

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

Я, Соболев Владимир Иванович, к.х.н., заведующий лабораторией  
«Гетерогенного селективного окисления» ФГБУН «Федеральный  
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского  
отделения Российской академии наук», согласен быть официальным  
оппонентом диссертационной работы Мишанина Игоря Игоревича  
«Каталитическое окислительное дегидрирование этана с  
использованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  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.

К.х.н., заведующий лабораторией  
«Гетерогенного селективного окисления»  
Института катализа им. Г.К. Борескова



*В.И. Соболев*  
Соболев В.И.

## Сведения об официальном оппоненте

1. **ФИО:** Соболев Владимир Иванович

2. **Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым защищена диссертация:** к.х.н., 02.00.15 – Кинетика и катализ

3. **Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет**

1. Ishchenko, E. V. Effect of Bi on catalytic performance and stability of MoVTeNbO catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane / E. V. Ishchenko, R. V. Gulyaev, T. Yu. Kardash, A. V. Ishchenko, E.Yu. Gerasimov, **V.I. Sobolev**, V. M. Bondareva // Applied Catalysis A: General. – 2017. – V.534. – P. 58-59.
2. Ishchenko, E.V. Effect of K and Bi doping on the M1 phase in MoVTeNbO catalysts for ethane oxidative conversion to ethylene / E. V. Ishchenko, T. Yu. Kardash, R. V. Gulyaev, A. V. Ishchenko, **V.I.Sobolev**, V. M. Bondareva // Applied Catalysis A: General. – 2016. V. 514. – P. 1-13.
3. Koltunov, K. Yu. Promoting effect of 4-dimethylaminopyridine on selective oxidation of benzyl alcohol over MoVTeNb mixed oxides / K.Yu. Koltunov, E.V. Ishchenko, **V.I. Sobolev** // Catalysis Communications. – 2018. – V. 117. – P. 49-52.
4. Bondareva, V.M. HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATIVE CONVERSION OF ETHANE TO ETHYLENE / Bondareva V.M., Kardash T.Yu., Ishchenko E.V., **Sobolev V.I.** // Catalysis in Industry. – 2015. – Т. 7. – № 2. – С. 104-110.
5. Ищенко, Е.В. Структурные особенности промотированных MoVTeNbO катализаторов окислительного дегидрирования этана / Ищенко Е.В., Ищенко А.В., Бондарева В.М., Кардаш Т.Ю., **Соболев В.И.**, Андрушкевич Т.В. // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 6. – С. 777.
6. Bondareva, V.M. Effect of SiO<sub>2</sub> on the physicochemical and catalytic properties of VMoTeNbO catalyst in oxidative conversion of ethane / Bondareva V.M., Ishchenko E.V., Kardash T.Y., Ishchenko A.V., **Sobolev V.I.** // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Т. 89. – № 8. – С. 1279-1285.

7. Bondareva, V.M. Effect of pressure on the oxidative conversion of ethane on VMoTeNbO catalyst / Bondareva V.M., Chernov A.N., Ishchenko E.V., **Sobolev V.I.** // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Т. 89. – № 11. – С. 1786-1790.
8. Бондарева В.М. Окислительное дегидрирование этана на VMoTeNbO/Al-Si-O катализаторах: влияние носителя на физико-химические и каталитические свойства /Бондарева В.М., Ищенко Е.В., Кардаш Т.Ю., Ищенко А.В., Зенковец Г.А., Тропин В.И., **Соболев В.И.** // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 7. – С. 927-934.
4. **Полное название организации, являющейся основным местом работы на момент подписания отзыва:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
5. **Должность оппонента:** заведующий лабораторией «Гетерогенного селективного окисления» ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

к.х.н., заведующий лабораторией «Гетерогенного селективного окисления» ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»



*V.I. Sobolev*  
В.И. Соболев

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Мишанина Игоря Игоревича на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук диссертация Мишанина И.И. посвящена изучению каталитического окислительного дегидрирования этана в этилен, где в качестве окислителя используется как молекулярный кислород, так и нетрадиционный мягкий окислитель – диоксид углерода.

Актуальность работы и ее практическая значимость не вызывает сомнения. Этилен является самым крупнотоннажным промежуточным продуктом в нефтехимической промышленности. Его мировое производство составляет более 150 млн. тонн в год. Основным промышленным способом получения этилена является пиролиз различного углеводородного сырья. Недостатками этого процесса являются высокие температуры проведения реакции, термодинамические ограничения, образование кокса и высокая энергоемкость. Альтернативным способом получения легких олефинов является окислительное дегидрирование алканов с использованием кислорода в качестве окислителя. Такие реакции проводятся при более низких по сравнению с пиролизом температурах, для них нет проблем с дезактивацией, связанной с образованием кокса. Процессы окислительного дегидрирования являются энергоэффективными. Основной задачей для промышленного использования таких процессов является разработка активных и селективных катализаторов. Именно исследованию таких катализаторов и посвящена работа Мишанина И.И.

Работа изложена на 114 страницах, состоит из введения и 3-х глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), выводов и списка литературы. Содержит 41 рисунок, 19 таблиц, 193 библиографические ссылки. Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях в

рецензируемых журналах и 5 публикациях в сборниках тезисов докладов на научных конференциях.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы и посвящена как традиционным промышленным методам получения низших олефинов, так и окислительному дегидрированию углеводородов, как альтернативному способу получения олефинов. Обзор дает представление о современном состоянии дел в данной области исследований, написан хорошим литературным языком, лаконичен и легко читается. Материал обзора хорошо подготавливает читателя к оценке полученных результатов.

В экспериментальной части работы детально представлены методики приготовления катализаторов, физико-химические и каталитические методы исследования.

Основная часть работы посвящена результатам исследования, обсуждению этих результатов и представлена в 2-х основных разделах. Первый раздел посвящен окислительному дегидрированию этана диоксидом углерода. Показано влияние химического состава материала реактора на протекание реакции окислительного дегидрирования этана. Исследованы Fe-Cr, а также Ga-содержащие нанесенные оксидные системы в данной реакции. Синтезирован и исследован Fe-Cr оксидный катализатор, нанесенный на Сибунит, который показал высокую селективность по этилену в реакции окислительного дегидрирования этана.

Второй раздел основных результатов посвящен исследованию окислительного дегидрирования этана молекулярным кислородом на MoVTeNbO катализаторе. Рассмотрены причины необратимой дезактивации данной каталитической системы, которая определяется восстановлением и сублимацией теллура при недостатке окислителя в газовой фазе и разрушением фазы M1. Изучен процесс ОДЭ в периодическом режиме с раздельной подачей реагентов, а также получены основные закономерности проведения процесса при высоком давлении.

**Принципиальных замечаний** при ознакомлении с диссертацией у оппонента не возникло. Возникли лишь незначительные замечания и вопросы, которые не затрагивают, однако, основных положений работы:



- 1) В первой части литературного обзора, посвященной промышленным методам получения низших олефинов и возможным альтернативам этого процесса, не совсем верно проставлены акценты. Пиролизу предельных углеводородов, основному промышленному способу получения этилена, посвящено только 1.5 страницы текста и 4 литературные ссылки. В тоже время довольно подробно рассмотрены такие альтернативы как окислительная конденсация метана и дегидратация этилового спирта. А раздел «Катализ в сверхкритических условиях» вообще не имеет отношения к методам получения низших олефинов. В то же время отсутствует рассмотрение реакций дегидрирования алканов, которые являются одними из основных в процессах целевого получения пропилена и бутадиена.
- 2) В экспериментальной части при описании методики проведения экспериментов при высоком давлении указывается, что в качестве окислителя использовался кислород. В то же время на схеме каталитической установки показана линия по разложению закиси азота. С чем это связано? Почему нельзя было просто использовать баллон с кислородом?
- 3) Согласно таблице 8 основными продуктами дегидрирования этана на Ga, Cr, Fe-содержащих катализаторах являются ароматические соединения. В экспериментальной части отсутствует описание, как определялась селективность по этим соединениям.
- 4) На Fe-Cr катализаторах, нанесенных на SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основными продуктами реакции ОДЭ этана с CO<sub>2</sub> являются ароматические соединения (селективности 73 и 82 %, Таблица 8). На Fe-Cr катализаторах, нанесенных на Сибунит, в продуктах реакции ароматические соединения не представлены вообще (Таблица 11). С чем это связано?
- 5) На рисунках 19 и 20 данные для катализатора Ga/HZSM-5 при соотношении C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1 не соответствуют друг другу.
- 6) На стр. 71 идет обсуждение РФЭС спектров образца Fe-Cr/C и, основываясь на данных РФЭС, делается вывод, что ключевую роль в ОДЭ играют фазы, содержащие в своем составе Fe<sup>+3</sup>. В то же время сами РФЭС спектры железа в тексте отсутствуют.

7) В таблице 13, в которой представлены результаты окислительного дегидрирования этана на катализаторе MoVTenbO, необходимо указать полные условия проведения реакции.

Отмеченные недостатки не снижают общего высокого уровня представленной работы, которая является насыщенным, фундаментальным исследованием. В целом можно заявить, что цель работы достигнута, а задачи решены положительно. Выводы и научные положения, представленные к защите, являются обоснованными, их достоверность, высокий научный уровень и новизна не вызывают сомнений. По объему представленного материала, уровню обсуждения, подходам к исследованию, диссертация отвечает всем квалификационным требованиям.

Таким образом, работа Мишанина И.И. представляет собой законченное исследование, направленное на решение важной научной задачи: комплексное исследование реакции каталитического окислительного дегидрирования этана с использованием в качестве окислителей кислорода и диоксида углерода.

Рецензируемая диссертационная работа по актуальности, новизне, научной и практической ценности полученных результатов, уровню выполнения и объему отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013г. (с изменениями в пп. 9-14 внесенными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), а также паспорту специальности 02.00.15 – кинетика и катализ, а её автор, Мишанин Игорь Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Кандидат химических наук, заведующий лабораторией гетерогенного селективного окисления Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»



Соболев Владимир Иванович

«20» августа 2020 г.

Подпись кандидата химических наук, заведующего лабораторией гетерогенного селективного окисления заверяю,

И. о. ученого секретаря Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

к.х.н.



Ведагин А.А.

Адрес: 630090, Российская Федерация, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 5, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Тел.: 8(383)-326-97-65

e-mail: [visobo@catalysis.ru](mailto:visobo@catalysis.ru)