

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії середовища та хімічної освіти

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття освітнього рівня магістра

на тему: **РОЗВИТОК ПОНЯТЬ ПРО ХІМІЧНЕ ВИРОБНИЦТВО У
ПРОЦЕСІ ВИВЧЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ У ЗАКЛАДАХ
ЗАГАЛЬНОЇ СЕРЕДНЬОЇ ОСВІТИ**

Виконав:

студент II курсу, групи СО(ПрН)-2м
спеціальності 014.15 Середня освіта
(Природничі науки)

Сулима Р.В.

Керівник: к.х.н., доцент кафедри
хімії середовища та хімічної освіти
Луцась А.В.

Рецензент к.х.н., доцент кафедри
хімії середовища та хімічної освіти
Лучкевич Є.Р.

Сулима Р. В. Розвиток понять про хімічне виробництво у процесі вивчення органічної хімії у закладах загальної середньої освіти – Дипломна робота на здобуття освітнього рівня магістра за спеціальністю 014.15 Середня освіта (Природничі науки). – Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника». – Івано-Франківськ, 2023 р. – 55 с.

Дипломна робота є рукопис, який містить вибрані розділи шкільного курсу хімії, оскільки ще в школі дітям закладають основи писемної та фінансової грамотності, етики та тактики, логіки та ін. Серед цих знань основи органічної хімії є одними із фундаментальних, бо містять інформацію про будову і склад та властивості багатьох продуктів, які людина використовує в повсякденному житті. Тому є дуже важливим донести знання про хімічне виробництво до учнів закладів загальної середньої освіти. 55 с., Рис.11, Літ.40.

Ключові слова: органічна хімія, школа, методики вивчення органічної хімії, розвиток хімічного виробництва.

Sulyma R. Development of concepts about chemical production in the process of studying organic chemistry in institutions of general secondary education.

A thesis is a manuscript that contains a few chapters of school course of chemistry, since the foundations of written and financial literacy, ethics and tactics, logic, etc. are being laid for children at school. Among this knowledge, the basics of organic chemistry are among the fundamental ones because they contain information about the structure and composition and properties of many products that people use in everyday life. Therefore, it is very important to convey knowledge about chemical production to students in institutions of general secondary education. 55p., Fig.11, Refr. 40.

Key words: organic chemistry, school, methods of studying organic chemistry, development of chemical production.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ВИРОБНИЦТВО БАРВНИКІВ У ПРОЦЕСІ ВИВЧЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ	6
1.1. Барвники і люмінофори в органічній хімії.....	19
РОЗДІЛ 2. НАФТОПЕРЕРОБНА ПРОМИСЛОВІСТЬ І ЇЇ РОЛЬ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ	24
2.1. Характеристика штучних джерел отримання рідких вуглеводнів – синтез Фішера-Тропша.....	26
2.2. Виробництво полімерів.....	32
РОЗДІЛ 3. ЗАПИСКИ ВЧИТЕЛЯ ПРО ХІМІЧНЕ ВИРОБНИЦТВО ПРИ ВИВЧЕНІ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ	37
3.1. Барвники і харчові добавки.....	37
3.2. Нафта і полімери	39
3.3. Виробництво продуктів харчування	43
3.4. Досліди з шоколадом.....	45
ВИСНОВКИ	48
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	49
ДОДАТКИ	54

ВСТУП

Органічна хімія багата своїм арсеналом знань про природу і її ресурси. Рідкі вуглеводні є основними компонентами поточної енергетичної інфраструктури, а рідкі вуглеводні, вироблені з невикопних джерел енергії, ядерних і особливо відновлюваних ресурсів, таким чином, будуть повністю сумісні з існуючою енергетичною інфраструктурою. Синтетичний бензин і дизельне паливо мають значно вищу енергоефективність, ніж метанол, етанол, метан і водень. Крім того, на заваді використання альтернативного палива стоять кліматичні та технологічні складнощі. Отримавши знання про ці процеси ми зможемо удосконалити виробництво багатьох потрібних ресурсів які покращать життя людини.

Актуальність теми. Шкільні знання є дуже важливими, оскільки ще в школі дітям закладають основи писемної та фінансової грамотності, етики та тактики, логіки та ін. Серед цих знань основи органічної хімії є одними із фундаментальних бо містять інформацію про будову і склад та властивості багатьох продуктів які людина використовує в повсякденному житті. Тому є дуже важливим донести знання про хімічне виробництво до учнів загальноосвітніх шкіл.

Мета та завдання дослідження.

Мета роботи є теоретичний пошук оптимальних методик вивчення основ хімічного виробництва у шкільному курсі хімії.

Об'єкт дослідження: теоретичні основи процесів хімічного виробництва у шкільному курсі хімії.

Предмет дослідження: методики вивчення основ хімічного виробництва у шкільному курсі хімії.

Для досягнення даної мети потрібно виконати такі **завдання:**

1) проаналізувати місце і роль тематики з основ хімічної технології в шкільному курсі хімії;

2) опрацювання передового педагогічного досвіду для вивчення основ хімічного виробництва у шкільному курсі хімії;

3) підібрати теоретичні матеріали про хімічне виробництво для використання на уроках та STEM-заняттях під час вивчення органічної хімії.

Наукова новизна одержаних результатів. Підібрано, узагальнено та систематизовано навчальні матеріали, що містять відомості про хімічне виробництво для використання на уроках та STEM-заняттях під час вивчення органічної хімії.

Практичне значення одержаних результатів. ґрунтується на використанні теоретичного матеріалу роботи учителями природничої освітньої галузі для реалізації на уроках в закладах загальної середньої освіти, організації загальношкільних STEM-проектів у закладах загальної середньої освіти.

Особистий внесок здобувача: вивчення передового педагогічного досвіду та оптимальних методик навчання основ хімічного виробництва у шкільному курсі хімії; вивчення та аналіз навчально-методичного забезпечення для проведення уроків; формулювання висновків; написання і оформлення тексту рукопису.

Структура та обсяг роботи. Дипломна робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Загальний обсяг роботи складає 55 сторінок, в тому числі 11 рисунків, список наукових джерел інформації містить 40 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ВИРОБНИЦТВО БАРВНИКІВ У ПРОЦЕСІ ВИВЧЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Добування та застосування фарбуючих речовин відноситься до числа найдавніших областей людської діяльності [1]. Протягом багатьох століть людина вчилася видобувати з природних джерел і використовувати барвники. Предки людини розфарбовували одяг, посуд, зброю, власні тіла. Вказівки на використання людиною забарвлених матеріалів зустрічаються у найдавніших письмових документів. У деяких місцях до наших днів збереглися барвисті розписи на стінах доісторичних печер та інші твори стародавнього мистецтва.

З первісних часів і до середини XIX століття людство користувалося барвниками речовинами природного походження: кольоровими глинами, пофарбованими мінералами (охри, гематити, лимоніти), напівдорогоцінними рудами (кіновар, азурит, малахіт), деревним вугіллям, а також речовинами, які видобували з рослин, комах, деяких тварин [1]. Барвник червоного кольору «кармін» отримували з кошенілі комах, що мешкають в Алжирі. З листя тропічної рослини індигофера добували синій барвник «індиго», з коріння рослини марена - червоний барвник "Алізарин". Жовтий барвник «Шафран» отримували з квітів шафрану.

В античну епоху високо цінувався «тирійський пурпур», червоно-фіолетовий барвник, що видобувається з середземноморських молюсків. Для отримання грама барвника потрібно близько 60 тисяч молюсків. У другій половині XVIII століття настає період, що отримав назву промислової революції [2]. Для цього періоду характерний перехід від мануфактурного виробництва, заснований на ручній праці, до використання машин. Промислова революція викликала бурхливий розвиток таких галузей, як металургія та текстильне виробництво. У свою чергу, це стимулювало розвиток хімічної промисловості.

Так, наприклад, впровадження машинного прядіння та машинного ткацтва у текстильне виробництві зробило необхідну революцію в білильному, ситцедрукарському та фарбувальному виробництвах. Невидані раніше масштаби вироблення текстильних виробів різко збільшили попит на барвники. Збільшена потреба в фарбуючих речовинах не могла бути задоволена за рахунок важкодоступних та дорогих барвників рослинного та тваринного походження. Актуальним стало завдання отримання барвників синтетичним шляхом.

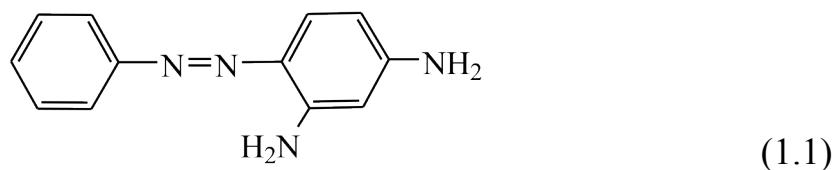
До середини XIX століття склалися необхідні передумови для створення виробництва барвників. По-перше, з'явилася сировинна база: кам'яновугільна смола, що утворюється при коксуванні вугілля, накопичувалася у дедалі більшій кількості (її скидали або в море, або у відпрацьовані кар'єри) і все гостріше вставала проблема їх видалення чи використання. По-друге, значних успіхів досягла синтетична органічна хімія. Після того, як Ф. Велером (1828 р.) та іншими хіміками був нанесений нищівний удар по віталізму (так називається лося вчення, яке вважало, синтез органічних речовин можливий тільки в живих організмах при участі їх «життєвої сили»), почався бурхливий розквіт органічного синтезу. Синтетичним шляхом було отримано не тільки багато природних сполуки, а й органічні сполуки, які не зустрічаються у природі.

Великий внесок у розвиток синтетичної органічної хімії та наукових основ органічного синтезу внесли вітчизняні хіміки. А.А. Воскресенський вперше отримав бензохінон (1838 р.), А.Ю. Фріче виділив антрацен із кам'яновугільної смоли (1857 р.), Н.Н. Зінін відкрив спосіб отримання ароматичних амінів відновленням нітроаренів (1842 р.), П.П. Алексєєв розробив спосіб відновлення нітроаренів у лужному середовищі та відкрив азоксибензол (1868). Розробка А.М. Бутлеровим в 1861 р. теорії хімічної будови поставила органічну хімію на міцну наукову основу, а сама теорія послужила дороговказом зіркою численних органічних синтезів.

Перший синтез барвника був здійснений у 1855 р. польським хіміком Я. Натансоном, який жив і працював у м. Тарту шляхом нагрівання аніліну з дихлоретаном у запаяній трубці [3]. Три роки через цей барвник, здатний фарбувати шерсть і шовк у червоний колір, отримав французський хімік Е. Верген і назвав його фуксином (через подібності з забарвленням квітів кімнатної рослини фуксії). Виникнення промислового виробництва барвників пов'язано з ім'ям англійського хіміка У. Перкіна, який відкрив лише 1856 р. барвник червоно-фіолетового кольору, названий мовеїном (утворюється при окисленні технічного аніліну хромовою сумішшю), але і в короткий термін організував його виробництво та продаж.

Після відкриття П. Гріссом (1858 р.) реакції діазотування анілінових барвників додалися багато-чисельні азобарвники. Рік 1868 став початком хімії антрахінону та його похідних. В цьому році німецькі хіміки К. Гребе та К. Ліберман установили будову антрахінонового барвника «алізарину» і вперше здійснили його синтез шляхом сульфування антрахінону і наступного лужного плавлення антрахінонсульфонової кислоти. Синтетичний алізарин незабаром повністю витіснив природний алізарин, що видобувається з коріння марени. У 1897 р. у Німеччині було розпочато промислове виробництво іншого природного барвника – «індиго» [4].

Триазени для фарбування тканин були запропоновані у 1880 р. [5]. Ще в 1877 р. О. Вітт показав, що у разі підкислення суміші діазоамінобензолу з *m*-фенілендіаміном отримаємо азобарвник хризоїдин (1.1). У 1886 р. отримано перший патент, у якому застосована відома раніше властивість триазенів під час нагрівання з фенолами давати азобарвники. Проте промислове значення триазени отримали тільки 1920 рр [6].



Суть сучасного застосування триазенів в ситцедрукуванні зводиться до наступного. Рапідоген, що містить розчинні у воді або слабких лугах триазен

і азотол, разом з крохмальним згущувачем наносять на тканину. Барвник на тканині утворюється тільки після так званої проявки, під час якої тканину вносять в кисле середовище. Із способів прояву відзначимо наступні:

1) Метод кислої запарки – пропускання тканини через камеру, що містить пари оцтової або мурашиної кислот.

2) Мокрий спосіб – проходження тканини через ванну з розчином оцтової кислоти, мурашиної кислоти і глауберової солі за 95 – 100 °C .

Хімізм процесу полягає у розщепленні триазену під час дії кислоти на діазосполуку і розчинний у воді амін. Діазосполука поєднується з присутнім азотолом, утворюючи нерозчинний у воді азобарвник, а амін відмивається водою. Будова триазену при цьому відіграє істотну роль [7]. Останнім часом триазени застосовуються як барвники пластичних мас: найлону і волокон ацетатної целюлози, поліетилентерафталату, поліамідів, поліуретанів і поліакрилонітрилу. У ряді патентів описані триазокарбоціаніни у вигляді барвників для поліакрилонітрилу.

В XX столітті хімія синтетичних барвників розвивалася швидкими темпами. У результаті систематичних, цілеспрямованих зусиль численних вчених різних країн були відкриті нові класи барвників, які не мають аналогів серед природних барвників: сірчисті, антрахіноназолові, поліциклохінонові та інші. У короткий термін поруч із трьома десятками природних органічних барвників, відкритих за багато тисячоліть історії людства, виникає сотні синтетичних.

Виробництво одягу, взуття, машин, предметів домашнього вжитку, видання книг, плакатів, створення творів живопису, кольорової фото-графіки та кінематографії, будівництво громадянських та промислових об'єктів так чи інакше зв'язаних із застосуванням речовин, здатних надавати колір. Розвиток виробництва барвників стимулюється зростанням потреби в них у зв'язку з збільшеним населення і підвищенням вимог до якості барвників, що застосовуються. Поява нових галузей застосування барвників (люмінофори, оптичні відбілювачі, лазерні середовища та ін.), нових об'єктів фарбування

(синтетичних полімерів) і нових способів фарбування підштовхує до створення барвників, з відповідними вимогами. Так, у зв'язку з випуском тканин із змішаних волокон (наприклад целюлозних і поліефірних) викликала потребу в барвниках, які могли б тимчасово і однорідно фарбувати різні по хімічній природі волокна.

Для фарбування полімерів в масі необхідні термостійкі барвники, що мають водночас яскравість та широку колірну гаму. Фарбувальні речовини позначаються різними термінами: фарбник, фарба, пігмент. Термін «барвник», введеним А. Є. Порай-Кошицем, прийнято позначати органічні фарбуючі речовини, що мають певний хімічний склад та будову. Терміном «фарба» позначають суміш фарбуючих речовин (органічних або неорганічних) з різними розчинниками для поверхневого фарбування предметів та для друкування на папері, тканинах, полімерних плівках. Залежно від природи зв'язуючих речовин (плівкоутворювачів) розрізняють фарби олійні, емалеві, водоемульсійні.

Назву «пігмент» використовують для позначення нерозчинних барвників, а також деяких неорганічних барвників. В даний час загальноприйняті дві класифікації барвників: хімічна та технічна. Хімічна класифікація призначена для робітників, зайнятих синтезом барвників, і бере за основу хромофорних систем барвників. За типом хромофорних систем (у порядку їх ускладнення) барвники поділяються на такі класи: поліметинові, поліциклохінонові, нітро-розфарбовувачі, арилметанові, антрахінонові, ариламинові, азометинові, азобарвники, індігоїдні, тіазолові, антрахіноназоліві, фталоїлакридонові, антрахінон-піразинові, дізапірантронові, антрапіридонові, піразолантронові, перинонові, макрогетероциклічні. Технічна класифікація призначена для робітників, що використовують барвники для фарбування матеріалів, і бере за основу такі властивості барвників, як розчинність, здатність забарвлювати, спосіб нанесення барвника на матеріал тощо.

Найбільш важливими технічними класами барвників є такі: кислотні, основні, протруйні, прямі, активні, кубові, дисперсні, розчинні в органічних середовищах, пігменти та лаки, розчинні похідні нерозчинних барвників (кубозолі, ціаноли), барвники, утворенні на матеріалах, що фарбуються, сірчистими барвниками [8]. На світовий ринок випущено кілька тисяч різних барвників. Така велика кількість їх обумовлено не стільки прагненням урізноманітнити кольори і відтінки, скільки з властивостями фарби. Для фарбування волокнистих матеріалів (бавовни, вовни, шовку, хімічних волокон) застосовують органічні барвники, які закріплюються на волокні за рахунок адсорбції або хімічної взаємодії. Бавовна, льон та інші целюлозні волокна фарбуються водорослі барвниками (прямі барвники по технічній класифікації), що мають спорідненість до целюлози, а також нерозчинними у воді кубовими барвниками, які шляхом хімічного відновлення спочатку переводять у розчинну форму (куб), що поглинається волокнами, а потім окислюються киснем повітря до вихідних барвників.

Фарбуванням білкових волокон (вовни, шовку) і синтетичних поліамідних волокон зазвичай проводять кислотними або основними барвниками, які утворюють сольові зв'язки з цими волокнами. Синтетичні волокна залежно від їх хімічної будови фарбують кислотними, основними та дисперсними барвниками. В останньому випадку барвники диспергують у воді і вводять у барвник, що містить спеціальні речовини, які полегшують дифузії барвників усередину волокна. У практику дедалі більше широко впроваджуються активні барвники, здатні до хімічної взаємодії з фарбованим матеріалом, що призводить до підвищення міцності забарвлень. Для фарбування вуглеводнів, жирів, восків, полімерів у масі використовують барвники, розчинні в органічних середовищах. Спеціальні групи барвників створені для фарбування таких матеріалів, як папір, шкіра, хутро, дерево, фольга, органічне скло.

Завдяки широкій кольоровій гамі стійкості до дії світла і кисню, стійкості до мокрої обробки, антрахінонові барвники давно завоювали визнання

колористів та набули великого практичного значення. Ці барвники включають кілька хімічних класів: власне антрахінонові, антрахіноназоліві, фталоїлакридонові, антрахінонпіразінові, антрапіридонові, піразолантронові. Загальною ознакою, що визначає належність до даного ряду, є наявність у їх молекулах ядра 9,10-антрахінону, в тому числі ядра, конденсованого з карбоциклом. Власне антрахінонові барвники представляють собою гідрокси-, аміно- або аміногідроксипохідні антрахінону. Варіювання колірної гами барвників (від червоного та жовтого до синього та зеленого кольорів) досягається шляхом варіювання числа та положення гідроксильних та аміногруп в антрахіноновому ядрі, заміщення у атомів кисню та азоту, введення в молекулу електроноакцепторних груп [9].

Широко поширеним методом синтезу кислотних антрахінонових барвників є метод, заснований на заміщенні гідроксильних груп у хінізарині (1,4-дигідроксиантрахіноні) на ариламінотрупи з наступним сульфуванні арильних фрагментів в отриманих 1,4-диариламіноантрахінонах. Даним методом синтезують такі відомі барвники, як кислотний яскраво-синій антрахіноновий, кислотний блакитний антрахіноновий, хромовий зелений антрахіноновий та інші.

У процесі вивчення реакції галогенування хінізарину були розроблені способи селективного введення одного чи кількох атомів галогену в певні положення молекули хінізарина. Зокрема, були розроблені способи отримання 2,3-дихлор-, 2,5,8-трихлор-, 2,3,5,8-тетрахлор- і 2,3,5,6,7,8-гексахлорхінізаринів, 2,3,5,6,7,8-гексабромхінізарина, 6-йодхінізарина [10]. Галогенопохідні хінізарина в порівнянні з самим хінізарином виникають низьку переваг. По-перше, вони здатні обмінювати гідроксильні групи на ариламінотрупи із збереженням атомів галогенів, що відкриває шлях до синтезу галогеновмісних 1,4-диариламіноантрахінонів і з них - галогеновмісних кислотних барвників. Завдяки наявності атомів галогенів, такі барвники мають нові колористичні відтінки і дають міцніші забарвлення, чим відомі негалогеновані барвники, випускаються промисловістю. По-друге,

атоми галогенів в галогеновмісних 1,4-диариламіноантрахінонах в певних умовах можуть бути також заміщені на ариламиногрупи з утворенням триариламіно-, тетраариламіно-, пентаариламіно-, гексаариламіноантрахінонів.

Так, 6-іодхінізарин шляхом заміщення гідроксильних груп залишками пара-толуїдину перетворений на 6-йод-1,4-ди-пара-толуїдиноантрахінон, а з нього – нуклеофільним заміщенням атома йоду - отримано 1,4,6-транс-пара-толуїдиноантрахінон, який можна використовувати, як барвник, розчинний в органічних середовищах, або, після сульфування, як кислотного барвника. Аналогічним чином гекса-хлор- і гексабромхінізарини можуть бути перетворені в 1,4,5,8-тетраариламіноантрахінони.

Взаємодіям 6-йодхінізарину та 2,3,5,6,7,8-гексабромхінізаріна з ариламинами (пара-толуїдином, пара-бутиланіліном, мезидином) і подальшим сульфуванням утвореного 1,4-диариламінопохідних антрахінону синтезовані галогеновмісні аналоги з-відомих кислотних антрахінонових барвників:

хромового зеленого антрахінонового, кислотного-зеленого антрахінонового H_2C , кислотного яскраво-синього антрахінонового. Галогеновмісні барвники мають глибший зелений або синій колір та високу стійкість до мокрих обробок. Гексахлорхінізарин та гексабромхінізарин становлять практичний інтерес не тільки в якості проміжних продуктів для фарбування, але і як ініціатори фотохімічних реакцій. З накопиченням атомів галогенів у молекулярному шарі хінізарину зростають електроноакцепторні властивості та активність молекули в реакціях відриву електрона або атома водню при фото-збудження. Це створює передумови для використання галогенопохідних хінізарину як фотоініціаторів. Авторами [11] проведено використання гексабромхінізаріна як ініціатора процесу фотозатвердіння полідиметилсилоксанового каучуку. Об'єктами дослідження служили плівкові покриття з полідиметилсилоксану добавкою 0,1-1,0% за вагою ініціатора. Опромінення зразків проводили за допомогою лампи ДРТ-1000, ступінь затвердіння полідиметилсилоксану визначали за вмістом золь-методу.

Встановлено, що добавка гексабромхінізарину в кількості 0,1% від ваги каучуку досить ефективна і прискорює процес фотозатвердіння: через 60 хвилин опромінення вміст золь-фракції в присутності ініціатора в 2 рази менша, ніж без добавки ініціатора. Вивчення хімії антрахінону та його виробництва продовжується.

Колір антрахінонових барвників, залежить від антрахінонового ядра і модифікації класу, номеру і позиції замісника [12]. Незаміщені антрахінони є блідо жовті і мають слабкий сигнал 405 нм, який є очікуваним $n-\pi^*$ переходом. Антрахінонові барвники дають білий ряд кольорів, і майже весь видимий спектр, але з них в більшості випадків використовують зелені, сині або фіолетові відтінки [13].

Деякі дуже важливі сині барвники є похідними натрієвої солі 1-аміно-4-бромо-антрахінон-2-сульфатної кислоти (бромамінової кислоти). Зазвичай реагують з реакційним волокном компоненти аміну. Реакції зв'язування волокна з аміно групою проходить через аліфатичну, або часто через ароматичну мостикову мембрану. Перевагою в використанні бромамінової кислоти є її розчинність в воді і легка лабільність атома бромову (барвник з карбонільною групою і сульфатною групою), в реакції з різними амінами.

Сполуки антрахінону представлені в різних групах технічної класифікації барвників: дисперсних, розчинних в органічних середовищах, кислотних, катіонних, активних, протравних, кубових. Варіювання кольорів і відтінків досягається введенням замісників в ядро і до атомів азоту. Дисперсні барвники є єдиною групою барвників, придатних для фарбування поліефірних, ди- і триацетатних волокон. Оскільки приріст виробництва текстильних матеріалів в світі переважно забезпечується за рахунок синтетичних волокон, в першу чергу поліефірного, значення дисперсних барвників виключно велике. Для фарбування в глибокі і темні кольори використовують антрахінонові барвники синювато-червоного, фіолетового і синього кольорів, а також чорні, коричневі, сірі і зелені сумішеві марки на базі синіх антрахінонових барвників.

Барвники, розчинні в органічних середовищах, за будовою близькі або ідентичні дисперсним барвникам і нессульфованим основам кислотних барвників. Їх застосовують для забарвлення вуглеводнів, воску, жирів і для фарбування синтетичних волокон в процесі прядіння з розплаву (в масі). Так, наприклад, 1,4-диариламіноантрахінони застосовують як жиророзчинні барвники для фарбування поліефірного волокна в масі, сульфування яких дає цінні кислотні барвники.

Кислотні барвники служать для фарбування шерсті і поліамідного волокна. Вони містять сульфогрупи в β -положенні ядра або в арильних залишках, які сполучені з ядром через гетероатом. Тільки за допомогою кислотних антрахінонових барвників вдається одержувати на шерсті яскраве забарвлення з найвищими показниками стійкості.

Катіонні барвники – похідні антрахінону, призначені для фарбування поліакрилонітрильного волокна, представлені в асортиментах барвниками синіх марок з хромофорною системою 1,4-діаміноантрахінона і катіонним центром в N-алкільному або N-арилалкільному ланцюзі. Катіонні антрахінонові барвники застосовують у випадку підвищених вимог до термостійкості забарвлень.

Активні барвники антрахінонового ряду також є сполуками з хромофорною системою 1,4-діаміноантрахінону синього і яскраво-голубого кольорів. Активні барвники для целюлозного волокна і шерсті є 1-аміно-4-ариламіноантрахінон-2-сульфо кислоти, що містять в залишку ариламину хлортриазинову, вінілсульфонільну, α -бром-акрильне або інше активне угруповання.

Протравні барвники застосовували для фарбування бавовняних тканин, на які наносять під час фарбування заздалегідь, а під час друкування – у складі друкарської фарби так звану протраву – сіль тривалентного металу (алюмінію, хрому, заліза) або плюмбуму (IV), що створює з барвником на волокні нерозчинний забарвлений комплекс. До протравних барвників відносяться алізарин і інші природні барвники. Алізарин – речовина жовтого кольору, яка

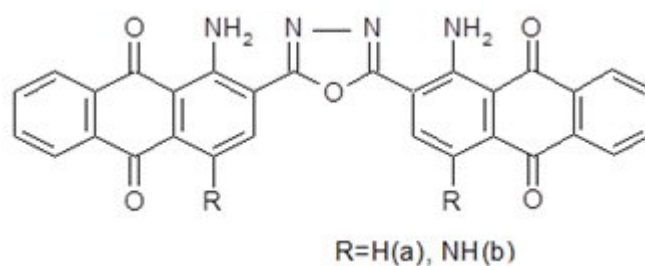
забарвлює по алюмінієвій протраві в яскраво-червоний, по хромовій – в коричневий, по залізній – у фіолетовий кольори. Використання похідних алізарину давало можливість одержувати ще більш широку колірну гаму. Так, 3-нітроалізарин утворює по алюмінієвій протраві оранжеве забарвлення, а похідні з анельованим по зв'язку 3 – 4 піридиновим циклом – синє і синьо-зелене забарвлення залежно від розташування атома нітрогену. В даний час протравне фарбування льону через складність втратило значення. Червоний алюмінієво-кальцієвий комплекс алізарину (краплак) використовують в невеликих кількостях як пігмент для художніх фарб, нітроемалей і т.д. Зберігають значення протравні барвники для шерсті: зелені – бісариламіноантрахінони і синьо-чорний, є кислотними, барвники які переводять в комплекси обробкою після фарбування розчином $K_2Cr_2O_7$ (хромуванням).

Кубові барвники застосовують для фарбування целюлозних волокон, а окремі марки – також для фарбування шерсті. Вони переходять на волокно у вигляді водорозчинної солі лейкоформи, що утворюється під час відновлення в лужному середовищі, і окислюються потім на волокні повітрям в нерозчинний барвник. Розчин відновленої форми носить історично назву кубового розчину або куба, що і визначило назву всієї групи. Крім того кубові барвники випускають у вигляді водорозчинних солей кислих сірчано-кислих ефірів лейкосполук – кубозолей, які гідролізуються і окислюються на волокні в кислому середовищі [14].

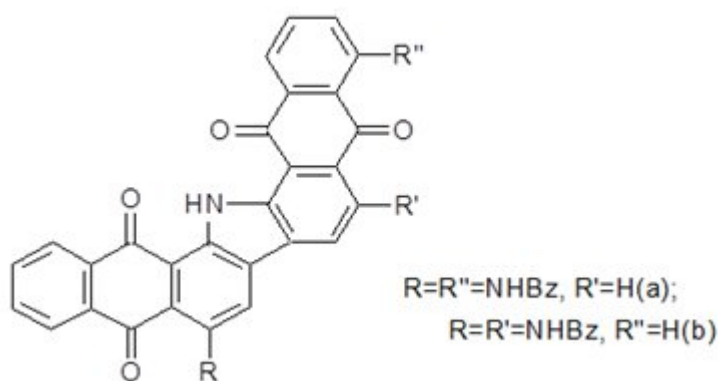
У розглянутих вище групах технічної класифікації антрахінонові барвники займають важливе місце разом з барвниками інших хімічних класів, а в групі кубових барвників сполуки антрахінону займають домінуюче положення. Звичайно кубові барвники або самі є похідними 9,10-антрахінону, або виходять з них.

Типи хромофорних систем кубових барвників набагато різноманітніші, ніж барвників, розглянутих вище. Найпростіші антрахінонові кубові барвники побудовані на основі систем 1-аміно-, 1,4- і 1,5-діаміноантрахінонів. До них

відносяться α -ациламіноантрахінони, діантрахінонилоксадіазоли, діантрахіноніламини (антриміди) (1.3a-b). З ациламіноантрахінонів, що мають обмежене вживання, можна назвати жовтий кубовий барвник, що містить три залишки 1-аміноантрахінона, які зв'язані з кільцем сим-триазины. Прикладами антрахінонілоксадіазолів є кубовий бордо і кубовий синій. Антриміди втратили значення як барвники і використовуються тільки як проміжні продукти. Під час дії на них дигідруючих агентів, як правило $AlCl_3$, одержують похідні, в яких антрахіноніві ядра сполучені ангулярно анельованим пірольним циклом – дифталоілкарбазоли (1.2a-b). Важлива особливість даної групи – існування індивідуальних барвників складних кольорів, наприклад, коричневого [15].

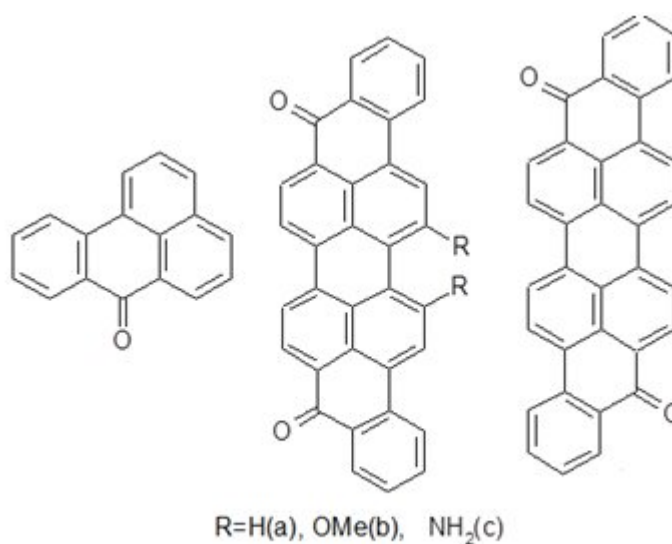


1.2



1.3

Багато кубових барвників застосовують також як органічні пігменти. Їх випускають в тонкодисперсній формі для виготовлення поліграфічних фарб, лакофарбових покриттів, пігментного друку на тканинах, фарбування пластичних мас, хімічних волокон в масі і ін.

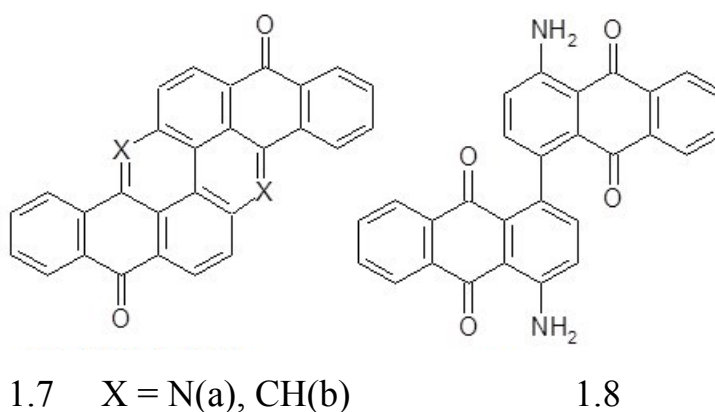


1.4

1.5

1.6

Цінними пігментами, що володіють дуже високою стійкістю до різних видів дій, є кубовий синій (1.4), темно-синій (1.5a), зелений (1.5b), поліциклічні пігменти жовтого кольору – флавантрон (1.7a) і оранжевого кольору – пірантрон (1.7b), які одержують з 2-аміно- і 2-метилантрахінонів відповідно. З антрахінонівих пігментів можна виділити червоний пігмент – 4,4'-діаміно-1'-біантрахіноніл (1.8), який одержують з бромамінівої кислоти.



1.7 $X = N(a), CH(b)$

1.8

Органічні люмінофори. Деякі похідні антрахінону або одержувані з них сполуки володіють інтенсивною люмінесценцією і використовуються як люмінофори. Люмінесцентні барвники, які не містять групи, що додають розчинність у воді застосовують для виготовлення денних флуоресцентних

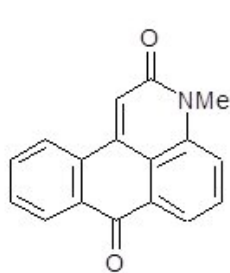
пігментів (ДФП) – твердих розчинів люмінофорів в поліконденсаційних смолах. На основі ДФП готують емалеві, художні, друкарські флуоресцентні фарби, що мають широкі галузі застосування.

Бурхливий розвиток органічної хімії призвело до можливості синтезу різних барвників, які є дешевшими та стійкішими до різних видів технологічних обробок (нагрівання, заморожування та ін). Синтетичні барвники мають яскраві легко відтворювані кольори в порівнянні з натуральними барвниками, які, у свою чергу, мають невеликий термін зберігання та нестабільні при змінах рН та температури.

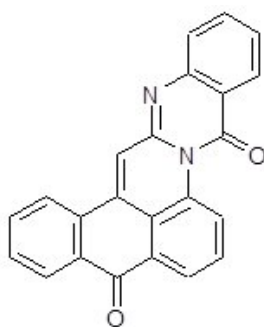
На сьогоднішній день існують різні методи аналізу синтетичних барвників у продуктах харчування. Найпоширенішими та недорогими в апаратурному оформленні є спектрофотометричні методи аналізу [3], але за допомогою даних методів ускладнено визначення одних барвників у присутності інших. Також досить недорогими є електрохімічні методи аналізу, але вони мало випробувані на реальних об'єктах і також утруднений аналіз суміші барвників цими методами аналізу. Капілярний електрофорез здатний аналізувати суміш декількох барвників, але відрізняється тривалістю пробопідготовки та аналізу, а також низькою чутливістю.

1.1. Барвники і люмінофори в органічній хімії

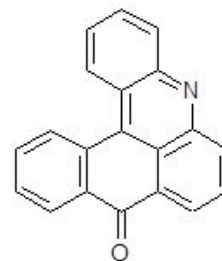
З розвитком техніки барвники знаходять нові галузі застосування. Так, антрахіноніві барвники використовують в кольоровій фотографії і в рідкокристалічних матеріалах, люмінофори – в оптичних квантових генераторах і в сцинтиляторах.



1.9



1.10



1.11

Як активні лазерні середовища на розчинах органічних барвників описані 1-амінопохідні антрапірідину (1.9), амінопохідні керамідоніну (1.11) і 9,10-дифенілантрацен, які одержують з антрахінону. Оптичні квантові генератори (лазери) на розчинах люмінесцентних барвників володіють такими унікальними властивостями, як повне перекриття спектрального діапазону від УФ- до ІЧ-ділянки лазерним випромінюванням, можливість плавної перебудови частоти випромінювання і його спектральної ширини.

Наприклад, автоматизована лінія для контролю деталей методами кольоровий або люмінесцентної дефектоскопії є комплексом ванн і камер для послідовної обробки деталей, що перевіряються. Транспортёр подає деталі у ванну для ультразвукового очищення, потім – у ванну для промивання проточною водою. Вологу з поверхні деталей видаляють при температурі 250–300 °С. Гарячі деталі охолоджують стиснутим повітрям.



Рис. 1.1 – Автоматична лінія капілярного контролю

Нанесення проникаючої рідини здійснюється у ванні під дією ультразвуку, а видалення - шляхом послідовного занурення в ванну з водою з барботуванням рідини, у ванну з очищувальною рідиною, а потім – у камеру з душовою установкою. Волога видаляється стисненим повітрям. Переміщення деталей між ваннами та камерами автоматичне. Проявник наносять фарборозпилювачем вручну в спеціальній камері розпилювання. Деталі оглядають на робочому місці, де передбачено денне або ультрафіолетове освітлення.

Автоматична система люмінесцентного контролю лопаток газових турбінних двигунів (ВМД) являє собою комплекс механізмів для обробки деталей дефектоскопічними матеріалами, пошуку дефектів та бракування лопаток. Транспортёр подає лопатки у ванну для ультразвукової. очищення, потім - у відділення промивання гарячою водою. Очищені лопатки сушаться у струмені гарячого повітря. На їх поверхню в електростатичному полі наноситься люмінесцентна рідина, що проникає. Після промивання на лопатки в електростатичному полі напилують проявник.

Потім лопатки потрапляють у секцію огляду, де їхня поверхня оглядається із використанням телевізійних камер. Перо кожної лопатки оглядається в ультрафіолетових променях у 36 положеннях з використанням двох додаткових телевізійних камер, що переглядають бандажні полиці та замкові частини лопаток у восьми оглядових положеннях. Отримані дані обробляються та оцінюються обчислювальним пристроєм.



Рис. 1.2 – Лабораторія для люмінесцентного контролю

Одним із першовідкривачів світлодіодів є Генрі Джозеф Раунд (1907 рік), при дослідженні кристала карбїду кремнію він помітив, що випускається світіння. Розробка технології синтезу світлодіодів InGaN японським ученим Ш. Накамурою отримало визнання у вигляді присудження йому Нобелівської премії у 2014 року з фізики за розробку синього світлодіода [39]. Розробки японського вченого [40] дозволили різко здешевити виробництво світлодіодів та їх собівартість аж до того, що, наприклад, світлодіоди вставляються в побутові запальнички, причому вартість запальнички майже не збільшується. Ця розробка синіх та високоефективних (к.п.д. до 40%) світлодіодів на основі InGaN відкрило широкі можливості для використання світлодіодів у всіх

областях, таких, як побутове освітлення, освітлення рідкокристалічних дисплеїв, автомобільне та вуличне освітлення та багато інших програм.

Твердотельне світлодіодне освітлення нині вже грає життєво важливу роль у освітленні та індустрії. Безперечно, що масштаби застосування світлодіодів продовжуватимуть розширюватись у майбутньому. Достатньо сказати, що в деяких країнах продаж малоефективних ламп розжарювання вже заборонено або буде заборонено найближчим часом. Оскільки світлодіоди InGaN мають довжину хвилі випромінювання в області 460 нм (синє світло), гостро постало питання про виробництво люмінофорів для отримання випромінювання іншої кольоровості. Тому питання про розробку та дослідження властивостей люмінофорів, які б перетворювали синє світло світлодіодів InGaN в інші довжини хвиль і в біле світло дуже актуальний.

РОЗДІЛ 2

НАФТОПЕРЕРОБНА ПРОМИСЛОВІСТЬ І ЇЇ РОЛЬ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ

Одним із найважливіших для нафтопереробної промисловості процесів є каталітичний крекінг [16]. Як сировина цього процесу використовується вакуумний газойль - фракція з температурою кипіння (350-550 °C), що містить велику кількість сполук сірки, азоту, кисню, а також металоорганічних речовин. З'єднання важких металів дезактивують каталізатори крекінгу, тому потрібне попереднє видалення цих домішок з вакуумного газойлю за допомогою гідроочищення.

В результаті цього процесу попереднє облагородження сировини досягається видаленням гетероатомних та металоорганічних речовин, а також гідруванням ненасичених сполук і, частково, поліциклічних ароматичних сполук серед водню на каталізаторах [17]. Таким чином, попереднє гідрооблагоджування вакуумного газойлю дозволяє також вирішити завдання підвищення якості паливних фракцій (бензину та середніх дистилятів), які надалі спрямовуються на компаундування моторного палива. В даний час з метою удосконалення процесу гідроочищення ведеться пошук ефективніших каталізаторів, створюються нові конструкції реакторів [18]. Водночас перспективним напрямом є розробка надійних інженерних математичних моделей процесу з різним ступенем деталізації для пошуку оптимальних режимів та прогнозування роботи апаратів хіміко-технологічної системи [19].

Установка каталітичного риформінгу Л-35-11/600 призначена для переробки широкої фракції прямогонного бензину (при температурі 85–180°C) методом каталітичного риформування з метою отримання компонентів бензину з октановим числом за моторним методом 78–85 пунктів [20].

Ця установка складається з трьох основних відділень:

каталітичного риформінгу в три ступені, для чого газосировинна суміш послідовно надходить у реактори P-2,3,4/1,2 і після охолодження надходить на блок деетанізації та стабілізації каталізатору (рис. 2.2).

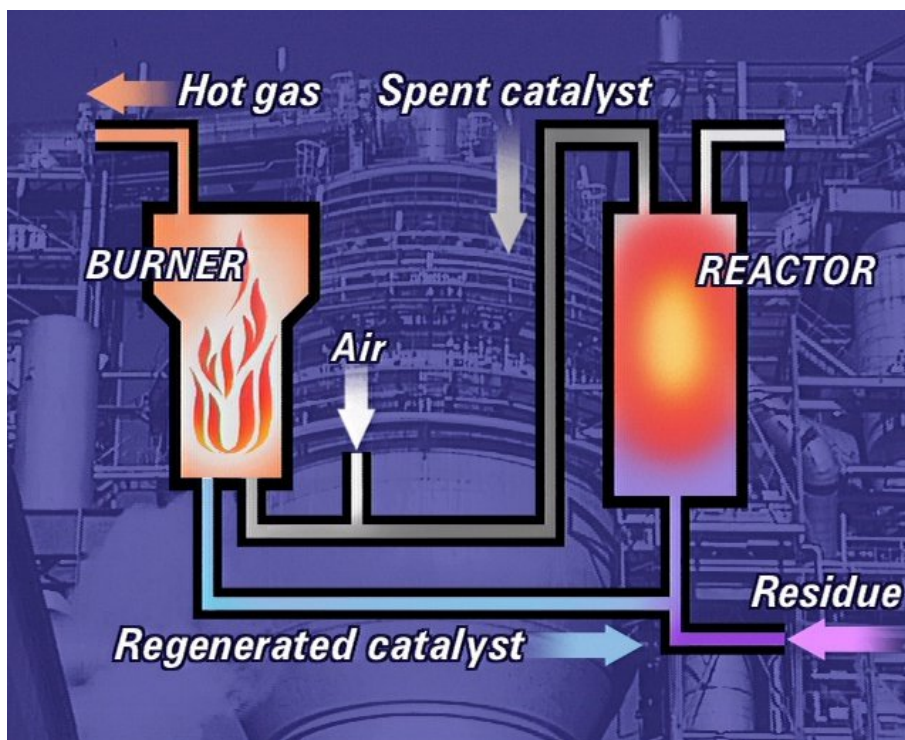


Рис. 2.2 – Каталітична дія каталізаторів

Для даних блоків установки було проведено пінч-діагностику. Аналіз даної схеми показав значний потенціал енергозбереження, що міститься як в елементарних втратах теплової енергії у навколишнє середовище, так і в нераціональній технології теплообміну між технологічними потоками

2.1. Характеристика штучних джерел отримання рідких вуглеводнів – синтез Фішера-Тропша

Одним з відносно нових процесів отримання штучних рідких вуглеводнів (рис. 2.3) та цінних хімічних сполук є синтез вуглеводнів з CO і H_2 , проведений за участю каталізаторів, що містять перехідні метали VIII групи, відомий як синтез Фішера Тропша (додаток А).

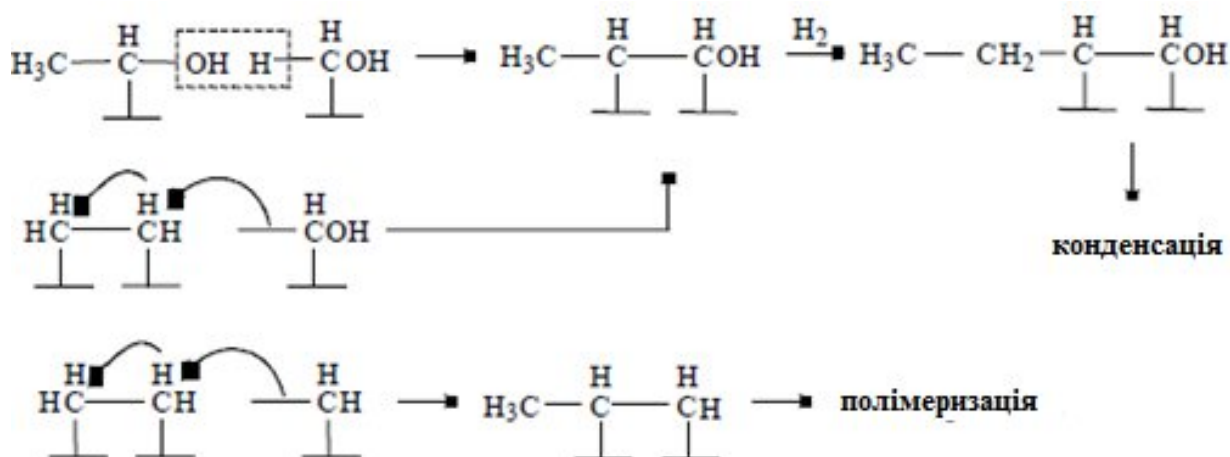


Рис. 2.3. Схема механізму отримання рідких вуглеводнів

Незважаючи на те, що перші роботи з синтезу рідких вуглеводнів з CO та H₂ з'явилися на початку XX століття [21], дискусія про механізм утворення рідких вуглеводнів з CO та H₂ не припиняється досі. Відсутність єдиної думки з цього питання обумовлено насамперед тим, що синтез вуглеводнів з CO та H₂ є складним каталітичним процесом, включаючи велику кількість послідовних і паралельних перетворень.

Основні товарні види рідких нафтопродуктів – вуглеводневі фракції, що одержують з сирової нафти в процесі перегонки та вторинної переробки:

- ~ бензини (C₄-C₁₂, T_{кип.} 40-200 °C),
- ~ гаси (C₁₂-C₁₆; 200-300 °C),
- ~ дизельні палива (C₁₆-C₂₀; 300-400 °C),
- ~ котельні палива,
- ~ олії різноманітного призначення,
- ~ мазути.

При фракціонуванні сирової нафти основні компоненти, які виділяються, це рідкі вуглеводні. Поряд з карбоном і гідроґеном в нафтопродукти, як і в нафтах, містяться сполуки з атомами нітроґену та оксигену. Крім цього, постійними компонентами товарних нафтопродуктів є різні добавки, що покращують їх експлуатаційні властивості. (антидетонатори, антиокислювачі, інгібітори корозії та ін.), зазвичай введені у частках відсотках [22].

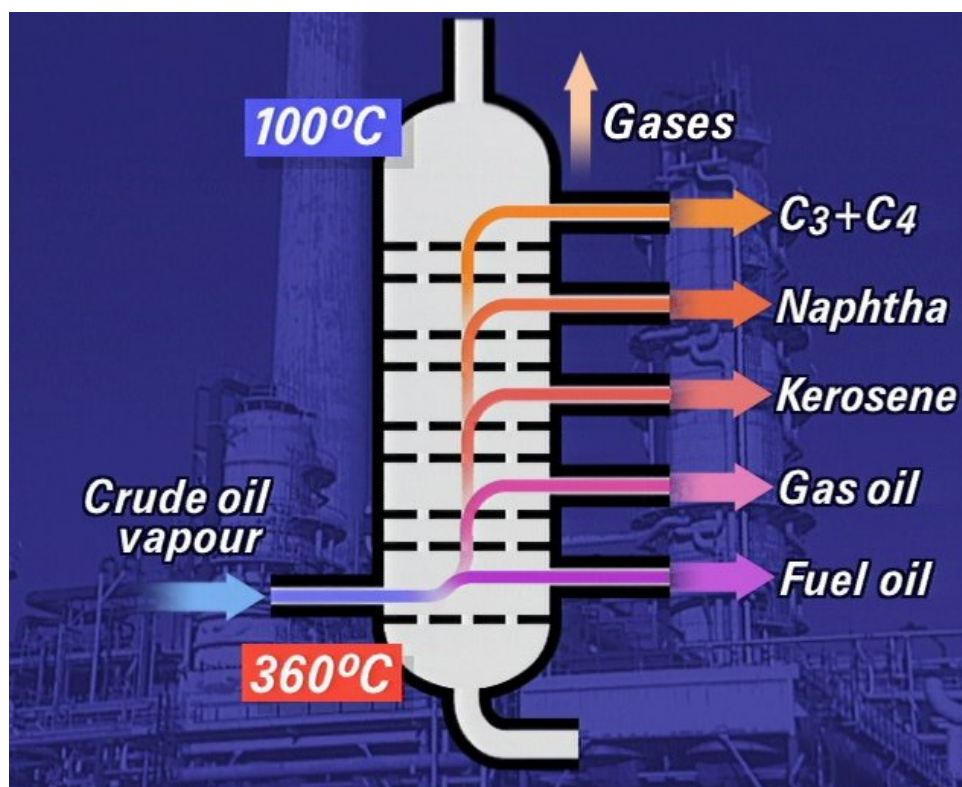


Рис. 2.4. Синтез рідких вуглеводнів

Селективність утворення рідких вуглеводнів C_5^+ в синтезі Фішера-Тропша знижувалася з підвищенням швидкості продування синтез-газу та збільшувалася при введенні цеоліту та теплопровідної добавки до складу каталізатора (рис. 2.5а). При цьому вона меншою мірою, ніж продуктивність, залежала від обсягу макропор, хоча невеликий максимум в області $0,44 \text{ см}^3/\text{г}$ все-таки присутній, найбільш помітний при $4000\text{-}5000 \text{ год}^{-1}$ (рис. 2.5б) [23].

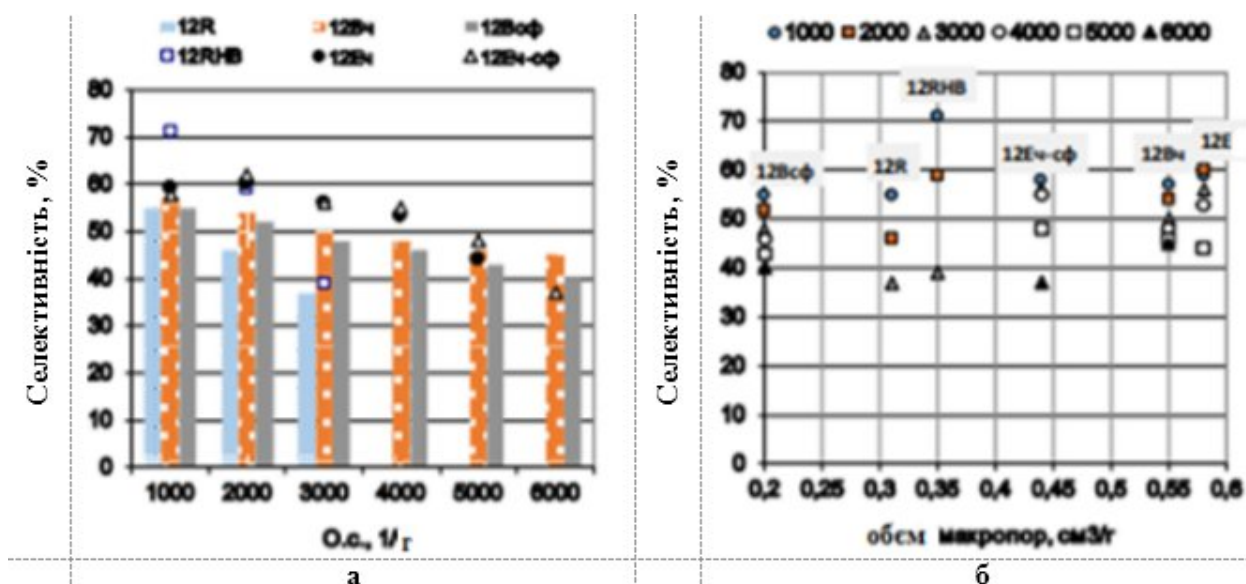


Рис. 2.5. Залежність селективності утворення вуглеводнів C_5^+ від складу каталізатора, швидкості синтез-газу (а) та об'єму макропор каталізатора (б)

Селективність утворення рідких вуглеводнів C_5^+ за 1000–3000 $год^{-1}$ була найбільшою у присутності каталізатора на основі алюмінію (62-65%), проте при 4000-6000 $год^{-1}$ селективність обох каталізаторів була близька та знижувалася з підвищенням швидкості синтез-газу, становлячи 54-62%. Фракційний склад рідких вуглеводнів C_5^+ в синтезі Фішера Тропша, меншою мірою залежав від типу теплопровідної добавки, особливо за низьких часів контакту. Так, при підвищенні швидкості синтез-газу частка рідких вуглеводнів $C_{11}-C_{18}$ знижувалася з 30-39 до 17-19 мас.%. Селективність утворення рідких вуглеводнів C_5^+ знижувалася зі збільшенням щільності шару каталізатора, що найбільш очевидно при швидкості подачі синтез-газу вище 1000 $год^{-1}$, причому найбільша селективність (67-69%) була отримана при 2000-5000 $год^{-1}$ [24].

Груповий склад рідких вуглеводнів C_5^+ в синтезі Фішера Тропша, трохи залежав від каталізатора, зниження його кількості призводило до деякого збільшення частки олефінів. Частка ізопарафінів у рідких вуглеводнях C_5^+ загалом збільшувалася у разі підвищення щільності шару каталізатора при швидкості газу вище 3000 $год^{-1}$. Частка *n*-парафінів C_5^+ знижувалася з

підвищенням швидкості синтез-газу у присутності всіх каталізаторів і була найбільшою (до 65 мас.%) у присутності каталізатора, отриманого таблетуванням [25].

Фракційний склад рідких вуглеводнів C_5^+ у синтезі при 1000 год⁻¹ в синтезі Фішера Тропша, залежав від каталізатора та щільності шару, проте при підвищенні швидкості синтез-газу ця залежність практично зникала. Так, кількість фракції C_5 - C_{10} , отримана при 1000 год⁻¹, було найменшим (53 мас.%) і практично не залежала від складу та приготування. Зміст фракції C_{11} - C_{18} був найбільшим (40 мас.%) у вуглеводнях C_5^+ , отриманих при 1000 год⁻¹.

Отримання синтетичних вуглеводнів у водній фазі відбувається риформінгом сорбіту в одnoreакційній реакції біфункціональним шляхом, який включає спочатку утворення водню і CO_2 на відповідному металевому каталізаторі (наприклад, Pt/Al_2O_3) і дегідратація сорбіту на твердому кислотному каталізаторі (такому як кремнезем–глинозем). Ці початкові кроки виконуються гідруванням зневодненого проміжного продукту реакції на металевому каталізаторі. Коли ці кроки є збалансованими належним чином, вироблений гідроген на першому кроці повністю витрачається гідруванням зневодненого проміжного продукту реакції, що призводить до загального перетворення сорбіту в алкани плюс CO_2 і вода. Раціоналізація шляху реакції наведено на рис. 2.6.

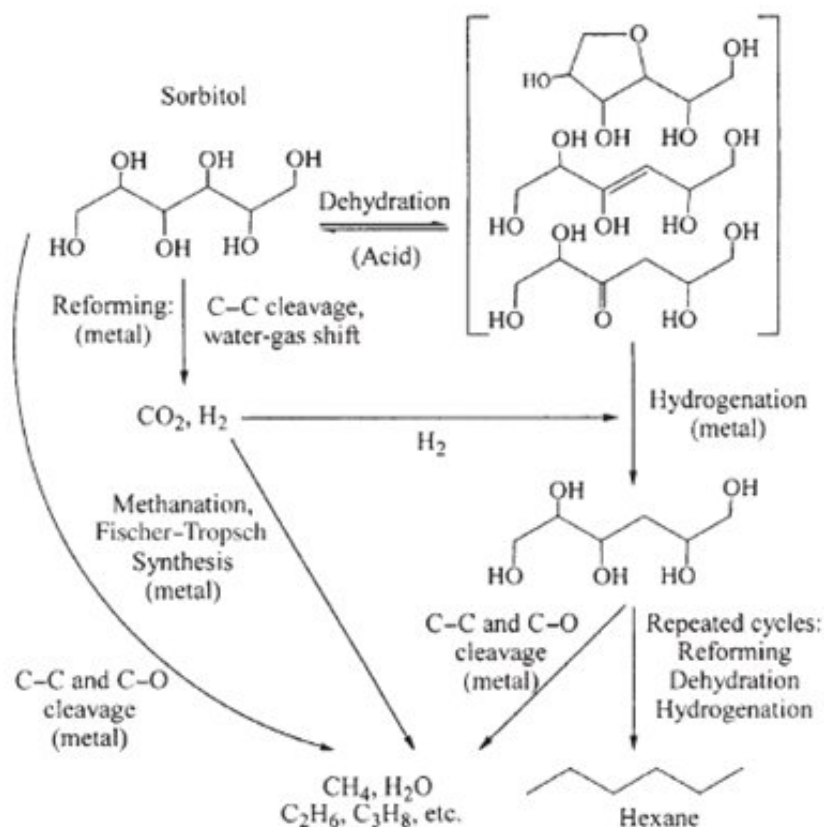


Рис. 2.6. Шляхи реакцій отримання рідких вуглеводнів із сорбіту у водному розчині над каталізатором $\text{Pt/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [26]

G.W. Huber та ін. [24] запропонували синтез рідких вуглеводнів (довжиною ланцюга від C_7 до C_{15}), з фурфуролу і гідроксиметилфурфуролу (HMF), які отримують дегідратацією пентоз і гексоз, відповідно. Фурфурол і HMF були трансформовані у два-три етапи добре відомими реакціями, наприклад альдольною реакцією, в молекули, що містять ланцюги від C_8 до C_{15} . Приклад на рис. 2.7 наведено для конденсації двох еквівалентів фурфуролу з одним еквівалентом ацетону. Рідкі вуглеводні можна отримати і з сільськогосподарської продукції наприклад із цукрової тростина та кукурудзи [27].

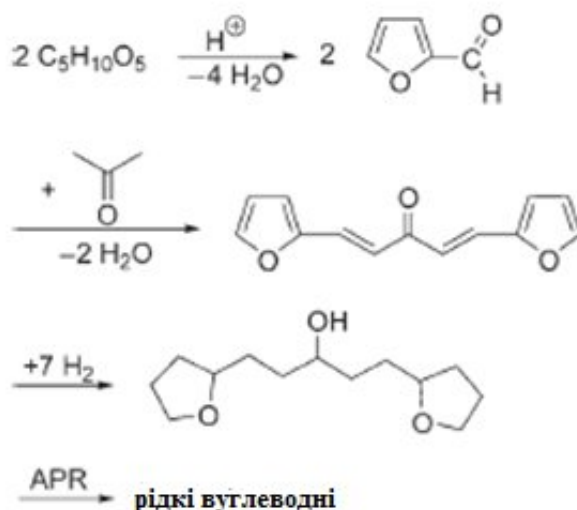


Рис.к 2.7. Синтез рідкого вуглеводню (C_{13}) від пентоз через фурфурол, а потім альдольною конденсацією з ацетоном і наступним гідруванням

2.2. Виробництво полімерів

Першим промисловим полімерним матеріалом був ебоніт – продукт вулканізації натурального каучуку сірою. Він був отриманий в 1843 р. і знайшов застосування для протезування, в якості електроізоляції та матеріалу для виготовлення дрібних виробів. До 1872 відноситься початок виробництва целулоїду, який стали застосовувати широко для виготовлення галантереї, іграшок та деяких деталей технічного призначення. І зараз він використовується для виготовлення кульок «пінг-понг». У 1887 р. був розроблено спосіб отримання галаліту на основі харчового казеїну.

На початку XX ст. завдяки роботам Л. Бакеленда та Г. Петрова та інших авторів було започатковано виробництво фенопластів – пластичних мас на основі фенолоальдегідних смол. Пізніше були отримані також аніліно- та меламіно-формальдегідні смоли. Справжнім «хрещеним батьком» амінопластів вважають Ф. Поллака, створив технічні методи синтезу цих смол і організував заводи з їхнього виготовлення на початку 20-х років XX століття.

Наприкінці Першої світової війни необхідність переробки для мирних цілей значних запасів піроксиліну призвела до розроблення матеріалів, що

отримали назву етролів (СРСР) та тролітів (США). Вони отримали застосування в техніці слабких струмів та при облицюванні автомобільних штурвалів. У 20-х роках ХХ століття у зв'язку з розробкою промислового методу синтезу сечовини почало розвиватися виробництво амінопластів. Гарний зовнішній вигляд цих полімерних матеріалів визначив їх застосування як декоративний матеріал і для виготовлення посуду.

У 30-х роках минулого століття на основі полівінілхлориду були розроблені матеріали типу пластикату, які знайшли застосування для кабельної ізоляції, і виготовлення плащів, літнього взуття, жіночих сумок та інших галантерейних виробів. У ці роки були синтезовані органічні скла (поліакрилати) і отримані прості ефіри целюлози. Майже одночасно з ПВХ почали виробляти полістирол. Високі діелектричні властивості та гарний зовнішній вигляд цього полімеру зумовили його широке застосування як високоякісного діелектрика та для виготовлення виробів побутового призначення. Надалі були розроблені методи отримання кополімерів стиролу з іншими мономерами.

До 1940 відноситься початок виробництва поліетилену. По-перше полімеризація етилену проводилася під високим тиском за радикальним механізмом, а 1955 р. К. Циглером був розроблений метод полімеризації мономеру за низького тиску. У 1955 р. Д. Натта запатентував метод отримання поліпропілену використанням каталізаторів К. Циглера. З 1934 р. відомі епоксидні смоли, які широко використовують як сполучні у виробництві склопластики, виготовлення клеїв. У 40-х роках ХХ століття виникає виробництво поліамідів та кремнійорганічних полімерів. Поліаміди застосовуються в основному для виготовлення синтетичних волокон та технічних деталей, а силікони – для виробництва теплостійких деталей, як силіконових рідин для гідрофобізації та мастила.

Промислове виробництво поліоксиметилену розпочали американці 1956 р., назвавши його дельрином. Створенню корисних суспільству матеріалів сприяли також "нещасні випадки". Ось один із них. Швейцарський хімік К.

Шонбайн одного разу розбив пробірку, що містить суміш сірчаної та азотної кислот. У паніці він схопив фартух дружини та витер калюжу на підлозі. Потім швидко випер фартух і залишив його сушитися біля вогню. Однак незабаром на фартух потрапив вогонь, він спалахнув і розчинився у повітрі. Дружина почала втішати Шонбайна, але він раптово усвідомив суть події. Бавовна, з якої був пошитий фартух, перетворився на легкозаймистий «рушничний» порошок – нітропохідне звичайній целюлози.

У середині XIX століття бивні слонів, які використовувалися для виготовлення більярдних куль ставали рідкістю. Тому виникла потреба у хорошому замініку слонової кістки. А необхідність, як відомо, є матір'ю винахідливості. Д. Хайєт з Нью-Йорка створив матеріал, що нагадує слонову кістку і здатний формуватися під дією тепла у виробі різноманітної форми. Хайєт назвав матеріал «целулоїд». Проте пізніше з'ясувалося, що англієць Паркес відкрив целулоїд раніше і запатентував його 1856 р.

Хоча целулоїд швидко завоював широку популярність і попит, незабаром йому довелося потіснитися. Почалася «ера» органічних штучних матеріалів, які стали називатися пластмасами лише у другій половині XX ст. Якщо 1900 р. світове виробництво пластмас становило лише близько 20 тис. т, то в середині XX століття щорічно їх випуск сягав приблизно 1,5 млн т. У 60-ті роки виробництво пластмас зробило гігантський стрибок: у 1970 р. було випущено вже 38 млн. т різних пластичних мас. Річна швидкість приросту виробництва пластмас у 60-ті роки становила до 16%. Якщо би такий темп зберігся б і далі, то до кінця тисячоліття у світі вироблялося б щорічно щонайменше 1,5 млрд т пластмас. Проте незабаром темп випуску полімерів знизився і до кінця тисячоліття річний обсяг виробництва.

Технологію виробництва поліетилену почали розробляти також у 1920-х роках. Велику роль у виробництві цього матеріалу зіграв Карл Циглер – відомий у середовищі пластмас винахідник каталізаторів іонно-координаційної полімеризації, найважливішим з яких пізніше було надано ім'я

Циглера-Натта. Залишковий процес отримання поліетилену був повністю описаний лише 1954 року і тоді ж їй було видано патент.

Поліетилен високого тиску (ПЕВГ) одержують радикальною полімеризацією етилену за тиску 100–350 МПа. Температура переробки ПЕВГ приблизно на 30 °С вища за температуру переробки ПНГ. На сьогоднішній день у промисловості існує чотири шляхи отримання поліетилену, один з яких при високому тиску, а інші три при низькому тиску. Основна перевага поліетилену високого тиску складається в його водостійкості, прозорості та чистоті матеріалів. Виробництво поліетилену високого тиску складається з наступних стадій: стиснення етилену; полімеризація етилену; поділ реакційної суміші і виділення поліетилену; підготовка ініціатора полімеризації [28].

Стабілізація, фарбування і грануляція – загальні стадії для поліетилену низької і високої щільності. Отже процес виробництва поліетилену високого тиску можна розбити на наступні стадії: стиснення етилену; полімеризація етилену; розділення реакційної суміші і виділення поліетилену; підготовка ініціатора полімеризації; стабілізація, фарбування і грануляція. Такі стадії можуть бути реалізовані у наступній технологічній схемі (рис. 2.8):

РОЗДІЛ 3

ЗАПИСКИ ВЧИТЕЛЯ ПРО ХІМІЧНЕ ВИРОБНИЦТВО ПРИ ВИВЧЕНІ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

3.1. Барвники і харчові добавки

Коли давня людина вперше провела забрудненими руками по стіні печери і побачила залишений на ній слід, то вона ще не зрозуміла, що слід залишений брудом – це перша в світі картина, що його бруд на стіні відкрив перед людьми новий, дивовижний світ – світ барвників. Сировиною для отримання натуральних харчових барвників є різні частини дикорослих і культурних рослин, відходи їх переробки на виноробних та консервних заводах [38].



Деякі природні барвники застосовують при виготовленні фіточаїв (трав'яний чай), наприклад: синій природний барвник можна отримати з ожини, чорниці, жовтий з квіток календули і лушпиння цибулі.



Корисні добавки. Найзвичайніше яблуко містить пектин, аскорбінову кислоту та рибофлавін, тобто E300, E440, E101, але шкідливим його назвати не можна. Найпоширенішими корисними добавками є куркуміни, або E100 – ці речовини допомагають контролювати вагу та активно використовуються при виробництві фітнес-продуктів. E101 – це звичайний вітамін B2, який відомий тим, що синтезує гемоглобін та бере участь в обміні речовин. E160d – це лікопін, він допомагає зміцнити імунітет. E270 – це потужний антиоксидант, який широко використовується у фармакології. Для збагачення продуктів йодом використовується добавка E916, тобто кальцію йодат. Не можна забути і про лецитин E322 – ця добавка підтримує імунітет та покращує кровотворення.

Для учнів: Методика отримання барвника із природної сировини. Взяти наважку сировини масою 50г, помістити в склянку і додати 100г води. Перемішати скляною паличкою, відфільтрувати, фільтр помістити у фарфорову чашку. Фільтрат помістити у порцелянову чашку.

Уникайте продуктів яскравих неприродних кольорів. Вони можуть містити занадто багато барвників та консервантів. Віддавайте перевагу натуральним продуктам, зерновим, кисломолочним, а також овочам та фруктам. Саме такий раціон гарантовано не міститиме шкідливих та небезпечних речовин. Щоб зберегти здоров'я на максимально тривалий

термін, постарайтеся уникати продуктів, у виробництві яких використовуються шкідливі харчові добавки ("Е"). Таблиця, що включає основні їх, стане вашим надійним помічником. У країнах ЄС харчові барвники E110, E122, E102, E124, E104 та E129 визнали небезпечними для здоров'я дітей. Це тому, що споживання продуктів, до складу яких вони входять, може викликати у дітей гіперактивність.

3.2. Нафта і полімери

Нафта — продукт, отриманий фракційною перегонкою сирової нафти. Він складається в основному з алканів з довжиною ланцюга від C_5 до C_9 , а також деяких циклоалканів і ароматичних сполук. Рідкі вуглеводні – органічні сполуки, що складаються з атомів карбону та гідрогену. Вуглеводні є фундаментальною основою органічної хімії – молекули будь-яких інших органічних сполук розглядають як їх похідні. Якщо у рідкому вуглеводні один або кілька атомів водню заміщений на інший атом або групу атомів, яка називається функціональною групою, то дана сполука називається похідною вуглеводню. Більшість рідких вуглеводнів у природі Землі зустрічаються у сировій нафті [30].

Переробка нафти: Записки вчителя

Оксид вуглецю як паливо

Енергія рекуперується з гарячого відпрацьованого газу з регенератора каталізатора двома способами:

- гарячі гази фізично використовуються для обертання турбіни для виробництва електроенергії;
- оксид вуглецю спалюється як паливо ($\Delta H_c (CO) = -283 \text{ кДж моль}^{-1}$).

Десульфурація

Сира нафта містить сірку у вигляді сірководню і різних сіркоорганічних сполук. Сірка видаляється з фракцій сирової нафти шляхом попередньої реакції фракції з воднем для перетворення всієї сірки на сірководень. Потім

сірководень відокремлюють від інших технологічних газів за допомогою розчинників. Після видалення сірководню з розчинників його спалюють на повітрі в контрольованих умовах з утворенням елементарної сірки та води. Процес називається гідродесульфуризацією.

Відновлену сірку продають як вихідний матеріал для виробництва сірчаної кислоти – див. другий розділі щодо цього процесу [29].

Факельні стеки

Усі процеси на нафтопереробному заводі мають запобіжні клапани, щоб захистити обладнання від високого тиску, і клапани регулювання тиску, які дозволяють видаляти надлишок газу з процесу. Займісті гази з цих клапанів зазвичай збираються та спалюються для відновлення їх енергії. Будь-який надлишок газів спрямовується до факельної труби, у верхній частині якої розташована «контрольна лампа», що спалює газ, яка забезпечує запалювання та спалювання вивільнених газів [31].

Основою всього живого є макромолекули. Люди, тварини та рослини не могли б існувати без структурних, транспортних та резервних макромолекул. Життя не відтворювалося б без макромолекул ДНК та РНК. Без макромолекул наш обід складався б тільки з води, овочів та фруктів. Ми були б позбавлені даху над головою, бо деревина та й багато каменів складаються з макромолекул. Без макромолекул у нас немає було б одяг, тому що всі волокна складаються з них. Автомобілі не могли б рухатися, тому що шини мають в основі макромолекули. Без макромолекул не було б ні фотоплівки, ні електроніки.

Поліетилен - це синтетичний матеріал, який полімеризується з етилену. Він термопластичний, що означає, що його можна розм'якшити під дією тепла та переформувати. Існує кілька форм поліетилену, включаючи поліетилен високої щільності (HDPE) і поліетилен низької щільності (LDPE). Поліетилен низької щільності використовується для таких речей, як поліетиленові пакети, тоді як миски для посуду, ймовірно, виготовляються з поліетилену високої щільності. Цікаво, що поліетиленові гранули упаковуються в мішки, які також

виготовлені з поліетилену. Тому не потрібно спорожнити мішки, щоб розплавити та переформувати пластик; можна використовувати як мішок, так і вміст [32].

Трохи передісторії. Ерік Фосетт і Реджинальд Гібсон випадково виявили полімеризацію етену 24 березня 1933 року. Це був процес під високим тиском, який вважався небезпечним і не повторювався протягом двох років. Він досі є основою виготовлення поліетилену низької щільності. У 1950-х роках німецький хімік Карл Зейглер розробив каталізатори, які полімеризували етен при нижчому тиску та виробляли поліетилен із меншою кількістю розгалужень, ніж процес під високим тиском. Це називається поліетилен високої щільності, і він щільніший, міцніший і важче розплавитися, ніж поліетилен низької щільності. Ціглер розділив Нобелівську премію 1963 року з італійцем Джуґліо Натта, який також працював над каталізаторами для полімеризації.

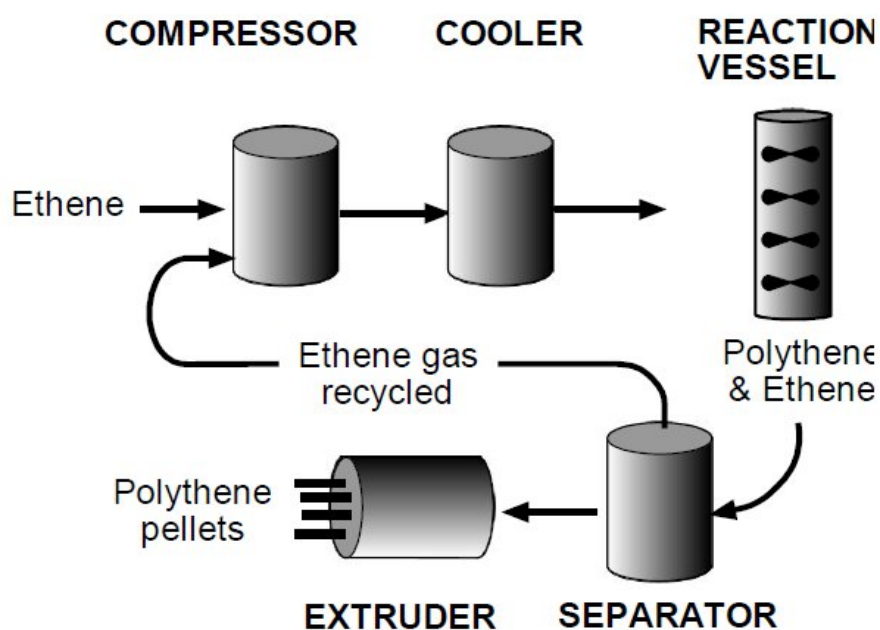


Рис. 3.1. Виробництво поліетелену

Стиснення етену нагріває його приблизно до 100 °C, а потім охолоджує приблизно до 30 °C перед тим, як потрапити в реактор. Це пояснюється тим, що реакція полімеризації є екзотермічною, і без охолодження реакція може

перегрітися. Температура суміші поліетилен/етилен, що виходить, не повинна перевищувати приблизно 280 °C, інакше це вплине на властивості полімеру. Ініціатори це органічні пероксиди, такі як бензоїлпероксид $(C_6H_5CO)_2O_2$, чий зв'язок O–O розривається гомолітично, утворюючи вільні радикали, які ініціюють реакцію полімеризації.

Ти знав?

Одним із перших застосувань поліетилену було виготовлення свічок.

Під час Другої світової війни поліетилен використовувався в радарах і був внесений в секретний список.

Використовувати поліетилен для побутових товарів почали лише наприкінці 1940-х років.

Цайглер запатентував свій каталізатор і став мільйонером.

Поліетилен: питання

Рівняння полімеризації етену таке:



(а) Яка маса 1 моля (формульна маса) етену? (Відносні атомні маси: H=1, C=12)

б) Середня маса 1 моля зразка поліетилену становить 140000 г.

(і) Яка середня маса 1 моля полі(етилену)?

(іі) Скільки в середньому молекул етилену міститься в кожному поліетилені) ланцюг?

Якщо температура і тиск підвищуються, середня довжина ланцюга змінюється. Запропонуйте, як змінюється середня довжина ланцюга. Поясніть свою відповідь. Використовуйте свої знання про частинки у своїй відповіді.

Відеоролик демонструє виробництво поліетилену низької щільності (LDPE). Продукт високої щільності (HDPE) виготовляється з використанням нижчого тиску та каталізатора Циглера-Натта. Поліетилен високої щільності

менш розгалужений, ніж поліетилен низької щільності, має вищу температуру плавлення та більшу міцність на розрив.

3.3. Виробництво продуктів харчування

Виробництво масла в домашніх умовах: інгредієнти

- $\frac{1}{4}$ склянки збитих вершки
- 1 стакан або пластик банку з герметиком кришку
- 3-4 чисті кульки
- дрібка солі
- 1-2 краплі жовтого харчового барвника

Метод:

1. Налийте $\frac{1}{4}$ склянки густих вершків для збивання в банку.
2. Додайте кульки в банку.
3. Переконайтеся, що верхня частина закріплена.



Homemade Butter



Почніть струшувати банку. Це займе 3-5 хвилин, щоб масло утворилося. Ви можете відтворити, струшуйте і нехай діти беруть по черзі струшуючи банку.

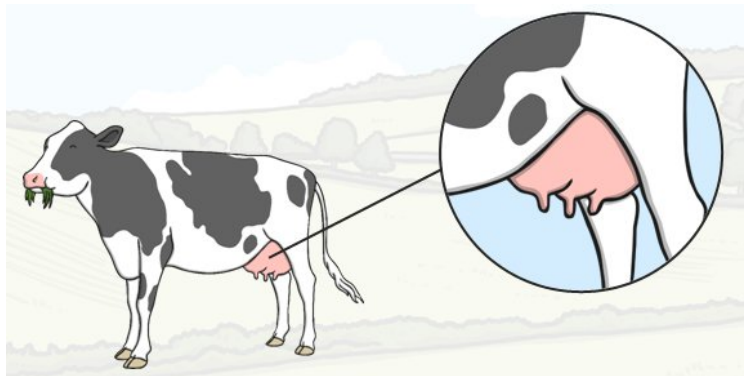
4. Через 3-5 хвилин ви повинні помітити, що його стає важче струсити та кульок більше немає, створювати шуми. Відкрийте банку і перевірте, чи починає масло формуватися. Злийте зайву рідину.

5. Вийміть масло з банки і додайте сіль і харчовий барвник.

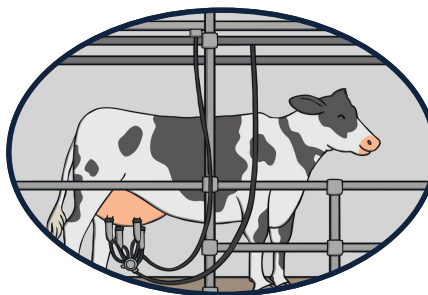
6. Тепер ви можете насолоджуватися маслом!

Виробництво молока:

Молоко виробляється у вимені дійних корів на фермі:

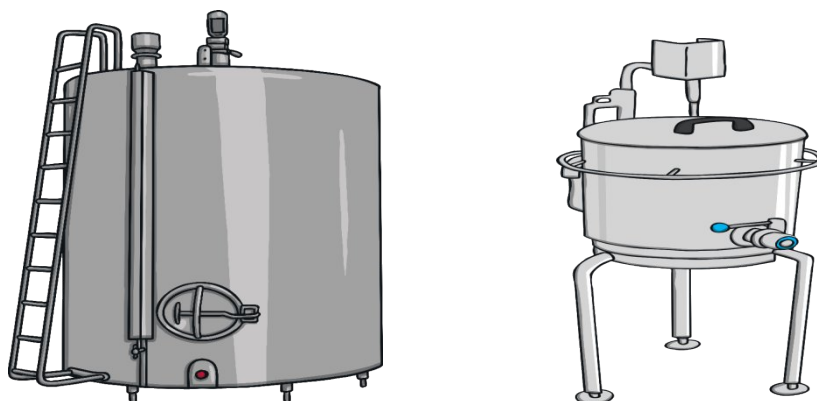


Доїльні лінії прикріплені до чотирьох сосків на вимені молочної корови, і ці лінії приєднані до машини, яка обережно висмоктує молоко з корови:



Молоко проходить по лініях до банок, де вимірюється молоко. Потім він веде до охолодженого резервуару, де зберігається молоко та охолоджується до чотирьох градусів за Цельсієм.

Коли цистерна прибуває за молоком, молоко перевіряється на свіжість і якість за допомогою тесту. Потім молоко передається у цистерну. Цистерна зберігає молоко холодним і свіжим під час транспортування:



Водій цистерни доставляє молоко на найближчий молокопереробний завод, де воно ще раз перевіряється на свіжість і якість, а потім перекачується у справді великі VATS (контейнери) для переробки. Потім молоко обробляється через машину, яка обережно нагріває його, а потім охолоджує, щоб переконатися, що воно вільне від мікробів. Це називається пастеризацією.

Потім молоко проштовхується через машину, яка допомагає вершкам і молоку змішатися разом, проштовхуючи його через маленькі отвори. Це робить молоко гладким і кремовим. Потім молоко відправляють на зберігання та охолодження. Звідси частина молока зберігається, щоб перетворитися на інші молочні продукти, а решта відправляється на процес пакування, де воно пакується в картонні коробки для молока та пластикові пляшки, які підлягають вторинній переробці, і проставляється дата. Потім молоко зберігається у великих прохолодних приміщеннях, очікуючи на доставку до магазинів і супермаркетів.

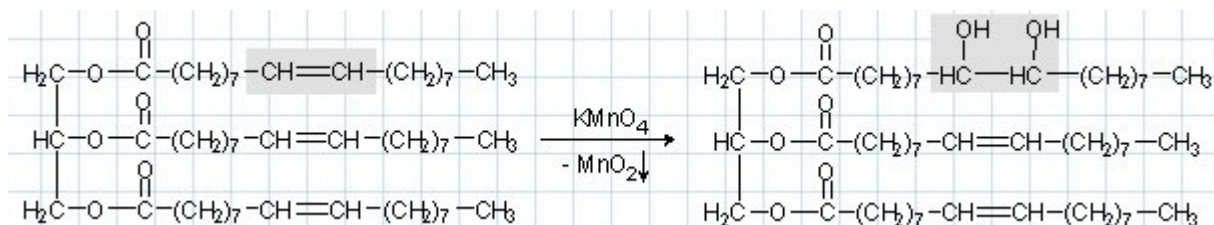
3.4. Досліди з шоколадом

Шоколад чутливий до коливань температури, тому його необхідно зберігати за нормальної температури приблизно 18°C. Під час нагрівання відбувається жирове посивіння шоколаду – він покривається сірим нальотом. Це жири, що містяться в шоколаді, проступають на його поверхні. При температурі нижче 18°C відбувається цукрове посивіння шоколаду, викликане конденсацією парів води та частковим розчиненням сахарози, що міститься в шоколаді. Після випаровування вологи кристали сахарози утворюють білий наліт на поверхні шоколаду.

Шоколад буває гірким або напівгірким (складається з какао-продуктів, цукру та ароматизаторів) та з добавками (молокопродукти, горіхи, родзинки та ін.), наприклад, молочний. Для дослідів 2, 3, 5 і 6 необхідно натерти шоколад на дрібній тертці або настругати його ножом.

Дослід 1. Виявлення ненасичених жирів.

Шматок шоколаду обертають фільтрувальним папером і натискають на нього. На папері мають з'явитися жирові плями. На пляму поміщають краплю 0,5 мл розчину KMnO_4 . Утворюється бурий MnO_2 через перебіг окислювально-відновної реакції:



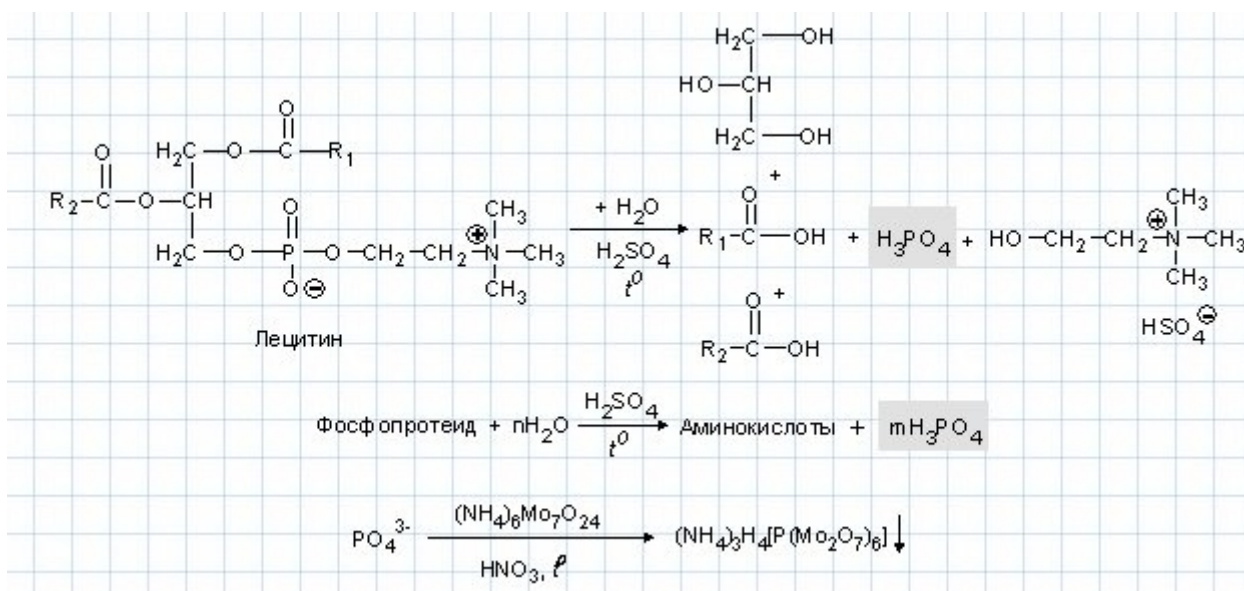
Дослід 2. Виявлення вуглеводів.

У пробірку насипають шоколад (приблизно 1 см за висотою) та доливають 2 мл дистильованої води. Вміст пробірки кілька разів струшують та фільтрують. До фільтрату додають 1 мл розчину NaOH і 2-3 краплі 10% розчину CuSO_4 . Пробірку струшують. Відбувається яскраво-синє забарвлення. Реакцію дає сахароза, що є багатоатомним спиртом.

Дослід 3. Фосфоровмісні компоненти.

1 кубик шоколаду подрібнюють і поміщають у невелику колбу, куди доливають 15 мл 96% розчину етилового спирту. Суміш збовтують і нагрівають протягом 15-20 хв. не доводячи до кипіння. Суміш охолоджують та фільтрують. Отриманий фільтрат переносять у нову колбу, додають 5 мл 1М розчину H_2SO_4 і кип'ятять протягом 15 хв. Суміш охолоджують і фільтрують. Після охолодження 1 мл отриманого розчину наливають у пробірку і доливають 1 мл молібденового реактиву (7,5 г молібдату амонію $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ розчиняють в 100 мл 32%-ного розчину азотної кислоти). Суміш нагрівають на водяній бані (на електроплитку з азбестовою сіткою поміщають склянку з водою, яку опускають пробірку з сумішшю). Утворюється жовтий дрібнокристалічний осад.

При кислотному гідролізі фосфопротеїдів молока (якщо молочний шоколад) і фосфатиду лецитину (емульгатор шоколаду) утворюються фосфат-іони, які реагують з молібдатовим амонієм:



Дослід 4. Моделювання цукру.

Декілька кубиків шоколаду обприскують водою, загортають у фольгу і поміщають на 1-2 тижні в холодильник (не в морозильне відділення). На поверхні шоколаду з'явиться наліт. Це виступили кристали сахарози. Змивають наліт 3-5 мл дистильованої води, додають до змиву 1 мл розчину луку та 1-2 краплі розчину CuSO_4 . З'являється характерне яскраво-синє забарвлення.

Дослід 5. Ксантопротеїнова реакція.

У пробірку насипають шоколад (приблизно 1 см за висотою) і доливають 2-3 мл дистильованої води. Вміст пробірки кілька разів струшують та фільтрують. До 1 мл фільтрату доливають, дотримуючись обережності, 0,5 мл концентрованої HNO_3 . Отриману суміш нагрівають. Спостерігають жовте фарбування, що переходить в оранжево-жовте при додаванні 25% розчину аміаку. Реакцію дають залишки ароматичних амінокислот, що входять до складу білків шоколаду.

ВИСНОВОК

Проаналізовано історичні та теоретичні засади, досвід та перспективи впровадження в органічну хімію виробництва барвників, полімерів, та рідких вуглеводнів. Охарактеризували методичні аспекти застосування хімічного виробництва у шкільних курсах природничих наук у вигляді заміток для вчителів та наведення цікавих даних про товари для домашнього застосування. Дослідили матеріали за використанням органічної хімії для здійснення дослідження хімічного виробництва при вивченні природничих наук у школі та позакласній діяльності. Отримавши знання про ці процеси ми зможемо удосконалити виробництво багатьох потрібних ресурсів які покращать життя людини.

На жаль вигідні для промисловості синтетичні барвники є токсичними та шкідливими для здоров'я людини, особливо дітей (майже всі синтетичні азобарвники викликають алергічні реакції, вважаються потенційними канцерогенами, а також є причиною гіперактивності та зниження концентрації уваги у дітей). У зв'язку з цим застосування синтетичних барвників у харчовій промисловості останніми роками обмежується.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Adekunle AS, Oyekunle JAO, Durosinmi LM, Oluwafemi OS, Olayanju DS, Akinola AS, Obisesan OR, Akinyele OF, Ajayeoba A (2020) Potential of cobalt and cobalt oxide nanoparticles as nanocatalyst towards dyes degradation in wastewater. Nano-Struct Nano-Objects 21:100405. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100405>
2. E.J. Fontenot, M.I. Beydilli, Y.H. Lee and S.G. Pavlostathis, Kinetics and inhibition during the decolorization of reactive anthraquinone dyes under methanogenic conditions, Water Sci. Technol., 45 (2002), pp. 105–111.
3. Tributsch, H., (2004). Dye sensitization solar cells: A critical assessment of the learning curve. Coordination Chemistry Reviews. 248 (13–14), 1511–1530.
4. Rosli, N.N., Sabani, M.M., Shahimin, N., Juhari, S., Shaari, M.F., Ahmad & Zakaria. N., (2021). Dyes extracted from Hibiscus Sabdariffa flower and Pandannusamaryllifolius leaf as natural dye sensitizer by using an alcohol-based solvent. Journal of Physics: Conference Series, 1-9.
5. Narasimhamurthy Konappa, Arakere C. Udayashankar, Soumya Krishnamurthy, Chamanalli Kyathegowda Pradeep, Srinivas Chowdappa & Sudisha Jogaiah. (2020). GC–MS analysis of phytoconstituents from Amomum nilgiriicum and molecular docking interactions of bioactive serverogenin acetate with target proteins. Scientific Reports, 16438.
6. Anuradha Yadav, Kajol Karmokar, Rajeshkumar Gop, Veena Maheshwari, (2020). Formulation and Evaluation of Herbal Lipbalm from Amaranth Leaf Color Pigment. International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology. 8(6), 653-662.
7. Oprisan L. Bromamine acid derivated dyes / L. Oprisan, N. Slavila, I. Sabe // U. P. B. Sci. Bull., Series B. – 2007. – Vol. 69, № 2 – P. 43 – 48.

8. A Facile and Practical Copper Powder-Catalyzed, Organic Solvent- and Ligand-Free Ullmann Amination of Aryl Halides / J. Jiao, X.-R. Zhang, N.-H. Chang [et. al.] // *J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 76. - P. 1180–1183. DOI: 10.1021/jo102169t
9. Ma D.W. Copper/Amino Acid Catalyzed Cross-Couplings of Aryl and Vinyl Halides with Nucleophiles / D.W. Ma, Q. Cai // *Acc. Chem. Res.*, - 2008. - Vol. 41. – P. 1450-1460. DOI: 10.1021/ar8000298
10. Simek M. Application of ionic Liquids for the Production of Bromamine Acid / M. Simek, J. Vynuchal, T. Weidich // 3-International Conference on Chemical Technology, 13-15 April 2015. - Mikulov Czech Republic – 2015. – P. 399 – 403.
11. Sanislav A. Investigation of two textile anthraquinone dyes purity / A. Sanislav, F. Dumitru, M. D. Stănescu // *Sci. Bull., Series B.* - 2013. - Vol. 75, № 4. - P. 91 - 100.
12. Minca C. Dyes Derived from Carbazole / C. Minca, F. Ilina, I. Sebe // *Rev. Chim. (Bucuresti)* – 2009. Vol. 60, № 4. - P. 387 - 390.
13. The marine-derived fungus *Tinctoporellus* sp. CBMAI 1061 degrades the dye Remazol Brilliant Blue R producing anthraquinones and unique tremulane sesquiterpenes / J. P. G. Rodriguez, D. E. Williams, J. D. Sabater [et. al.] // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 66360 – 66366. DOI: 10.1039/c5ra13580j
14. Malik E. Syntheses of 2-substituted 1-amino-4-bromoanthraquinones (bromaminic acid analogues) – precursors for dyes and drugs / E. M. Malik, Y. Baqi, Ch. E. Müller // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 11. – P. 2326–2333. DOI: 10.3762/bioc.11.253
15. Ullmann reactions of 1-amino-4-bromoantraquinone bearing various 2-substituents furnishing novel dyes / E. M. Malik, M. Rashed, L. Wingen [et. al.] // *Dyes and Pigments* – 2016. – Vol. 131. – P. 33 - 40. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.03.023
16. Albers J. Responsibility and Liability in the Context of Transboundary Movements of Hazardous Wastes by Sea: Existing Rules and the 1999 Liability Protocol to the Basel Convention. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag. – 2015. – 370p.

17. Boyle A.E. Globalising Environmental Liability: The Interplay of National and International Law. – Journal of Environmental Law. – 2005. – Vol. 17. Issue 1. P. 3–26. DOI: <https://doi.org/10.1093/envlaw/eqi001>
18. Silberberg, M. Chemistry: The Molecular Nature Of Matter and Change. — New York: McGraw-Hill Companies, 2004. — ISBN 0-07-310169-9.
19. Topilin G., Yminski S., Yakovenko Y. Biodiesel fuel for agricultural machinery. Polish Academy Of Science Departament in Lublin. Commission Of Motorization and Power Industry in Agriculture. – Teka. Lublin, 2008. – Vol. 8-7. – P. 283-287.
20. Зубанюк О.Р. Безвідходне збагачення та пряма переробка нафти та нафтошламів у рідкий високоякісний вуглеводневий продукт «кластер» та газоконденсат / О.Р. Зубанюк // Збірник матеріалів науково-практичної конференції – Коктебель.: НППЦ «Екологія. Наука. Техніка», 2007. – С. 106-108.
21. Clayden, J., Greeves, N., et al. (2001) Organic Chemistry Oxford ISBN 0-19-850346-6 p. 21.
22. McMurry, J. (2000). Organic Chemistry 5th ed. Brooks/Cole: Thomson Learning. ISBN 0-495-11837-0 pp. 75–81.
23. Knothe, G., van Gerpen, J., Krahл, J. The Biodiesel Handbook, AOCS, Champaign, 2005.
24. Genovese N.A. GTL technology and it's role in the world energy markets / Genovese N.A., Gorlani A., Andrés H., Arroyo P. // Eni Corporate University–Scuola Mattei, 2005.
25. Rahmin I. I.GTL, CTL finding roles in global energy supply// Oil and Gas Journal, 2008, March 24, p. 28.
26. Fischer–Tropsch synthesis with CO₂ over cobalt based high productivity composite catalyst / Mordkovich V., Sineva L., Ermolaev V., Mitberg E., Solomonik I. // SynFuel 2012: International Symposium on Alternative Clean Synthetic Fuels. Munich, June 29–30, 2012. Proceedings, p. 116–117.

27. Different Types of Active Cobalt in Pelletized Composite Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis / Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Ermolaev I.S., Khatkova E.Yu. // The 10th Natural Gas Conversion Symposium. Doha, Qatar, March 2–7, 2013. Book of Abstracts, p. 689.

28. Guidelines and strategies for oil spill waste management in Arctic regions: Report to the Joint Secretariat of the Inuvialuit Renewable Resources Committee. — Inuvik, 2009. — (Polaris Applied Sciences).

29. Kontovas C. A., Ventikos N. P., Psaraftis H. N. Updated Analysis of IOPCF Oil Spill Data: Estimation of the Disutility Cost of Tanker Oil Spills // Proceedings of IMAM 2011, International Maritime Association of the Mediterranean, Genova, Italy, September 13—16, 2011

30. Montewka J., Weckström M., Kujala P. model estimating oil spill clean-up costs — A case study for the Gulf of Finland // Marine Pollution Bull. — 2013. — № 13.

31. Dilling O., Markus T. 2018. The Transnationalisation of Environmental Law. – Journal of Environmental Law. Vol. 30. Issue 2. P. 179–206. DOI: <https://doi.org/10.1093/jel/eqy008>

32. Jacqmotte B. 1998. Definition and Assessment of the Concept of Harm in a Regime of Transboundary Harm Prevention. – Austrian Review of International and European Law. Vol. 3. Issue 1. P. 233–265.

33. Jayakumar S. Transboundary Pollution: Evolving Issues of International Law and Policy. Cheltenham; Northampton: Edward Elgar Publishing. – 2015. – 448 p.

34. Smith Jr. Analysis of Environmental and Economic Damages from British Petroleum's Deepwater Horizon Oil Spill. – Albany Law Review. – 2011 – Vol. 74. Issue 1. P. 563–585.

35. Sierikova O., Strelnikova E., Degtyarev K. Seismic Loads Influence Treatment on the Liquid Hydrocarbon Storage Tanks Made of Nanocomposite Materials. WSEAS Transactions on Applied and Theoretical Mechanics, vol. 17. 2022. pp. 62-70. DOI: 10.37394/232011.2022.17.9

36. Boundary element method in nonlinear sloshing analysis for shells of revolution under longitudinal excitations / E. Strelnikova, D. Kriutchenko, V. Gnitko, K. Degtyarev // *Engineering Analysis with Boundary Elements*, – 2020. – Vol. 111, pp. 78-87. DOI: 10.1016/j.enganabound.2019.10.008.

37. Sierikova O., Strelnikova E., Gnitko V., Tonkonozhenko A., Pisia L. Nanocomposites Implementation for Oil Storage Systems Electrostatic Protection. Conf. Proc. of Integrated Computer Technologies in Mechanical Engineering – ICTM-2021. Synergetic Engineering Springer Nature Switzerland AG 2022 367: 573-585. https://doi.org/10.1007/978-3-030-94259-5_49

38. Brodsky V.Y. Direct cell–cell communication. A new approach derived from recent data on the nature and selforganization of ultradian (circahoralian) intracellular rhythms // *Biological Reviews of Cambridge Philosophical Soc.* 2006. V. 82. P. 143–162.

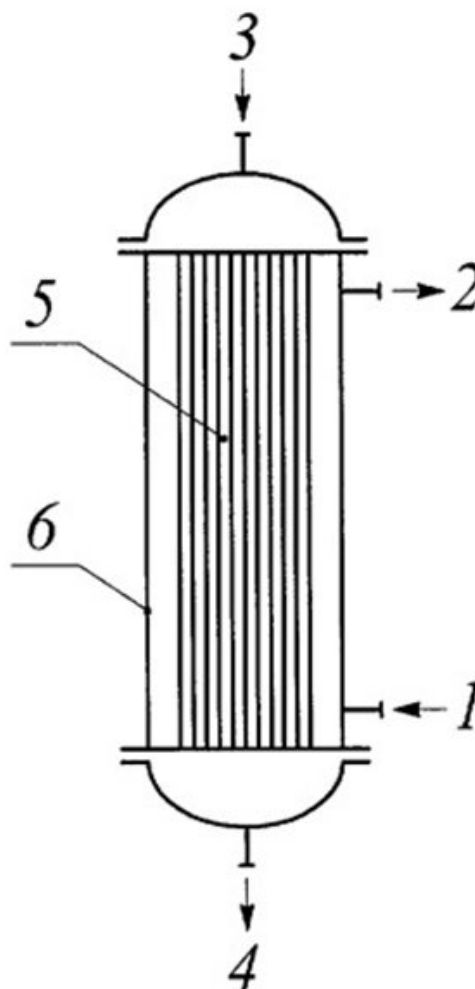
39. Von Dollen, P. Let There Be Light—With Gallium Nitride: The 2014 Nobel Prize in Physics / P. Von Dollen, S. Pimputkar, J.S. Speck // *Angew. Chem.Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – P. 13978–13980.

40. Nakamura, S. Blue InGaN-based laser diodes with an emission wavelength of 450 nm / S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita, T. Mukai // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 76. – P. 22-24.

ДОДАТКИ

Додаток А

Реактор для проведення синтезу Фішера-Тропша



1 – вузол введення теплоносія; 2 – вузол виведення теплоносія; 3 – вузол введення синтез-газу; 4 – вузол виведення продуктів синтезу; 5 – трубки з каталізатором, розташовані пучком усередині кожуха (форма та інші технічні рішення трубок умовно не показані); 6 – кожух реактора.

Синтез-газ, переважно з об'ємною швидкістю не менше 2000 год^{-1} подають в трубки з каталізатором 5 зверху через вузол 3 введення синтез-газу. Одночасно теплоносії (наприклад, воду) подають у кожух 6 знизу через вузол 1 введення теплоносія при температурі нижньої межі оптимального діапазону

температур синтезу Фішера-Тропша на вибраному каталізаторі. Синтез-газ при контакті з каталізатором зазнає каталітичне перетворення реакції Фішера-Тропша, перетворюючись на рідкі вуглеводні і воду з виділенням тепла. Тепло, що утворюється, відводиться через стінку трубки 5 з каталізатором і передається теплоносію, який частково перетворюється на пару, поглинаючи, таким чином, передане тепло за рахунок теплоти випаровування. Продукти синтезу виводяться через вузол 4, а відпрацьований теплоносій через вузол 2.