

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ



Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического  
синтеза им. А.В.Топчиева  
Российской академии наук  
(ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29  
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20  
Эл. почта: [tips@ips.ac.ru](mailto:tips@ips.ac.ru); <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;  
ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

19.03.2020 №12103-65/2171.1-102

На № 12104-21.1-у.с. от 17.03.2020

Председателю диссертационного  
совета Д.002.022.02

чл.-корр. РАН Лapidусу А. Л.

Глубокоуважаемый Альберт Львович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Мишанина Игоря Игоревича на тему «**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 12.00.15 – Кинетика и катализ, и представляет сведения об организации.

Приложение:

на 2 л. в 1 экз

ученый секретарь ИНХС РАН,  
к.х.н., доц.



Костина Ю.В.

### Сведения о научной организации

- |                                              |                                                                                                                                                                                 |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Название организации полное и сокращенное | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) |
| 2. Адрес                                     | 119991, ГПС-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29.                                                                                                                              |
| 3. Телефон                                   | 8(495)954-42-75                                                                                                                                                                 |
| 4. Электронная почта                         | <a href="mailto:tips@ips.ac.ru">tips@ips.ac.ru</a> ; <a href="mailto:director@ips.ac.ru">director@ips.ac.ru</a>                                                                 |
| 5. Web-страница                              | <a href="http://www.ips.ac.ru">http://www.ips.ac.ru</a>                                                                                                                         |

### Список публикаций работников организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет

1. Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Харламов В.В., Калинин В.П., Беланова Е.П., Канаев С.А., Казаков А.В., Старостина Т.С. «Окислительные превращения этана с участием решеточного кислорода молибденовых систем, модифицированных оксидами алюминия, галлия и иттрия. Нефтехимия, 2016, том 56, № 6, с. 622-627.
2. Герзелиев И.М., Попов А.Ю., Остроумова В.А. Окислительное дегидрирование этана в этилен в системе с циркулирующим микросферическим оксиднометаллическим переносчиком кислорода 2. Получение этилена на пилотной установке с лифт-реактором. Нефтехимия, 2016, том 56, № 5, с. 496-501.
3. Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Беланова Е.П., Казаков А.В., Калинин В.П., Харламов В.В., Канаев С.А., Старостина Т.С. Термические и структурные свойства молибденовых систем, модифицированных оксидами алюминия, галлия и иттрия. Нефтехимия, 2016, том 56, № 6, с. 628-633.
4. Kipnis M.A., Sukhorebrova O.A., Gerzeliev I.M., Rodionova L.I., Belova M.V., Korotkov A.S. Adsorption of Isobutane and Isobutene over ZVM, Beta, and Y Zeolites. Petroleum Chemistry, 2015, издательство Pleiades Publishing, Ltd (Road Town, United Kingdom), том 55, № 2, с. 127-132.
5. Герзелиев И.М., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н. Влияние модифицирования катализатора и сырья ультрадисперсными частицами дисульфида молибдена на показатели каталитического крекинга. Нефтехимия, 2015, том 55, № 4, с. 331-336.
6. Хаджиев С.Н., Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Беланова Е.П., Попов А.Ю. Окислительное дегидрирование этана в этилен в системе с циркулирующим микросферическим оксиднометаллическим переносчиком кислорода: 1. Синтез и изучение каталитической системы. Нефтехимия, 2015, том 55, № 6, с. 506-509.
7. Хаджиев С.Н., Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Калинин В.П., Харламов В.В., Беланова Е.П., Казаков А.В., Канаев С.А., Старостина Т.С. Превращение этана с участием решеточного кислорода оксидных систем. Нефтехимия, 2015, том 55, № 6, с. 495-499.

8. Герзелиев И.М., Гюльмалиев А.М., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. Термодинамическое и квантово-химическое исследование реакции окислительного дегидрирования этана в этилен. Нефтехимия, 2015, том 55, № 2, с. 154-161.
9. Golubev K.B., Batova T.I., Kolesnichenko N.V., Maximov A.L. Synthesis of C2-C4 olefins from methanol as a product of methane partial oxidation over zeolite catalyst.. Catalysis Communications, 2019 (129), 105744
10. Soldatov, A.P., . Mechanism of Hydrogen Adsorption in Graphene Nanostructures Synthesized in Membrane Pores and on Zeolites. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2019 (93), N 3, 494-500.



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного учреждения  
науки Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза  
имени А.В. Топчиева РАН,  
член-корр. РАН, д.х.н.



А.Л. Максимов

«24» июля 2020 г.

## ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертационную работу Мишанина Игоря Игоревича на тему «Каталитическое окислительное дегидрирование этана с использованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в качестве окислителей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ**

Разработка высокоселективных каталитических методов получения мономерных олефинов является важной задачей современной полимерной индустрии. В этой связи окислительное дегидрирование этана (ОДЭ) является одним из перспективных вариантов получения этилена, поскольку имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными пиролизными технологиями. Окислителями для данного процесса являются кислород (чистый или в составе воздуха), диоксид углерода и, реже, закись азота.

Диссертация И. И. Мишанина посвящена изучению процесса каталитического дегидрирования этана с использованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в качестве окислителей.

Многие исследователи при изучении процесса ОДЭ диоксидом углерода используют сильно разбавленные исходные смеси  $C_2H_6$  и  $CO_2$ . В таких условиях очень часто не удается проследить за дезактивацией катализатора. Рассмотрение концентрированных исходных смесей углеводорода с окислителем несомненно представляет значительно больший интерес для промышленности. В связи с этим проведенная И. И. Мишаниным исследовательская работа является актуальной как с теоретической точки зрения, так и в практическом плане.

Для исследования процесса ОДЭ автором выбран достаточно большой ассортимент катализаторов: смешанный оксид  $MoVNbTeO$ , нанесенный на различные носители ( $HZSM-5$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $C$ )  $Fe$ ,  $Cr$  и  $Ga$ -содержащие оксидные системы.

**Научная новизна и значимость** полученных диссертантом результатов не вызывает сомнения. Впервые синтезирован и протестирован оксидный катализатор  $Fe-Cr/C$  для ОДЭ с использованием диоксида углерода в качестве окислителя. Данная каталитическая система представляет интерес в связи с высокой селективностью по этилену в процессе ОДЭ и способностью к регенерации потоком  $CO_2$  поверхности катализатора в условиях реакции. Впервые проведен процесс ОДЭ при давлениях 1-100 атм. Установлено, что использование высокого реакционного давления позволяет снизить температуру ОДЭ на  $100\text{ }^\circ C$  без потери производительности. При этом катализатор стабильно работает на протяжении всего времени эксперимента (более 40 часов).

Рецензируемая диссертация имеет стандартную структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 114 страницах, содержит 41 рисунок, 1 диаграмму и 19 таблиц, список литературы состоит из 193 библиографических ссылок.



**Анализ работы по главам.** Во введении обоснована актуальность темы и степень её разработанности; сформулированы основные цели и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость; отражен личный вклад автора; приведены положения, выносимые на защиту, сведения о публикациях и апробации на различных конференциях.

**В главе 1, обзоре литературы,** представлены данные о промышленных методах получения низших олефинов, а также предложены альтернативные подходы к синтезу ненасыщенных углеводородов, такие как: окислительная конденсация метана, дегидратация этилового спирта, катализ в сверхкритических условиях. Особое внимание уделено процессу окислительного дегидрирования этана. Основываясь на данных, представленных в литературном обзоре, можно заключить, что процесс ОДЭ с использованием различных катализаторов широко изучен при атмосферном давлении, тогда как изучению реакции при повышенном давлении посвящено крайне ограниченное число работ.

Одной из наиболее перспективных каталитических систем ОДЭ с использованием кислорода в качестве окислителя является смешанный оксид  $\text{MoVNbTeO}_x$ . Ключевой проблемой при использовании данного катализатора является низкая термостабильность, связанная с наличием теллура в составе активной фазы.

В последние десятилетия исследователи также активно используют  $\text{CO}_2$  в качестве окислителя для ОДЭ. Углекислый газ имеет ряд преимуществ по сравнению с кислородом: безопасность в использовании, а также отсутствие проблемы глубокого окисления этана до оксидов углерода. Кроме того, в настоящее время остро стоит вопрос об утилизации углекислого газа. Однако использование  $\text{CO}_2$  в качестве окислителя требует температур выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . При таких условиях возникает проблема зауглероживания поверхности катализатора.

В главе 2, экспериментальной части, приведены подробные методики приготовления исследованных катализаторов, а также подробно описаны методики физико-химических исследований и проведения каталитических экспериментов при атмосферном и повышенном давлениях. В этой связи необходимо отметить большой объем экспериментальных данных, полученных в ходе диссертационного исследования.

В главе 3 приводятся результаты исследования и их обсуждение, изложенные в двух разделах: ОДЭ с  $\text{CO}_2$  и ОДЭ с  $\text{O}_2$ .

При рассмотрении ОДЭ с использованием  $\text{CO}_2$  в качестве окислителя особое внимание уделяется описанию газофазных и гетерогенных процессов, протекающих при температурах выше  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Проведена оценка влияния времени пребывания в горячей зоне реагентов, температуры, химического состава материала реактора, природы носителя катализаторов на конверсию этана и диоксида углерода в газовой фазе.

Второй раздел посвящен ОДЭ кислородом. В качестве катализатора рассмотрена смешанная оксидная система  $\text{MoVNbTeO}_x$ . Описаны режимы совместной и отдельной подачи реагентов. Детально рассмотрен процесс дезактивации указанного катализатора и предложена оригинальная методика проведения процесса ОДЭ при повышенном давлении. Автор диссертации убедительно показано, что использование высокого давления позволяет значительно снизить температуру ОДЭ и тем самым избежать дезактивации  $\text{MoVNbTeO}$  катализатора.

Приведенные в заключительной части **выводы** обоснованы и соответствуют основным результатам, представленным в диссертационной работе.

Список литературы включает в себя публикации, связанные с тематикой диссертационной работы и достаточно полно отражает состояние научных исследований по процессу ОДЭ.



Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Основные положения работы апробированы на конференциях различного уровня и отражены в 4 статьях в журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science.

По диссертации И. И. Мишанина можно сделать ряд следующих замечаний:

1. Известно, что тип углеродных материалов, имеющих патентованное название Сибунит – это не один материал, а группа материалов, которым можно придавать нужные свойства с помощью соответствующих обработок. В работе не указано, был ли подвергнут используемый носитель какой-либо предварительной обработке.
2. В работе указано, что образцы стальных трубок, выступающих в качестве реакторов в процессе ОДЭ, были проанализированы методом порошковой дифракции, однако ничего не сказано про то, каким образом это стало возможно.
3. При физико-химическом исследовании каталитических систем в процессе ОДЭ диоксидом углерода в диссертационной работе приведен анализ данных, полученных методом ТПВ, лишь для катализатора Fe-Cr/C. Для катализаторов, нанесенных на оксидные носители, данных по ТПВ, к сожалению, нет.

В целом, сделанные замечания носят характер пожеланий, не снижают общей высокой оценки работы и не затрагивают основных положений и выводов диссертации.

Диссертационное исследование И. И. Мишанина выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Работа написана хорошим литературным языком, приведенные таблицы и графики в полной мере иллюстрируют полученный экспериментальный материал. Основные результаты и выводы диссертации вполне обоснованы и



соответствуют представленным экспериментальным данным. Автореферат, а также публикации автора в достаточной степени отражают содержание диссертации.

Работа И. И. Мишанина, несомненно, является весомым и ценным вкладом в развитие гетерогенного катализа в области превращения лёгких углеводов.

Результаты работы и сделанные выводы могут быть рекомендованы к использованию в исследовательской и практической деятельности Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина, Московского государственного университета им. М. В. Ломоносов, Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН и других научных центрах и организациях, занимающихся проблемой разработки катализаторов и каталитических процессов превращения углеводов.

В соответствии с вышеизложенным, диссертация И. И. Мишанина 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 безусловно заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Содержание диссертации и отзыв на нее обсуждены и одобрены на коллоквиуме №5 Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 24.07.2020 г.

Заведующий сектором №5,  
лаборатории №2 ИНХС РАН, к.х.н.

И.М. Герзелиев

Подпись И.М. Герзелиева заверяю  
ученый секретарь ИНХС РАН, к.х.н.



Ю.В. Костина