

ВІДГУК

офіційного опонента к.т.н., доц. Микитина І.М. на дисертаційну роботу Шпарія Миколи Володимировича «Удосконалення технології хлорування етилену», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

Актуальність теми. Отримання 1,2-дихлоретану прямим хлоруванням етилену є одним з найкращих методів його одержання. Але при практично 100% конверсії етилену та 98-99% селективності утворення 1,2-дихлоретану в цьому процесі утворюється достатня кількість побічних продуктів які є відходами. Це такі сполуки як трихлоретан, чотирихлоретан, перхлоретилен, хлороформ та ін. На виробництві 1,2-дихлоретану і вінілхлориду на ТОВ «Карпатнафтохім» в м. Калуші сумарна кількість усіх утворених хлорорганічних відходів може досягати до 1,5% від кількості одержаного 1,2-дихлоретану. Рідкі хлорорганічні відходи представляють собою складну, багатокомпонентну суміш хлорованих сполук, яка ефективно не розділяється за допомогою ректифікації. Тому ці відходи спалюють, утворені гази очищають водою, яку потім нейтралізують розчином гідроксиду натрію. Відповідно в навколишнє середовище в газоподібному стані викидаються токсичні речовини, які утворюються при спалюванні і ефективно не уловлюються водою (фосген, хлор та діоксини). Нейтралізовані стічні води містять велику кількість солей, що також несе велике навантаження на екологічні системи навколишнього середовища. Удосконалення технології прямого хлорування етилену дозволить скоротити кількість відходів, що в свою чергу зменшить забруднення навколишнього середовища та витрати на їх знешкодження.

Тому тема дисертаційної роботи є актуальною, оскільки спрямована на розв'язання актуальної науково-прикладної проблеми.

Дисертаційна робота відповідає науковому напряму кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету «Львівська політехніка»: «Створення екотехнологій та їх інтенсифікація хімічними та фізичними методами».

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Шпарія М.В., є високою й базується на критичному аналізі вітчизняних та іноземних джерел літератури (103 найменування) за даною проблемою, вдалому формулюванню мети і завдань дослідження, використанні сучасних методів експериментальних досліджень (хроматографії, термогравіметрії, спектроскопії, масспектроскопії, рентгенофазового аналізу). Також характеристики робочого розчину каталізатора $FeCl_3$ і промотора $NaCl$ визначались колориметричним методом за відпрацьованою методикою, склад 1,2-дихлоретану визначався методом газорідинної хроматографії, якісний і

кількісний атомний склад пилового шламу визначався рентгенофлуоресцентним спектральним аналізом та емісійним атомним спектральним аналізом.

Висновки підтверджуються отриманими експериментальними даними та узгоджуються з існуючими теоретичними положеннями, мають конкретний характер і дозволяють виявити всі основні наукові досягнення автора.

Достовірність результатів дисертаційної роботи підтверджується їх апробацією на міжнародних та вітчизняних науково-практичних конференціях, опублікуванням основних результатів дисертаційної роботи у відомих закордонних та українських фахових виданнях.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі автором наведені нові, науково обґрунтовані дані щодо встановлення закономірностей процесу реакції прямого хлорування етилену, зокрема виявлено, що швидкість реакції залежить від концентрації каталізатора і промотора та їх комплексної сполуки $[\text{NaFeCl}_4]$, а також їх перехідного комплексу з етиленом $[\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_4]]$, і проходить у дифузійній зоні. Як стабілізатори каталітичного комплексу хлорид амонію (електронодонорна сполука) неефективний, натрієва сіль перфторованої сульфо кислоти (електроноакцепторна сполука) підвищує вміст йонів натрію в каталітичній системі до проектних значень, чистоту ДХЕ та зменшує вміст побічних продуктів. Також застосування натрієвої солі перфторованої сульфо кислоти зменшує час приготування каталітичного комплексу у два рази. Автором запропоновано технологічне рішення щодо вилучення залізовмісного каталізатора з технологічних потоків прямого хлорування етилену екстракцію сполук заліза технічною водою за підвищеної (близько 350К) температури.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробленні та вдосконаленні одержання ефективної каталітичної системи для процесу прямого хлорування етилену на основі хлоридів заліза та натрію з використанням стабілізатора натрієвої солі перфторованої сульфо кислоти. Застосування даної каталітичної системи підвищило селективність утворення 1,2-дихлоретану, що відповідно зменшило кількість відходів, що одержуються в процесі. На каталітичну систему оформлено патент України на корисну модель. Також запропоновані умови виділення залізовмісного каталізатора із стоків хлорорганічних продуктів, що дозволило знизити вміст заліза у стічних водах. Модифікатор натрієва сіль перфторованої сульфо кислоти виготовляється ТОВ «Інтер-Синтез» (м. Борислав, Львівська обл.) та ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ», м. Калуш, Івано-Франківська обл. завдяки одержанню ними ліцензій на використання корисної моделі.

В результаті впровадження запропонованих автором вдосконалень процесу прямого хлорування етилену на ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» одержано 88 000 грн/місяць фактичного економічного ефекту, очікуваний економічний ефект – близько 1 млн.грн/рік.

Оцінка змісту дисертаційної роботи. Дисертаційна робота Шпарія М. В. характеризується логічним та послідовним висвітленням комплексу питань,

поставлених у задачах дослідження. Оформлення дисертаційної роботи в цілому відповідає вимогам, які пред'являються до текстової документації.

У вступі обґрунтовано вибір теми дослідження, показано зв'язок роботи з науково-дослідними роботами кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка", сформульовано мету і завдання дослідження, показано наукову новизну і практичне значення результатів роботи, їх апробацію та впровадження, перелік публікацій, наведена структура та обсяг роботи.

У першому розділі автором проведено критичний аналіз літературних даних за темою дисертації стосовно теоретичних аспектів процесів хлорування етилену до 1,2-дихлоретану в рідкій фазі. У розділі акцент поставлено на недоліках каталітичних систем та методах і підходах для створення нових модифікаторів каталітичних систем.

У другому розділі подано характеристики сировини, одержаних продуктів хлорування, методики приготування каталітичної системи та проведення аналізу вихідних та кінцевих продуктів реакції, схеми експериментальних установок та описано роботу промислового реактора прямого хлорування етилену, на якому проводились промислові випробовування удосконаленої каталітичної системи процесу рідиннофазного хлорування етилену.

Третій розділ дисертації присвячено дослідженню каталітичної системи $[\text{FeCl}_3\text{-NaCl}]$. Проведено дослідження можливості суміщення компонентів, вплив дисперсності компонентів каталітичної системи та модифікаторів на селективність реакції хлорування етилену.

Четвертий розділ дисертації містить результати промислових випробовувань запропонованої модифікованої каталітичної системи хлорування етилену протягом 18 місяців. Проведено розрахунок економічної ефективності роботи стадії прямого хлорування етилену від застосування стабілізованої каталітичної системи.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи встановлено склад шламу, що засмічує газопровід від печі до парогенератора системи утилізації тепла при термічному знешкодженні кубових залишків виробництва вінілхлориду. Оскільки ці продукти забруднені солями металів (каталізаторів процесу прямого і окиснювального хлорування), запропоновано принципи технології вилучення залізовмісного каталізатора з технологічних потоків прямого хлорування етилену і показано, що екстракцію сполук заліза доцільно здійснювати технічною водою за підвищеної (близько 350K) температури.

У висновках викладено основні результати дисертаційної роботи.

Щодо автореферату та дисертаційної роботи є наступні зауваження:

1. У п. 1.1. дисертації, присвяченому опису способів синтезу 1,2-дихлоретану доцільно було б навести переваги вибраного прямого хлорування етилену в порівнянні з іншими методами.
2. В роботі зустрічаються окремі русизми.

3. У п. 3.1. після аналізу термодесорбційних кривих розкладу зразка каталізатора прямого хлорування етилену $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3 + \text{ДХЕ}$, вказується, що з'являється етилен і 1,2-ДХЕ. Зроблено висновок, що під час приготування каталізатора між FeCl_3 та промотором NaCl в середовищі 1,2-ДХЕ можуть утворюватися проміжні комплекси, що і служать каталізатором процесу прямого хлорування етилену. Потрібно було б навести реакції утворення таких комплексів з 1,2-дихлоретаном.
4. У висновках до розділу 3 вказано що дисперсність каталітичної системи має другорядне значення. Варто було б привести більше досліджень впливу дисперсності каталітичної системи на процес прямого хлорування етилену.
5. Також варто було б привести дозування каталітичної системи в реактор прямого хлорування етилену в залежності від зміни кількості подачі сировини.

Вказані зауваження не мають принципового характеру та не знижують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи.

Висновок. Дисертація являє собою завершену роботу, в якій отримані науково обґрунтовані результати, які вирішують важливу наукову і практичну проблему одержання ефективної каталітичної системи для процесу прямого хлорування етилену на основі хлоридів феруму та натрію.

Беручи до уваги все вище викладене, вважаю, що дисертаційна робота Шпарія Миколи Володимировича «Удосконалення технології хлорування етилену», відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Офіційний опонент,

кандидат технічних наук, доцент кафедри

хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет

імені Василя Стефаника» м. Івано-Франківськ  Микитин І.М.

