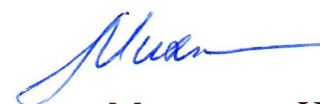


Директору Федерального государственного
Бюджетного учреждения науки Институт
Органической химии им. Н.Д. Зелинского
академику М.П. Егорову

Я, Михаленко Ирина Ивановна, д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии РУДН, согласна быть официальным оппонентом диссертационной работы Мишанина Игоря Игоревича «**Каталитическое окислительное дегидрирование этана с использованием CO_2 и O_2 в качестве окислителей**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ в диссертационный совет Д 002.222.02 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

д.х.н., профессор кафедры
физической и коллоидной химии РУДН



Михаленко И.И.

Подпись проф. И.И. Михаленко заверяю

Ученый секретарь Ученого совета РУДН, проф.



В.М.Савчин

Сведения об официальном оппоненте

1. **ФИО:** Михаленко Ирина Ивановна
2. **Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым защищена диссертация:** д.х.н., 02.00.04 – Физическая химия
3. **Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет**
 1. Май, Д.Т. Активность прокаленных катализаторов Ag, Cu, Au/TiO₂ в реакциях дегидрирования/дегидратации этанола / Май Д.Т., Пылинина А.И., **Михаленко И.И.** // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 7. – С. 1101-1105.
 2. **Михаленко, И.И.** Роль структуры и проводящих свойств перовскитов $Bi_4V_{2-2x}M_{2x}O_{11-8}$ ($M = Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zr^{4+}$) в каталитическом дегидрировании изобутанола / **Михаленко И.И.**, Поварова Е.И., Пылинина А.И. // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 4. – С. 549-554.
 3. **Mikhailenko, I.I.** Modified zirconia nanopowders with functional polymer anions additives: synthesis, characterization, application / **Mikhailenko I.I.**, DoM.T., Panushkina-Jydkikh I.V., Kutsev S.V., Podzorova L.I. // В сборнике: Под общей редакцией К.А. Солнцева. – 2015. – С. 437-439.
 4. Pylinina, A.I. Isobutanol dehydrogenation on perovskite type copper-containing bismuth vanadates with plasma treatments / Pylinina A.I., Povarova E.I., Chuklina S.G., **Mikhailenko I.I.** // В сборнике: Под общей редакцией К.А. Солнцева. – 2015. – С. 564-565.
 5. Чуклина, С.Г. Дегидрирование этанола на медных катализаторах с носителем ZrO₂ тетрагональной фазы, стабилизированной иттербием / Чуклина С.Г., Пылинина А.И., Подзорова Л.И., Михайлина Н.А., **Михаленко И.И.** // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 12. – С. 1804-1811.
 6. Chuklina, S.G. Ethanol dehydrogenation on copper catalysts with ytterbium stabilized tetragonal ZrO₂ support / Chuklina S.G., Pylinina A.I., **Mikhailenko I.I.**, Podzorova L.I., Mikhailina N.A. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Т. 90. – № 12. – С. 2370-2376.
 7. Do, T.M. Ethanol transformations over-Al₂O₃ and TiO₂-anatase with Cu, Ag, Au / Do T.M., Pylinina A.I., **Mikhailenko I.I.** // В книге: Advances in synthesis and complexing. Сборник тезисов четвертой международной

научной конференции: в 2 частях. Российский университет дружбы народов. – 2017. – С. 89

8. Murga, Z.V.I. Nanocarbon formation in dry reforming of methane over supported Ni / Murga Z.V.I., **Mikhailenko I.I.**, Eyubova S., Gasymov V. // В книге: Advances in synthesis and complexing. Сборник тезисов Пятой Международной научной конференции. В 2-х частях. – 2019. – С. 127.

- 4. Полное название организации, являющейся основным местом работы на момент подписания отзыва:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов»
- 5. Должность оппонента:** профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов»

д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов»

Михаленко И.И.

Подпись проф. И.И. Михаленко заверяю

Ученый секретарь Ученого совета РУДН, проф.



В.М. Савчин

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Мишанина Игоря Игоревича на тему «Каталитическое окислительное дегидрирование этана с использованием CO_2 и O_2 в качестве окислителей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Актуальность темы. Этилен является ведущим продуктом основного органического синтеза и применяется для получения ряда важнейших органических соединений. На сегодняшний день основным промышленным способом получения этилена из легких углеводородов (природный газ, газы крекинга нефти) остается пиролиз углеводородного сырья, относящийся к одному из энергоёмких процессов. Сжигание топлива сопровождается образованием больших количеств диоксида углерода, являющегося парниковым газом. Перспективным и энергоэффективным методом получения этилена из этана является каталитический процесс окислительного дегидрирования этана (ОДЭ). Ключевой проблемой данного альтернативного метода остается низкая термостабильность катализаторов.

Диссертация И.И.Мишанина посвящена исследованию окислительного дегидрирования этана в этилен (ОДЭ) на оксидных катализаторах с использованием в качестве окислителей CO_2 и O_2 . Автором были исследованы общие закономерности этого процесса, предложен нанесенный на Сибунит Fe-Cr оксидный катализатор для ОДЭ с CO_2 , улучшена производительность и стабильность работы оксидного катализатора MoVNbTeO в ОДЭ с кислородом, выявлены и обоснованы причины дезактивации изученных катализаторов, предложена методика проведения ОДЭ с использованием высокого давления.

Научная новизна и практическая значимость исследований.

В диссертации И.И. Мишаниным представлены результаты, обладающие научной новизной и имеющие практическую значимость, в том числе:

– разработаны высокоэффективные оксидные катализаторы Fe-Cr/Сибунит. Обнаружена способность этих катализаторов к регенерации путем периодического пропускания CO_2 через реактор при $650\text{ }^\circ\text{C}$;

– для оценки количества активного в процессе ОДЭ решетчатого кислорода катализатора на примере системы MoVNbTeO предложена оригинальная методика титрования $\text{O}_{\text{реш}}$ этаном;

– разработана новая методика проведения ОДЭ с кислородсодержащей реакционной смесью при высоком давлении и низкой температуре, что позволило увеличить длительность стабильной работы (не менее 40 часов) и производительность по этилену с 240 (1 атм) до 290 $\text{г}_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1}$ (100 атм);

– получены улучшенные характеристики ОДЭ с диоксидом углерода при использовании стального реактора (конверсия этана – 40%, селективность по этилену – 87%, температура – $650\text{ }^\circ\text{C}$).

Обоснованность и достоверность диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов исследования убедительно подтверждаются

- сопоставлением полученных результатов с данными по окислительному дегидрированию этана других авторов;

- непротиворечивостью и корректностью исходных и обработанных данных, использованием комплекса физико-химических методов исследования и современного оборудования (РФЭС, ИКС, электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом, РФА, XANES, ТПВ);

- апробацией результатов, проведенной автором на международных конференциях.

Краткая характеристика основного содержания диссертации.

Диссертация И.И. Мишанина состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 114 страницах, содержит 41 рисунок, 1 диаграмму и 19 таблиц, список литературы состоит из 193 ссылок. Основные результаты диссертации опубликованы в 4-х статьях в рецензируемых журналах и 5-ти публикациях в сборниках тезисов докладов на научных конференциях.

Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования; формулируется цель и задачи работы; излагается предлагаемый автором подход к решению поставленных задач; указывается степень научной новизны полученных результатов, их практическая значимость; личный вклад автора, положения, выносимые на защиту, сведения о публикациях и апробации на конференциях.

В первой главе (литературный обзор) автор описывает основные промышленные методы получения легких олефинов и рассматривает возможные им альтернативы. Наибольшее внимание уделено процессу окислительного дегидрирования этана. Обзор написан кратко, ясно, грамотно и даёт представление о проблемах в этой части исследований.

Во второй главе (экспериментальная часть) приводятся методики приготовления оксидных катализаторов, условия проведения каталитических экспериментов и используемых физико-химических методов исследования.

Третья глава посвящена полученным результатам исследования и их обсуждению и представлена в двух разделах. В первом разделе рассматривается процесс ОДЭ диоксидом углерода на нанесенных оксидных системах. Рассмотрено влияние на основные показатели ОДЭ химического состава материала реактора и времени пребывания реагентов в горячей зоне, природы носителя катализаторов. Особое внимание

уделено Fe-Cr оксидной системе, нанесенной на Сибунит, для которой получены высокие значения селективности по этилену в процессе ОДЭ.

Второй раздел посвящен результатам ОДЭ кислородом с использованием многокомпонентной оксидной каталитической системы MoVNbTeO_x . Из-за присутствия теллура в составе активной фазы данный катализатор склонен к дезактивации при высокой температуре. В работе предложена оригинальная методика проведения ОДЭ при высоком давлении, позволяющая снизить температуру процесса почти на 100 °С и таким образом избежать дезактивации катализатора без потери производительности по этилену. Важно отметить и сравнение режимов совместной и отдельной подачи реагентов в процессе ОДЭ. Предложена оригинальная методика оценки количества кислорода в составе четырехкомпонентного катализатора, активного в реакции ОДЭ.

Приведенные в заключительной части **выводы** обоснованы и соответствуют основным результатам диссертационной работы.

Принципиальных замечаний при ознакомлении с диссертацией у оппонента не возникло. По диссертации И. И. Мишанина имеются следующие замечания и вопросы:

1. Автором была проведена большая работа по тестированию оксидных катализаторов, нанесенных на HZSM-5, SiO_2 , Al_2O_3 и FeCrZrO (с.65-67). В выводах её результаты не представлены, хотя это важная информация о системах с низкой селективностью по C_2H_4 в ОДЭ с CO_2 .
2. После катализа (ОДЭ с CO_2) с Fe-Cr/Сибунит наблюдался «рост кристалличности» (с.70), но не объяснена его причина.
3. Какой вклад прямого дегидрирования этана в процессе ОДЭ с CO_2 для стальных реакторов без катализатора (данные табл.7, с.59)?
4. Целесообразно дополнить рис.38 (с.92) расчетом активного в ОДЭ кислорода катализатора MoVNbTeO . Зависят ли значения «ммоль (O)» от времени контакта в цепочках 1 и 2 и числа циклов?

Указанные замечания не снижают значимости полученных диссертантом результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования.

Результаты диссертационного исследования И.И. Мишанина прошли апробацию на международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Диссертационное исследование Мишанина Игоря Игоревича «Каталитическое окислительное дегидрирование этана с использованием CO_2 и O_2 в качестве окислителей» является завершенной научно-квалификационной работой, которая по своему уровню, объему и значимости полученных результатов удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры физической и коллоидной химии
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования «Российский университет дружбы
народов» (РУДН). Адрес электронной почты: mikhalenko_ii@pfur.ru

Михаленко Ирина.Ивановна

Дата 08.09.2020

Подпись проф. И.И.Михаленко заверяю

Ученый секретарь Ученого совета РУДН, проф

В.М.Савчин

