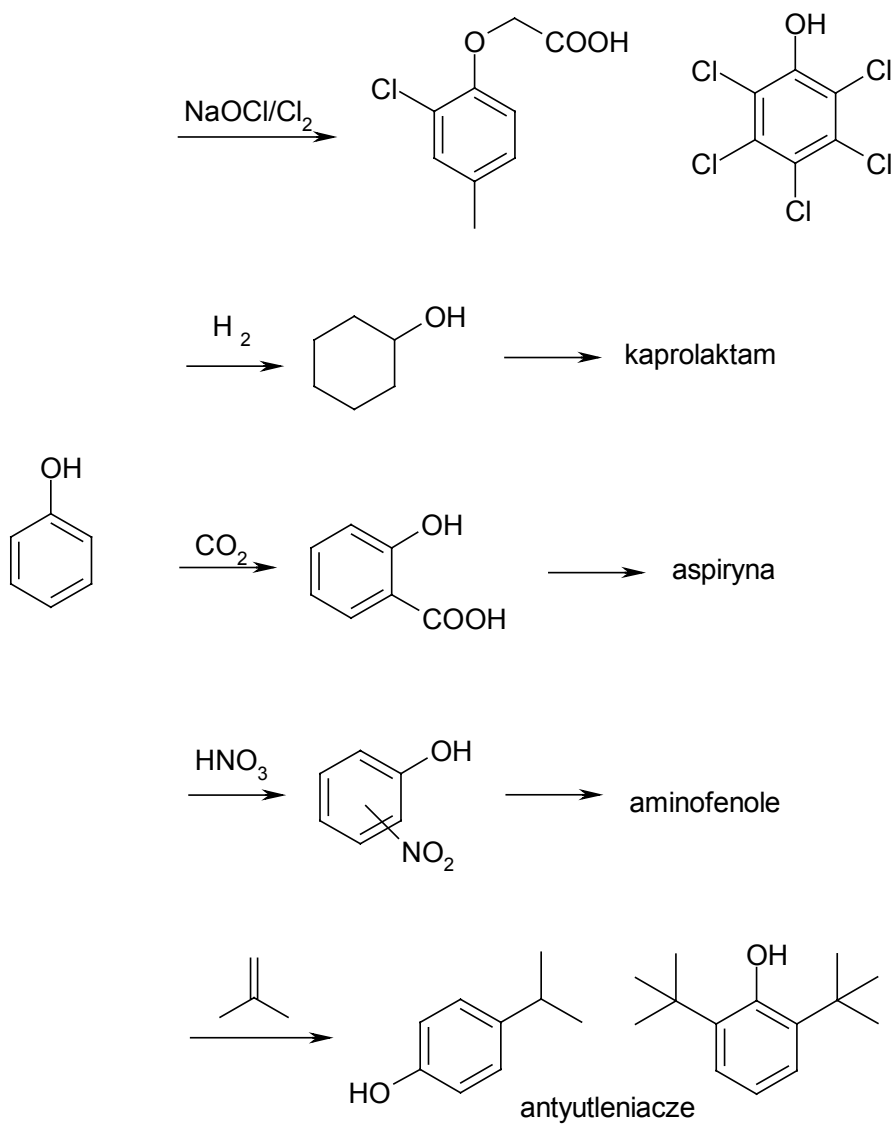
I etap (reakcja rodnikowa)



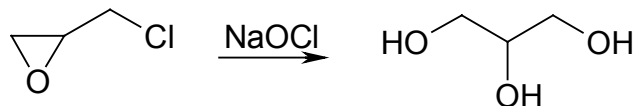
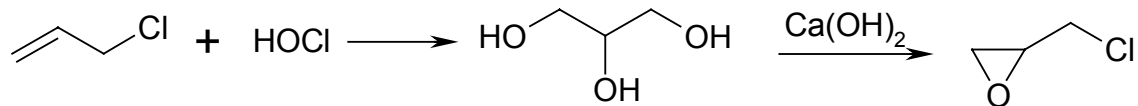
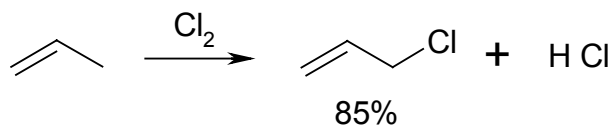
II etap (rozkład hydroksynadtlenku):



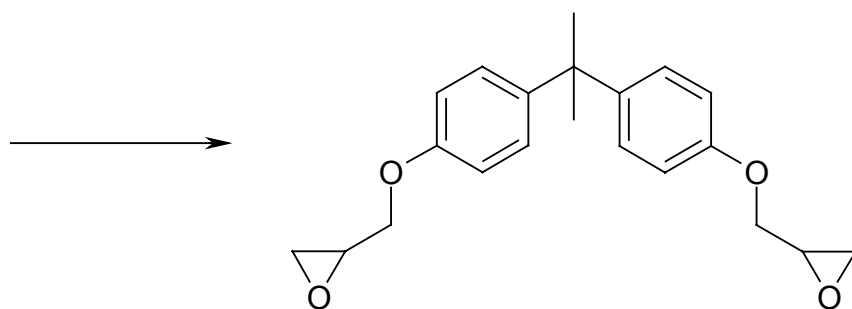
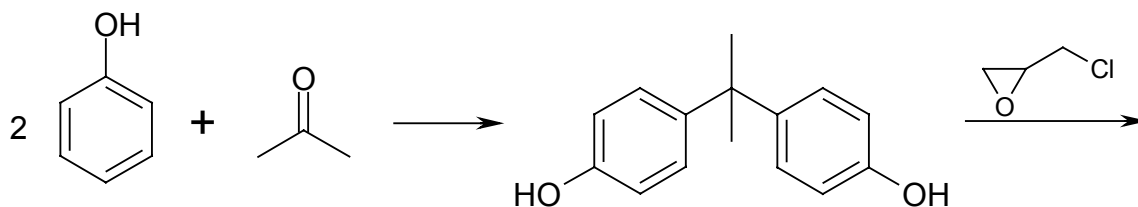
Zastosowanie fenolu:



Produkcja fenolu jest miernikiem rozwoju przemysłu chemicznego w danym kraju.

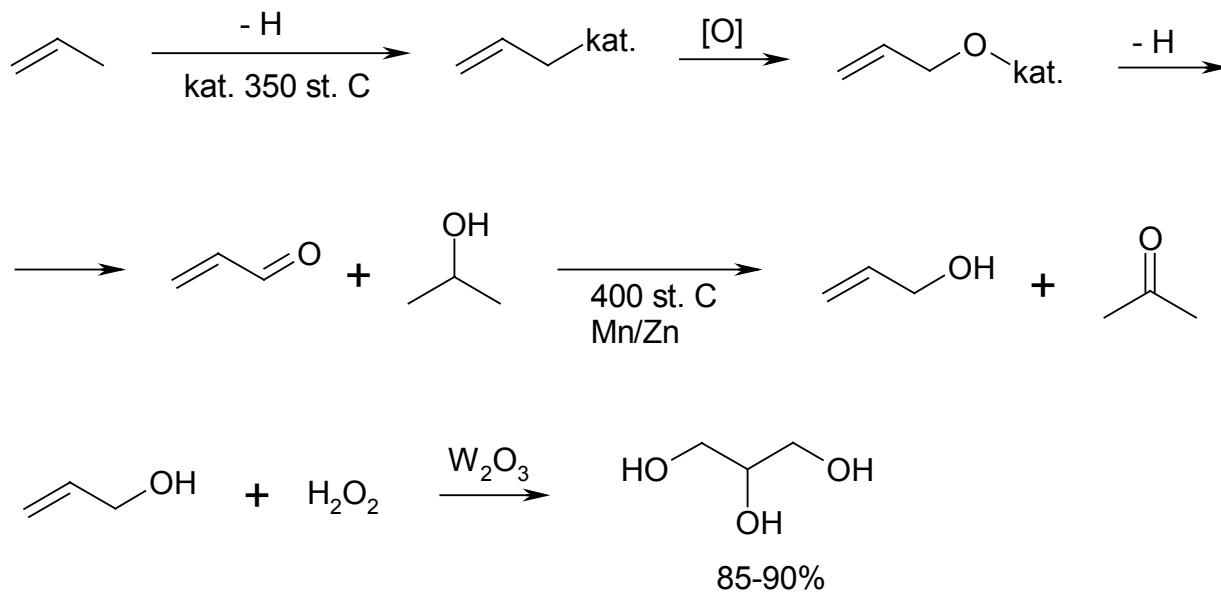


Epichlorohydryna ma dwa centra aktywne, dzięki temu można otrzymać np. żywice epoksydowe.



monomer żywic epoksydowych

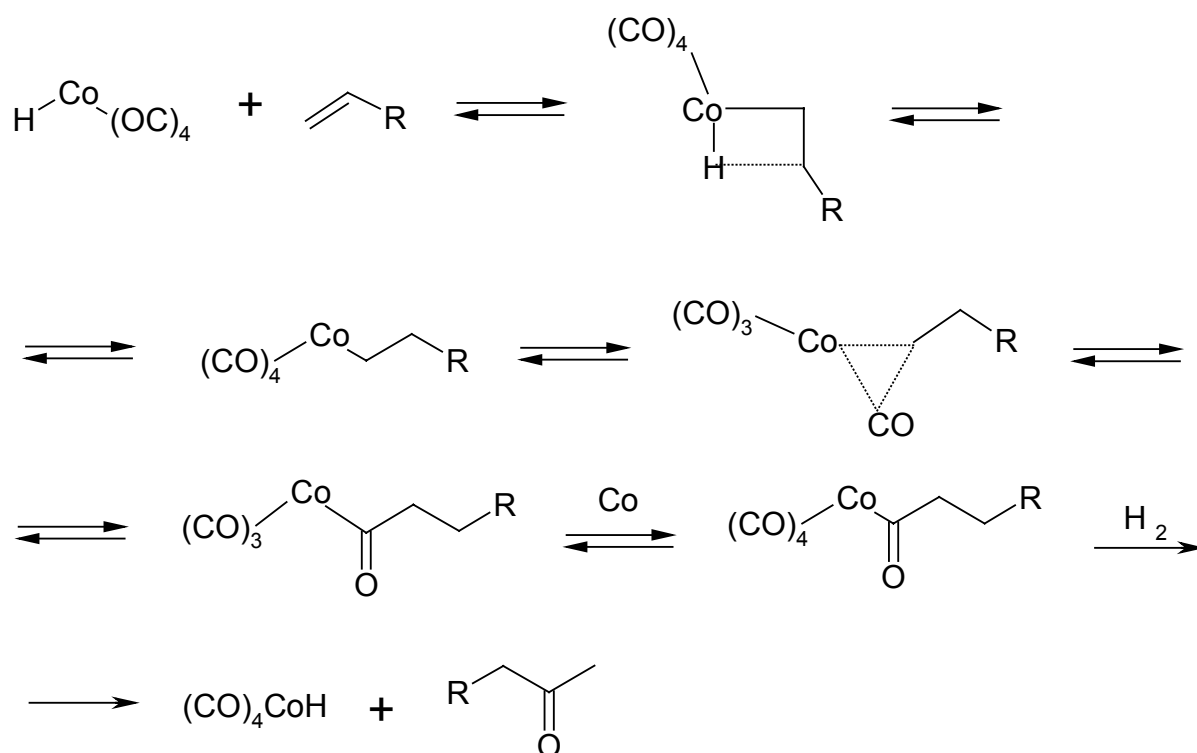
### Akroleina.



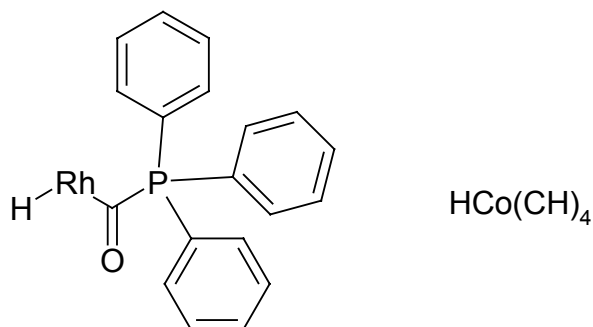
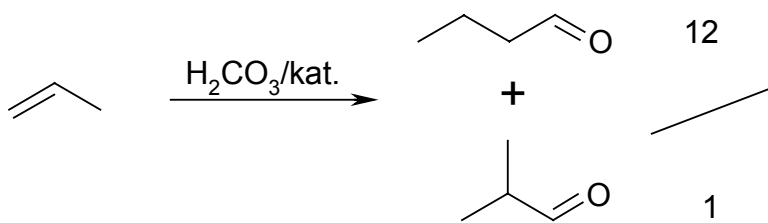
Glicerynę stosuje się jako środek przeciwzamarzający.

### Synteza okso.

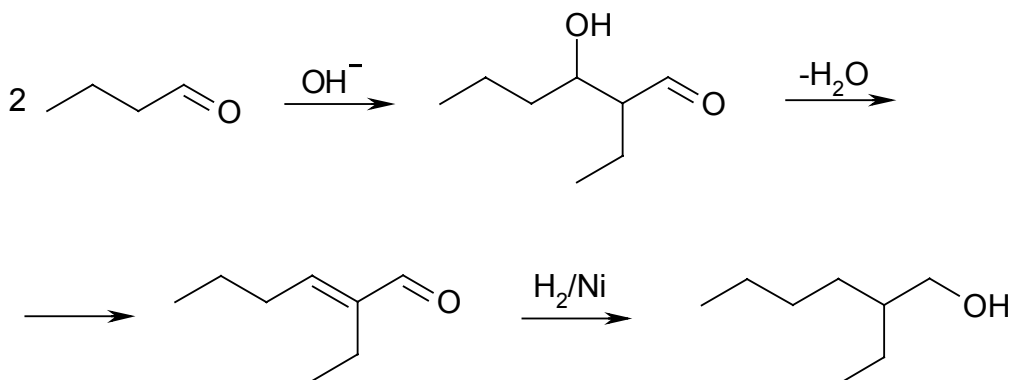
Proces polega na otrzymaniu aldehydów z olefin.



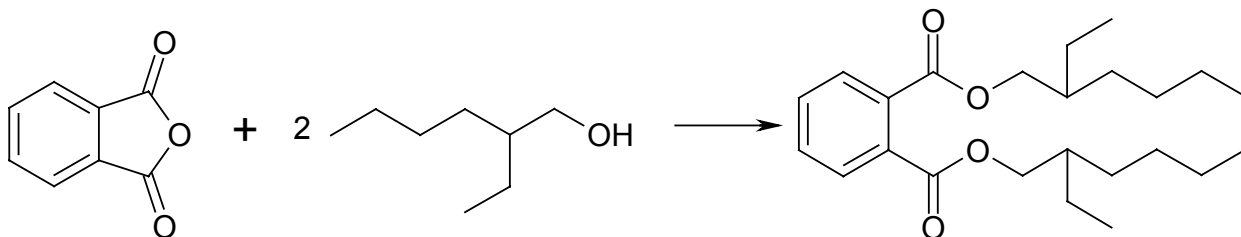
Tworzy się mieszanina izomerów aldehydu I i II rz. oraz pewne uboczne ilości alkoholi. Zastosowanie katalizatora kobaltowego pozwala uzyskać aldehydy w proporcji 4:1 dla aldehydu masłowego.



### Kondensacja aldolowa.



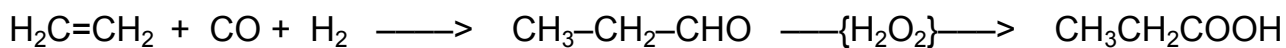
Produkty wykorzystuje się jako plastyfikatory w przemyśle tworzyw sztucznych.



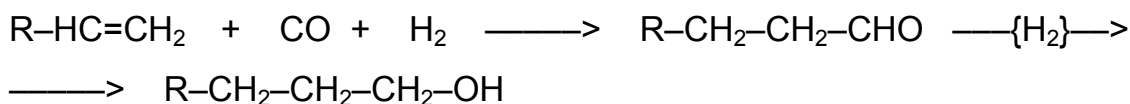
(folia)

1-reaktor syntezy; 2-chłodnica; 3-separator; 4-kolumny rektyfikacyjne; 5-reaktor aldolizacji

W pierwszej reakcji zachodzi synteza okso. W separatorze oddziela się izomery. Z aldehydu masłowego po przez jego uwodornienie otrzymuje się izobutanol. Aldehyd masłowy jest kierowany do reaktora aldolizacji gdzie powstają aldole. Aldol kieruje się do uwodornienia a następnie na kolumnę rektyfikacyjną. Nie przereagowany aldehyd masłowy przerabia się w n-butanol przez uwodornienie.

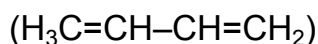


Kwas propionowy ma niższą temperaturę krzepnięcia niż kwas octowy. Wykorzystywany jest jako środek konserwujący oraz do syntezy estrów.



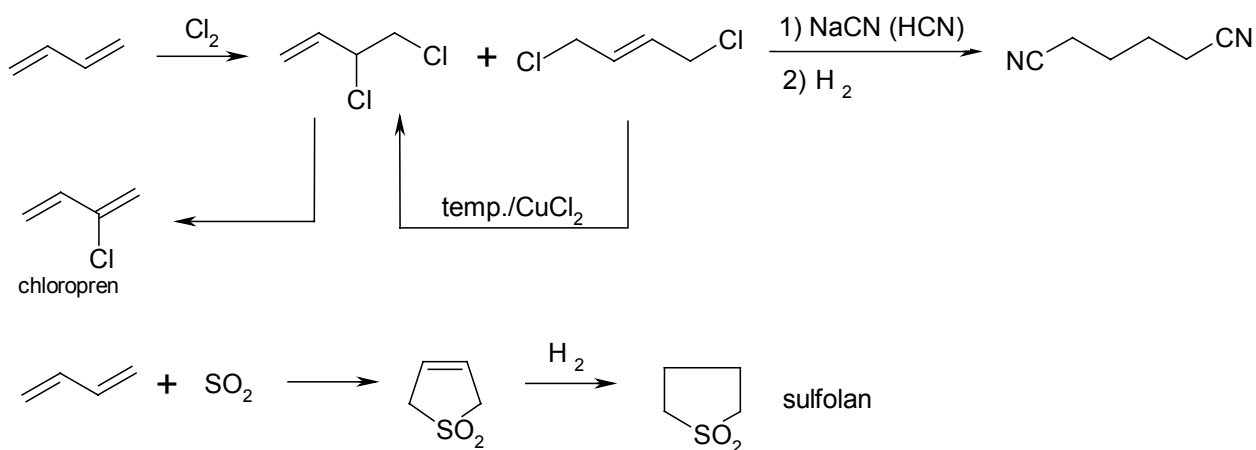
### Frakcja C<sub>4</sub>, przerób butadienu.

Alkohole C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> wykorzystywane są jako rozpuszczalniki bądź do produkcji estrów stosowanych jako plastyfikatory. C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> są substratami w syntezie środków powierzchniowo czynnych. Frakcja C<sub>4</sub> to n-butan, izobutan, butadien i izobuten. Największe znaczenie ma butadien



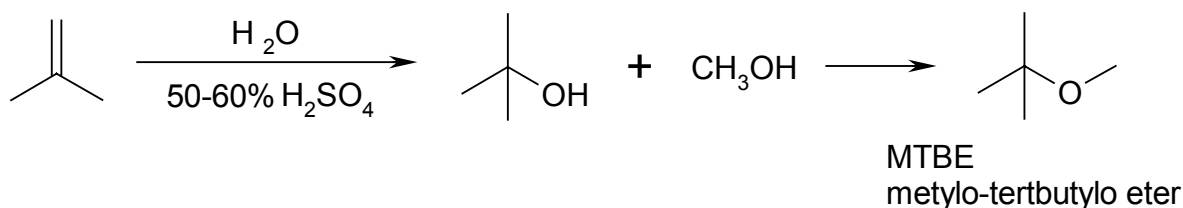
Stosowany jest do produkcji kauczuków syntetycznych. Zakłady w Płocku wytwarzają butadien w wyniku odwodornienia frakcji C<sub>4</sub>.

Przerób butadienu:

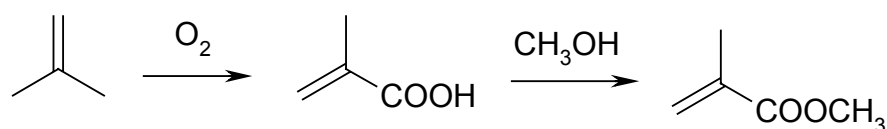
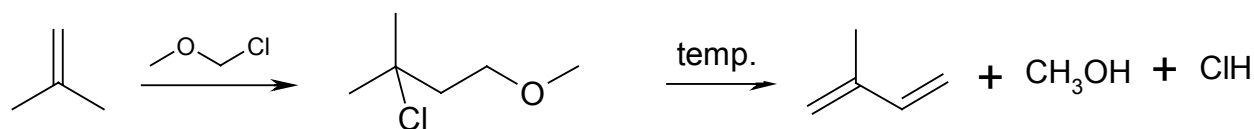
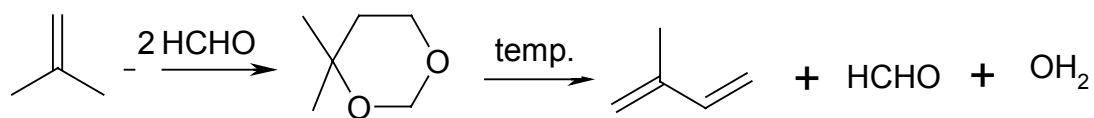


Sulfolan jest nowej klasy rozpuszczalnikiem, jest mało aktywny, nieprotonowy, niskowrzący, mało palny.

### Przeróbka izobutenu.



MTBE ma LO=113, jest dodawany do benzyny zamiast związków ołowiu.



PMKM jest bardzo wytrzymały i przezroczysty. Stosowany jest do wytwarzania soczewek kontaktowych i szyb.

### Węglowodory aromatyczne.

W praktyce pozyskuje się je trzema sposobami. Najstarszą metodą jest przeróbka węgla, przeróbka smoły, koksowanie węgla. Późniejszą metodą jest otrzymywanie aromatycznych z procesów petrochemicznych (kraking, reforming). Frakcje stosunkowo lekkie zawierają 70[%] węglowodorów aromatycznych. Pozostałość to związki policykliczne i alifatyczne o zbliżonych właściwościach fizycznych. Obecnie stosowane są specjalne metody rozdziału polegające na destylacji azeotropowej lub ekstrakcyjnej. Destylacja azeotropowa polega na dodaniu do mieszaniny niskowrzących ale silnie polarnych rozpuszczalników (aceton, metanol), które tworzą a węglowodorami alifatycznymi niskowrzące mieszaniny azeotropowe. Destylacja ekstrakcyjna polega na dodaniu selektywnych rozpuszczalników o wyższej temp. wrzenia i rozpuszczających węglowodory aromatyczne (np. sulfolan, DMF, fenol). W tych rozpuszczalnikach rozpuszczają się związki aromatyczne. Jeżeli związki aromatyczne chcemy wytwarzać w procesie reformingu to korzystamy z frakcji C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>. Około 60[%] użytej frakcji przekształca się w związki aromatyczne.

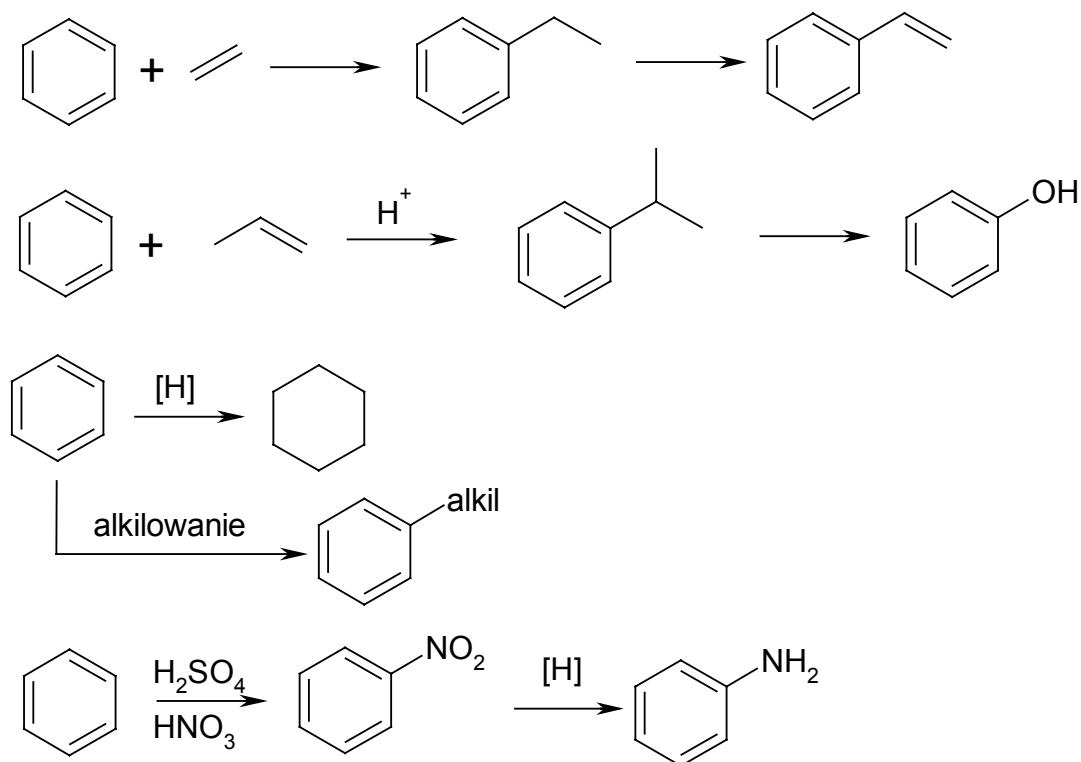
### Proces cyklar.

Służy do otrzymywania węglowodorów aromatycznych. Do tego celu wykorzystywana jest mieszanina propanu i butanu. Poddaje się je katalitycznej reakcji odwodornienia do odpowiednich olefin. Następnie olefiny ulegają izomeryzacji i oligomeryzacji. Powstałe w ten sposób dimery i trimery poddaje się cyklizacji, a otrzymane związki cykliczne poddawane są odwodornieniu od aromatycznych. Produktem w 65[%] są węglowodory aromatyczne, pozostałość to wodór i nieprzereagowany gaz opałowy.

**Benzen, toluen o i p-ksyleny, naftalen** to najważniejsze aromatyczne. Benzen był najważniejszym rozpuszczalnikiem organicznym. Jednak długotrwały kontakt z parami benzenu może powodować choroby szpiku kostnego.

Około ½ benzenu wykorzystuje się do otrzymywania pochodnych alkilowych (kwaśny kat. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): 20[%] wykorzystuje się do syntezy cykloheksanu, nitrobenzenu i innych alkilobenzenów, 10[%] poddaje się nitrowaniu.





Nitrobenzen wykorzystywany jest jako rozpuszczalnik oraz do syntezy aniliny. Cykloheksan używamy do produkcji tworzyw (włókna syntetyczne) (patrz folia). Benzen można utlenić do bezwodnika maleinowego (patrz folia)

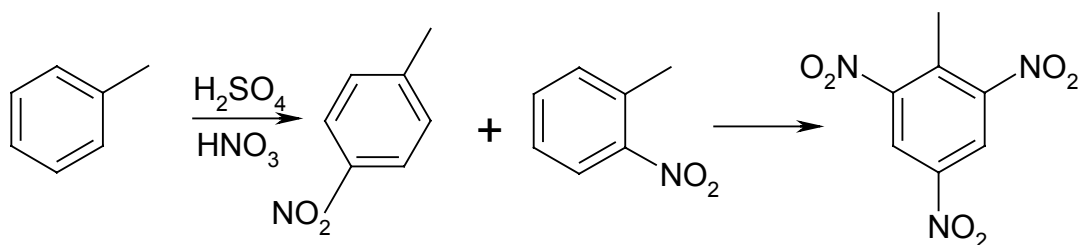
Nitrol S - jego wodne roztwory mają właściwości łagodnego utleniacza. Wykorzystuje się to np. przy sprężaniu na tkaninach. Tkanina ma właściwości utleniające, może zniszczyć barwnik. Nitrol S przeciwdziała temu.

Reakcja Kolbego-Shmidta - wprowadzenie gr. COOH do pierścienia przez działanie CO<sub>2</sub> na pochodne sodowe fenoli.

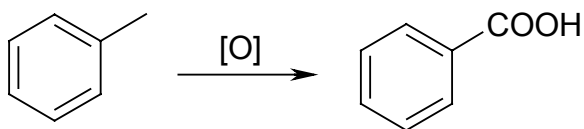
Kwasu p-aminosalicylowy - składnik leków przeciwgruźliczych.

### Toluen.

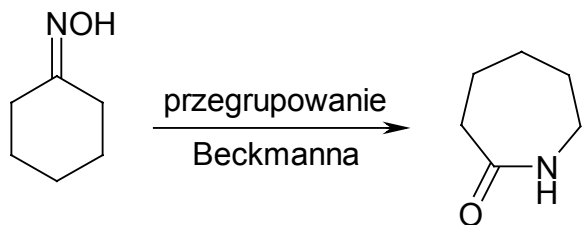
Ilość otrzymywanego toluenu przekracza zapotrzebowanie. Nadmiar przerabiamy na benzen i metan po przez jego uwodornienie (dealkilacja). Jest reakcją odwracalną. Toluen wykorzystujemy jako rozpuszczalnik w reakcjach oraz rozpuszczalnik produktów (zastąpił benzen, toluen w organizmie szybko ulega biodegradacji). Toluen służy również jako dodatek do paliw (duża liczba oktanowa). Nitrowanie toluenu:



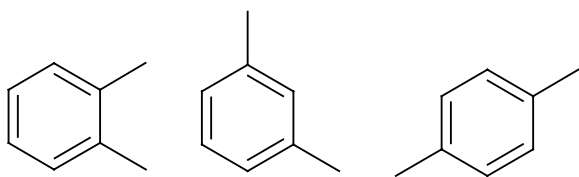
Sole nitrowanej rezorcyny (ołowiowe) używane są jako detonatory TNT. Wybuch TNT jest ukierunkowany (wyburzanie budynków).



Pochodne benzenu mogą być środkami zapachowymi lub konserwującymi.  
Polimeryzacja laktamu kwasu ω-aminokapronowego (kaprolaktam) daje nylon-6:

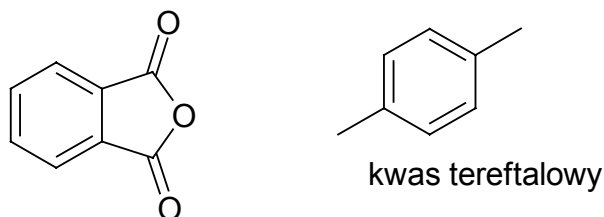


### Ksyleny.



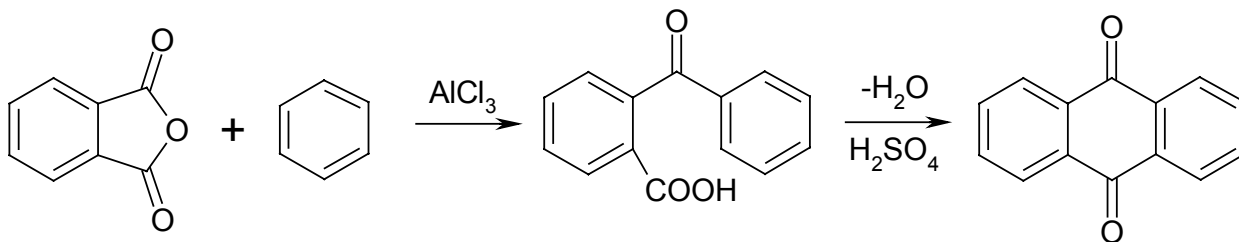
Praktyczne zastosowanie mają jedynie o i m-ksyleny. p-ksylen poddaje się izomeryzacji na kat. kwaśnych, otrzymujemy znów mieszaninę, którą znów rozdzielamy...

W wyniku utlenienia o i p-ksylenu powstają kwasy (kwas ftalowy jest niestabilny, samorzutnie traci wodę i mamy bezwodnik)

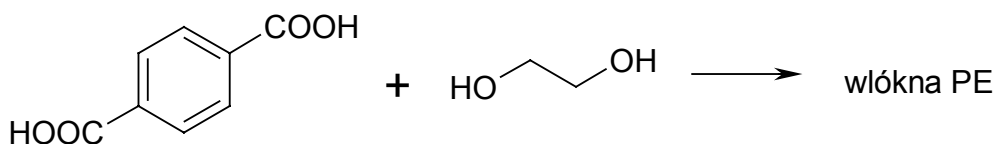


### Bezwodnik ftalowy.

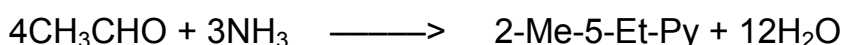
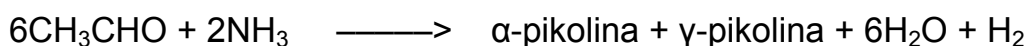
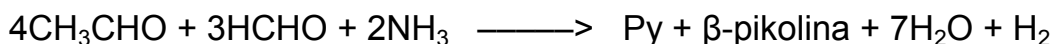
Estry ftalowe stosujemy jako plastyfikatory do tworzyw sztucznych. W wyniku kondensacji bezwodnika z kwasami tłuszczowymi zawierającymi gr -OH (olej lniany, sojowy, kalafonia) otrzymujemy żywice, z których wyrabiamy laminaty i powłoki. Kondensacja mieszaniny bezwodnika ftalowego i kwasu tereftalowego z glikolami daje przezroczyste substancje o budowie poliestrów (laminaty, łodzie, zbiorniki na wodę i chemię, dodatki do lakierów). Estry kwasu ftalowego i alkoholi C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> mają intensywny nieprzyjemny zapach, odstrasza one owady. Ftalan metylowy odstrasza komary i kleszcze. Środki o takich właściwościach to repelenty. Bezwodnik ftalowy jest zw. wyjściowym do wielu syntez.



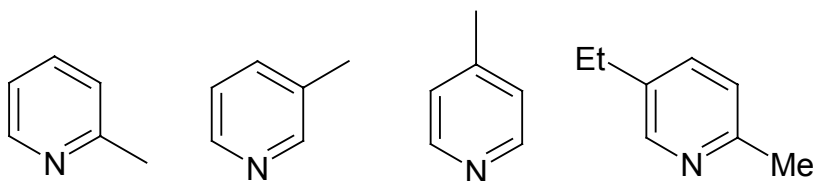
W procesach roztwarzania celulozy jest używany jako katalizator. Można z niego zrobić błękitne i fioletowe barwniki (inaczej trudno zrobić). Bezwodnik ftalowy jest również wykorzystywany do syntezy niektórych zw. leczniczych. Z kwasu tereftalowego można zrobić:



### Otrzymywanie pochodnych Py.



Pikoliny wykorzystywane są do syntezy niektórych leków antyseptycznych i antyhistaminowych oraz śr. ochrony roślin.



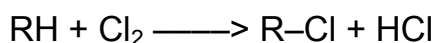
$\gamma$ -pikolina służy właśnie do syntezy środków leczniczych i ochrony roślin.

$\beta$ -pikolina jest półproduktem do wytwarzania witaminy PP.

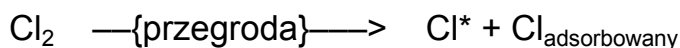
2-Me-5-Et-Py służy do produkcji leków, grupę -Et można łatwo przekształcić w grupę nienasyconą. Otrzymana w ten sposób 2-Me-5-winylo-Py służy do produkcji tworzyw sztucznych i klejów syntetycznych.

### Chlorowanie.

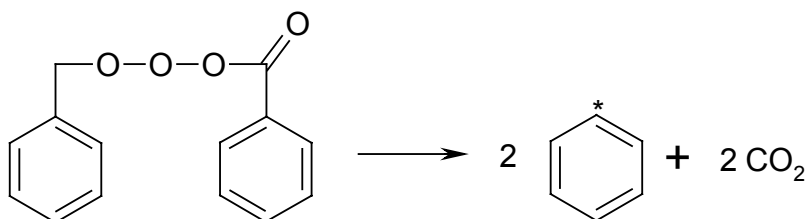
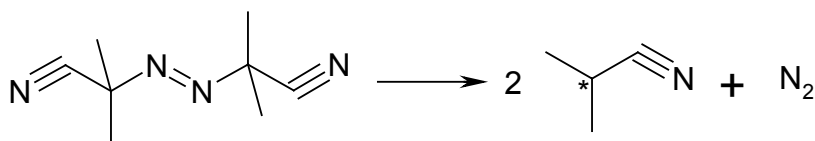
Chlorowcopochodne mają zastosowanie praktyczne: chlorek winylu, chloropren. Czterochlorek węgla, dichloroetan są niskowrzącymi, niepalnymi rozpuszczalnikami stosowanymi w wielu syntezach. Szereg z tych związków wykazuje działanie biologiczne: środki chwasto, grzybo i owadobójcze, środki impregnujące, środki wykorzystywane w medycynie. Fluoro-chloropochodne są wykorzystywane jako środki chłodzące (obecnie się od nich odchodzi). Proces chlorowania można prowadzić rozmaitymi drogami. Najbardziej popularnymi reakcjami są: podstawienie, przyłączenie, eliminacja. Podstawieniu ulega atom wodoru przez atom chloru w wyniku bezpośredniego działania chlorem na związek organiczny.



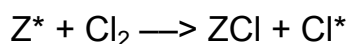
Chlorowaniu bezpośredniemu mogą ulegać związki alifatyczne i aromatyczne. Wyróżnia się dwa mechanizmy: wolnorodnikowy i jonowy. Aby mógł operować mechanizm jonowy potrzebne są katalizatory. Są nimi sole żelaza, czasem wystarczy żelazo aparatury. Mechanizm wolnorodnikowy ma miejsce w przypadku rozbicia cząsteczki chloru na atomy:



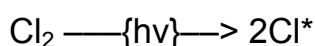
Substancjami aktywującymi są:



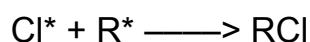
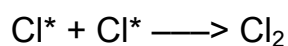
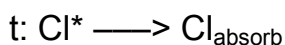
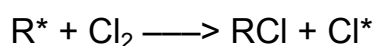
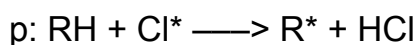
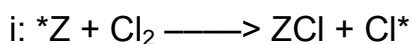
nadtlenek benzoilu



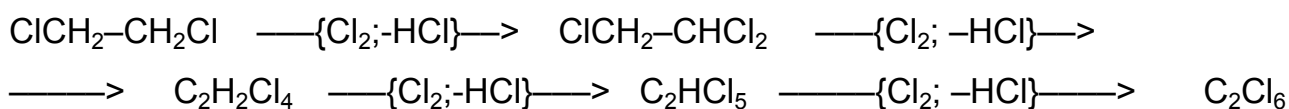
Rozbite cząsteczki może również nastąpić pod wpływem promieniowania:



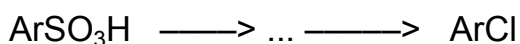
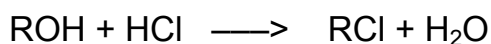
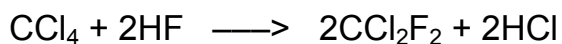
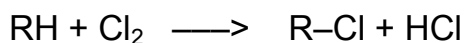
Wytworzenie chloru atomowego potrzebne jest do zainicjowania procesu, potem reakcja jest łańcuchowa:



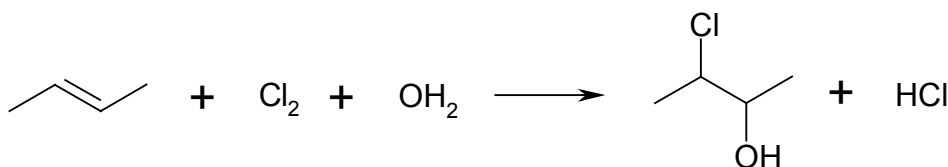
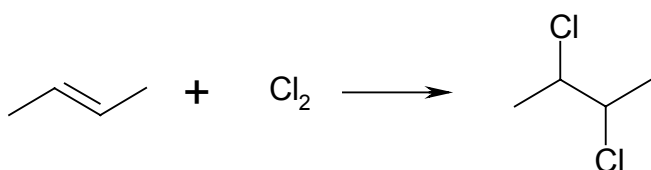
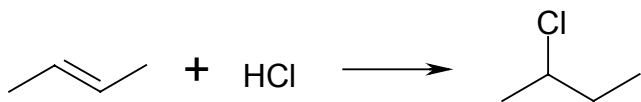
Cechą specyficzną tych procesów jest brak selektywności. Nie otrzymujemy jednego produktu lecz mieszaninę różnych. Jest to wynikiem procesów równoległo-następczych. W zależności od chlorowanego węglowodoru produkt reakcji może się chlorować dalej. Reakcja na przykładzie DCE (dichloroetanu):



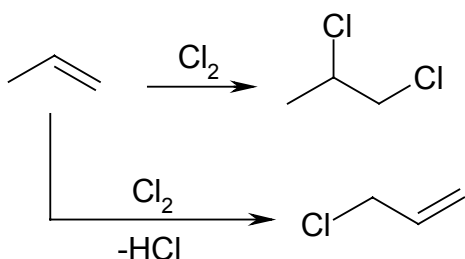
Chlor można wymieniać na inne podstawniki:



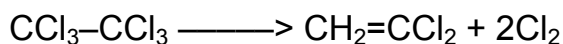
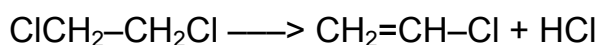
Chlor można przyłączyć do podwójnego wiązania:



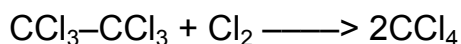
W wyniku podstawienia at. węgla i przyłączenia do podwójnego wiązania otrzymujemy różne produkty:



W wyniku reakcji eliminacji następuje zamknięcie wiązania podwójnego:



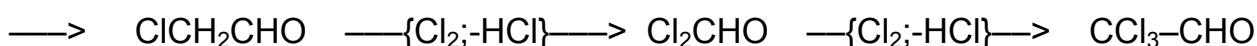
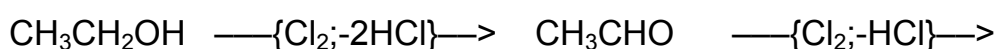
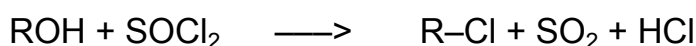
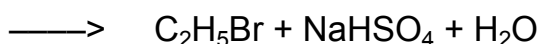
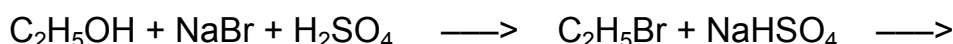
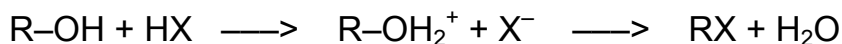
chloroliza:



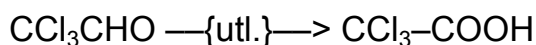
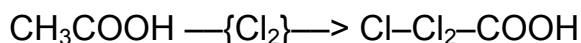
Chlorolizę stosujemy do maksymalnie podstawionych w celu ich rozkładu.

Przebieg procesu chlorowania obejmuje: przygotowanie chloru, przygotowanie węglowodoru, wybór rodzaju reakcji oraz przerób produktów chlorowania. Przygotowanie chloru polega na jego odwodnieniu (chlor przewożony w cysternach zawiera wodę), powstający w wyniku reakcji chlorowódz powodował by korozję aparatury. Chlor odwadniamy w płuczkach przy pomocy

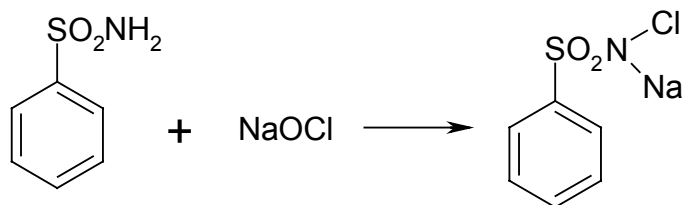
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Przygotowanie węglowodoru również polega na jego odwodnieniu. Do tego celu wykorzystujemy bezwodny siarczan sodu lub magnezu. Można też podgrzać węglowód i odparować jego część z wodą a potem ostudzić. Reakcję chlorowania możemy prowadzić w sposób ciągły lub okresowy w fazie gazowej lub ciekłej. Od produktu chlorowania oddzielamy HCl, można to zrobić przez podgrzanie węglowodoru na kolumnie (HCl odparuje) lub w płuczkach zasadowych (aminy, alkalia), następnie węglowód oczyszczamy. W trakcie reakcji oczyszczamy gazy odlotowe. Chlor dozuje się z taką szybkością aby nie było go w gazach odlotowych, obecny w nich może być tylko HCl. Chlorowód można katalitycznie utlenić do chloru i wody. Duże znaczenie posiadają produkty chlorowania alkoholi:



Chloral wykorzystuje się w medycynie i do produkcji środków ochrony roślin. Do produkcji środków ochrony roślin wykorzystuje się również chalenokwasy:



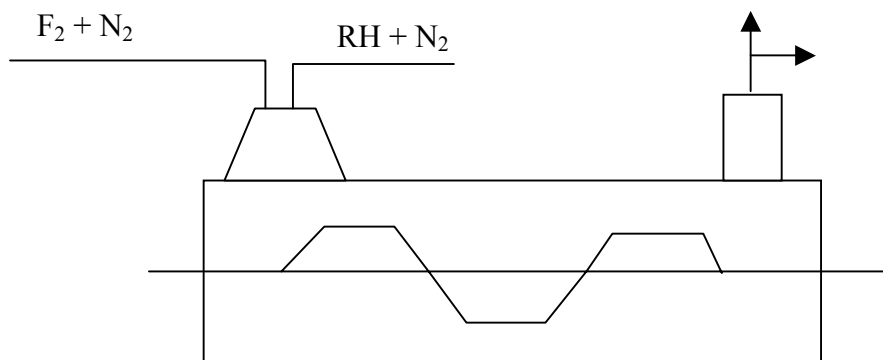
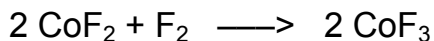
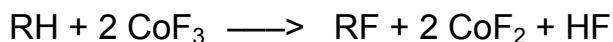
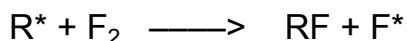
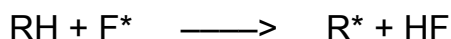
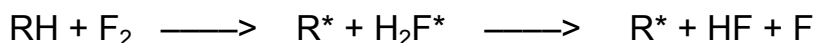
Działając podchlorynem sodu na amid kwasu benzenosulfonowego otrzymujemy chloraminę B:



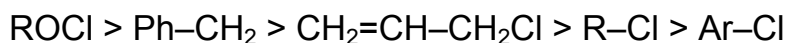
Chloramina B jest substancją odkażającą, pod wpływem wilgoci ulega rozkładowi.

### Fluorowanie.

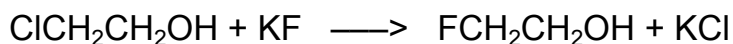
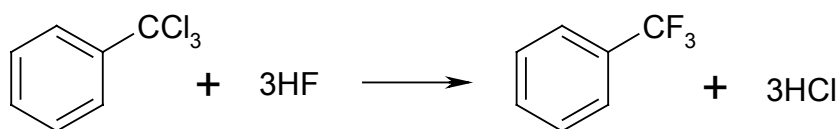
Bromowanie jest analogiczne do chlorowania, ale fluor jest substancją wysoce reaktywną i jego bezpośrednie działanie na związki organiczne jest burzliwą, nawet wybuchową reakcją, a jej produktem jest mieszanina różnych fluoropochodnych i CF<sub>4</sub>. Ta reakcja może prowadzić do rozerwania wiązań C-C. W warunkach technicznych taki sposób stosujemy rzadko. Z tego powodu rozcieńczamy reagenty gazem obojętnym np. N<sub>2</sub>, stosuje się posrebrzaną aparaturę (Ag reaguje z fluorem dając związek, który jest produktem pośrednim do fluorowania). W warunkach technicznych mamy dwie najbardziej popularne metody syntezy fluoropochodnych. Używamy fluorków metali w wyższym stanie walencyjnym (CoF<sub>3</sub>, AgF<sub>2</sub>). W reakcjach tych następuje podstawienie atomu wodoru na atom fluoru. Druga metoda polega na działaniu HF lub jego soli w normalnym stanie walencyjnym (AgF, SbF<sub>3</sub>). W tym przypadku wymienia się atom innego chlorowca np. Cl na F.



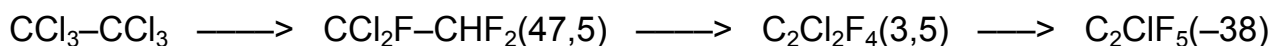
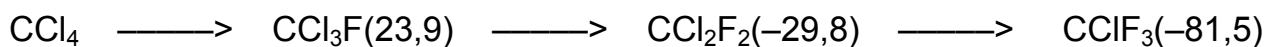
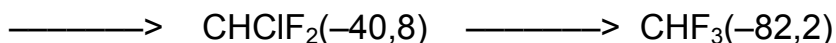
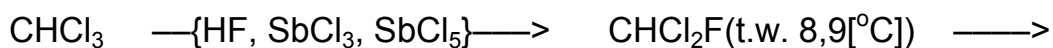
Po fluorowaniu następuje regeneracja soli kwasu HF. Reaktor wypełniony jest w  $\frac{1}{2}$   $\text{CoF}_3$ . Proces ma charakter okresowy. Najpierw przez reaktor przepuszczamy mieszaninę  $\text{RH} + \text{N}_2$  (azot rozcieńcza mieszaninę reakcyjną i pochłania część ciepła). Tę reakcję prowadzimy do zużycia  $\frac{1}{2}$   $\text{CoF}_3$ . Potem przez reaktor przepuszczamy sam  $\text{N}_2$  aby usunąć resztki  $\text{RH}$ . Potem przepuszczamy  $\text{F}_2$  w celu regeneracji soli, potem znów azot w celu usunięcia  $\text{F}_2$  i zaczynamy reakcję. Szybkość reakcji wymiany Cl na F:



W przypadku arylo pochodnych chlor nie jest niczym aktywowany.



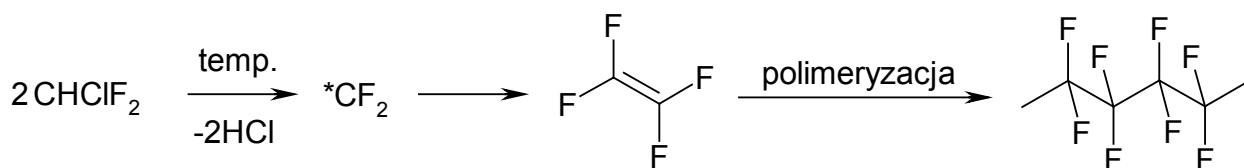
Możemy używać następujące sole:  $\text{AgF}$ ,  $\text{Hg}_2\text{F}$ ,  $\text{SbF}_3$ , w przypadku antymonu można wykorzystać dwa atomy fluoru. Fluoropochodne mają dość wysoką trwałość, są niepalne, pochodne metanu i etanu są ciekawe pod względami fizycznymi. Pochodne te to freony.



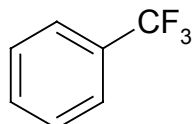
Oznaczenia freonów:

(C-1)(H+1)(F) (od końca)

Freony mają niskie temperatury wrzenia, są niepolarne, nietoksyczne. Są idealnym odczynnikiem w urządzeniach chłodniczych i jako gaz do sprayów. Okazało się że freony są zbyt stabilne, trafiają do warstwy ozonowej i katalizują rozpad ozonu. Można je jednak przerabiać:



Teflon wykorzystuje się do produkcji zaworów, uszczeltek, pokrywania nart, tkanin.

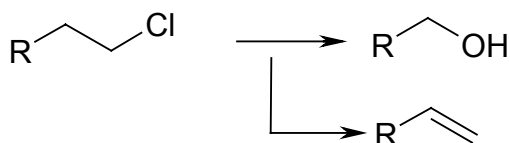


Wprowadzenie do cząsteczki barwnika tego ugrupowania powoduje zwiększenie odporności barwnika na światło.

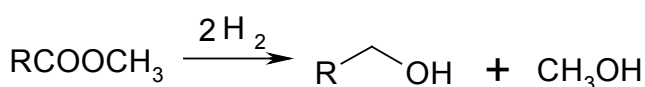
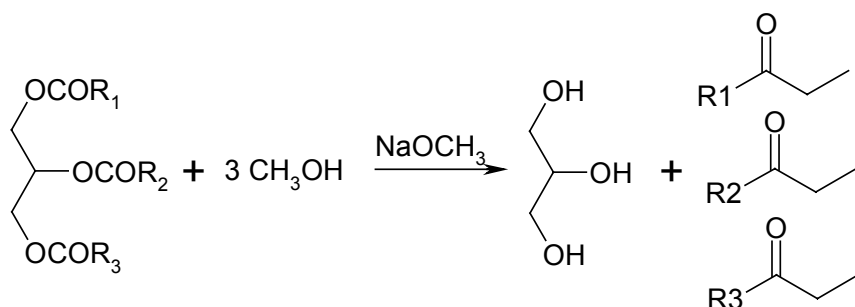
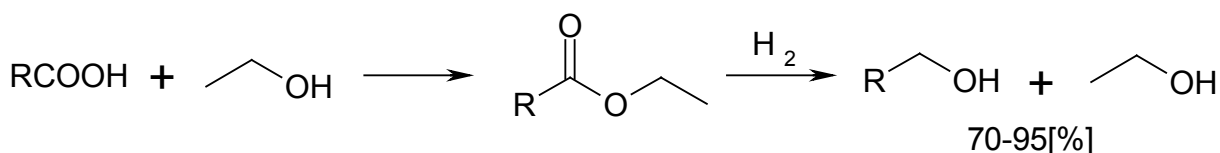
### Przemysłowe otrzymywanie alkoholi.

Alkohole są ważnymi związkami w chemii, jako rozpuszczalniki, do produkcji estrów i środków powierzchniowo czynnych. (metanol, etanol, izopropanol, glikol etylenowy, butanole, gliceryna, „oktanol”, „alfol”)

Alkohole można otrzymywać w wyniku hydrolizy chlorowcopochodnych.



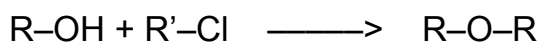
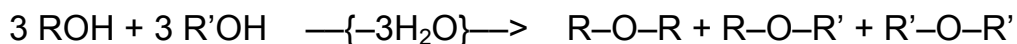
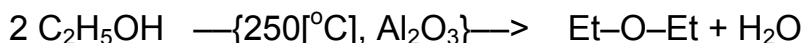
Innym sposobem otrzymania alkoholi jest uwodornienie kwasów.



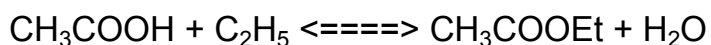
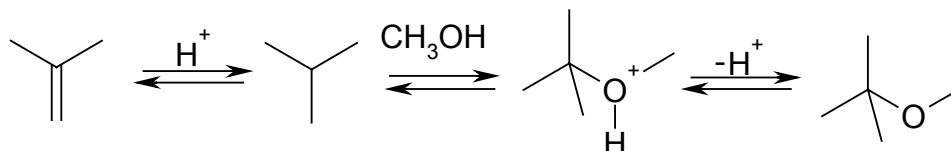
Alkohole wykorzystywane są w syntezie eterów.



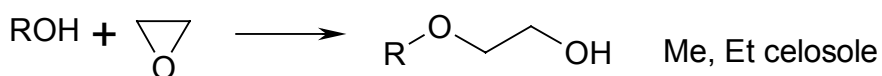
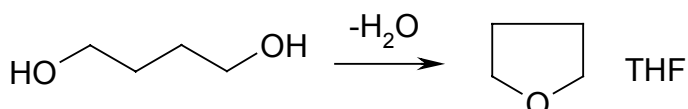
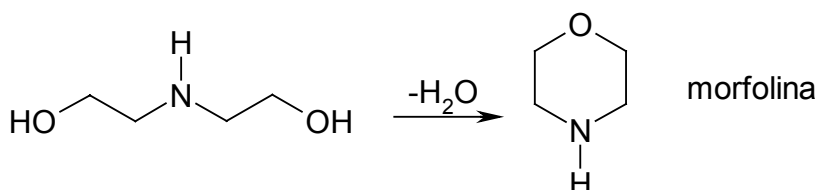
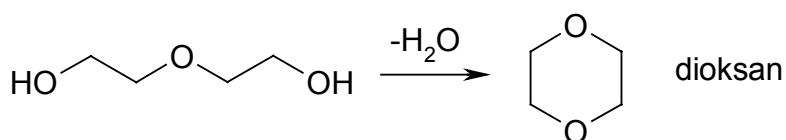
## Etery.



Etery wykorzystywane są jako rozpuszczalniki.



Aby uzyskać maksymalną wydajność należy usuwać wodę. Po zakończeniu procesu należy zobojętnić katalizator aby nie było reakcji hydrolizy estru. Etery cykliczne można uzyskać w wyniku odwodnienia alkoholi.

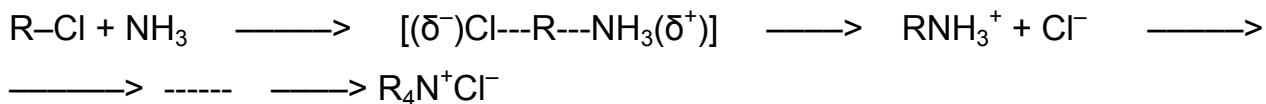


## Aminy.

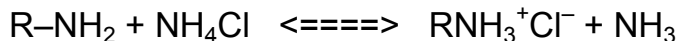
Są najważniejszym produktem pośrednim w syntezie organicznej (jesteśmy zbudowani z aminokwasów). Aminy mogą być alifatyczne lub aromatyczne.\



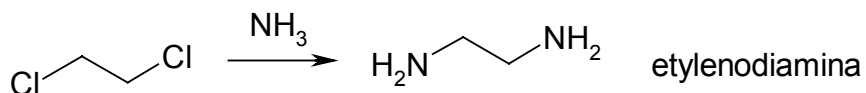
Dawniej redukowano żelazem ale z powodu odpadów zaczęto redukować katalitycznie wodorem.



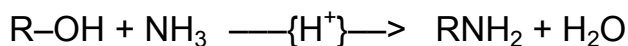
Amina I rz. jest silniejszym Nu: niż  $NH_3$  więc będzie dalej reagować. Aby temu zapobiec stosujemy bardzo duży nadmiar amoniaku lub bardziej praktycznie:



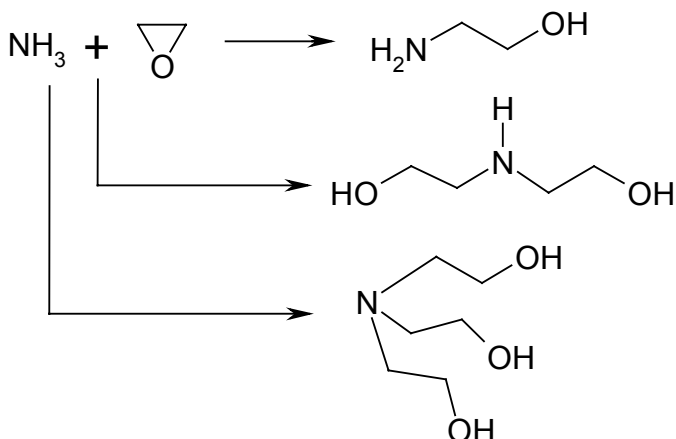
Chlorowodorek aminy I rz. jest trwalszy niż  $NH_4Cl$ .



Aminy stosowane są jako inhibitory korozji, jako reagenty w syntezie niektórych polimerów, jako substraty w syntezie niektórych środków powierzchniowo czynnych. Aminy można otrzymywać przez aminowanie alkoholi.

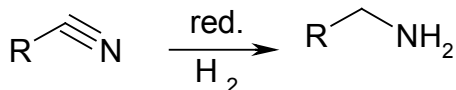
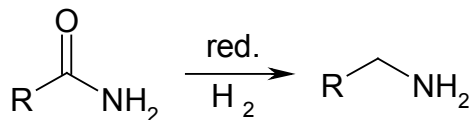


Reakcja ta jest wykorzystywana do otrzymywania prostych amin, Me, Et aminy.



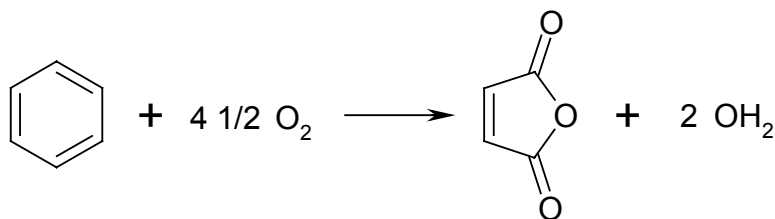
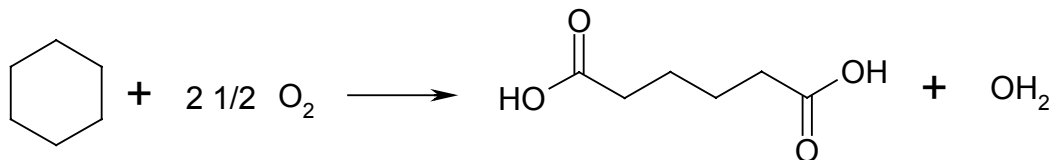
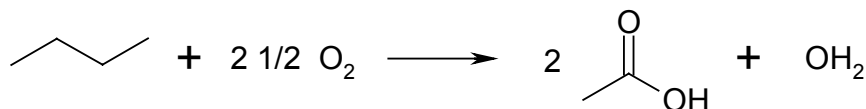
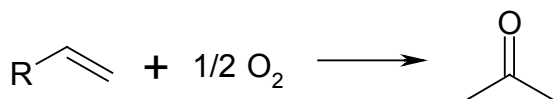
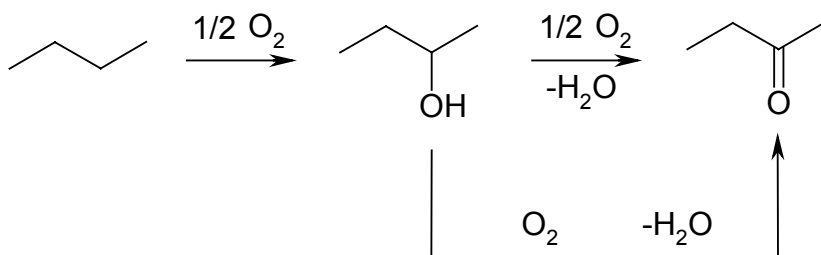
Są to związki bardzo zasadowe, służą do absorpcji kwaśnych gazów w płuczkach.

Aminy są wykorzystywane do syntezy środków leczniczych. Szereg amin można otrzymywać na skalę przemysłową po przez katalityczne uwodornienie amidów kwasowych lub nityli:

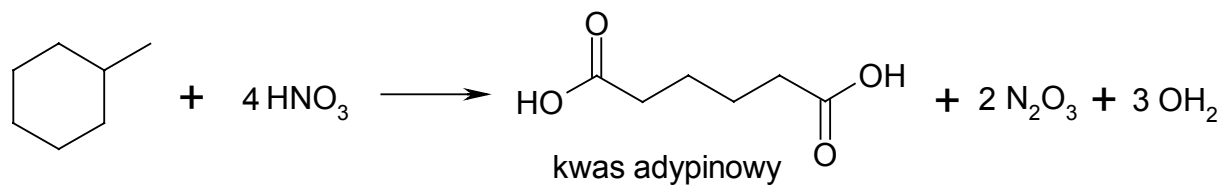


### Utlenianie.

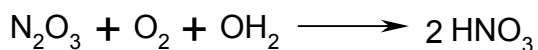
To procesy przebiegające bez rozerwania pierścienia węglowego



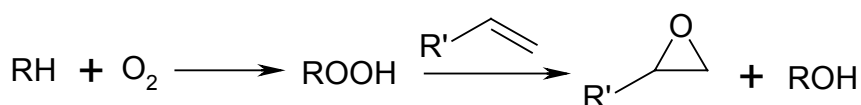
Odczynnikami utleniającymi są czysty tlen lub tlen z powietrza, kwas azotowy:

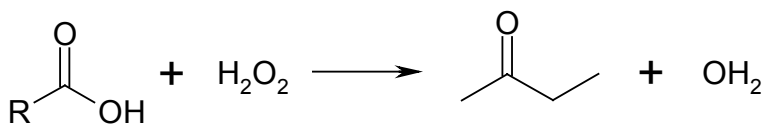


Utylizacja tlenków azotu:



W niektórych przypadkach mogą zajść uboczne reakcje nitrowania. Nie stosuje się wyższych stężeń  $\text{HNO}_3$  niż 50[%]. W wyniku utleniania można otrzymać nadtlenki:





Największe znaczenie mają nadtlenek wodoru i kwas nadoctowy.

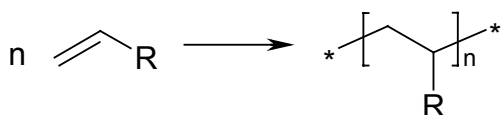
### Praktyczne wykorzystanie procesów utleniania.

Utlenianie związków parafinowych w celu otrzymania alkoholi i aldehydów. Zastosowanie głównie do frakcji C<sub>3</sub> i C<sub>4</sub>. Produktem jest mieszanina alkoholi, acetonu i metylo-etyloketonów. Utlenianie odpowiednich frakcji ropy naftowej, którego celem jest otrzymanie AcOH. Wykorzystuje się frakcje niskocząsteczkowe lub C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> w celu otrzymania syntetycznych kwasów tłuszczowych.

### Otrzymywanie związków wielkocząsteczkowych (polimerów).

Polimery wykorzystywane są przy produkcji tworzyw sztucznych i syntetycznych. Otrzymuje się je przez modyfikację podobnych substancji pochodzenia naturalnego albo w procesie syntezy ze związków niskocząsteczkowych. Pod koniec XIX wieku otrzymano estry celulozy jako materiał włóknotwórczy. Pierwszy w pełni syntetyczny związek wielkocząsteczkowy otrzymano o 1907 roku w reakcji fenolu i formaldehydu (bakielit). Rozwój nastąpił po 1950 roku. Roczna produkcja pod koniec lat 60 wносиła około 70 milionów ton.

Procesem polimeryzacji określa się tworzenie się produktu wielkocząsteczkowego z monomerów zawierających jedno lub więcej wiązań podwójnych:



Proces polega na łączeniu się cząsteczek prostych w substancje długocząsteczkowe i rozgałęzione. Po zainicjowaniu reakcji biegnie one w sposób bardzo szybki. W efekcie otrzymujemy produkt, który jest mieszaniną substancji wielkocząsteczkowych.

### Grupy polimerów.

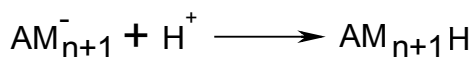
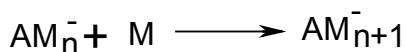
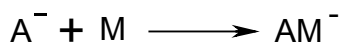
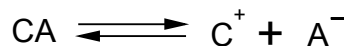
Poliolefiny (PE, PP, PTFE), polimery winylowe (PCV, poliocetan winylu, PS), polimery akrylowe (poliakrylonitryl, PMKM). Charakterystyczną cechą polimeryzacji jest to, że otrzymany polimer posiada skład chemiczny taki jak tworzące go monomery. W procesach polimeryzacji nie tworzą się żadne produkty uboczne. To odróżnia te procesy od procesów polikondensacji (skład chemiczny utworzonego polimeru jest różny od reagentów). Przez polikondensację otrzymuje się poliestry (politereftalan etylenu). Włókna poliamidowe typu 6,6, żywice fenolowo-formaldehydowe, mocznikowo-formaldehydowe. Natomiast w reakcjach poliaddycji otrzymuje się poliuretany, żywice epoksydowe, polietera.

## Rodzaje polimeryzacji.

Polimeryzacja anionowa, kationowa i wolnorodnikowa.

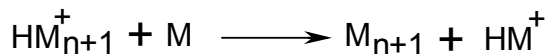
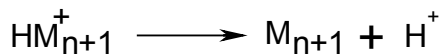
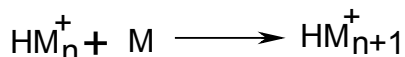
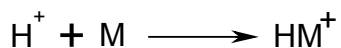
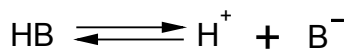
### Polimeryzacja anionowa.

Do tej reakcji używamy substancji, których podwójne wiązanie zawiera podstawnik elektroakceptorowy (np. acetonitryl, styren).



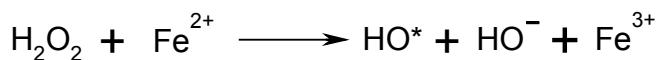
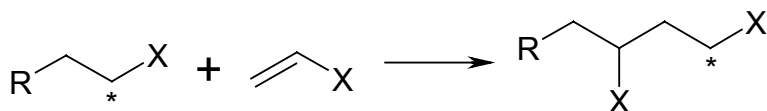
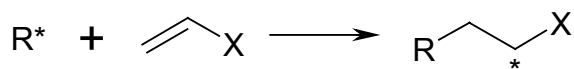
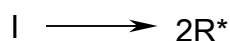
### Polimeryzacja kationowa.

W tym przypadku podstawnik ma charakter elektronodonorowy.

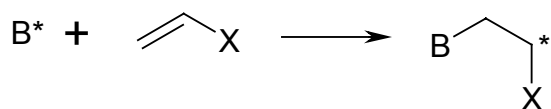
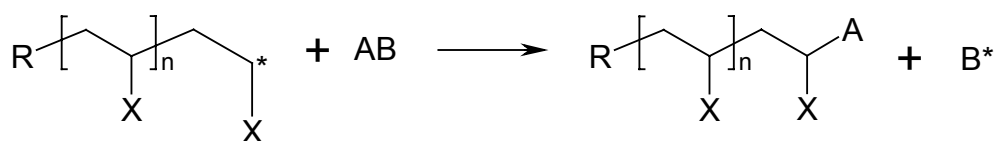


### Polimeryzacja rodnikowa.

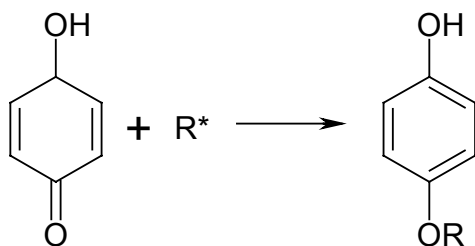
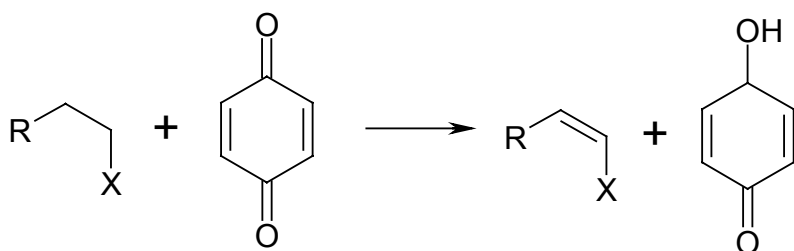
Inicjowanie może następować przy pomocy nadtlenu benzoilu, nadtlenu wodoru, jony żelaza mogą działać katalitycznie.



Podczas procesu polimeryzacji dąży się do tego aby otrzymane polimery miały odpowiednie właściwości fizykochemiczne. Należą do nich regeneratory wzrostu:



Inhibitory:



### Kopolimery.

Bezladne: ABAAAABBAABBBBA

Przemienne regularne i nieregularne: ABBBA-B-ABBABBA; ABABABABAB

Blokowe (mogą polaryzować światło): AAAAAAAAAABBBBBBBBBBB

### Polimeryzacja.

Polimeryzacja blokowa, w roztworze, perełkowa, emulsyjna.

#### Polimeryzacja blokowa

Polega na dodaniu czynnika inicjującego do czystego nie rozcieńczonego monomeru. Polimeryzacja zachodzi bez innych czynników. Proces polimeryzacji zachodzi często z wydzielaniem ciepła, przy zbyt dużych blokach stanowi to problem.. W wyniku tego typu polimeryzacji otrzymujemy: płyty, arkusze, pręty.

#### Polimeryzacja w roztworze.

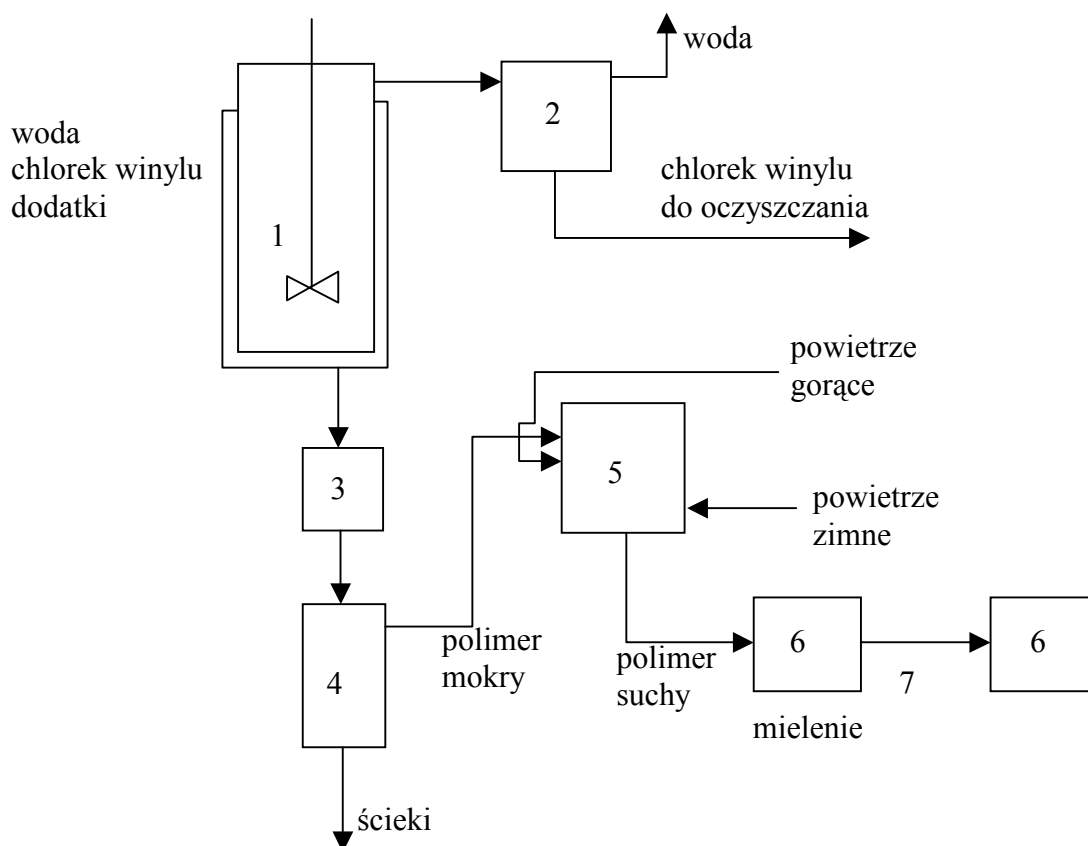
Zachodzi w odpowiednim rozpuszczalniku, wydzielające się ciepło jest zużywane na parowanie rozpuszczalnika, który skrapla się w chłodnicy. Polimer otrzymuje się w postaci roztworu. Roztwór można wykorzystać jako impregnat, klej, lakier.

#### Polimeryzacja perełkowa.

Polega na sporządzeniu dyspersji monomeru w wodzie w wyniku czego powstają kropelki 0,1-1[mm]. Do roztworu dodaje się substancje inicjujące. Polimeryzacja zachodzi wewnątrz perełek.

### Polimeryzacja emulsyjna.

Tworzymy emulsję monomeru, w tym przypadku średnica powstających kropeł jest dużo mniejsza. W ten sposób polimeryzuje się niektóre kauczuki otrzymując polimer o wyglądzie mleka. Schemat instalacji do polimeryzacji perełkowej.

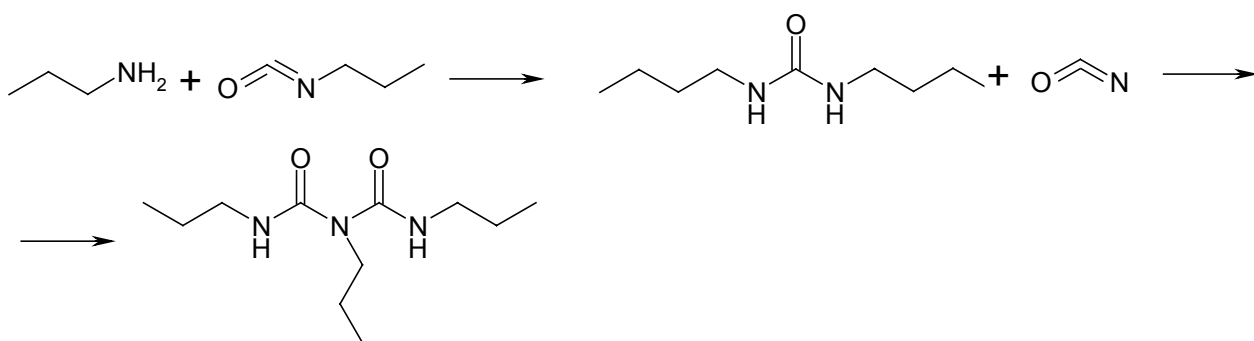
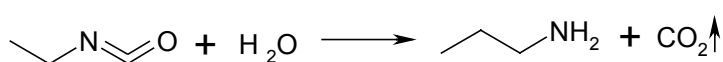
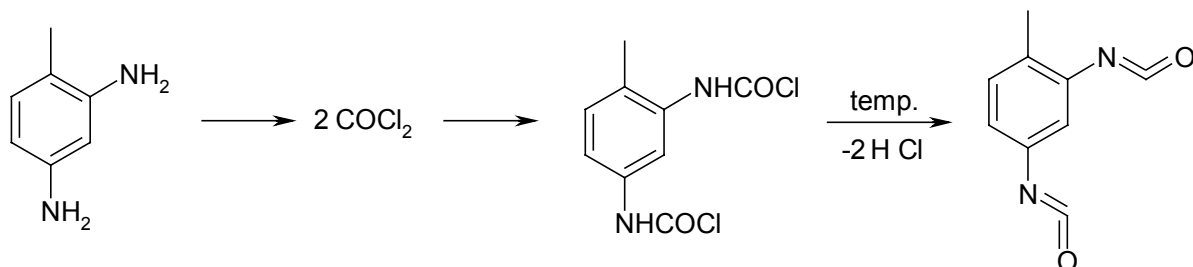
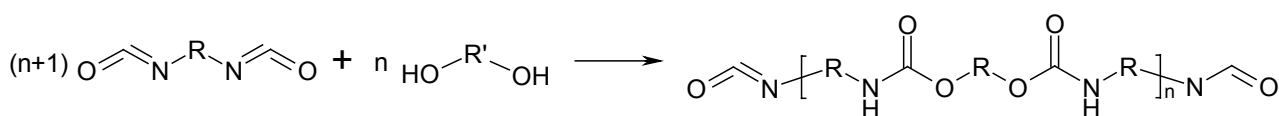


1-reaktor, 2-komora próżniowa, 3-zbiornik ujednocnienia, 4-wirówka, 5-suszarka, 6-zbiorniki, 7-sito.

W ten sposób otrzymuje się PCV (igielit). Do reaktora dodajemy chlorek winylu i wodę (woda musi być zmiękczone) 1,5 razy więcej niż monomeru. Inicjator dodajemy w ilościach 0,1-0,2[%] w odniesieniu do monomeru, do tego substancje ochronne do 1[%]. Substancjami ochronnymi są naturalne polimery rozpuszczalne w wodzie (np. pochodne celulozy), osiadają one na kropelkach monomeru, zapobiegając w ten sposób ich sklejanemu się. Dodajemy również regulatory pH: fosforany, węglany sodu i potasu. Proces polimeryzacji trwa 10-15[h]. Stopień przereagowania wynosi 85-90[%]. Nieprzereagowany chlorek winylu jest toksyczny, dlatego oddziela się go od gotowego produktu. Przez produkt przepuszcza się parę wodną w celu rozdzielenia granulek, następnie wirujemy go i suszymy (najpierw na gorąco potem na zimno), na końcu dzielimy go na sitach.

## Poliuretany.

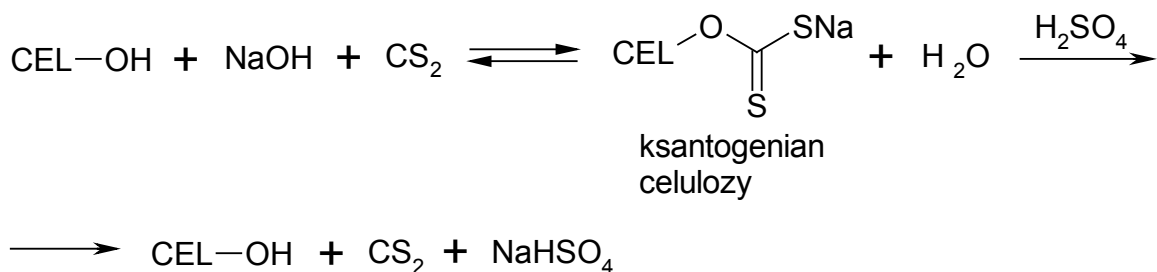
Powstają w wyniku polikondensacji di-izocyjanianów i dialkoholi:



Najbardziej znanym zastosowaniem jest produkcja pianek poliuretanowych. Dodaje się gaz, który ulega rozprężeniu. Pianka chłonie wodę i utwardza się. Wytwarza się również pianki elastyczne (motoryzacja, meble). Opierając się na piankach poliuretanowych produkuje się sztuczną skórę. Na tkaninę nanosi się warstwę pianki i warstwę ochronną.

## Włókna sztuczne.

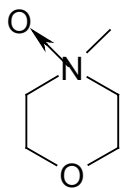
Włókna sztuczne to włókna wytwarzane metodą chemiczną w oparciu o surowce naturalne. Np. włókna wiskozowe z celulozy pochodzącej z drewna:



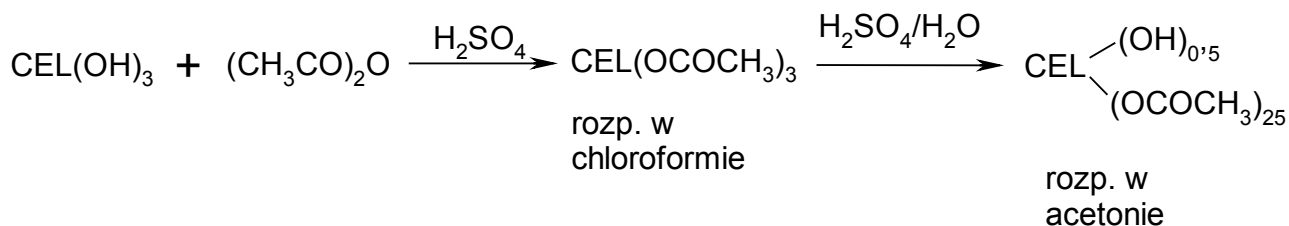
Na ksantogenian działa się kwasem siarkowym uzyskując włókna. Proces ten jest eliminowany ze względu na toksyczny CS<sub>2</sub>. W obecnej metodzie LYOCEL rozpuszczalnikiem jest



n-tlenekmetylopirolidonu:



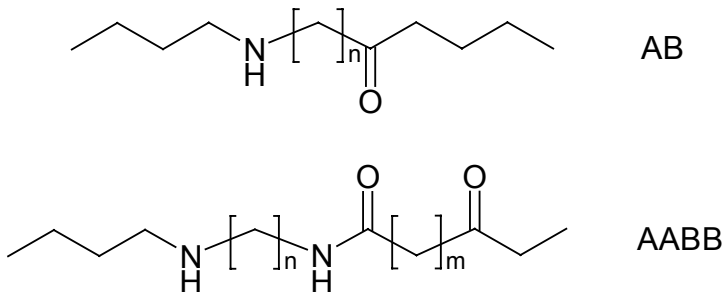
Dawniej włókno wiskozowe znacznie różniło się od bawełny obecnie wyroby te są nierozróżnialne od bawełny. Innym wyrobem jest włókno octanowe (sztuczny jedwab) powstające w wyniku acylowania celulozy bezwodnikiem octowym:



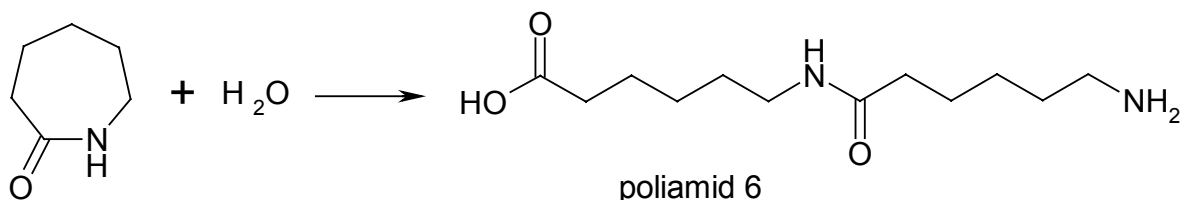
Produkt rozpuszcza się w acetonie i z tego roztworu jest wytrącany. Z polimeru włókno syntetyczne otrzymuje się w wyniku przetłaczania polimeru przez mikrosita. Po przetłoczeniu włókno stabilizuje się termicznie aby wykazywało tendencję do skręcania się, w ten sposób uzyskuje się efekt miękkości, włókno nie jest takie sztywne.

### Włókna poliamidowe.

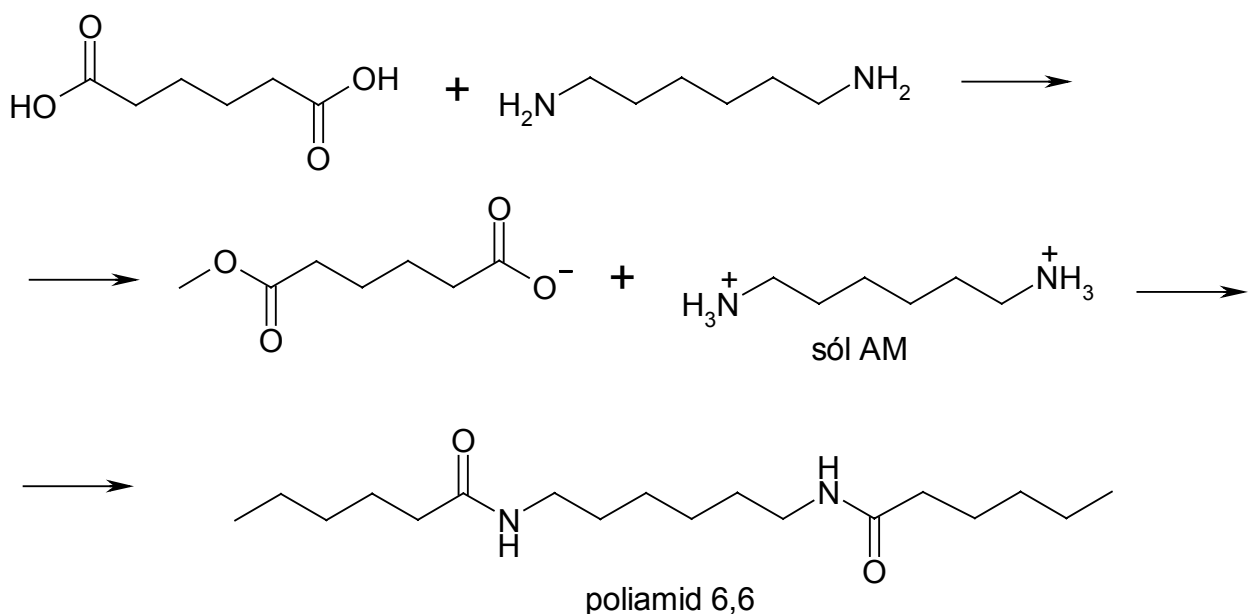
Mogą mieć różne struktury:



Strukturę AB otrzymuje się w wyniku polikondensacji odpowiednich aminokwasów posiadających w pozycjach terminalnych grupę aminoową i karboksylową. Włókna charakteryzuje się podając liczbę atomów węgla powiększoną o jeden np. poliamid 6 otrzymany w wyniku polikondensacji kaprolaktamu:

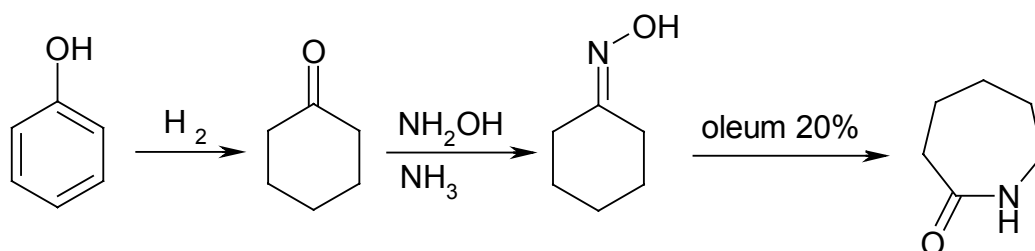


Typ AABB (A-acid, B-base) tworzy się w wyniku polikondensacji di-amin z kwasami dikarboksylowymi. W ten sposób otrzymuje się poliamid 6,6 (sześciometylodiamina kondensuje z kwasem dikarboksylowym):

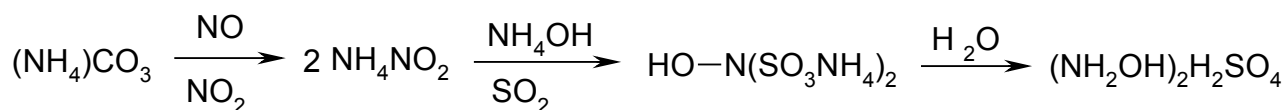


Poliamid 6,6 był pierwszym włóknem syntetycznym produkowanym na skalę przemysłową. Produkcję rozpoczęto w 1936r.

#### Wytwarzanie kaprolaktamu.

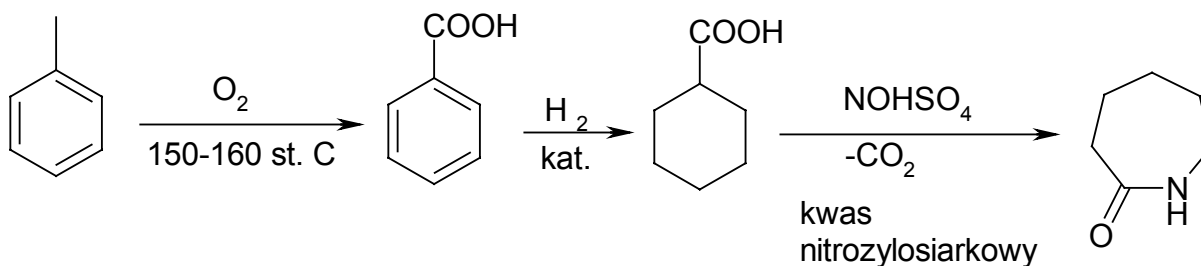


Powstaje oksym, który pod działaniem oleum daje, w wyniku przegrupowania Beckmanna, kaprolaktam, wydajność wynosi 99[%]. Produkt zobojętnia się amoniakiem i oczyszcza się metodą ekstrakcji. Metoda przemysłowa otrzymywania hydroksyloaminy:



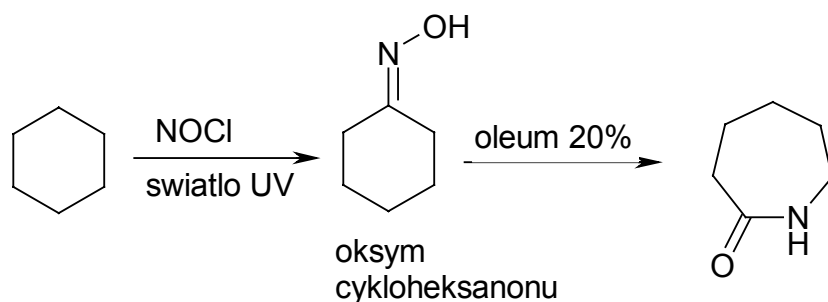
Na jedną tonę produktu powstają 4 tony siarczanu amonu, który może być stosowany jako nawóz, jednak jego długotrwałe stosowanie zakwasza glebę.

### Metoda toluenowa wytwarzania kaprolaktamu.



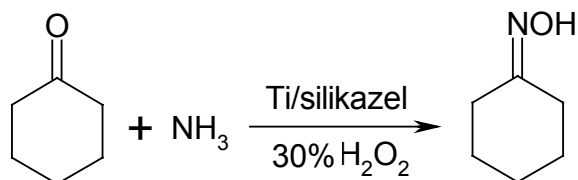
Toluen jest trzy razy tańszy od fenolu, również w tym procesie po zobojętnieniu amoniakiem powstaje siarczan amonu. Cały czas trwają modyfikacje metod otrzymywania kaprolaktamu.

### Metoda fotochemicznego nitrozowania kaprolaktanu.



Metoda ta wymaga odpowiednio silnej lampy UV zużywającej dużo energii, jednak koszty materiałowe są i tak niższe niż w metodach starszych.

### Inna metoda.

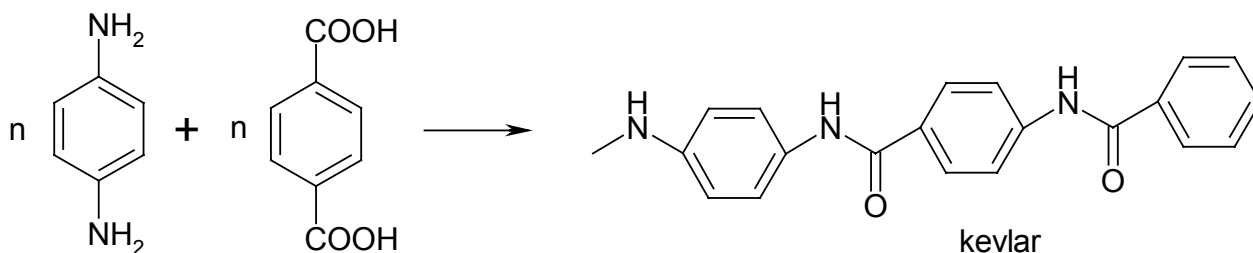


### Poliamid 6,6.

Aby uzyskać mieszaninę stechiometryczną mieszaniny kwasu i aminy robi się ich sól, która jest nierozpuszczalna w etanolu. Ta sól poddaje się kondensacji, dodaje się regulatory wzrostu (kwas octowy ma tylko jedną gr. COOH więc kończy łańcuch). Potem wytwarza się włókna.

### Włókna aramidowe.

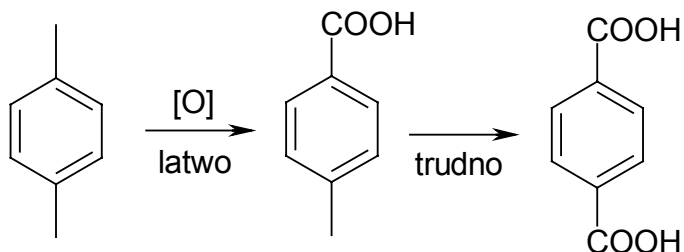
Są szczególnym przypadkiem włókien poliamidowych. Do włókien aramidowych stosujemy komponenty aromatyczne.



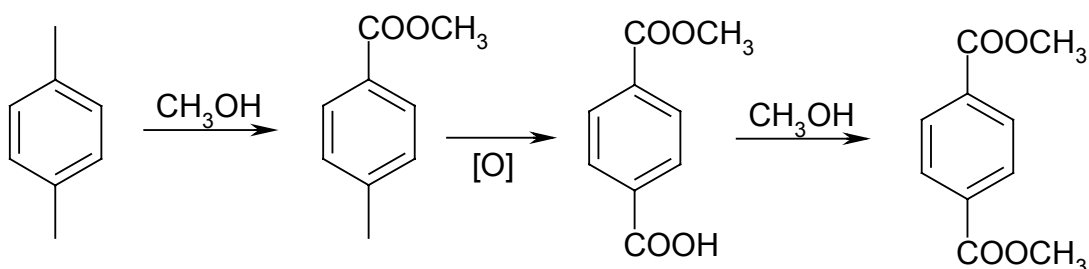
Z kevlaru wytwarza się np. linki spadochronowe. Wytwarzanie włókien aramidowych odbywa się na ograniczoną skalę (małe zapotrzebowanie, dość droga produkcja).

### Włókno poliestrowe.

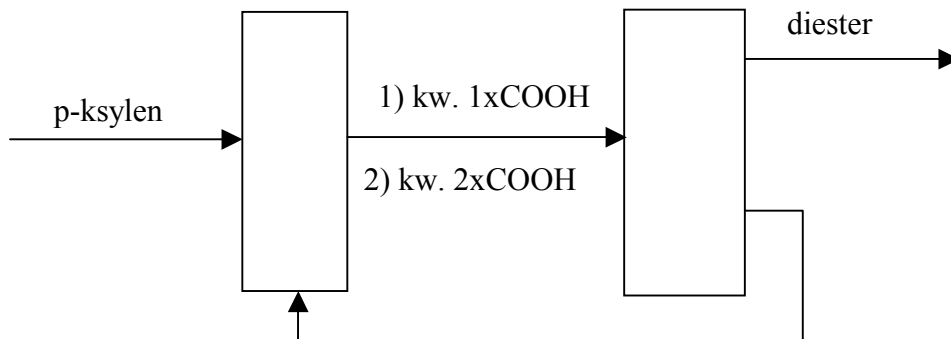
Otrzymuje się w wyniku polikondensacji kwasów di COOH z diolami. Najważniejszym produktem kondensacji tego typu jest produkt otrzymany z kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego.



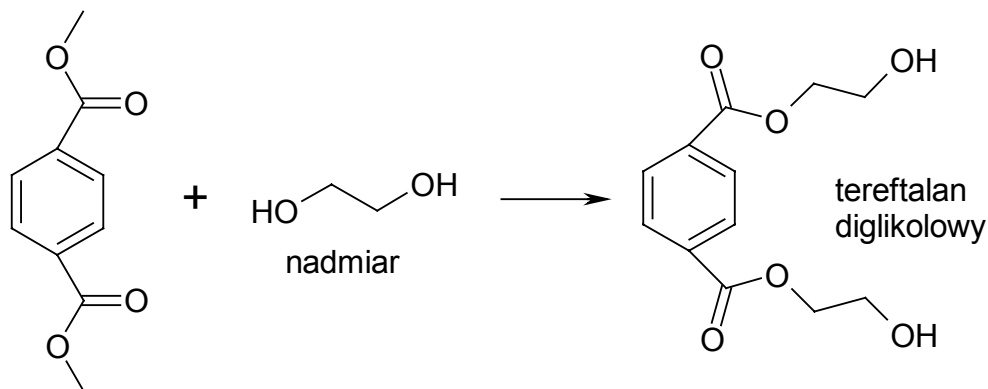
Ponieważ druga grupa utlenia się trudno to po utlenieniu pierwszej prowadzimy estryfikację.



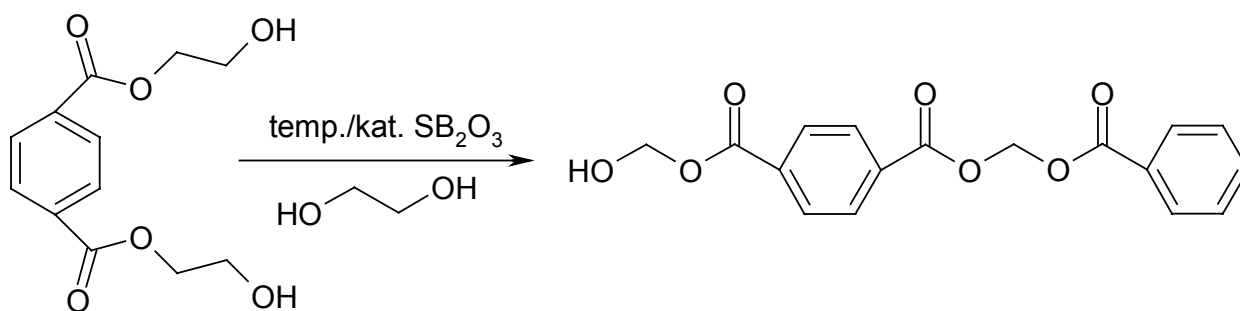
Często robi się tak, że instalacja ma dwa reaktory, pierwszy do utleniania drugi do estryfikacji. Po estryfikacji zawracamy mieszaninę do pierwszego potem oddzielony produkt oddziela się. Produkt o mniejszym stopniu estryfikacji jest zawracany do reaktora.



Używanie kwasu w postaci estru ma dodatkową zaletę ponieważ ester ma niższą temp. wrzenia niż kwas i łatwiej go oczyścić.

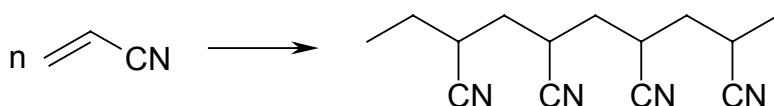


Już na tym etapie tworzą się związki dużocząsteczkowe, które trzeba oddzielić. Następnie prowadzi się kondensację, w trakcie której oddestylowuje się glikol.

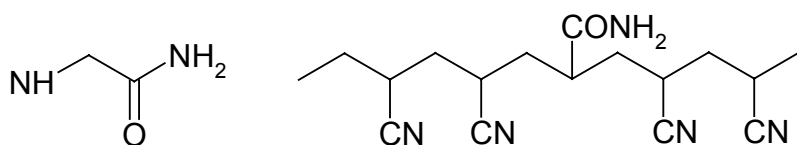


Dodanie kwasu ftalowego i parahydroksybenzooesowego powoduje zmniejszenie krystaliczności włókna (włókno jest rozluźnione). Polieter należy do włókien bardzo hydrofobowych (bardzo źle chłonie wodę) oraz elektryzuje się. Z tego powodu to włókno nie było dawniej powszechnie stosowane. Obecnie przed przędzeniem wyciąga się włókno w wyniku czego tworzą się kanaliki, które przepuszczają parę wodną (pot) a nie przepuszczają wody ciekłej (deszcz). Włókno takie to GORATEX, SYMPATEX. Również POLAR jest rodzajem włókna poliestrowego.

### Poliakrylo nitryle.



Polimeryzację prowadzi się w zawiesinie wodnej. Masa cząsteczkowa polimeru wynosi 70tyś-150tyś. Tak otrzymany polimer ma postać proszku, z którego formuje się włókno. Polimer rozpuszcza się w DMF i rozpuszczalnik odparowuje się. Nie formuje się włókna ze stopionego polimeru a z rozpuszczalnika. Włókno poliakrylonitrylowe może być modyfikowane poliakryloamidem.

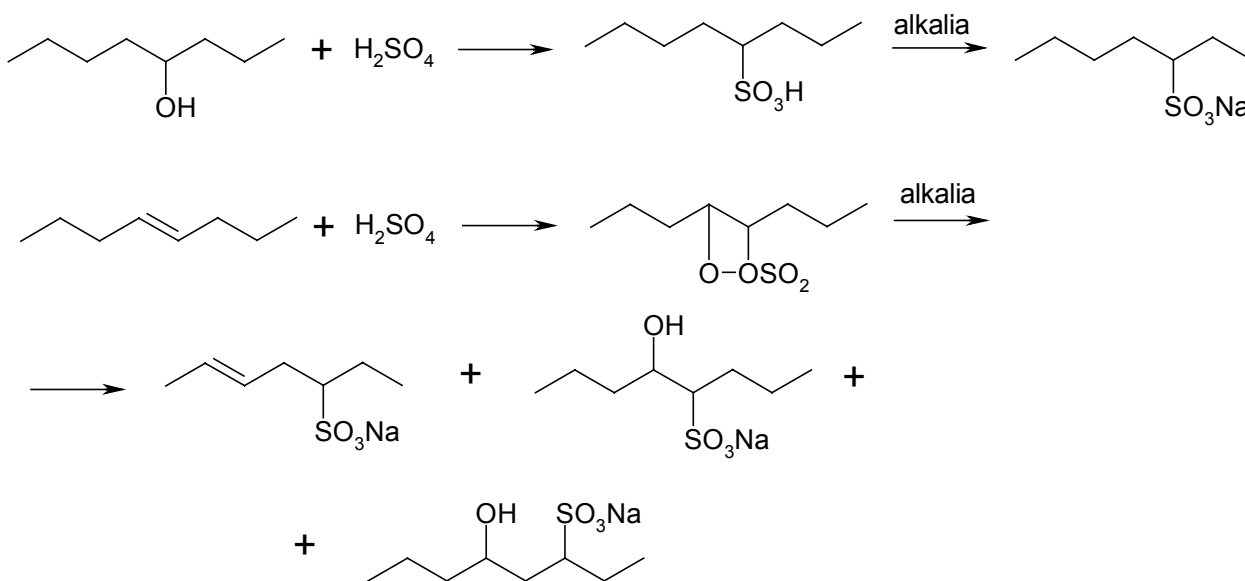


Taki jest bardziej higroskopijny, bardziej przypomina wełnę. Wykorzystuje się je do wytwarzania obić, wykładzin i innych materiałów powszechnego użytku. Skala wytwarzania tego włókna nie jest tak duża jak włókna poliestrowego.

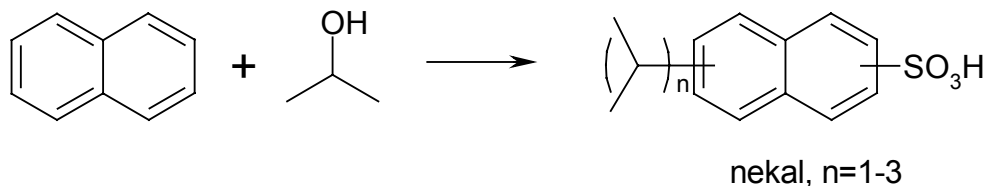
### Środki piorące (powierzchniowo czynne).

Mydła, dyspergatory, emulgatory. Mydła otrzymujemy w wyniku alkalicznej hydrolizy tłuszczów roślinnych i zwierzęcych. 600 lat p.n.e. ogrzewano łój zwierzęcy z popiołem drzewnych (węglan potasu). W wyniku tego tworzyły się potasowe sole kwasów tłuszczowych. Otrzymywano mydło miękkie, dodawano więc NaCl i otrzymywano produkt podobny do dzisiejszego. Kwasy terpentowe uszlachetniają mydła (kalafonia). Mydło z łoju jest zbyt twarde, z oliwek zbyt miękkie. Stosuje się więc mieszaniny tłuszczów. Z wytworzonego mydła usuwa się zapach (nieprzyjemny), Sole kwasów tłuszczowych tworzą w wodzie odpowiednie struktury, które przyłączają do siebie cząsteczki brudu (układy micelarne). W micelu zemulgowana jest cząsteczka brudu. Wytwarzanie mydeł z surowców naturalnych nie wystarczało. Ogromne ilości mydeł zużywa się w przemyśle włókienniczym. Do tego celu przestało wystarczać mydło z surowców naturalnych. W połowie XIX

wieku pojawiły się mydła syntetyczne - sulfonowane lub siarczynowane produkty naturalne, najczęściej oleje.



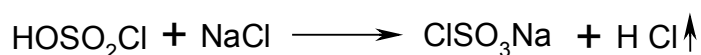
Sole kwasów sulfonowych mogą być używane jako środki piorące, jednak niedoskonałe. Pierwsze poważne prace nad syntezą środków piorących pojawiły się podczas I Wojny Światowej w Niemczech. Środki powierzchniowo czynne dzielimy na anionowe, kationowe i niejonowe. Najbardziej rozpowszechnione są środki o charakterze anionowym. Reakcja naftalenu z alkoholami w obecności kwasu siarkowego prowadzi do alkiłowania naftalenu oraz sulfonowania. Otrzymuje się produkty o różnej zawartości reszt alkilowych.

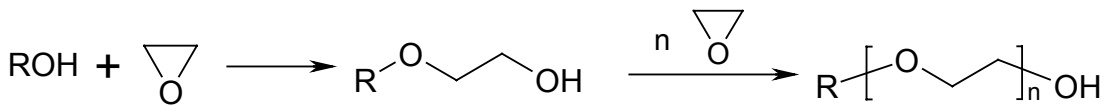


Grupa sulfonowa powoduje zbyt kwaśny odczyn do prania ręcznego. Związki te wykorzystywane są jako mydła techniczne w przemyśle włókienniczym i do wyrobu skór.

### Siarczany alkoholi tłuszczowych.

Szłałcie kwasu siarkowego na alkohole powoduje powstanie monoestrów kwasu siarkowego. W praktyce to wygląda tak, że na alkohole działamy jak najbardziej stężonym kwasem siarkowym.

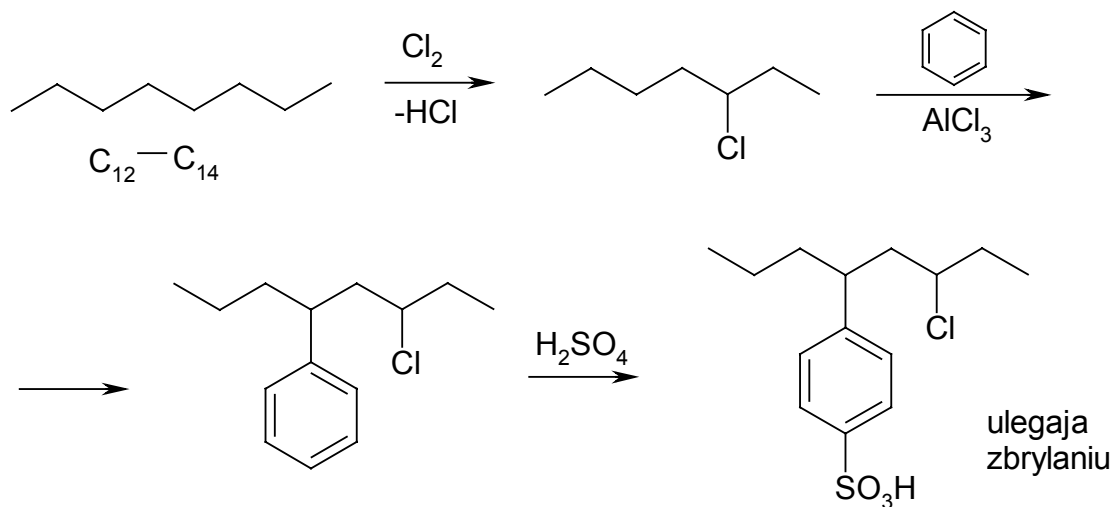




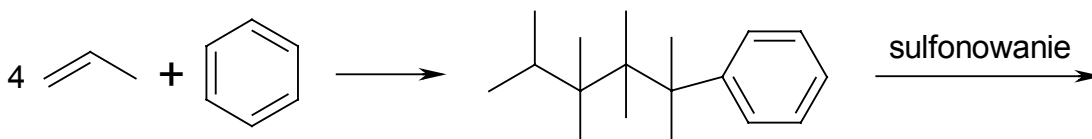
To są również związki o charakterze jonowym, te substancje są szeroko używane w praktyce. Sól sodowa siarczanu laurylu:  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ . Stosowany jest w pastach do zębów. Jego działanie jest agresywne, ale nie ma go w dużym stężeniu, uzyskuje się działanie odkażające. Efekt złego działania na skórę można znieść wprowadzając grupy oksyetylowe. Im więcej grup oksyetylowych tym mniejszy charakter hydrofilowy.

### Alkilobenzenosulfoniary.

Te środki zostały wynalezione w USA, przemysł USA jest oparty na ropie naftowej. Chlorujemy węglowodory alifatyczne. Otrzymanymi związkami alkilujemy benzen a otrzymane w wyniku tego związki sulfonujemy.



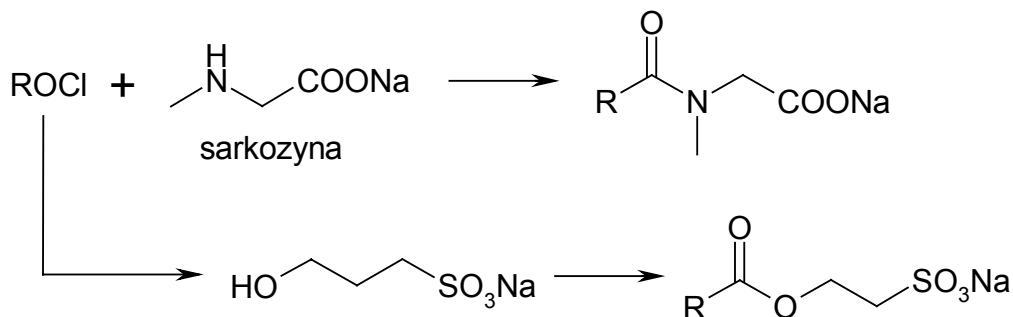
Można też alkilować bez chloropochodnych, przy pomocy olefin.



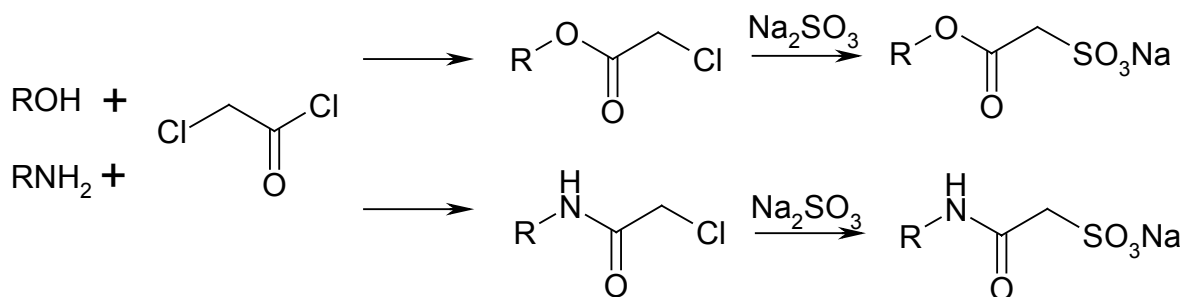
Związki te trudno ulegają degradacji. Im więcej grup  $\text{CH}_3$  tym związek się trudniej rozkłada. Nie są zbyt szkodliwe dla środowiska ale na kaskadach i śluzach pojawiają się piany. Teraz stosuje się alkilowanie łańcucha mi linowymi, które można otrzymać w metodzie ALFEN. Do sulfonowania obecnie stosuje się gazowy  $\text{SO}_3$ . Zamiast jednego reaktora stosujemy kaskadę. Stopień przereagowania dochodzi o 99[%]. Na końcu konieczne jest zobojętnienie aby otrzymać sól sodową alkilosulfonianu. Potem odbarwia się produkt (efekt wizualny). Potem trzeba usuwać ślady środków bielących aby nie odbarwić tkanin.

### Otrzymywanie substancji do przemysłu kosmetycznego.

Substancjami używanymi w przemyśle kosmetycznym są amidy i estry odpowiednich kwasów tłuszczowych. Otrzymujemy je w reakcji chlorków kwasowych odpowiednich kwasów tłuszczowych z aminokwasami.



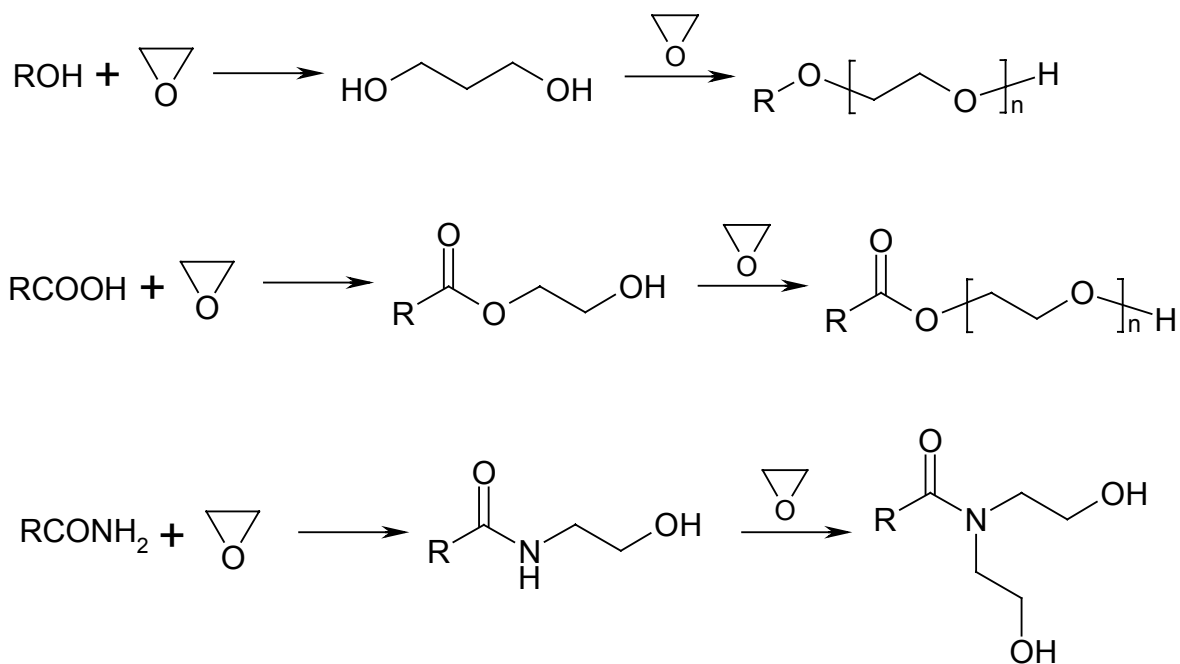
Są bardziej przyjazne dla skóry oraz dają bardziej obfitą pianę (płyny do kąpieli, szampony). Jeszcze lepsze właściwości mają związki otrzymane z amin lub alkoholi.



Związki te są dość drogie, z tego względu są wyłącznie używane w przemyśle kosmetycznym. Środki anionowe są środkami najbardziej rozpowszechnionymi.

### Niejonowe środki powierzchniowo czynne.

Otrzymujemy je w reakcjach epitlenków z kwasami karboksylowymi lub aminami.

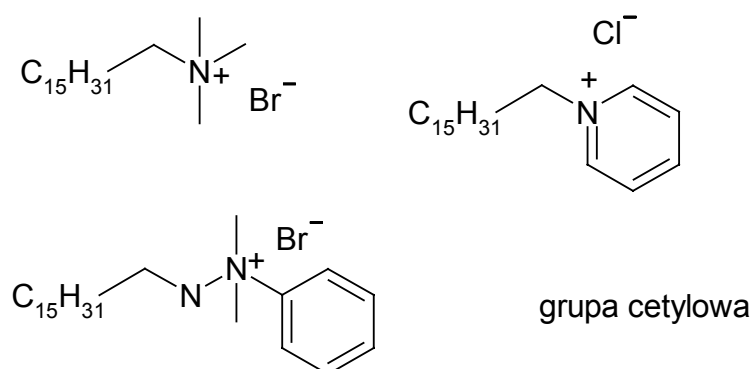




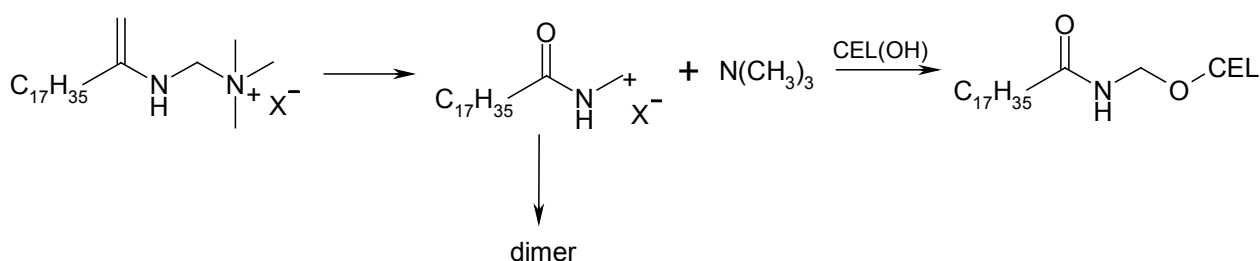
Reakcje te to oksyetylowanie. Jako substancje wyjściowe w tych reakcjach można stosować związki pochodzenia naturalnego: gliceryna, cukry, alkohole, kwasu tłuszczowe, żywiczne, związki otrzymane przez hydrolizę celulozy. Można też używać związków syntetycznych: fenol, alkohole. (Zakłady w brzegu dolnym robią dużo fenolu). Substancje te są odporne na twardą wodę, kwasy, alkalia. Ich rozpuszczalność w wodzie jest różna. Tą drogą prowadzi się syntezę środków do prania, dodatków do płynów wiertniczych. Naturalne woski, lanolina dają bazy do kremów i pomadek. Niedogodnością środków niejonowych jest to, że mogą być dość trudno biodegradowalne.

### Kationowe środki powierzchniowo czynne.

Mydła odwrócone.



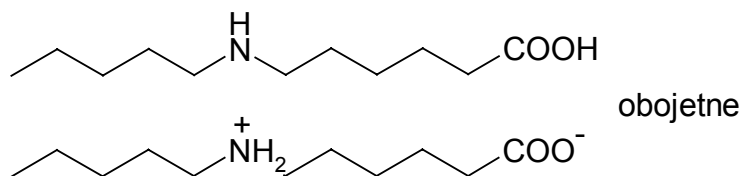
Związki te w środowisku wodnym mają odczyn zasadowy, działają bakteriobójczo (działanie to może być toksyczne), wykorzystywane są w sanitarnych płynach do mycia, płynach do mycia narzędzi chirurgicznych. Środki tego typu mają też inne zastosowania.

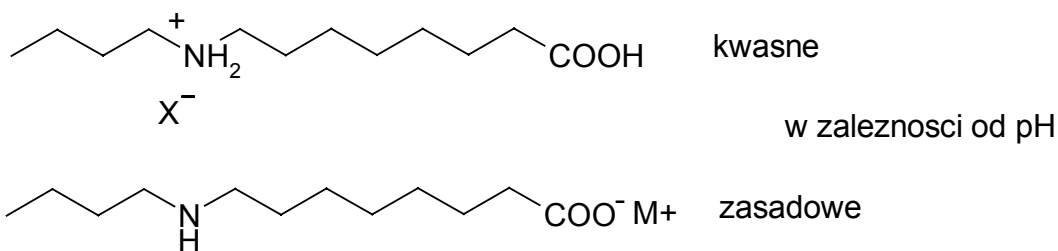


Związek ten służy do wytwarzania wodoodpornych apretur na tkaninach bawełnianych (prochowce).

### Amfolytyczne środki powierzchniowo czynne.

Często mają charakter soli wewnętrznych.





Ich charakter zależy od reszt CCCCCCCC

Wyrabia się z nich kosmetyki pH=5,5, wykazują one charakter buforowy w szerokim zakresie. Poza właściwościami detergentów mogą wiązać metale (zmiękczenie wody), dodatkowo działają bakteriobójczo.

### Proszek do prania.

Węglany i krzemiany - zmiękczacze

Nadboran sodu - wybielacz (słabe właściwości utleniające)

Siarczan sodu - wypełniacz

Środki jonowe - detergent (do 3[%])

Enzymy - rozłożenie cząsteczek związanych z włóknami tkaniny.

### Technologia środków zapachowych.

Środki zapachowe wykorzystujemy w trzech rodzajach przemysłu. W przemyśle kosmetycznym używane są środki pochodzenia naturalnego jak i syntetyczne. Przemysł spożywczy wykorzystuje środki zapachowe do aromatyzowania produktów spożywczych. Przemysł tworzyw sztucznych i gumy wykorzystuje środki zapachowe do maskowania nieprzyjemnych zapachów. Rodzaj zapachu określa się przez porównanie zapachu z zapachem naturalnym. W XIX wieku zaczęto wytwarzać substancje zapachowe w reakcjach. Efekt zapachowy to najczęściej nie jeden związek lecz kompozycja zapachowa wielu związków.

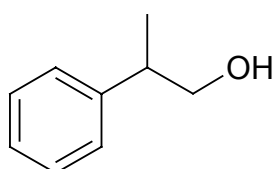
### Pozyskiwanie związków zapachowych.

Destylację z parą wodną stosuje się do związków, które wytrzymują temperaturę destylacji. W ten sposób pozyskuje się zapach z lawendy, geranium, tataraku. Jaśmin nie wytrzymuje. Środek zapachowy jest najczęściej w postaci olejku, który oddziela się od wody. Otrzymuje się różne wydajności w zależności od pory roku, pogody, czasu zbiorów od 0,1 do 1[%]. Metodę wytlaczania stosuje się do olejków z owoców cytrusowych (w skórkach), po wytłoczeniu olejek trzeba oczyścić od innych substancji. Z kolei ekstrakcję rozpuszczalnikami stosuje się do tych substancji, które nie wytrzymują destylacji z parą wodną: jaśmin, róża, fiołek, narcyz. Rozpuszczalnik musi być bardzo lotny, nie może zostawiać swojego zapachu, musi być obojętny chemicznie. Warunki te spełniają: metanol, etanol, aceton, chloroform, eter. Po ekstrakcji oddziela się warstwę wodną o olejowej i odparowuje się rozpuszczalnik. W ten sposób otrzymujemy konkret. Wydajności są bardzo małe. W przypadku fiołka 1[kg] konkretu z 1000[kg] kwiatów, róża 2,5[kg], jaśmin 3,5[kg]. Inną metodą pozyskiwania jest ENFLEURAGE. Stosuje się ją do kwiatów, które pachną jeszcze przez kilka dni po zerwaniu (wydzielają substancje zapachowe). Wydzielający się olejek zapachowy może być zaadsorbowany przez tłuszcze (smalec wieprzowy, łój wołowy). Tłuszczem pokrywa się płyty metalowe lub szklane. Na tłuszcz rozsypuje się kwiaty i pozostawia je w ten sposób 1-2 tygodnie. Substancje zapachowe ekstrahuje się przy pomocy alkoholu. W ten sposób otrzymujemy absolut (najwyższa jakość).

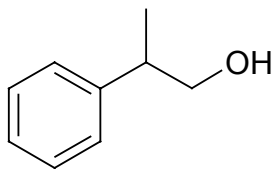
### Syntetyczne środki zapachowe.

Naturalne środki zapachowe odgrywają bardzo dużą rolę ale najczęściej robi się środki syntetyczne z benzenu i toluenu. Bardzo trudno jest ustalić jak budowa związku wpływa na zapach. Zagadnieniem tym zajmuje się teoria osmoforowa. Wiadomo np., że reszta aldehydowa, ketonowa, estrowa może w określonych warunkach powodować powstawanie zapachu. Podobnie związki z wiązaniem podwójnym czy grupą OH, np. etanol (czym dłuższy łańcuch alkoholu tym łagodniejszy zapach).

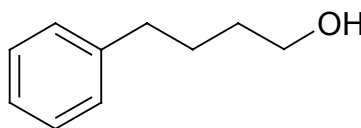
### Alkohole aromatyczno-alifatyczne.



2-fenylpropanol  
kwiaty bzu

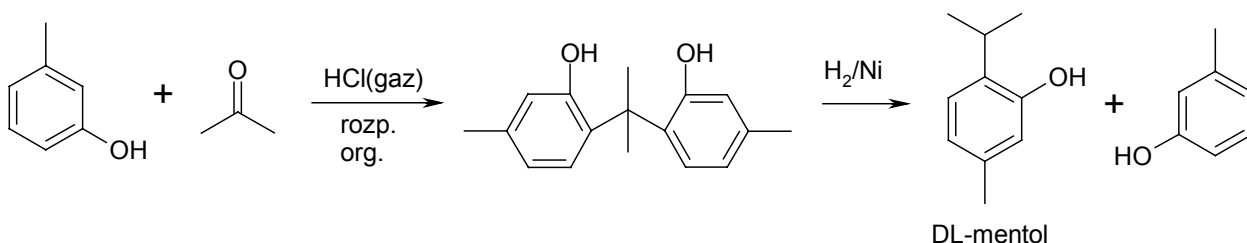


3-fenylbutanol-1  
kwiat róży



5-fenylpentanol-1  
cytryna

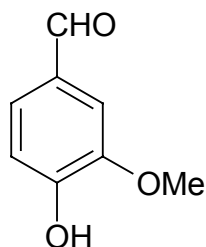
Mentol to substancja zapachowa występująca w olejku miętowym. Opracowano syntezę mentolu.



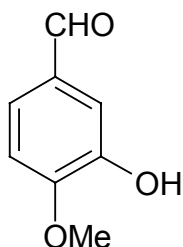
Tylko izomer DL pachnie intensywnie. Pozostałych siedem izomerów pachnie słabo. Mentol ma postać kryształków o małej prężności pary. Alkohole np. etylowy służą jako substancje harmonizujące, rozpuszczają one związki zapachowe i szybko parują.

### Aldehydy.

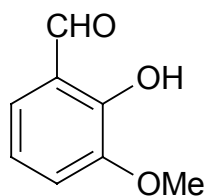
Aldehydy alifatyczne są wykorzystywane jako półprodukty ponieważ same mają dość niską trwałość. Są substancjami łatwo reaktywnymi, łatwo się utleniają, nie są odporne na środowisko alkaliczne (nie można ich stosować w mydłach). Aldehyd octowy ma ostry zapach, im dłuższy łańcuch tym zapach przyjemniejszy. Aldehydy aromatyczne wykazują różne zapachy w zależności od podstawników.



zapach  
wanilii

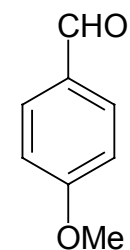
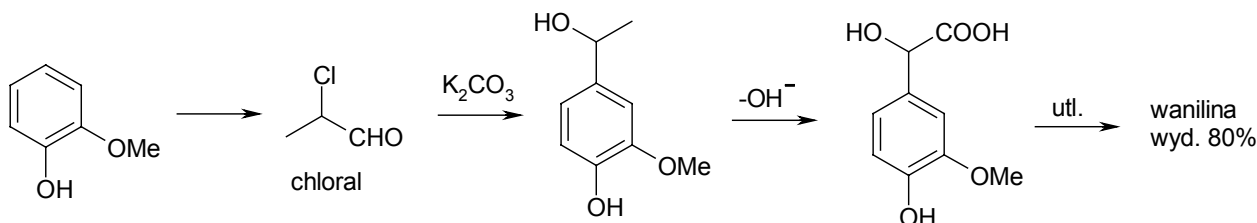
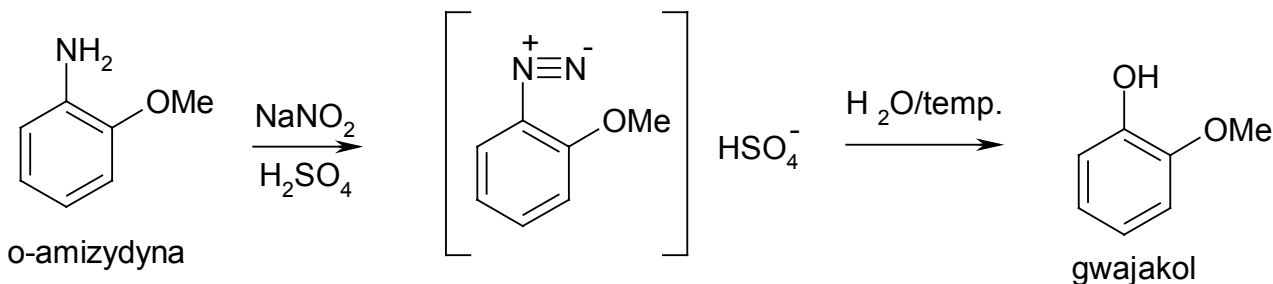


nie pachnie

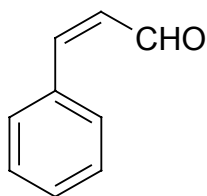


zapach fenolu

Wanilina w stanie naturalnym występuje w kwiatach storczyków w postaci glikozydu (taki surowiec jest najbardziej ceniony).



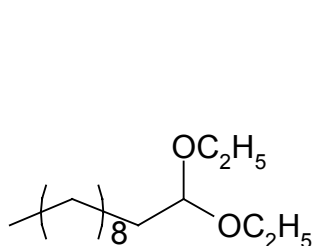
anizowy



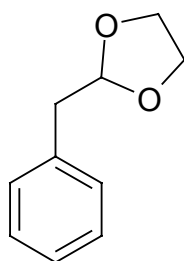
cynamonowy

Wanilina jest wykorzystywana w przemyśle spożywczym do wyrobów cukierniczych (etylowanilina zamiast grupy metoksyowej zawiera grupę etoksyową), posiada właściwości konserwujące, w przemyśle perfumeryjnym, w przemyśle tworzyw sztucznych i gumy do dezodoryzacji. Aldehydy jako substancje dość reaktywne są dość nietrwałe. Dłuższe przechowywanie wyrobów z aldehydami to utrata zapachu. Dlatego stosujemy pochodne aldehydów powstałe przez zastąpienie reszty aldehydowej przez alkohol jedno lub swu wodorotlenowy lub alkohole cykliczne, w ten sposób mamy acetale.

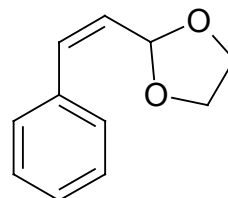
#### Acetale.



cytrynowo-pomarańczowy



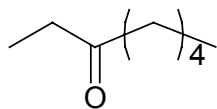
różany



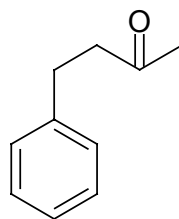
goździkowy (przyprawa)

Mogą być używane do mydeł, szamponów (wytrzymują środowisko alkaliczne), produktów spożywczych.

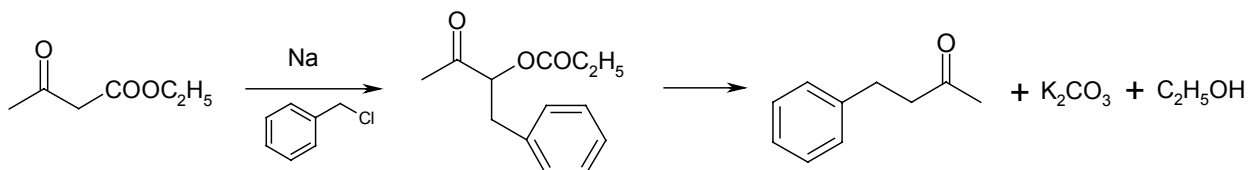
## Ketony.



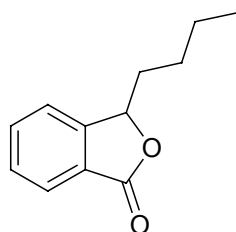
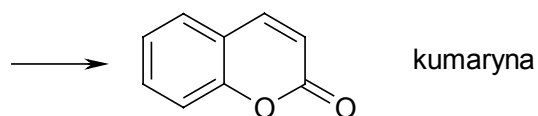
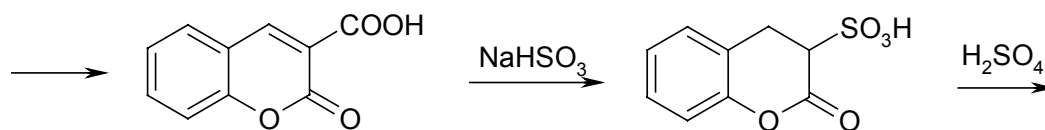
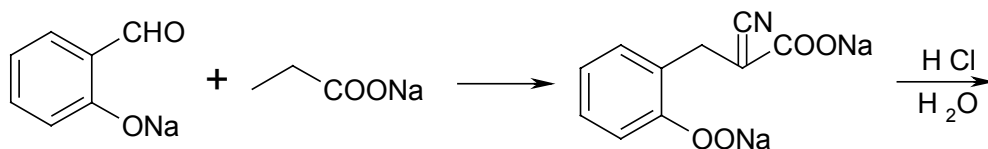
olejek lawendowy  
aromat: brzoskwiowo-morelowy  
zapach: bananowo-ananasowy



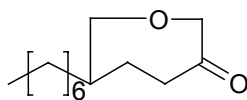
benzyloaceton  
jasmin  
kompozycje zapachowe: hiacynt, jaszmin  
aromat: jezyna, porzeczka, poziomka, malina



## Laktony.



n-butyloftalimid  
zapach selera



$\gamma$ -n-undekalakton  
brzoskwinia

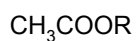
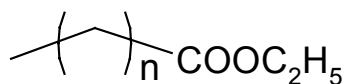
Kumaryna syntetyczna była używana do aromatyzowania papierosów, jednak okazała się toksyczna (związki na które się rozkłada w wysokiej temperaturze), naturalna nie ma właściwości toksycznych, może być używana do aromatyzowania. Pochodne kumaryny mogą być barwnikami

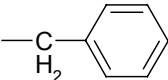
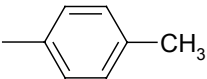
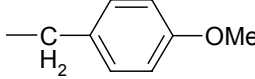
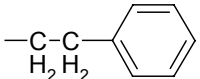
fosforyzującymi, wykorzystywanymi do produkcji odzieży widocznej w nocy.

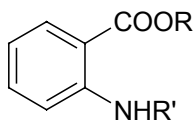
### Estry.

Zapach zależy od długości łańcucha i rodzaju kwasu

n	zapach
0	silny eteryczny
1	silny owocowy
2	silny ananasowy
3	b. silny ananasowy
4	bananowy



R	zapach	aromat
	jasmin	jablkowo-gruszkowy
	narcyz	miodowy
	akacja	
	brzoskwinia	



R	R'	
CH <sub>3</sub>	H	pomarańczowa
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	pomarańczowa-grejpfrut
OMe	CH <sub>3</sub>	mandarynka

### **Technologia środków ochrony roślin.**

Gospodarcza działalność człowieka wiąże się ze zwiększeniem terenów roślin uprawnych i dziko rosnących. Uprawy te atakowane są przez różne czynniki co powoduje różne straty. (Po II wojnie Światowej Amerykanie w ramach pomocy dostarczyli nam ziemniaki, a razem z nimi stonkę, która u nas nie występowała). Czynnikiemami tymi są choroby wirusowe i grzybowe (sprzyja im wysoka temperatura i duża wilgotność), (Homer opisuje metody ochrony roślin w winnicach), chwasty (kiedyś na mniejszych plantacjach usuwano je ręcznie). Czynniki te powodują nie tylko straty w roślinach rosnących ale także w magazynowanych materiałach np. grzyby atakują drewno. Spore straty w materiałach magazynowanych mogą powodować gryzonie. Komary i kleszcze mogą być roznośnikami chorób. Pod względem użytkowym środki ochrony roślin dzielimy na:

- owadobójcze (insektycydy): związki chemiczne na roztocza, owady, ślimaki
- chwastobójcze (herbicydy)
- grzybobójcze (fungicydy) (zwalczają również wirusy)
- gryzoniobójcze
- do zabezpieczania wyrobów włókienniczych (przed np. molami)
- środki do impregnacji drewna
- repelenty (środki odstrasżające np. ptaki, komary, kleszcze).