

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.332-971.2 543.427

### ВЕЛИЧИНЫ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ НА НАНЕСЁННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЬ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Я.П. Сухачев, Д.А. Прозоров, А.В. Афинеевский, М.Д. Чельшева,  
К.А. Никитин, М.А. Жилин

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический  
университет»  
*Кафедра Физической и коллоидной химии*

В работе определены максимальные величины адсорбции индивидуальных форм адсорбированного водорода на нанесённых на силикагель никелевых катализаторах реакций жидкофазной гидрогенизации из воды, при атмосферном давлении водорода и 303 К. Методом термического анализа доказано существование на поверхности исследуемых катализаторов как минимум двух форм адсорбированного водорода, показано влияние величин адсорбции отдельных форм водорода на кинетические закономерности реакций восстановления молекул, содержащих кратные углеродные связи.

**Ключевые слова:** нанесённый никелевый катализатор, адсорбция водорода, гидрогенизация, кинетика гидрогенизации, восстановление диэтилового эфира малеиновой кислоты.

**DOI:** 10.26456/vtchem11

## ВВЕДЕНИЕ

Процесс жидкофазного каталитического гидрирования, включающий в себя большую группу реакций присоединения водорода по ненасыщенным связям  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv N$ ,  $C\equiv C$  и т.д., а также реакции гидронолиза (разрыва и восстановления) связей  $C-C$ ,  $C-O$ ,  $C-S$ , составляет основу многих современных наукоёмких технологий органического синтеза. Высокоэффективные экологически чистые технологии жидкофазной гидрогенизации обеспечивают высокий выход и качество целевых продуктов, экономию сырья и энергоресурсов, а также позволяют устранить или существенно ослабить антропогенное воздействие действующих производств на экологическую обстановку.

Согласно анализу данных литературы [1-3] можно сделать вывод о том, что самое большое распространение в процессах каталитического

гидрирования получили катализаторы на основе никеля, меди и благородных металлов. При этом наибольшее распространение, в крупнотоннажных производствах, получили нанесённые катализаторы [1]. Наиболее яркими представителями катализаторов на основе благородных металлов являются палладиевые катализаторы, с использованием различных носителей. Тем не менее, из-за высокой цены на драгоценные металлы в качестве активного компонента часто стараются использовать более дешёвые и простые в изготовлении никелевые или медные катализаторы, несмотря на ряд недостатков [1,2,3].

Ключевыми факторами, которые влияют на селективность и активность нанесённых катализаторов, являются: химический состав и физическое состояние активного компонента, величина удельной поверхности носителя и концентрация нанесённого металла, методика синтеза, наличие на поверхности катализатора примесей в виде каталитического яда или промотора, условие протекания процесса восстановления органических соединений, природа восстанавливаемого субстрата. Перечисленные выше аспекты, в настоящее время, вынуждают к созданию научно базы, служащей обоснованием для подбора катализаторов реакций гидрогенизации:

1. Считается, что водород и гидрируемое соединение активируются на различных типах активных центров поверхности: водород на металлических, восстановленных в процессе активации, центрах, а гидрируемое соединение на окисленных центрах, по-видимому, представляющих собой ионы активного металла, внедрённые в носитель или модификатор поверхности катализатора [3,4,5].

2. Водород лабилен [6,7]. Причём транспорт водорода может происходить по механизму спилловера, поэтому для синтеза катализаторов гидрогенизации наиболее часто выбираются носители способные запасать водород.

3. Структура «металл-носитель» (удельная поверхность, пористость, дисперсность) оказывает значительное влияние на подвод водорода к гидрируемому соединению, а также на термостабильность и механическую прочность катализатора [3-7].

4. Селективность гетерогенной каталитической системы зависит в первую очередь от условий протекания реакции, и в меньшей степени от структуры катализатора [1].

Основные предъявляемые требования к носителям для катализаторов сводятся к высокой удельной поверхности, пористости, адсорбционной способности к компонентам каталитической системы и реагирующим веществам, а также высокой термической и химической стойкости.

При большом разнообразии методов восстановления выбор конкретного способа зависит от природы исходного субстрата, условий

выделения конечного продукта, его устойчивости, возможности восстановления других функциональных групп [1-3].

Например, в молекулах сложных эфиров карбоновых кислот можно выделить ряд реакционных центров:

- электрофильный центр – атом углерода карбоксильной группы, при участии которого эфиры карбоновых кислот и их функциональные производные вступают в реакции нуклеофильного замещения;
- основной центр – оксогруппа со своей неподелённой парой электронов, которая протонируется на стадии катализа в реакциях нуклеофильного замещения;
- СН-кислотный центр, возникающий у  $\alpha$ -атома углерода за счёт индуктивного эффекта карбоксильной группы.

Такое изобилие мест для атаки подразумевает большое количество маршрутов процессов гидрогенизации, а преобладание одного из них будет определяться условиями протекания реакции. Например, при использовании палладиевого катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием палладия 0,3% масс (EngelHard 44549) [8], гидрирование непредельных метиловых эфиров карбоновых кислот при 209-230 К протекает по всем кратным связям с образованием метилстеарата. Кроме того, сама сравнительная реакционная способность двойной и тройной связи будет зависеть от природы катализатора [9]. Например, на большинстве гетерогенных катализаторах, в том числе на Pd, тройные связи гидрируются легче двойных, что позволяет селективно восстановить тройную связь до двойной, не затрагивая другую двойную связь, если она присутствует в молекуле.

Экспериментально доказано, что при адсорбции на поверхности металлов и катализаторов на их основе водород адсорбируется в различных адсорбционных состояниях, различающихся по типу и энергии связи с поверхностью катализатора [10]. Согласно известным теоретическим представлениям [11], адсорбционные состояния водорода непосредственно связаны с энергией промежуточных взаимодействий. Не случайно, расширение областей применения теории адсорбции в исследованиях кинетики и механизмов гетерогенно-каталитических процессов считается приоритетным направлением развития теории катализа, сформулированным Европейской федерацией каталитических обществ EFCATS.

Цель данной работы состояла в измерении количества форм адсорбированного водорода прямым экспериментальным методом, а также в нахождении связи между кинетическими закономерностями реакции гидрогенизации и адсорбционной способностью никелевого катализатора. В связи с поставленной целью были выбраны следующие объекты исследования. Нанесённый никелевый катализатор, в качестве катализатора гидрогенизации. Диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК) в качестве модельного гидрируемого соединения. В качестве

обезводороживающего агента использовали малеат натрия. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализатора

Синтез нанесённых катализаторов, используемых в работе, имел следующие стадии [12]: подготовка носителя, пропитка его водным раствором нитрата никеля, сушка катализатора, прокаливание и восстановление оксидов никеля. Носитель пропитывался однократно, при постоянном перемешивании с частотой 5 Гц и соотношении раствор–носитель 1:15. Время пропитки составляло 4 часа при температуре 30 °С. Пропитанную подложку отделяли от раствора, используя фильтр Шотта с порами меньшими, чем средний размер частиц носителя или с помощью отстаивания с последующей декантацией. Далее проводили сушку при  $t = 80$  °С до получения нанесённых кристаллогидратов. Затем осуществляли температурное разложение кристаллогидратов. Полупродукт, помещали в печь и выдерживали при  $t = 470$  °С в течении 2 ч.  $\pm$  30 мин. Полученный таким образом полупродукт помещали в трубчатую печь и восстанавливали в токе водорода (расход водорода 2 – 10 см<sup>3</sup>/мин) при  $t = 450$  °С до прекращения выделения Н<sub>2</sub>О (2 ч  $\pm$  10 мин).

### Методика экспериментального измерения количества восстановленного металла

Определение количества восстановленного металла, нанесённого на подложку, определялось следующим образом. Катализатор восстанавливали согласно пункту 2.1. Далее, сразу после восстановления при температуре 450°С, не разбирая реактор, вся система насыщалась азотом. После насыщения системы азотом скорость потока газа составлялась  $20 \pm 5$  см<sup>3</sup>/мин. Далее начинали поднимать температуру с 450 °С до 600 °С при постоянной подаче аргона в систему. Вывод газа из системы осуществлялся через гидрозатвор. Скорость подъёма температуры составляла 2 °С/мин. При достижении 600 °С реактор охлаждали до 25 °С.

Данное нагревание в токе аргона осуществлялось для десорбции водорода с поверхности катализатора.

После охлаждения катализатора до 25 °С, он переносился под слоем воды в герметизируемый стеклянный реактор с двойными стенками для циркулирования теплоносителя (вода, термостатируемая при 25 °С). К реактору подключали систему измерительных бюреток для определения объёма газа в системе, а также подачу аргона для вытеснения воздуха из системы. После вытеснения воздуха из системы выключали подачу аргона, герметизировали систему, вводили в систему

раствор HCl, не нарушая герметичности, включали перешивание и измеряли количество выделившегося газа.

Масса катализатора в опыте составляла  $1 \div 5$  г, масса дистиллированной воды – 50 г, объём раствора HCl – 20 мл ( $\rho = 1,2$  г/мл).

Известно, что при реакции с соляной кислотой, только восстановленный никель будет давать молекулярный водород, в остальных случаях газообразных продуктов образовываться не будет при данных условиях. Таким образом, по количеству выделившегося водорода (данные по объёму приведены к н.у.) можно вычислить количество восстановленного никеля.

### **Исследование активности катализатора**

Кинетические исследования реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающим интенсивное перемешивание реакционной массы, при атмосферном давлении водорода. Используемая установка [3,4] позволяет проводить замеры поглощённого водорода в нестационарном режиме протекания реакции, а также проводить отбор проб из объёма реактора в ходе проведения опыта.

Заданную навеску восстанавливали (см. п.2.1.), охлаждали и переносили под слоем растворителя (дистиллированная вода) в реактор. Общий объём жидкой фазы составлял  $100 \text{ см}^3$ . Систему герметизировали, термостатировали и продували водородом в течение 15 минут. Затем катализатор насыщали водородом при интенсивном перемешивании 25 об/сек. После прекращения перемешивания останавливали подачу водорода в реактор и вводили в систему необходимое количество дезактивирующего агента, продували газообразным водородом, герметизировали, затем вновь включали перемешивание на 15 минут. По истечении указанного времени реактор вновь продували газообразным водородом для удаления возможной примеси сернистого водорода, и проводили насыщение нанесённого никеля водородом в течении 15 минут при интенсивном перемешивании жидкой фазы. Затем в реактор вводили гидрируемое соединение в виде раствора известной концентрации, увеличив интенсивность перемешивания до 60 об/сек и фиксировали поглощение водорода по газовым бюреткам за определённые промежутки времени. Замеры проводили в интервалах от 10 до 30 секунд. Опыт прекращали, если наблюдаемая скорость поглощения водорода не превышала  $0,2 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Каждый опыт повторяли 4-5 раз. Высокая скорость перемешивания в ходе проведения кинетического опыта позволяла исключить влияние внешней диффузии реагентов и продуктов реакции, а также скорости растворения водорода на основные кинетические закономерности.

Концентрации реагирующих веществ определяли по количеству водорода, поглощённого в ходе реакции относительно начальной концентрации реагента и определяли в отдельных опытах.

### **Комплекс синхронного термического и масс-спектрометрического анализа**

Комплекс синхронного термического и масс-спектрометрического анализа включает в себя: прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH и масс-спектрометр QMS 403 CAëolos®, системы дозирования реакционных газов PluseTA®, системы вакуумирования, а также высокотемпературная печь и сенсор для STA 449 Jupiter®. Анализ образцов катализатора проводили при температурах от 30 до 950 °С в атмосфере аргона.

Подготовка образцов катализатора для термического анализа проводилась по следующей методике: свежеприготовленный нанесённый никелевый катализатор в водной среде насыщали водородом в реакторе жидкофазной гидрогенизации при интенсивном перемешивании реакционной среды – 60 об/сек. Далее катализатор, в количестве не менее 15 мг, переносили под слоем воды в платиновую кювету прибора термического анализа. Условия проведения эксперимента: анализ проводили при температуре от 303 К до 723 К; при температуре 303 К проводилась выдержка в течение 10 часов для удаления влаги, после стадии сушки скорость подъёма температуры составляла 4 град/мин. Эксперимент проводили в среде аргона при атмосферном давлении.

### **Проведение комплекса структурного и фазового анализа**

Удельная поверхность определялась с помощью аппаратного комплекса «Sorbi MS», методом низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ.

Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием  $\text{CuK}\alpha$  –излучения ( $\lambda = 0,15406$  нм, напряжение 40 кВ, 20 мА, углы снятия  $2\Theta = 10^\circ\div 100^\circ$ , скорость сканирования  $4^\circ/\text{мин}$ , дискретность –  $0,01^\circ$ ). Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовались база данных PDF-4 и кристаллографическая база данных МИНКРИСТ.

Элементный анализ поверхности катализатора проводили с помощью приставки Oxford к растровому электронному микроскопу VEGA 3 TESCAN. Также элементный анализ катализатора и гидрогенизата проводили с помощью CHNS-O Analyzer FlashEA 1112 Series фирмы ThermoQuest Italy 20090.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав и основные структурно-механические свойства исследованных образцов нанесённого на силикагель никелевого катализатора и условия их синтеза приведены в табл. 1. Так же был проведён энергодисперсионный анализ образцов катализаторов. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1

**Условия синтеза и структурно-механические свойства катализаторов**

№, п/п	Количество нанесенного NiO, мас. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г.	Количество активного металла, %	Радиус частиц, мкм	Размер кристаллитов, нм
1	16.4	296.3±0.9	9	5	15.5
2	6.9	362±0.9	4	5	9.5

Таблица 2

**Элементный состав образцов нанесенного оксида никеля на силикагеле согласно данным энергодисперсионной спектроскопии**

№, п/п	Ni	Si	O
1	16.36±0.21	27.58±0.17	56.06±0.24
2	6.94±0.17	31.56±0.19	61.50±0.23

В работе получены экспериментальные данные кинетических закономерностей реакций восстановления ДЭМК (диэтилового эфира малеиновой кислоты) на нанесённом никелевом катализаторе. Пример кинетических зависимостей приведен на рис.1.

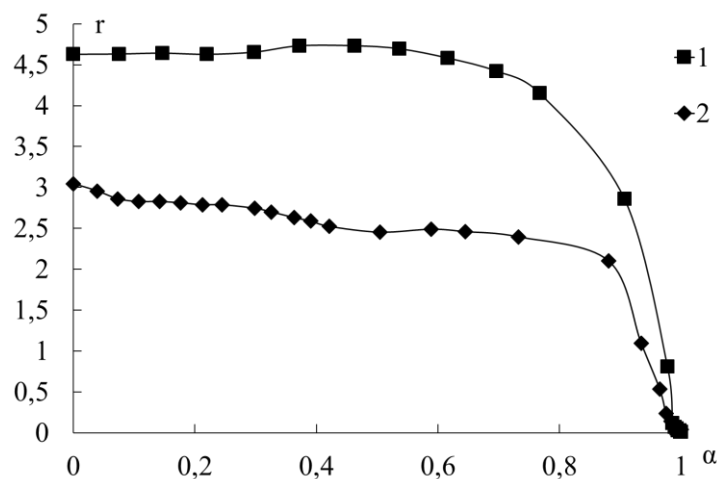


Рис.1. Зависимость наблюдаемой скорости реакции  $r$ ,  $(\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot \text{с})^{-1} \cdot \text{г}(\text{Ni})$ ) гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК) от степени превращения  $\alpha$  в водной системе при различном количестве активного металла на поверхность силикагеля ( $\text{SiO}_2$ ): 1– 9%; 2 – 4%. Условия проведения гидрирования: гидрируемое соединение – ДЭМК; температура – 30 °С; масса катализатора – 2,177 г; давление – 0,1 МПа.

Представленные закономерности позволяют утверждать, что с уменьшением количества активного металла скорость реакции падает, однако характер кинетической кривой остаётся постоянным. Подобные закономерности хорошо согласуются с литературными данными [2,4,10,11], авторы работ, посвящённых изучению процесса восстановления кратных углеродных связей достаточно часто используют утверждение о связи активности никелевых катализаторов с величинами адсорбции индивидуальных форм адсорбированного водорода. Однако, в большинстве работ определение величин адсорбции водорода и органических субстратов, и их деление на отдельные адсорбционные формы осуществляется с помощью различных моделей [3-7].

С помощью комплекса термического анализа проведено исследование десорбции водорода, связанного поверхностью катализатора в воде (см. п. 2.4). Первичные результаты термического анализа (ТГ и ДТА) представлены на рис. 2–5.



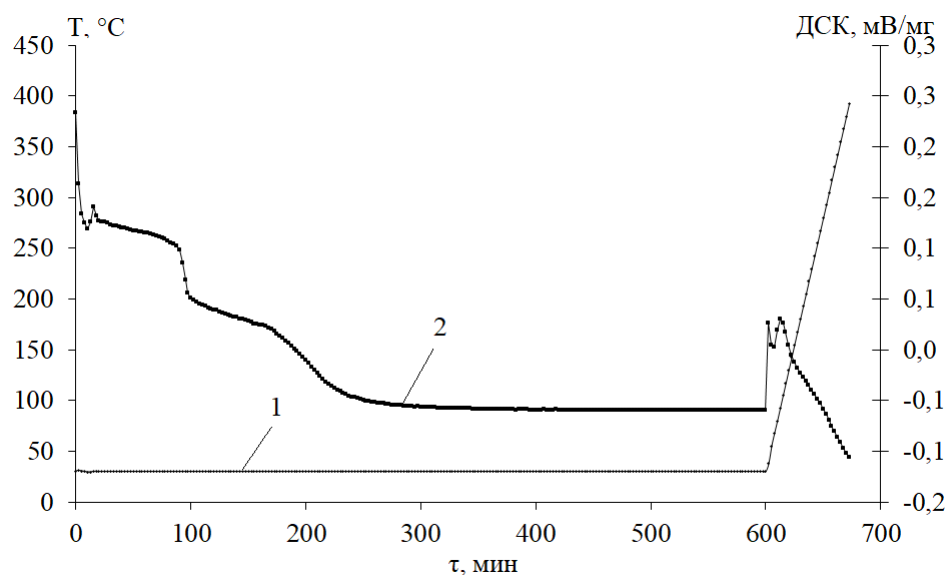


Рис. 2. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии процесса десорбции водорода, система: вода – катализатор, образец №1. 1 - температурная кривая; 2 – кривая дифференциальной сканирующей калориметрии.

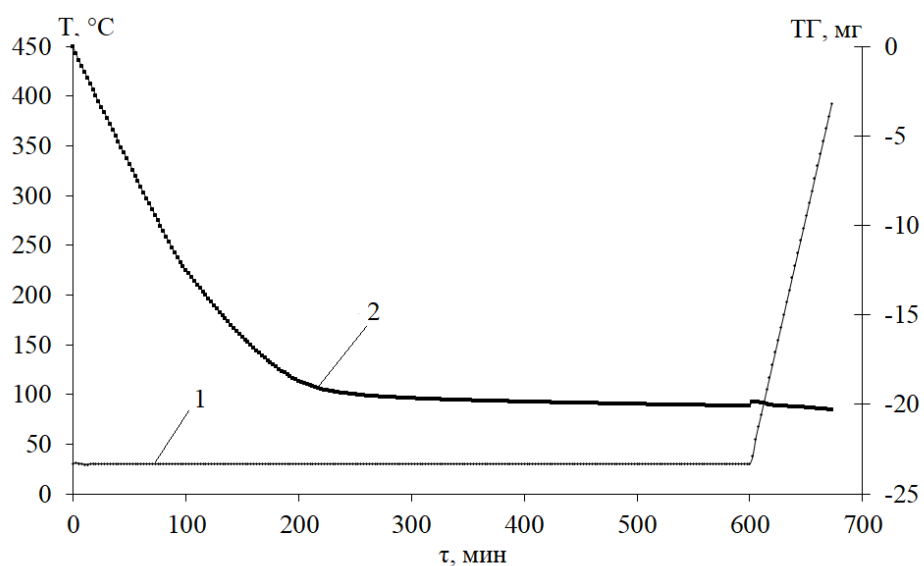


Рис. 3. Данные термогравиметрического анализа системы: вода – катализатор, образец №1. 1 - температурная кривая; 2 - кривая термогравиметрического анализа.

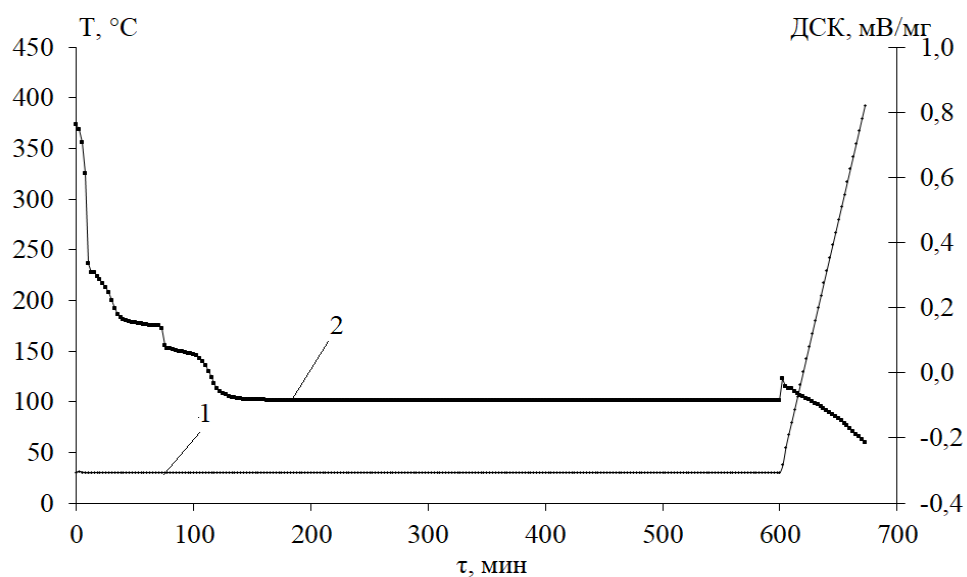


Рис. 4. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии процесса десорбции водорода, система вода – катализатор, образец №2. 1 - температурная кривая; 2 - кривая дифференциальной сканирующей калориметрии.

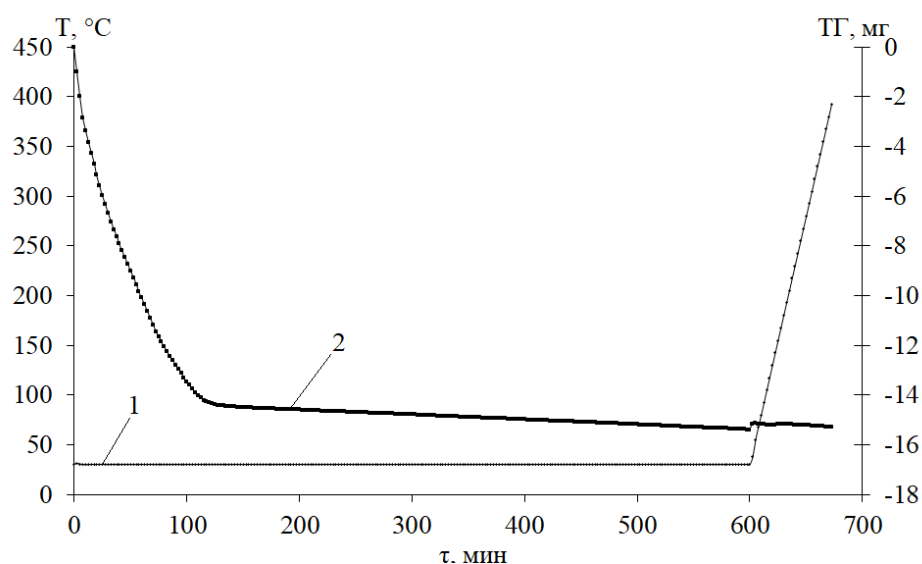


Рис. 5. Данные термогравиметрического анализа системы вода – катализатор, образец №2. 1 - температурная кривая; 2 - кривая термогравиметрического анализа.

Экспериментальные данные позволяют утверждать, что на поверхности нанесённого катализатора существуют как минимум две формы адсорбированного реакционноспособного водорода, с температурой десорбции 303 К. Подобный анализ скелетного

никелевого катализатора [13] с помощью комплексного термического анализа и масс-спектрометрии позволил определить три формы адсорбированного водорода с температурами десорбции 303, 373 и 700 К. При этом величины максимальных значений адсорбции реакционноспособного водорода на нанесённых никелевых катализаторах на порядок ниже скелетного никеля, см. табл. 3. Данные о величинах адсорбции индивидуальных форм водорода на никелевых катализаторах, полученные в работах [3-5] с помощью адсорбционной калориметрии и комплекса термического анализа и масс-спектрометрии, позволяют утверждать, что формы водорода десорбированные при 303 К являются молекулярным водородом. Получение подобных величин адсорбции водорода на нанесённых никелевых катализаторах с помощью других методов исследования, например, адсорбционной калориметрии [4], связано со значительными трудностями проведения эксперимента и чувствительности приборов ввиду относительно малых количеств адсорбированного водорода.

Таблица 3

**Активность скелетного и нанесённого на силикагель никелевого катализатора, и максимальные величины адсорбции из воды водорода, активного в реакции восстановления кратных углеродных связей**

Катализатор	Величины адсорбции, см <sup>3</sup> /г. Ni	Активность катализатора*, см <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> )·с <sup>-1</sup> ·г(Ni) <sup>-1</sup>
Скелетный никель	3.9±0.2[13]	4.1±0.1
	8.4±0.2[14]	
	19.04±0.4[4,5]	
#1	0.47**	4.5±0.1
#2	0.35**	2.8±0.1

\* - реакция восстановления диэтилового эфира малеиновой кислоты в воде;

\*\* - измерено по методике химического обезводороживания, с учётом адсорбции органического агента [4,5].

Полученный в работе комплекс данных термического и кинетического исследований позволяют утверждать, что индивидуальные формы водорода имеют различную реакционную способность при восстановлении кратных углеродных связей. Скорости реакций восстановления ДЭМК на скелетном никеле и нанесённых никелевых (#1) катализаторах практически равны, при значительных отличиях адсорбционной способности последних. При этом, на нанесённых никелевых катализаторах присутствуют лишь относительно слабосвязанные формы водорода, способные десорбироваться при комнатной температуре, тогда как на скелетном никеле, насыщенном

водородом в водной среде, количество молекулярного водорода от общего содержания реакционноспособного составляет лишь 17% [13]. Таким образом, можно обоснованно утверждать, что, подбирая условия проведения процесса, обеспечивающие смещение адсорбционного равновесия водорода в сторону молекулярных форм на никелевых катализаторах, как массивных, так и нанесённых, возможно создавать каталитические системы с заданными параметрами активности и селективности.

Работа выполнена в рамках государственного задания министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.1371.2017/4.6).

#### Список литературы

1. Navalikhina M.D., Krylov O.V. Heterogeneous hydrogenation catalysts // Russian chemical reviews. 1998. Т. 67. №. 7. С. 587.
2. Латышова С.Е., Небыков Д.Н., Панов А.О., Байбакова Е.В., Мурзин А.В., Ширханян П.М., Бурцев А.А. Жидкофазное гидрирование олефинов газообразным водородом в условиях нанокатализа // International Scientific and Practical Conference World science. ROST, 2015. Т. 2. №. 4. С. 10-12.
3. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов / под ред. О.И. Койфмана. М.: Красанд. 2016. 528 с.
4. Койфмана О.И., Улитина М.В. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2009. 256 с.
5. Филиппов Д.В., Улитин М.В., Черников В.В., Барбов А.В. Адсорбционные равновесия водорода в поверхностных слоях скелетного никеля // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. №. 5. С. 880-884.
6. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл-водород / Изд-во: ТПУ. Томск. 2008. с. 286.
7. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций / Новосибирск: Наука. 1983. 254 с.
8. Поздеев, В.А. Гидрирование фенола, 2-циклогексалиденциклогексанона и метиловых эфиров непредельных карбоновых кислот в присутствии Pd, Ni, Cr, Co и Mo содержащих катализаторов: дис. канд. хим. наук. 02.00.13/ В.А. Поздеев – Самара, 2012. – 138 с.
9. Марч, Дж. Органическая химия в 4 томах - Перевод с англ.яз/ Дж. Марч – М.: Мир, 1987. - Т.1. - 231 с. - ISBN -10: 0-471-72091-7, ISBN-13: 978-0-471-72091-1.

10. Попова, Н.М. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы / Н.М. Попова, Л.В. Бабенкова, Г.А. Савельева. - Алма-Ата : Наука, 1979. - 280 с.
11. Сокольский, Д.В. Гидрирование в растворах / Д.В. Сокольский. - Алма-Ата: Наука, 1979.- 436 с.
12. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю. Способ получения катализатора реакций гидрогенизации // Патент РФ 2604093. опубл. 09.11.2015. Бюл. №8.
13. Д.А. Прозоров, Афинеевский А.В., Смирнов Н.Н., Сухачев Я.П., Челышева М.Д. Величины сорбции водорода скелетным никелевым катализатором в воде // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2017, т.LXI, №2, с.39-45.
14. Афинеевский А.В., Лукин М.В. Величины максимального «содержания» реакционноспособного водорода на никелевых катализаторах в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации // Катализ в промышленности. 2016. № 2. С. 6-10.

### **The values of the adsorption of hydrogen on deposited nickel catalyst**

**Y.P. Sukhachev, D.A. Prozorov, A.V. Afineyevskiy, M.D. Chelysheva,  
K.A. Nikitin, M.A. Zhilin**

*«Ivanovo State University of Chemistry and Technology»  
Cathedra of Physical and Colloid Chemistry*

In the work were determined maximum values and thermochemical characteristics of adsorption of adsorbed hydrogen individual forms with supported nickel catalyst on silicon oxide in reactions of liquid-phase hydrogenation from water at atmospheric pressure and 303 K. The method of thermal analysis proved the existence on the surface of catalysts under study at least two forms of adsorbed hydrogen, the influence of adsorption values of hydrogen individual forms to the kinetic regularities of the reduction reactions of molecules containing multiple carbon bonds.

***Keywords:** applied nickel catalyst, hydrogen adsorption, hydrogenation, hydrogenation kinetics, sodium maleate.*

*Об авторах:*

СУХАЧЕВ Ярослав Павлович, студент-магистр 1 курс кафедры ХТНВ, г. Иваново, ул. Фролова, д. 6, кв. 70, 153025, тел. 8 (996) 918-92-66 (моб.), e-mail: [hi.chok.3@gmail.com](mailto:hi.chok.3@gmail.com)

ПРОЗОРОВ Дмитрий Алексеевич, к.х.н., научный сотрудник кафедры ФикХ, г. Иваново, ул. Шубиных, д. 16в, кв. 77, 153040, тел. 8 (905) 059-40-24 (моб.), e-mail: [prozorovda@mail.ru](mailto:prozorovda@mail.ru)

АФИНЕЕВСКИЙ Андрей Владимирович, к.х.н., научный сотрудник кафедры ФикХ, г. Иваново, ул. Лежневская, д. 171/2, кв. 6, 153009, тел. 8 (920) 672-71-45 (моб.), e-mail: [afineevskiy@mail.ru](mailto:afineevskiy@mail.ru)

ЧЕЛЫШЕВА Марина Дмитриевна, студент-магистр 1 курса кафедры ТТОС, г. Вичуга, ул. 3-я Халтуринская, д. 57, 155332, тел. 8 (906) 511-09-83, e-mail: [marina.chelysheva.95@mail.ru](mailto:marina.chelysheva.95@mail.ru)

НИКИТИН Кирилл Андреевич, студент-бакалавр 4 курса кафедры ХитВМС, г. Иваново, ул. Арсения, д. 25, 153000, тел. 8 (915) 848-16-94, e-mail: [kirillnikitin09@gmail.com](mailto:kirillnikitin09@gmail.com)

ЖИЛИН Михаил Александрович, студент-магистр 2 курса кафедра ХТНВ, г. Иваново, ул. Березниковская 2-я, д. 25, 153015, тел. 8 (920) 674-69-40 (моб.), e-mail: [mihailz37@yandex.ru](mailto:mihailz37@yandex.ru)

Поступила в редакцию 12 февраля 2018 г.