



УДК 544.47

Каталитическая активность наночастиц меди в реакции гидрирования гексадиена-1,5

Шубина Е.Г.¹, Филимонов Н.С.¹, Шафигулин Р.В.¹, Буланова А.В.¹,
Шишковский И.В.², Морозов Ю.Г.³

¹ Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара

² Самарский филиал ФИАН им. П.Н. Лебедева, Самара

³ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка

Поступила в редакцию 06.06.2016 г.

В статье с помощью метода газовой хроматографии исследована кинетика каталитической реакции гидрирования гексадиена-1,5 на катализаторе, содержащем наночастицы меди. Рассчитаны константы скорости при различных температурах, энергия и энтропия активации. Результаты сравнили с полученными ранее данными исследования кинетики реакции гидрирования гексина-1 на этом катализаторе.

Ключевые слова: катализ, гидрирование, непредельные углеводороды, гексадиен-1,5, наночастицы меди.

Surface morphology, and catalytic activity of the copper nanoparticles in the hydrogenation of hexadiene-1,5

Shubina E.G.¹, Filimonov N.S.¹, Shafigulin R.V.¹, Bulanova V.A.¹,
Shishkovskiy I.V.², Morozov Yu.G.³

¹ Samara National Research University, Samara

² Samara Branch of the P.N. Lebedev physical institute of the russian academy of sciences, Samara

³ Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Chernogolovka

The processes of hydrogenation of diene hydrocarbons are important industrial processes underlying the production of polymers, synthetic rubbers, so the development and study of the properties of new efficient catalysts for the hydrogenation of unsaturated in particular diene hydrocarbons is actual scientific direction. The most promising catalysts for the hydrogenation process are catalysts containing nanoparticles of transition metal.

The article investigated the copper nanoparticles obtained levitation-jet method, which provides a narrow range of sizes of nanoparticles. According to Scanning Electron Microscopy investigated copper nanoparticles has spherical in shape and size of 70-100 nm.

The catalytic properties of the copper nanoparticles deposited on inerton were investigated in hydrogenation hexadiene-1,5. The study was conducted on the original installation; the separation of the reaction mixture by gas chromatography were carried. During the experiment rate constants at different temperatures, and the entropy and energy of activation were determined. The results were compared with data obtained previously studying the kinetics of the hydrogenation of hexyne-1 on this catalyst. The results of these studies have found that thermodynamic factor determining the rate of these processes is the entropy.

Keywords: catalysis, hydrogenation, unsaturated hydrocarbons, hexadiene-1,5, copper nanoparticles.

Введение

Гетерогенный катализ – основа определяющих экономику страны производств, в первую очередь это относится к химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Гидрирование диеновых углеводородов – важный производственный процесс, обеспечивающий получение качественных полимерных материалов. В настоящее время для гидрирования непредельных углеводородов используют никелевые, либо платиновые катализаторы, нанесенные на оксидный носитель. Основное направление совершенствования таких катализаторов – уменьшение количественного содержания металла [1].

С развитием химии ультрадисперсных систем, в частности, наночастиц переходных металлов, стало очевидным применение их в качестве селективных и эффективных катализаторов многих процессов нефтехимии и нефтепереработки [2-12].

Существуют различные варианты создания катализаторов, содержащих наночастицы. Например, одним из таких способов является получение наночастиц химическими методами или радиохимическим методом. В последнем варианте мицеллы стабилизируются поверхностно-активными веществами и полученные наночастицы осаждаются на носитель [13-15]. Авторы [16] разработали метод химического синтеза наночастиц и их иммобилизацию на оксидный носитель без применения поверхностно-активных веществ. В литературе также описаны методы приготовления нанокристаллических катализаторов в суб- и сверхкритической воде [17, 18]. Разработаны способы получения катализаторов на основе наночастиц, полученных методом лазерной абляции [19, 20] Одним из наиболее перспективных физических методов получения наночастиц является левитационно-струйный метод, с помощью него можно получать в относительно больших количествах частицы с заданными размерами и составом [21-24].

Катализаторы, содержащие наночастицы, обладают повышенной активностью из-за особенностей их структуры и проявляющимися электронными эффектами [25], эти факторы зависят от размера частиц, условий осуществления их синтеза и условий проведения реакции. Например, окисление оксида углерода (II) на металлах платиновой группы не зависит от размера частиц при повышенной температуре [26]. Позже было показано, что частицы платины, состоящие из 15 атомов, на углеродном носителе, проявляют особую активность в этом процессе. Причиной этому являются электронные эффекты [27]. Настоящее исследование посвящено изучению каталитических свойств наночастиц меди в реакции газофазного гидрирования гексадиена-1,5.

Эксперимент

В работе использовали наночастицы меди, полученные левитационно-струйным методом [24]. Реакцию каталитического гидрирования проводили статическим методом с использованием оригинальной установки [28] (рис. 1).

Катализатор готовили путем нанесения наночастиц меди на инертон (INTER-TON AW-DMCS) в определенном соотношении (15% масс. наночастиц меди). Объем реактора – 1 см³. Перед проведением реакции катализатор активировали водородом в течении 3 часов при температуре 170°C.

Пробу гексадиена-1,5 вводили в реактор микрошприцем в токе водорода. Реакцию гидрирования проводили при давлении в реакторе 2 кгс/см² и температурах 80, 90 и 100°C. Перед проведением реакции гидрирования реактор предварительно насыщали водородом в течение 10 минут.

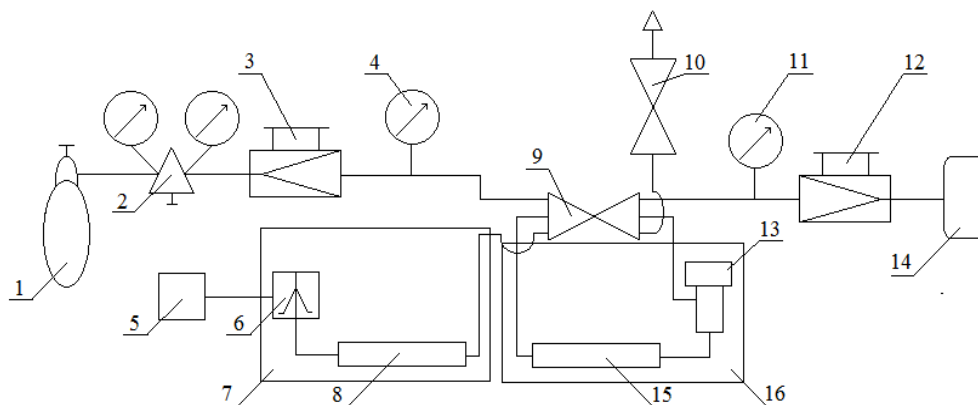


Рис. 1. Схема установки для изучения каталитической реакции гидрирования. 1 – баллон с газом-носителем; 2 – редуктор; 3 – кран регулировки расхода газа-носителя; 4 – манометр давления газа-носителя в аналитической колонке; 5 – компьютер и АЦП; 6 – ДТП; 7 – термостат хроматографа ЛХМ-80; 8 – аналитическая колонка; 9 – устройство ввода анализируемой пробы; 10 – кран на выходе водорода из реактора; 11 – манометр давления водорода в реакторе; 12 – редуктор давления водорода в реактор; 13 – испаритель (ввод катализируемого вещества); 14 – генератор водорода Хроматэк 6.140; 15 – реактор; 16 – термостат хроматографа Цвет 500М.

Кинетику реакции гидрирования гексадиена-1,5 исследовали методом газовой хроматографии по изменению концентрации исходного вещества. Использовали газовый хроматограф ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности. Применяли стальную насадочную колонку (размеры: 300x0.3 см), заполненную Carbowax-20 М, в качестве газа-носителя использовали гелий. Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы Мультихром 3.4.00121.

Реакцию гидрирования проводили в избытке водорода и константы скорости реакции рассчитывали по кинетическому уравнению первого порядка [29]:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{S_0}{S_t} \quad (1)$$

где S_0 – площадь пика гексадиена – 1,5 в начальный момент времени, при $t = 0$; S_t – площадь пика гексадиена – 1,5 в момент времени t .

Энергию активации и предэкспоненциальный множитель рассчитывали по уравнению Аррениуса [29]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (2)$$

где k – константа скорости, мин^{-1} ; A – предэкспоненциальный множитель; E_A – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8.314 Дж/моль·К; T – температура, К.

Энтропию активации находили из выражения [30]:

$$k_p = \chi \frac{kT}{h} e^x e^{\Delta S_p^\ddagger / R} e^{-E_A / RT} \quad (3)$$

где x – молекулярность реакции.

Согласно этому уравнению предэкспоненциальный множитель A равен:

$$A = \chi \frac{kT}{h} e^x e^{\Delta S_p^\ddagger / R} \quad (4)$$

Так как кинетика реакции по гексадиену-1,5 подчиняется первому порядку, и константы скорости имеют размерность $[\text{с}^{-1}]$, то для расчета энтропии активации принимали $x=1$. При этом условии энтропия активации не зависит от выбора стандартного состояния: $\Delta S_p^\ddagger = \Delta S_c^\ddagger = \Delta S^\ddagger$.

Исходя из этого, энтропию активации рассчитывали по формуле:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln\left(\frac{Ah}{\chi kTe}\right) \quad (5)$$

где A – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, с^{-1} ; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); k – постоянная Больцмана, Дж/К; h – постоянная Планка, Дж·с; T – температура, К; χ – трансмиссионный коэффициент (обычно принимается равным 1).

Размеры наночастиц, их элементный состав и структуру исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа CarlZeiss EVO 50 с энергодисперсионной приставкой X-Max 80.

Обсуждение результатов

Традиционно в промышленности для реакций гидрирования непредельных углеводородов применяют никелевые катализаторы корочкового типа; медные катализаторы чаще применяются для реакций алкилирования. Рыночная стоимость меди почти в два раза меньше стоимости никеля [31]. Свойства наноструктурированных материалов существенно отличаются от свойств конденсированных сред, поэтому было интересно исследовать каталитическую активность наночастиц меди в реакциях гидрирования непредельных углеводородов, в частности, диеновых соединений. Размеры исследуемых наночастиц меди, полученных левитационно-струйным методом, составляли от 70 до 100 нм.

На рис. 2 представлена фотография наночастиц меди, полученная на сканирующем электронном микроскопе.

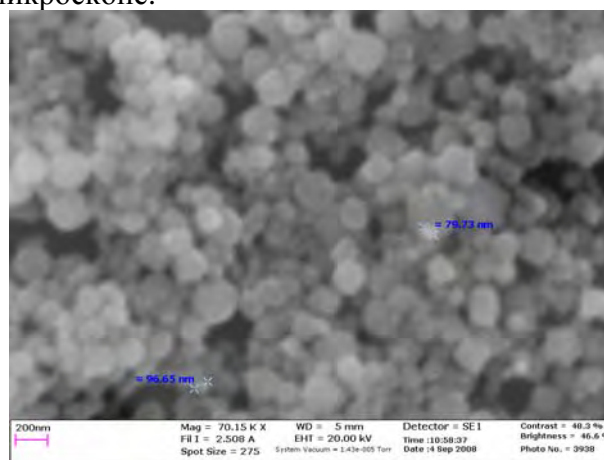


Рис. 2. СЭМ-фотография исследуемых наночастиц меди

С помощью рентгенофлуоресцентного анализа определен элементный состав нанокатализатора. Показано, что большая часть наночастиц меди покрыта оксидной пленкой. Для восстановления меди до Cu^0 перед проведением реакции гидрирования через реактор пропускали ток водорода при 170°C . Кинетические параметры реакции рассчитывали из экспериментально полученных хроматограмм разделения реакционной смеси, вводимой в аналитическую колонку через определенные промежутки времени.

На рис. 3, 4 и 5 приведены хроматограммы реакционной смеси гидрирования гексадиена-1,5 при 90°C через 1, 3 и 5 минут от начала реакции в соответствии.

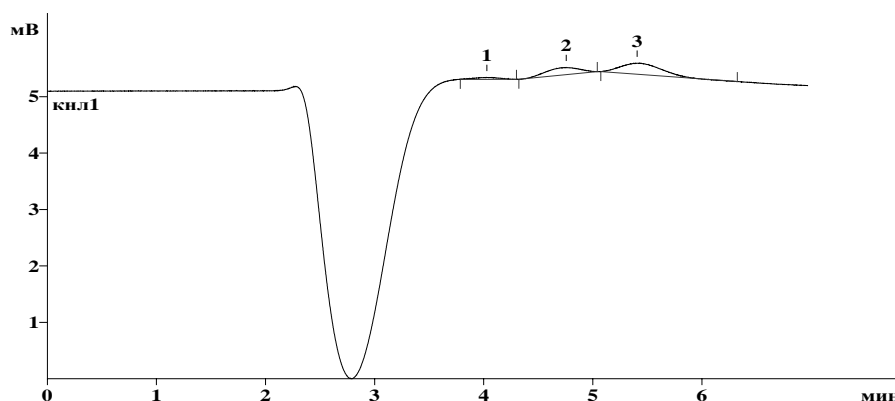


Рис. 3. Хроматограмма реакционной смеси при $T=363\text{ K}$ (время каталитической реакции – 1 мин). 1 – гексан, 2 – гексен-1, 3–гексадиен-1,5.

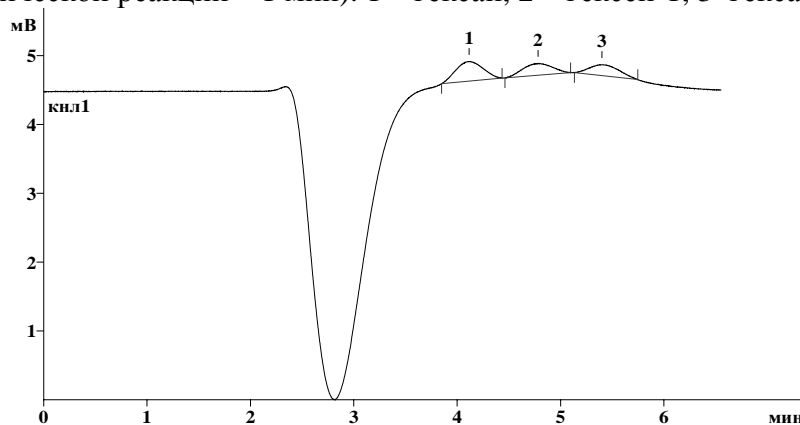


Рис. 4. Хроматограмма реакционной смеси при $T=363\text{ K}$ (время каталитической реакции – 3 мин). 1 – гексан, 2 – гексен-1, 3 – гексадиен-1,5.

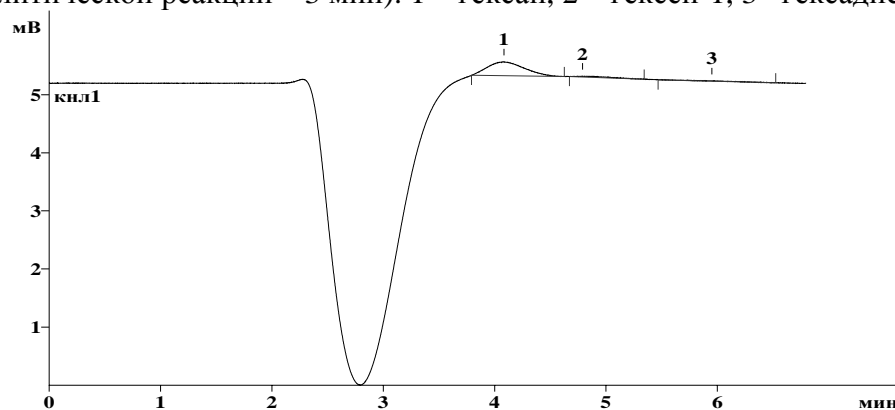
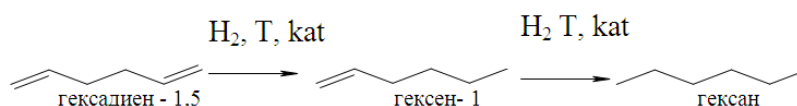


Рис. 5. Хроматограмма реакционной смеси при $T=363\text{ K}$ (время каталитической реакции – 5 мин). 2 – гексан, 3 – гексен-1, 4 – гексадиен-1,5.

Из представленных хроматограмм нетрудно видеть, что гидрирование гексадиена-1,5 идет последовательно по схеме:



Так как расчет констант скорости проводили по изменению пика гексадиена-1,5, полученные константы скорости являются константами скорости по гексадиену-1,5. То есть при условии, что первая стадия является элементарной, полученные кинетические характеристики соответствуют реакции гидрирования гексадиена-1,5 до гексена-1.

На рис. 6 представлены зависимости конверсии (α) гексадиена-1,5 от времени проведения реакции при различных температурах. Показано, что реакция гидрирования гексадиена-1,5 проходит полностью за 2 минуты при 100 °С и за 10 минут при 80 °С.

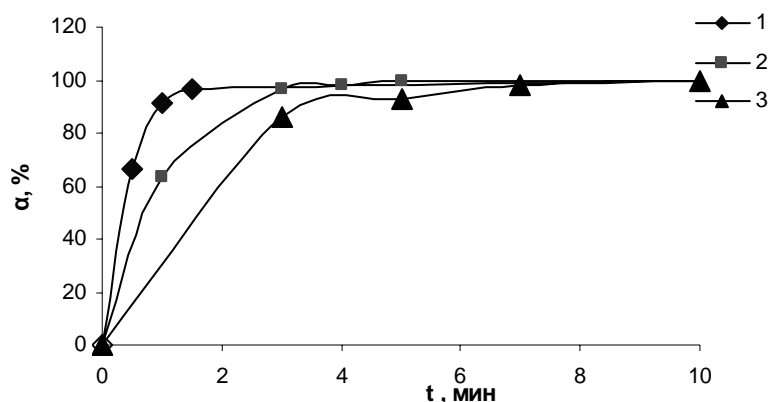


Рис. 6. Зависимости конверсии гексадиена-1,5 от времени протекания реакции. 1 – $T=373\text{ K}$, 2 – $T=363\text{ K}$, 3 – $T=353\text{ K}$.

Для расчета констант скоростей использовали зависимости в координатах кинетического уравнения первого порядка ($\ln S - t$). Одна из зависимостей при температуре 363 К изображена на рис. 7.

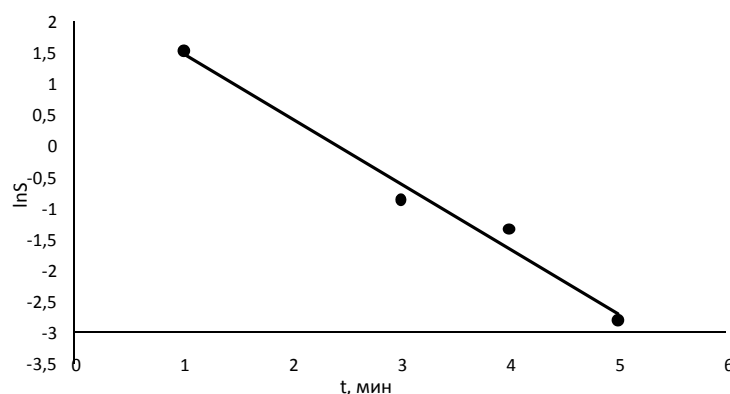


Рис. 7. Зависимость логарифма площади пика гексадиена-1,5 от времени протекания реакции при $T=363\text{ K}$.

Характер полученных графиков линейный, что подтверждает подчинение кинетики реакции первому порядку. Энергию активации определяли из зависимости $\ln k - (1000/T)$. Полученная зависимость характеризуется высоким коэффициентом детерминации ($R^2=0.991$) (рис. 8). Полученные значения констант скоростей, энергии и энтропии активации реакции гидрирования гексадиена-1,5 представлены в табл. 1. Также в этой таблице представлены кинетические параметры гидрирования для исследованной ранее реакции гидрирования гексина-1 на этом катализаторе.

Приведенные данные позволяют сравнить активность катализатора при гидрировании двойных и тройных связей. Из полученных значений видно, что константы скорости гидрирования гексадиена-1,5 больше, чем гексина-1, но энергия активации гидрирования гексадиена-1,5 выше. Такие результаты можно объяснить тем, что энергия активации определяет скорость реакции лишь в ограниченных случаях, когда $\Delta S^\ddagger \rightarrow 0$. Если же $\Delta S^\ddagger < 0$, реакция будет проходить медленнее, чем реакции с той же энергией активации [30, 32]. Следовательно, более высокая скорость реакции

гидрирования гексадиена-1,5 обусловлена меньшим изменением энтропии при образовании активированного комплекса. Это может быть связано с более благоприятной конформацией молекулы гексадиена-1,5 на активном центре катализатора, благодаря которой атомы водорода легче присоединяются по двойной связи гексадиена-1,5, несмотря на то, что в этом случае энергетически более выгодно присоединение водорода по тройной связи гексина-1.

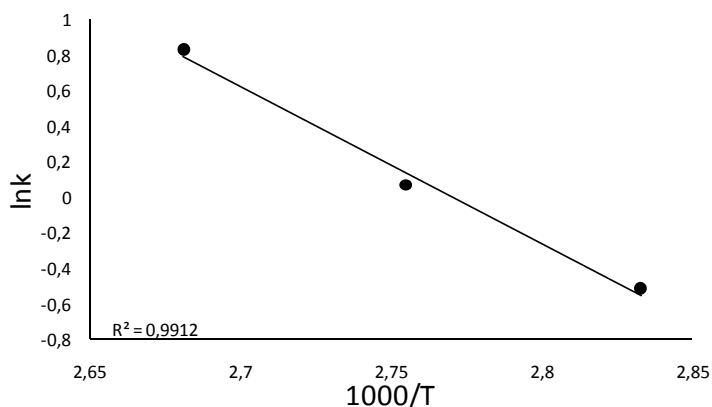


Рис. 8. Зависимость логарифма константы скорости реакции гидрирования гексадиена-1,5 от температуры

Таблица 1. Значения констант скорости, энергий и энтропий активации реакций гидрирования гексадиена-1,5 и гексина-1 до гексена-1 на катализаторе, содержащем наночастицы меди

Субстрат	k , мин ⁻¹			E_A , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
	80°C	90°C	100°C		
Гексадиен-1,5	0.60	1.07	2.30	73.8	85
Гексин-1	0.05	0.06	0.08	24.5	244

Если сравнить полученные данные с литературными источниками, описывающими кинетику гидрирования углеводородов, то энергия активации реакции гидрирования гексадиена-1,5 на исследуемом катализаторе относительно не велика, например, энергия активации реакции гидрирования этилена на катализаторе Адкинса - 44 кДж/моль; реакция гидрирования бутадиена на хромово-алюминиевом катализаторе характеризуется энергией активацией - 85 кДж/моль [33]; энергия активации реакции гидрирования олефинов на катализаторе $\text{Co}_6(\text{ЛК})\text{-PMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет - 57 кДж/моль [34]; энергия активации реакции гидрирования циклогексена на палладиево-имидазольном катализаторе - 42 кДж/моль, а энтропия активации равна - (-170 Дж/(моль·К)) [35].

В работе показана высокая каталитическая активность наночастиц меди в реакциях гидрирования гексадиена-1,5: рассчитаны энергия активации и энтропия образования активированного комплекса и приведен сравнительный анализ этих значений с данными других схожих реакций гидрирования.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-43-02115
p_поволжье_a*

Список литературы

1. Навалихина М.Д., Крылов О.В. // *Успехи химии*. 1998. Т. 7. № 67. С. 656-687.

2. Николаев С.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л. // *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51. № 3. С. 1-5.
3. Николаев С.А., Пермьяков Н.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю. и др. // *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51. № 2. С. 305-309.
4. Буланова А. В., Шафигулин Р. В., Белякова Л. Д., Ларионов О. Г. и др. // *Нанотехнологии*. 2009. № 2. С. 68-72.
5. Митина Е.Г., Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Шишковский И.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. № 1. С. 69.
6. Землянов С.А., Федичев И.С., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 1. С. 119-123.
7. Буланова А.В., Ильина Е.А., Погодина Е.В., Шафигулин Р.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 46. № 6. С. 652-654.
8. Тверитинова Е.А., Житнев Ю.Н., Кулакова И.И., Маслаков К.И. и др. // *Журнал физической химии*. 2015. Т. 89. № 4. С. 679-687.
9. Ерохин А.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И. // *Журнал физической химии*. 2014. Т. 88. № 1. С. 16.
10. Локтева Е.С., Качевский С.А., Туракулова А.О., Голубина Е.В. и др. // *Журнал физической химии*. 2009. Т. 83. № 8. С. 1463-1470.
11. Николаев С.А., Кротова И.Н. // *Нефтехимия*, 2013. Т. 53. № 6. С. 442-448.
12. Ерохин А.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И. и др. // *Журнал физической химии*. 2014. Т. 88. № 1. С. 12-16.
13. Егорова Е. М., Ревина А. А., Ростовщикова Т. Н., Киселева О. И. // *Вестн. Моск. унта. сер. 2. Химия*. 2001. Т. 42. № 5. С. 332-338.
14. Одинцов А.А., Сергеев М.О., Ревина А.А., Боева О.А. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28. № 6. С. 118-121.
15. Ревина А.А., Кузнецов М.А., Бусев С.А., Боева О.А. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 4. С. 434-441.
16. Wang J., Kondrat S. A., Wang Y., Brett G. L., Giles C. et al. // *ACS Catal.* 2015. No 5, pp. 3575-3587.
17. Галкин А. А., Туракулова А. О., Кузнецова Н. Н., Лунин В. В. // *Вестн. Моск. унта. сер. 2. Химия*. 2001. Т. 42. № 5. С. 305-308.
18. Hayashi H., Nakuta Y. // *Materials*, 2010. No 3. pp. 3794-3817.
19. Senkan S. et al. // *Catalysis today*. 2006. Vol. 117. No 1. pp. 291-296.
20. Rousset J.L. et al. // *Journal of Catalysis*. 2001. Vol. 197. No 2. pp. 335-343.
21. Ген М.Я., Миллер А.В. // *Поверхность*. 1983. № 2. С. 150-154.
22. Морозов Ю.Г., Белоусова О.В., Кузнецов М.В. // *Известия высших учебных заведений*. 2011. № 1/3. С. 107-112.
23. Shishkovsky I.V., Bulanova A.V., Morozov Y.G. // *Journal of Material Science and Engineering B*. 2012. Vol. 2. No. 12. pp. 634-639.
24. Morozov Y.G., Belousova O.V., Kuznetsov M.V. // *Inorganic Materials*. 2011. Vol. 47. No 1. pp. 36-40.
25. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. // *Успехи химии*. 2001. Т. 70. № 2. С. 167-181.
26. Boudart M., Rumpf F. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. Vol. 35. No 1-2. pp. 95-105.
27. Roduner E. // *Chem. Soc. Rev.* 2006. No 35. pp. 583-592.
28. Митина Е.Г., Филимонов Н.С., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. и др. // *Вестник СамГУ*. 2015. №10 (132). С. 151-159.
29. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М. Высшая школа. 1974. 400 с.
30. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика гомогенных химических реакций. М. Издательство Московского университета. 1986. 232 с.
31. Pro Finance Service. Available at: <http://www.forexpf.ru/chart> (accessed 18.05.2016).
32. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М. Издательство «Мир» 1978. 216 с.
33. Elnashaie S.S.E.H., Elshishini S.S. Modeling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors. Gordon and Breach Science Publishers. 1993. 478 p.
34. Никкульшин П.А. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Самара. 2015. 475 с.
35. Velu U., Stanislaus A., Virupaiah G., Shivakumaraiah, Balasubramanian V. // *Chin. J. Catal.* 2011. Vol. 32. pp. 280-285.

References

1. Navalihina M.D., Krylov O.V., *Uspehi himii*, 1998, Vol. 7, No 67, pp. 656-687.
2. Nikolaev S.A., Smirnov V.V., Vasilkov A.Yu., Podshibihin V.L., *Kinetika i kataliz*, 2010, Vol. 51, No 3, pp.1-5.
3. Nikolaev S.A., Permyakov N.A., Smirnov V.V., Vasilkov A.Yu. et al., *Kinetika i kataliz*, 2010, Vol. 51, No. 2, pp. 305-309.
4. Bulanova A. V., Shafigulin R. V., Belyakova L. D., Larionov O. G. et al., *Nanotekhnologii*, 2009, No 2, pp. 68-72.
5. Mitina E. G., Shafigulin R. V., Bulanova A. V., Shishkovskiy I.V., *Fizikokhimiya poverhnosti i zashita materialov*, 2014, Vol. 50, No 1, pp. 69-71.
6. Zemlyanov S.A., Fedichev I.S., Shafigulin R.V., Bulanova A.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy,i*, 2012, Vol. 12, No 1, pp. 119-123.
7. Bulanova A.V., Il'ina E.A., Pogodina E.V., Shafigulin R.V., *Fizikokhimiya poverhnosti i zashita materialov*, 2011, Vol. 46, No 6, pp. 652-654.
8. Tveritina E.A., Zhitnev Yu.N., Kulakova I.I., Maslakov K.I. et al., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2015, Vol. 89, No 4, pp. 679-687.
9. Yerokhin A.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2014, Vol. 88, No 1, pp. 16.
10. Lokteva E.S., Kachevsky S. A., Turakulova A.O., Golubina E.V. et al., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2009, Vol. 83, No 8, pp. 1463-1470.
11. Nikolaev S. A., Krotova I. N., *Neftekhimiya*, 2013, Vol. 53, No 6, pp. 442-448.
12. Yerokhin A.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I. et al., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2014, Vol. 88, No 1, pp. 12-16.
13. Egorova E.M., Revin A.A., Rostovshchikova T.N., Kiselyov O.I. , *Vestnik Moskovskogo universiteta. seriya. 2. Himiya*, 2001, Vol. 42, No 5, pp. 332-338.
14. Odintsov A.A., Sergeev M.O., Revina A.A., Boeva O.A., *Uspehi v himii i himicheskoy tekhnologii*, 2014, Vol. 28, No 6, pp. 118-121.
15. Revina A.A., Kuznetsov M.A., Busev S.A., Boeva O.A. et al., *Fizikokhimiya poverhnosti i zashita materialov*, 2013, Vol. 49, No 4, pp. 434-441.
16. Wang J., Kondrat S. A., Wang Y., Brett G. L., Giles C. et al. , *ACS Catal*, 2015, No 5, pp. 3575-3587.
17. Galkin A.A., Turakulova A.O., Kuznetsov N.N., Lunin V.V., *Vestnik Moskovskogo universiteta. seriya. 2. Himiya*, 2001, Vol. 42, No 5, pp. 305-308.
18. Hayashi H., Hakuta Y. , *Materials*, 2010, No 3, pp. 3794-3817.
19. Senkan S. et al., *Catalysis today*, 2006, Vol. 117, No 1, pp. 291-296.
20. Rousset J.L. et al., *Journal of Catalysis*, 2001, Vol. 197, No 2, pp. 335-343.
21. Gene M.Ya., Miller A.V., *Poverhnost*, 1983, No 2, pp. 150-154.
22. Morozov Yu.G., Belousova O. V., Kuznetsov M.V., *Izvestiya visshih uchebnyh zavedeniy*, 2011, No 1/3, pp. 107-112.
23. Shishkovskiy I.V., Bulanova A.V., Morozov Y.G., *Journal of Material Science and Engineering B*, 2012, Vol.2, No12, pp. 634-639.
24. Morozov Y.G., Belousova O.V., Kuznetsov M.V., *Inorganic Materials*, 2011, Vol. 47, No 1, pp. 36-40.
25. Bukhtiyarov V. I., Slinko M. G., *Uspehi himii*, 2001, Vol. 70, No 2. pp. 167-181.
26. Boudart M., Rumpf F., *React. Kinet. Catal. Lett*, 1987, Vol. 35, No 1-2, pp. 95-105.
27. Roduner E., *Chem. Soc. Rev*, 2006, No 35, pp. 583-592.
28. Mitina E.G., Filimonov N. S., Shafigulin R. V., Bulanova A.V., et al., *Vestnik SamGU*, 2015, No 10 (132), pp. 151-159.
29. Emanuel N.M., Knorre D.N. Kurs himicheskoy kinetiki, M., Vysshaya shkola, 1974, 400 p.
30. Semiohin I.A., Strahov B.V., Osipov A.I., *Kinetika gomogennyh himicheskikh reakcij*, M., Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta, 1986, 232 p.
31. Pro Finance Service. Available at: <http://www.forexpf.ru/chart> (accessed 18.05.2016).
32. Avery H.E., Basic reaction kinetics and mechanisms, Macmillan, 1974, 2016 p.
33. Elnashaie S.S.E.H., Elshishini S. S., Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors / Gordon and Breach Science Publishers, 1993, 478 p.
34. Nikul'shin P.A. Diss. d. chem. nauk.. Samara, 2015, 475 p.

35. Velu U., Stanislaus A., Virupaiah G., Shivakumaraiah, Balasubramanian V., *Chin. J. Catal.*, 2011, Vol. 32, pp. 280-285.

Шубина Елена Геннадьевна - аспирант кафедры физической химии и хроматографии Самарского национального исследовательского университета, Самара

Филимонов Николай Сергеевич, магистрант кафедры физической химии и хроматографии Самарского национального исследовательского университета, Самара

Шафигулин Роман Владимирович - к.х.н. доцент Самарского национального исследовательского университета, Самара

Буланова Анжела Владимировна - д.х.н., профессор Самарского национального исследовательского университета, Самара

Шишковский Игорь Владимирович, д. ф.-м. н., старший научный сотрудник (основное место работы), Лаборатория Технологических лазеров, Самарский филиал ФИАН, главный научный сотрудник в Лаборатории инновационных аддитивных технологий МГТУ – СТАНКИН, Москва

Морозов Юрий Георгиевич - д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Московская обл., Черноголовка

Shubina Elena G. - graduate student of the Department of Physical Chemistry and chromatography of the Samara University, Samara, E-mail: ktyfvbn@mail.ru

Filimonov Nikolay Sergeevich, master student of the Department of Physical Chemistry and chromatography of the Samara University, Samara

Shafigulin Roman V. - Ph.D. Associate Professor of Samara State University, Samara

Bulanova Angela V. - Ph. D., Professor of Samara University, Samara

Shishkovsky Igor V. - doctor of physico-mathematical Sciences, senior research fellow (primary job), Laboratory of Technological lasers, Samara branch of the Lebedev physical Institute, principal researcher in the Laboratory of innovative additive technologies MSTU - STANKIN, Samara

Morozov Yuri G. - doctor of physico-mathematical Sciences, leading researcher of the Institute of structural Macrokinetics and problems of materials science, Chernogolovka