

Токранов Александр Александрович

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕЗОПОРИСТЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ
(Tb, Ce, Ag, Ni)**

1.4.4. Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» на кафедре физической химии и хроматографии

Научный руководитель:

Буланова Анджела Владимировна

доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Ланин Сергей Николаевич

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,

Яшкин Сергей Николаевич

доктор химических наук, профессор кафедры аналитической и физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Защита состоится «15» мая 2025 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета 24.2.392.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. I, Институт химии СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» (410012, г. Саратов, ул. Университетская, д. 42) и на сайте <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-03/kandidatskaya-dissertaciya-tokranov>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент

Русанова Т.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Мезопористые силикагели широко применяются в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов в различных областях промышленности. Поверхность мезопористых силикагелей легко модифицируется и приобретает необходимые для решения конкретных задач свойства. Так, допирование металлами различной природы, такими как редкоземельные элементы и d-металлы, позволяет значительно увеличить активность и селективность мезопористых твердых материалов. Наиболее простым и универсальным методом получения мезопористых силикагелей является темплатный синтез, в ходе проведения которого оказывается возможным контролировать текстурные и морфологические характеристики получаемого кремнеземного пористого материала: диаметр, объем пор и площадь поверхности. Сравнительно небольшое количество статей посвящено влиянию природы редкоземельных элементов (РЗЭ) на физико-химические свойства материалов. Среди множества различных материалов, содержащих РЗЭ, материалы, содержащие лантан, церий, ниобий, тербий и диспрозий привлекли особое внимание в качестве адсорбентов и катализаторов. Анализ литературы показал, что добавление РЗЭ увеличивается дисперсность металла-модификатора на поверхности синтезируемого материала, что приводит к образованию большего количества активных центров.

Актуальность применения модифицированных кремнеземов в адсорбции обусловлена их высокой эффективностью в решении современных экологических и технологических задач. В условиях усиливающегося внимания к вопросам охраны окружающей среды модифицированные кремнеземы играют важную роль в очистке сточных вод, воздуха и других сред от вредных примесей, таких как тяжелые металлы, органические загрязнители и токсичные газы. Модифицирование силикагелей различными металлами позволяет направленно улучшать их сорбционные свойства для решения конкретных задач. Для понимания механизма каталитических реакций, протекающих на иммобилизованных наночастицах металлов, необходима информация как о силе и природе их взаимодействия с реагентами и носителями, так и о электронодонорных и электроноакцепторных характеристиках самой поверхности носителей. Современные методы исследования позволяют получать достоверные знания о таких характеристиках материалов.

Селективное гидрирование является одним из важнейших процессов в химической промышленности, имеющим широкое применение в различных отраслях, включая нефтехимическую, фармацевтическую и пищевую промышленность. Одним из ключевых аспектов этого процесса является его использование для получения высокочистых соединений, а также для удаления нежелательных примесей из нефтяных фракций, таких как ацетиленовые углеводороды, которые могут негативно влиять на качество и стабильность конечного продукта. Ацетиленовые углеводороды являются реакционноспособными соединениями, которые присутствуют в топливах и других продуктах нефтепереработки как примеси, что может привести к снижению качества топлива. В связи с этим возникает необходимость в эффективных методах удаления ацетиленовых углеводородов до минимально допустимого уровня. Один из наиболее перспективных методов решения этой задачи – каталитическое селективное гидрирование.

Таким образом, получение новых материалов на основе модифицированных силикагелей для использования их в качестве адсорбентов и катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов является актуальной проблемой, решение которой способствует разработке эффективных экологически безопасных и энергосберегающих процессов в различных отраслях промышленности.

Цель работы состояла в оценке возможности применения полученных мезопористых силикагелей, модифицированных Tb, Ce, Ag и Ni, в качестве адсорбентов и катализаторов селективного гидрирования.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) оптимизировать методику получения мезопористого силикагеля темплатным методом в щелочной среде при атмосферном давлении;
- 2) исследовать влияние природы допантов – тербия и церия, модификаторов – никеля и серебра на физико-химические особенности мезопористых силикагелей;
- 3) определить адсорбционные характеристики синтезированных образцов методом обращенной газовой хроматографии;
- 4) установить связь между термодинамическими характеристиками адсорбции и селективностью в реакции гидрирования смесей непредельных углеводородов;
- 5) изучить возможность применения полученных материалов в качестве эффективных и селективных катализаторов гидрирования бензола, ксилолов, смесей гексин-1/гексен-1, гептин-1/гептен-1.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- 1) осуществлен синтез мезопористых силикагелей, допированных тербием и церием, модифицированных никелем и серебром, темплатным методом в щелочной среде при атмосферном давлении.
- 2) изучены физико-химические характеристики поверхности синтезированных материалов.
- 3) получены физико-химические характеристики адсорбции соединений, склонных к различным видам межмолекулярных взаимодействий, на мезопористых силикагелях, допированных тербием и церием, модифицированных никелем и серебром, позволяющие определить оптимальные условия проведения процесса адсорбции.
- 4) установлена связь адсорбционных свойств полученных образцов с их селективностью при гидрировании смесей гексин-1/гексен-1, гептин-1/гептен-1, позволяющая прогнозировать каталитические свойства материалов на основе мезопористых силикагелей, модифицированных металлами.
- 5) определены условия эффективного гидрирования некоторых ароматических и ацетиленовых углеводородов на полученных материалах, используемых в качестве катализаторов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработан метод синтеза мезопористых силикагелей, допированных редкоземельными и модифицированных переходными металлами, с развитой поверхностью, в щелочной среде без использования автоклава.

Комплексное исследование сорбционных свойств мезопористых силикагелей, допированных тербием или церием, модифицированных никелем или серебром, позволило установить связь между природой металла и термодинамическими характеристиками полученных образцов, которые могут использоваться как сорбенты для селективного извлечения ароматических углеводородов из водных растворов.

Разработана методика селективного гидрирования смесей непредельных углеводородов, показано, что полученные материалы являются перспективными катализаторами гидрирования.

Методы исследования. Структура и морфологические свойства модифицированных мезопористых силикагелей исследованы физико-химическими методами: ИК-Фурье-спектроскопией, порошковым рентгенофазовым анализом, сканирующей электронной микроскопией. Количественное определение металлов проводили методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Удельную поверхность полученных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции-

десорбции азота. Сорбционные свойства исследовали методом обращенной газовой хроматографии.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальных исследований на базе Самарского государственного исследовательского университет имени академика С.П. Королева, систематизации и интерпретации полученных результатов, написании статей совместно с соавторами, выступлении с докладами на конференциях.

Основными научными результатами и положениями, которые автор выносит на защиту, являются:

1. методика синтеза адсорбентов, на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием и церием, модифицированного никелем и серебром с развитой удельной поверхностью;
2. результаты определения текстурных и морфологических характеристик мезопористых силикагелей, допированных тербием и церием, модифицированного никелем и серебром;
3. экспериментальные данные о термодинамических характеристиках адсорбции органических соединений, относящихся к различным классам, на адсорбентах на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием и церием, модифицированного никелем и серебром;
4. экспериментальные данные о взаимосвязи адсорбционных свойств полученных материалов с их селективностью в реакциях гидрирования смесей гексен-1/гексин-1 и гептен-1/гептин-1;
5. экспериментальные данные об эффективности и селективности катализаторов на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием или церием, модифицированного никелем или серебром в реакциях гидрирования ароматических и ацетиленовых углеводородов.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечена проведением исследования на сертифицированном оборудовании, статистической обработкой и высокой воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, хорошо согласующихся с литературными данными.

Апробация результатов. Результаты настоящей работы представлены и обсуждены на IV-VI Всероссийской с международным участием школе-конференции «Материалы и технологии XXI века». (Казань, 2021-2023), Всероссийском симпозиуме "Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях" (Севастополь, 2021,2023), VII-VIII Всероссийской конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2022-2024), Девятом всероссийском симпозиуме и школе-конференция молодых ученых "Кинетика и динамика сорбционных процессов" (Москва, 2022), Всероссийском научно-практическом семинаре «Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке» (Самара, 2023), The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8) (Новосибирск, 2023), VII Всероссийской научной конференции "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов" (Суздаль, 2023), XII International Conference M45 Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-XII) (Владимир, 2023), IV Всероссийской научно-практической конференции «Инновации и «зелёные» технологии» (Самара, 2024), Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием): «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сочи, 2024).

Опубликование результатов работы. Материалы диссертации опубликованы в 27 научных трудах, в том числе 9 статьях – в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской

Федерации, а также в 18 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников из 184 наименований, содержит 141 страницу общего текста, включая 52 рисунка и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведены актуальность работы, научная новизна и ее практическая и теоретическая значимость, методология и методы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, а также выдвинуты положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором приведена информация о видах мезопористых материалов и основных методах их синтеза, проанализированы особенности адсорбции на мезопористых материалах, рассмотрены материалы на основе мезопористого силикагеля, применяемые в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов.

Во второй главе дано описание объектов и методов исследования. Представлена оптимизированная методика синтеза мезопористых силикагелей (МС), допированных тербием или церием, модифицированных никелем и серебром (Тб/МС, Се/МС, Тб-Ni/МС, Тб-Ag/МС, Се-Ag/МС, Се-Ni/МС, Ni-Ag/Тб-МС). Оптимизированная методика темплатного синтеза проводилась при атмосферном давлении и включает в себя три этапа: на первом происходит образование кремнеземной сетки вокруг темплата (цетилтриметиламмония бромида) в щелочной среде, на втором этапе формируется система мезопор при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение 48 часов, производится удаление темплата в муфельной печи при 650 °С, на третьем этапе полученные образцы модифицировали наночастицами металлов (рис.1). При получении допированных тербием или церием образцов соль соответствующего металла добавлялась на первом этапе синтеза. Для модифицирования мезопористого кремнезема металлами образец помещали в спиртовой раствор нитрата никеля или водный раствор нитрата серебра, перемешивали в течение 30 минут и подвергали температурной обработке при 450 °С в токе водорода в течение 5 часов для восстановления никеля и при 550°С в течение 5-х часов до разложения нитрата серебра. При получении мезопористого силикагеля, допированного тербием, модифицированного одновременно никелем и серебром (Ni-Ag/Тб-МС), образец Тб/МС помещали в водно-спиртовой раствор солей нитрата никеля и серебра, перемешивали в течение 30 минут и подвергали температурной обработке при 450 °С в токе водорода в течение 5 часов для восстановления никеля и серебра.

В этой главе также описаны условия исследования адсорбционных свойств синтезированных образцов методом обращенной газовой хроматографии, приведены основные формулы для расчета термодинамических характеристик адсорбции; приведены условия исследования кинетики гидрирования непредельных и ароматических углеводородов, формулы для теоретического расчета энергии активации и энтропии образования активированного комплекса.

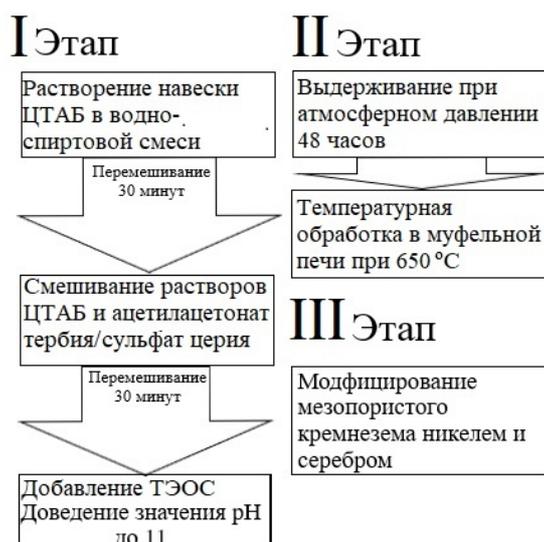


Рис.1 Схема темплатного синтеза образцов на основе мезопористого силикагеля.

В третьей главе приведены данные исследований текстурных и морфологических характеристик синтезированных образцов. Полученные образцы материалов на основе мезопористого силикагеля, допированного тербием, церием и модифицированного никелем, серебром, исследованы различными методами: низкотемпературной адсорбции-десорбции, инфракрасной спектроскопии Фурье (ИК), спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP), рентгеноструктурного анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Поверхностные и объемные характеристики для синтезированных образцов были получены по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с использованием адсорбционного порозиметра Quantochrome Autosorb-1. Полученные изотермы по классификации по Брунауэру (или классификация по Брунауэру – Демингу–Демингу–Теллеру) относятся к IV и V типам, имеющим участок, характерный для протекания капиллярной конденсации на мезопористых материалах (рис.2). По классификации характерных типов формы петель гистерезиса, предложенной комиссией ИЮПАК полученные изотермы относятся к типу H3, встречающемуся у материалов с щелевидной формой пор.

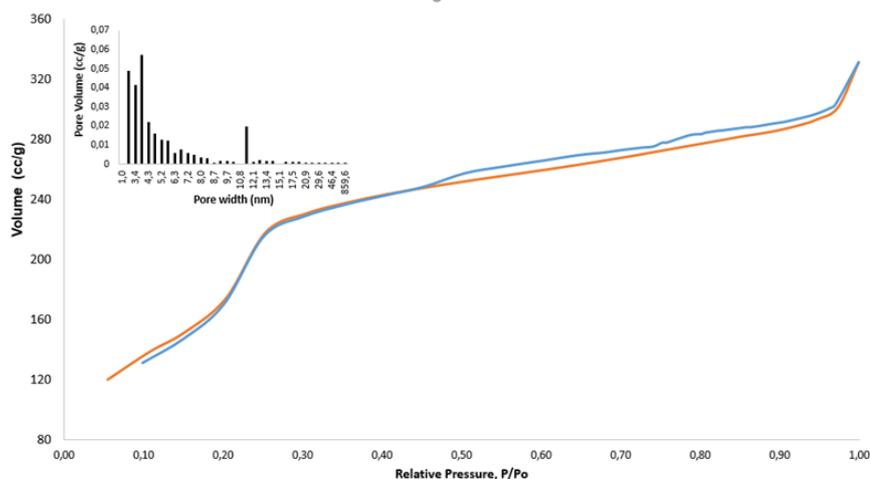


Рис.2. Изотермы адсорбции – десорбции азота и распределение пор по размеру для Tb-Ag/MS.

Все синтезированные образцы характеризуются узким распределением пор по размерам. Для образцов МС, Се-Ag/МС и ТЬ-Ni/МС наблюдается узкое распределение пор с максимумами при 3.5, 2 и 3 нм соответственно, что свидетельствует об образовании упорядоченной структуры мезопор. Для образца ТЬ-Ag/МС характерно наличие широкого максимума на кривых распределения в диапазоне 2-10 нм.

Рассчитанные из полученных изотерм методом Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ) значения площади поверхности образцов полученных материалов, методами Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН) и теорией функционала плотности - объемы пор и их эффективные диаметры приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения удельной площади поверхности и текстурных характеристик пор для всех синтезированных образцов

Образец	S (БЭТ) (м ² /г)	V _{пор} (ВЖН _{дес}) (см ³ /г)	D _{эф} (ВЖН _{дес}) (нм)	D _{эф} (DFT) (нм)	V _{пор} (DFT) (см ³ /г)	T-plot	
						S _{микро} (м ² /г)	V _{микро пор} (см ³ /г)
МС	985±14	0.31	3.05	2.77	0.65	605	0.65
Се/МС	1213±25	0.45	3.82	2.77	0.76	691	0.33
ТЬ/МС	792±15	1.39	3.85	3.32	0.87	-	-
Се-Ni/МС	503±10	0.31	3.05	2.65	2.79	337	0.44
ТЬ-Ni/МС	281±5	0.70	3.43	3.43	0.70	-	-
Се-Ag/МС	765±20	0.20	3.85	2.53	0.43	617	0.29
ТЬ-Ag/МС	461±15	0.72	3.43	3.47	0.60	-	-
Ni-Ag/ТЬ-МС	481±15	0.28	3.87	2.77	0.42	208	0.13

Установлено, что при допировании тербием объем мезопор силикагеля значительно выше, чем при допировании церием, можно предположить, что в общую поверхность в катализаторах Се-Ag/МС, Се-Ni/МС большой вклад вносят микропоры. В образцах ТЬ-Ag/МС и ТЬ-Ni/МС общая поверхность формируется в основном за счет мезопор, в Ni-Ag/ТЬ-МС системой из мезо- и микропор.

Для изучения структуры синтезированных образцов использовали метод рентгенофазового анализа (XRD) с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Япония) с графитовым монохроматором и медным антикатодом (Cu – K α излучение, $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$).

Пики рентгеновской дифракции в малоугловой области используются для проверки дальнего упорядочения мезопор в материалах со структурой типа МСМ-41. В синтезированных образцах наблюдается широкий пик в области 4.4° (200) и более узкий пик в области 4.8° (210), что указывает на то, что образцы имеют структуру, аналогичную МСМ-41. В области более высоких значений угла 2 θ можно наблюдать одну широкую полосу (без пика) с максимумом для 2 $\theta \sim 25^\circ$, что доказывает присутствие аморфной фазы, типичной для мезопористых кремнеземов (рис.3а).

В широкоугольной области диаграммы Се/МС (рис.3б) рефлексы 2 $\theta = 28,5^\circ, 32,9^\circ, 47,3^\circ, 56,2^\circ$ демонстрируют наличие мелких кристаллитов церия. На дифрактограммах обнаружен пик тербия при 2 $\theta = 26,4^\circ$, соответствующий индексу Бравэ (110) (рис.3в). Наличие серебра в виде металлической фазы подтверждается рефлексами (2 $\theta = 38,12^\circ, 44,75^\circ, 54,4^\circ$). Наличие никеля в виде металлической фазы подтверждается соответствующими рефлексами (2 $\theta = 44,5^\circ, 51.9^\circ, 76.4^\circ$) на дифрактограммах.

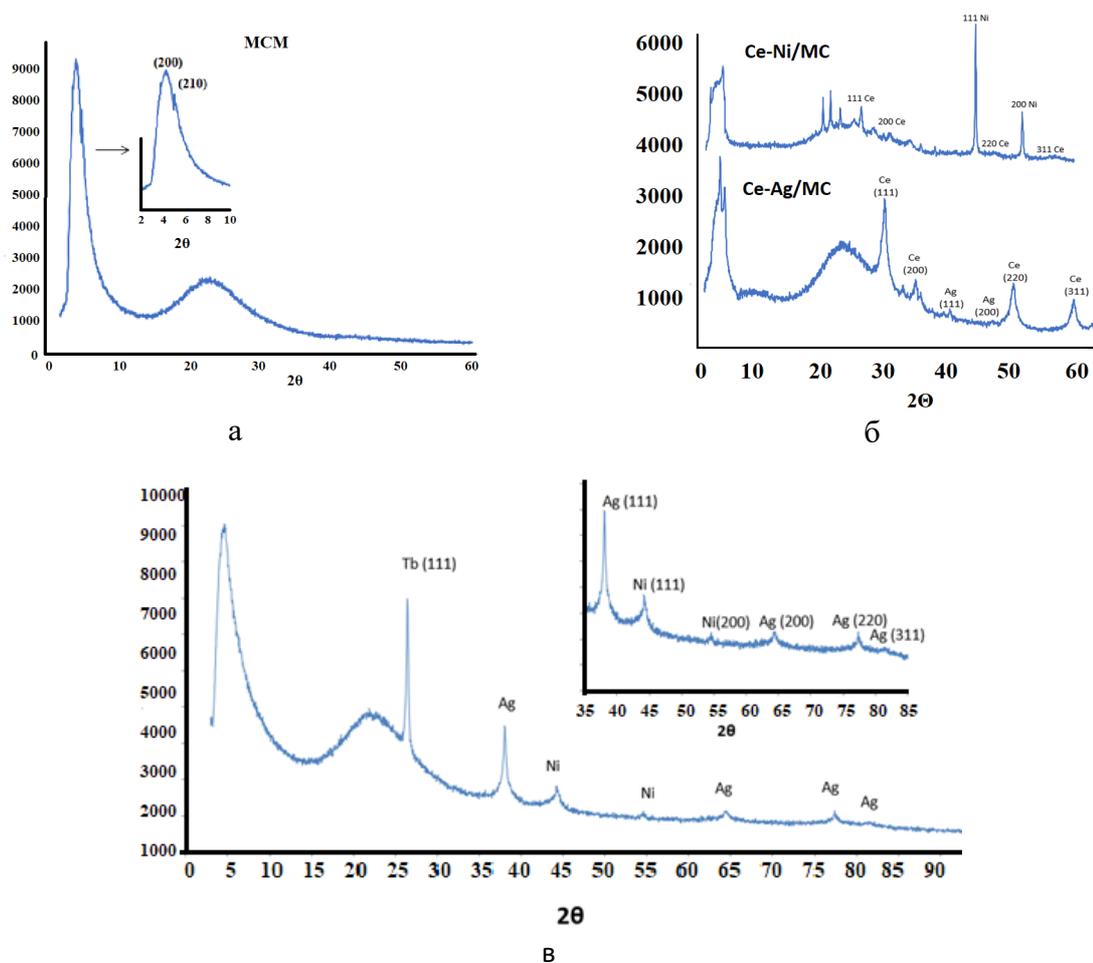


Рис. 3. Диффрактограмма образцов: а) МС, б) Ce-Ni/MC, Ce-Ag/MC, в) Ni-Ag/Tb-MC .

Используя соответствующие данные и уравнение Шерера был определен средний размер частиц кремнезема. Установлено, что размер частиц находится в интервале 3-33 нм. При допировании МС средний размер частиц уменьшается для Ce/MC, Tb/MC от 4 до 3,8 и 3,3 нм соответственно, что может быть связано со встраиванием редкоземельного элемента в структуру и изменением решетки силикагеля. Размеры кристаллитов никеля на поверхности Ce-Ni/MC составляют 32,5 нм, Tb-Ni/MC – 30,7 нм. Наночастицы серебра на Ce-Ag/MC достигают 24,8 нм, Tb-Ag/MC – 23,1 нм. Наночастицы серебра и никеля на поверхности Ni-Ag/Tb-MC меньше (Ag-11,9 нм, Ni-13,8 нм), вероятно совместное присутствие металлов на поверхности силикагеля ведет к перекрытию наночастиц, что препятствует росту кристаллитов.

Количественное определение образцов проводили методом ICP. Концентрации металлов в полученных образцов составили: Tb-Ni/MC- Ni – 7% масс, Tb – 1,4 % масс; Tb-Ag/MC- Ag – 6.4% масс, Tb – 1.8 % масс; Ce-Ni/MC- Ni – 6.8% масс, Ce – 2.3% масс; Ce-Ag/MC- Ag – 6.4% масс., Ce – 2.2 % масс.

Для характеристики структуры и состава полученного силикагеля использовали метод ИК-спектроскопии Фурье. Инфракрасные спектры образцов показывают симметричную полосу валентных колебаний около 800 см^{-1} и асимметричную полосу колебаний около 1080 см^{-1} , характерную для тетраэдрических структурных единиц SiO_4 . В ИК-спектре синтезированных образцов силикагеля были идентифицированы основные характеристические полосы 1092 и 970 см^{-1} , отвечающие колебаниям связей Si–O–Si и Si–OH соответственно (рис.4). Отсутствие этих полос в спектре полученных образцов указывает на полное удаление темплата ЦТАБ при кальцинации. Полоса около 960 см^{-1}

используется для характеристики внедрения ионов металлов в каркас кремнезема как валентных колебаний Si-O, возмущенных соседними ионами металлов. В ряде работ смещение этой полосы используется для подтверждения внедрения атомов металла в стенки пор образцов.

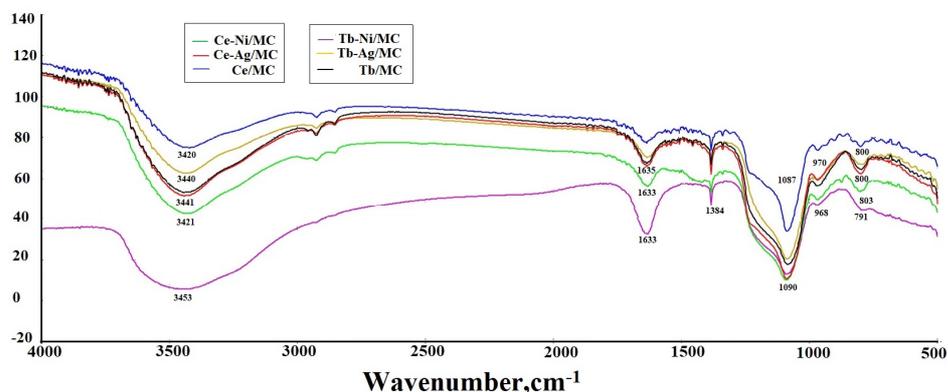


Рис. 4. ИК-спектр для Tb/MC, Tb-Ni/MC, Tb-Ag/MC, Ce/MC, Ce-Ni/MC, Ce-Ag/MC.

Методом СЭМ установлено, что частицы всех синтезированных мезопористых силикагелей имеют форму близкую к сферической (рис.5). Средний размер частиц мезопористого силикагеля, допированного церием в несколько раз больше, чем у допированного тербием (250 и 100 нм соответственно). Наиболее однородными являются частицы Ce-Ag/MC, средний размер составляет 250 нм. Для образцов Tb-Ni/MC, Ce-Ni/MC, Tb-Ag/MC наблюдаются сильно агрегированные частицы, состоящие из кристаллитов размером в диапазоне 30–300 нм.

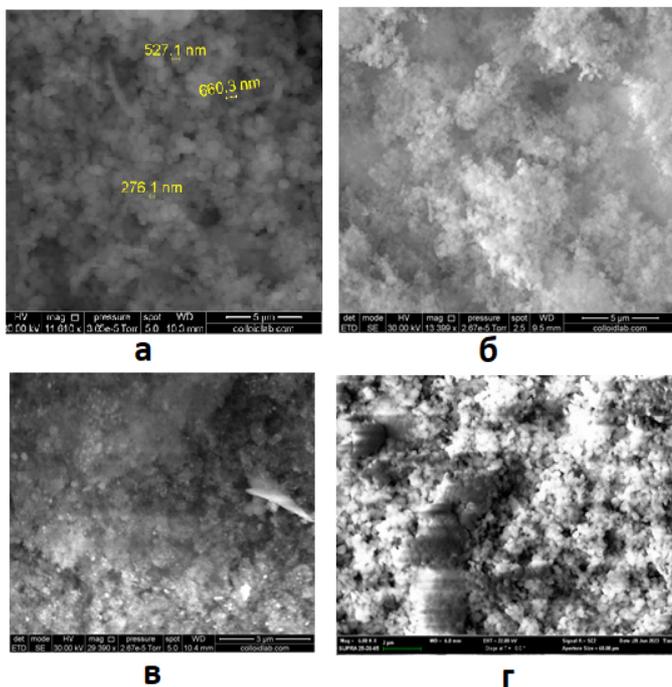


Рис.5. СЭМ - фотографии образцов а) MC, б) Ce/MC в) Tb-Ni/MC, г) Ce-Ag/MC.

отсутствию хемосорбции адсорбатов и постоянстве адсорбционных свойств исследованных образцов при выбранных условиях проведения экспериментов.

В четвертой главе приведены результаты исследования адсорбции соединений, склонных к различным видам межмолекулярных взаимодействий на мезопористом силикагеле, допированном тербием, церием и модифицированном никелем, серебром. При всех равновесных давлениях адсорбция выбранных адсорбатов на чистом MC и модифицированных образцах при повышении температуры уменьшалась, что указывает на физический характер адсорбции. Это подтверждается также воспроизводимостью параметров элюационных зон адсорбатов при их повторном измерении, что свидетельствует об

Из температурных зависимостей констант Генри рассчитывали значения теплот адсорбции (\bar{Q}_I), изменения дифференциальных энтропий адсорбции ($\Delta\bar{S}_I^0$) (табл.2). Полученные $K_{1,c}$ сред. ($\text{см}^3/\text{м}^2$), \bar{Q}_I (кДж/моль) и $\Delta\bar{S}_I^0$ (Дж/(моль*К)) для некоторых адсорбентов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Величины $K_{1,c}$ сред. ($\text{см}^3/\text{м}^2$), \bar{Q}_I (кДж/моль) и $\Delta\bar{S}_I^0$ (Дж/(моль*К)) для тестовых адсорбатов на МС, Tb-Ni/МС, Ni-Ag/Tb-МС

Адсорбат	$K_{1,c}$ сред.	МС		$K_{1,c}$ сред.	Tb-Ni/МС		$K_{1,c}$ сред.	Ni-Ag/Tb-МС	
		\bar{Q}_I	$-\Delta\bar{S}_I^0$		\bar{Q}_I	$-\Delta\bar{S}_I^0$		\bar{Q}_I	$-\Delta\bar{S}_I^0$
Гексан	0.0077	30.1	113.6	0.0131	30.6	117.1	0.0810	30.4	108.4
Гептан	0.0160	33.2	114.4	0.0269	34.7	111.3	0.1673	34.9	108.8
Октан	0.0290	35.8	114.9	0.0531	39.5	116.5	0.3246	39.7	109.0
Метанол	0.0199	40.7	128.9	0.0363	26.2	88.2	0.1181	29.2	85.5
Этанол	0.0233	31.8	108.6	0.0478	20.7	84.4	0.3206	31.4	50.0
Бензол	0.0223	30.2	113.0	0.0233	28.1	102.9	0.2334	28.5	50.5
Нитрометан	0.0441	36.5	113.1	0.0676	42.3	120.9	0.1659	38.2	110.4
Ацетон	0.1316	64.2	164.0	0.1239	48.2	134.1	0.3926	52.8	121.4
м-Ксилол	0.0897	49.3	141.2	0.1111	40.2	124.7	0.7496	40.6	63.4
п-Ксилол	0.0854	47.1	129.1	0.1108	38.5	115.8	0.5530	40.8	89.2
о-Ксилол	0.0809	40.1	110.5	0.1085	36.4	108.5	0.2564	36.2	69.6
Ацетонитрил	0.0906	49.3	136.9	0.1143	37.1	101.8	0.5688	40.3	119.8
Этилацетат	0.1022	63.1	141.1	0.1160	68.5	189.6	0.2038	64.4	113.4
Циклогексен	0.0185	33.8	114.5	0.0210	30.4	110.7	0.6771	27.8	52.5

На основе полученных значений констант Генри и теплот адсорбции установлено, что на адсорбцию различных классов соединений существенное влияние оказывают как природа металла-допанта, так и металла-модификатора. Выявлено, что величины теплот адсорбции для алканов незначительно выше на модифицированных образцах, что свидетельствует об их большей склонности к дисперсионным взаимодействиям. Из данных, приведенных в таблице 2 видно, что при допировании и модифицировании мезопористого силикагеля, теплоты адсорбции метанола и этанола ниже, чем на не модифицированном МС. Спирты в силу высокой полярности проявляют высокое сродство к поверхности силикагеля, образуя водородные связи с гидроксильными группами поверхности, удаление которых с поверхности силикагеля на этапах модифицирования и термальной обработки, приводит к снижению сорбции спиртов.

Высокие значения теплот адсорбции нитрометана на МС, Ni-Ag/Tb-МС объясняются увеличением теплоты специфических взаимодействий при адсорбции в микропорах. Наибольшее значение теплота адсорбции нитрометана имеет на Tb-Ni/МС, поверхность которого не содержит микропор; молекулы нитрометана, проявляющие электроноакцепторные свойства, способны взаимодействовать с электронами металлов на поверхности модифицированного силикагеля и возможно образование ассоциатов с поверхностью за счет донорно-акцепторной связи. Снижение значений теплот адсорбции соединений, обладающих электронодонорными свойствами (ацетон, спирты, ароматические углеводороды) и высокие значения теплот адсорбции молекул нитрометана и этилацетата с преобладающими электроноакцепторными свойствами, указывает на то, что поверхность Tb-Ni/МС и Ni-Ag/Tb-МС имеет электронодонорный (основной) характер. С увеличением объема пор (табл.1) теплота адсорбции этилацетата увеличивается в ряду $Q_{\text{этилацетат}}(\text{МС}) < Q_{\text{этилацетат}}(\text{Ni-Ag/Tb-МС}) < Q_{\text{этилацетат}}(\text{Tb-Ni/МС})$.

Теплоты адсорбции ароматических углеводородов (бензола, ксилолов), молекулы которых обладают системой сопряженных π -связей, ниже теплот адсорбции чистого мезопористого силикагеля. Это может быть связано с тем, что на чистом силикагеле сорбция ароматических углеводородов в основном обусловлена π - π взаимодействиями, в результате высокотемпературного синтеза исследуемых адсорбентов происходит дегидроксилирование силикагеля, и сорбция ароматических углеводородов на полученных материалах происходит за счет дисперсионных взаимодействий с теплотой, сопоставимыми с теплотами адсорбции n -алканов. На образце Ni-Ag/Tb-МС для циклических углеводородов с появлением в структуре одной или трех кратных связей теплота адсорбции снижается: \overline{Q}_1 циклогексан > \overline{Q}_1 циклогексен > \overline{Q}_1 бензол. Наличие кратных связей ведет к увеличению теплот адсорбции за счет проявления водородных связей π -электронов с гидроксилами и образования π -комплексов молекул с активными центрами на поверхности силикагеля, кроме того, возможно образование связей по донорно-акцепторному механизму с никелем или серебром – слабая хемосорбция.

Из корреляции между теплотой и энтропией адсорбции для тестовых адсорбатов на синтезированных образцах можно сделать вывод, что энтропийный фактор играет доминирующую роль в адсорбции тестовых соединений (рис.6). При адсорбции на Се-Ni/МС влияние оказывает теплота адсорбции.

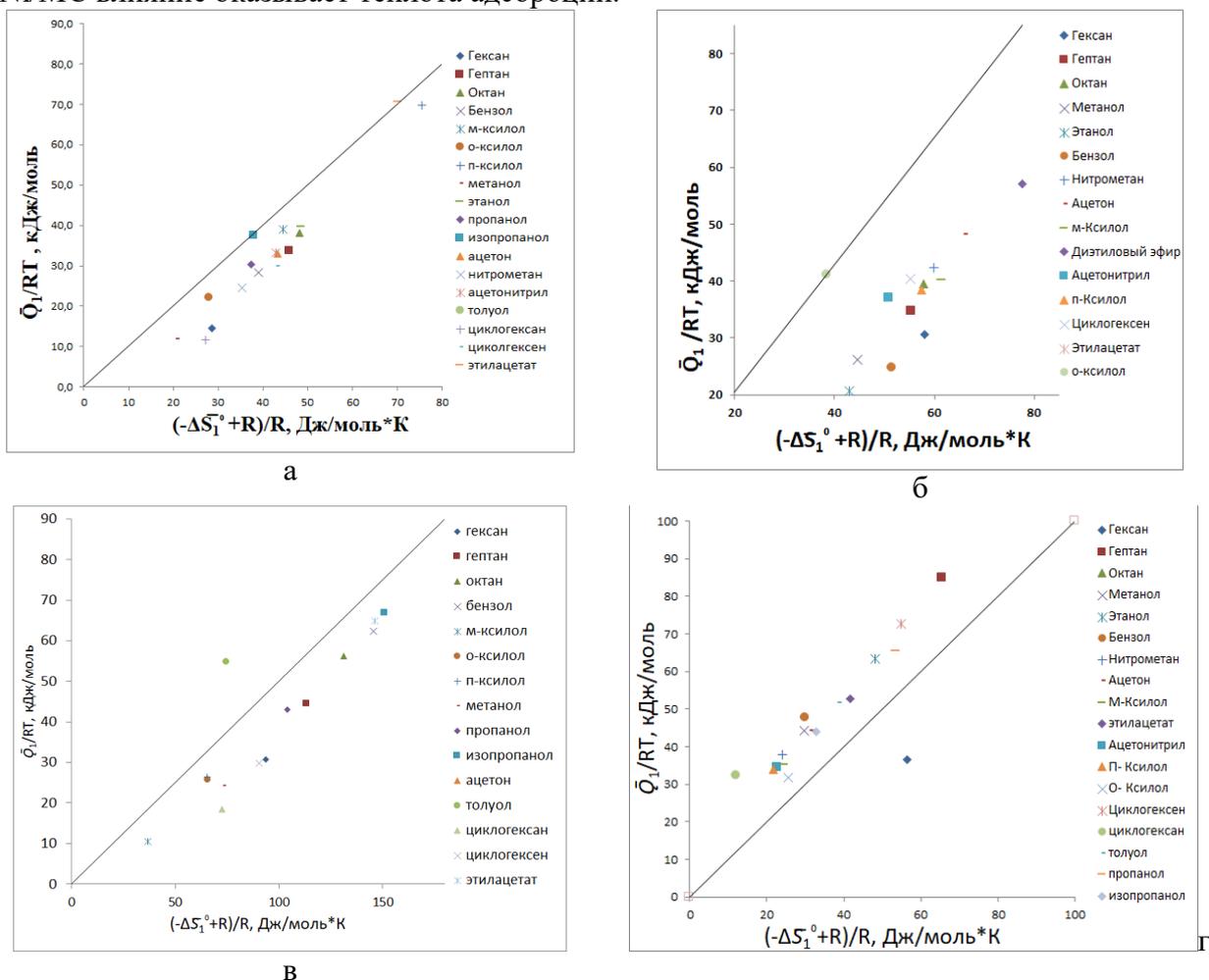


Рис.6. Термодинамическая зависимость между теплотой адсорбции и изменением энтропии для исследуемых соединений: а) Tb-Ag/МС; б) Tb-Ni/МС; в) Се-Ag/МС, г) Се-Ni/МС.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что величины теплот адсорбции определяется составом и структурой поверхности адсорбентов. Теплоты адсорбции соединений, склонных к специфическим взаимодействиям выше для Ce-Ni/МС и Ce-Ag/МС. Более низкой адсорбционной активностью обладает мезопористый силикагель, допированный тербием, модифицированный серебром.

Исследование адсорбционных свойств синтезированных материалов является важным, так как позволяет оценить их практическое применение как катализаторов, в частности, реакций гидрирования непредельных и ароматических углеводородов. Наибольший практический интерес в нефтепереработке представляет процесс селективного гидрирования смесей алкенов и алкинов. В настоящей работе исследована также адсорбция смесей гексен-1 – гексин-1 и гептен-1- гептин-1. На рис.7 приведена гистограмма, позволяющая оценить значение теплот адсорбции этих соединений на синтезированных материалах. Нетрудно видеть, что на Tb-Ag/МС и Ce-Ag/МС алкины имеют большие значения теплот адсорбции по сравнению с алкенами, для Tb-Ni/МС и Ce-Ni/МС наблюдается обратная картина - выше теплоты адсорбции алкенов. Очевидно, это связано с тем, что с поверхности Ce-Ag/МС, обладающей меньшим объемом пор, алкен десорбируется быстрее вследствие диффузионных ограничений, связанных с адсорбцией водорода и алкина.

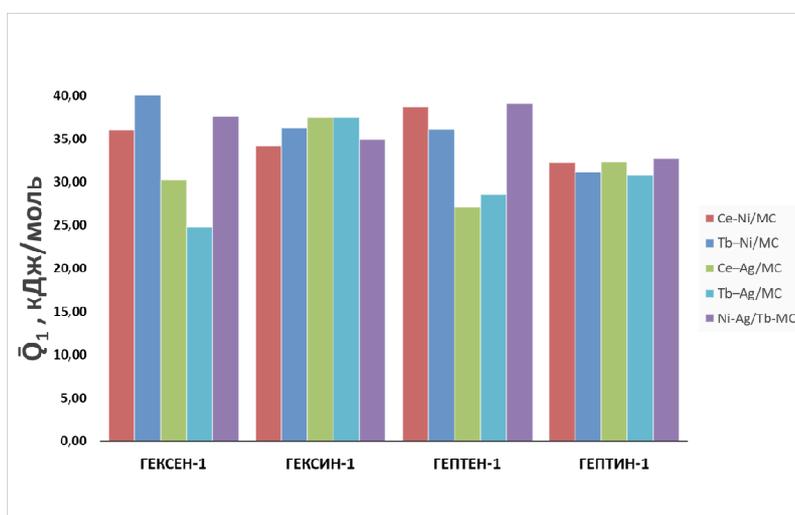


Рис. 7. Величины теплот (\bar{Q}_1) адсорбции гексена-1, гексина-1, гептена-1 и гептина-1 на синтезированных адсорбентах.

Сравнивая полученные данные по теплотам адсорбции и экспериментальные данные по селективности гидрирования смесей гексен-1 – гексин-1 и гептен-1- гептин-1, представленные в главе 5, можно предположить, что более селективными являются материалы, модифицированные серебром. Это можно объяснить тем, что серебро имеет низкое сродство к водороду, поэтому слабое взаимодействие водорода с наночастицами серебра препятствует образованию нежелательных сверхгидрированных продуктов (алканов) из-за ограниченного насыщения поверхности водородом. Кроме того, из полученных данных видно, что более селективно реакция гидрирования протекает на материалах, на которых теплоты адсорбции алкинов выше, чем алкенов. Исходя из этого, было высказано предположение, что синтезированный адсорбент Ni-Ag/Tb-МС (Ni - 1%масс., Ag – 6%масс.) будет обладать высокой эффективностью в реакции гидрирования углеводородов с двойными и тройными связями, но малой селективностью (теплоты адсорбции алкенов выше, чем у алкинов), что было подтверждено в главе 5.

В пятой главе исследованы каталитические свойства полученных материалов на основе мезопористого силикагеля в реакциях гидрирования смесей непредельных и ароматических углеводородов.

Селективное гидрирование смесей гексин-1/гексен-1, гептин-1/гептен-1.

Эффективность и селективность полученных образцов изучена в реакции гидрирования смесей гексин-1/гексен-1, гептин-1/гептен-1 с 30%-ным содержанием гексина-1 и гептина-1 соответственно.

Для установления оптимальных параметров гидрирования смесей проводили неконкурентное гидрирование каждого углеводорода по отдельности, рассчитанные по экспериментальным данным энергии активации и энтропии образования активированного комплекса представлены в таблице 3.

Энергии активации гидрирования гексина-1 и гептина-1 на обоих катализаторах близки по значениям (таблица 3). Энергии активации реакции гидрирования гексена-1 и гептена-1 в несколько раз выше на Ce-Ag/МС – 52 и 83 кДж*моль⁻¹, на Tb-Ag/МС – 21 и 12 кДж*моль⁻¹ соответственно.

На образце Ce-Ag/МС энергии активации реакции гидрирования алкина ниже, чем гидрирования алкена, поэтому можно предположить, что реакция гидрирования гексина-1 и гептина-1 является энергетически более выгодной, что подтверждается высокой селективностью по алкену катализатора. На катализаторе Tb-Ag/МС наоборот энергии активации гидрирования алкенов ниже, чем алкинов, однако, катализатор также проявляет высокую селективность по алкену. Высокие значения энергии активации можно связать с тем, что алкины имеют более высокие теплоты адсорбции по сравнению с алкенами. Сохранение селективности по алкену на Tb-Ag/МС при высокой энергии активации алкина, можно объяснить более высокими скоростями реакции, поскольку молекулы гексина-1, гептина-1 обладают меньшим размером, чем гексена-1, гептена-1, что позволяет им легче проникать в поры катализатора.

Таблица 3

Константы скорости, энергии активации и энтропии образования активированного комплекса реакции гидрирования гексина-1, гексена-1, гептина-1 и гептена-1 на катализаторах Tb-Ag/МС, Ce-Ag/МС

Реакция	Катализатор	$T^{\circ}C$	$k, \text{мин}^{-1}$	$-\Delta S^{\ddagger}, \text{Дж}^*(\text{моль}^*K)^{-1}$	$E^{\ddagger}, \text{кДж}^*\text{моль}^{-1}$
Гидрирование гексина-1	Tb-Ag/МС	130	0.0726±0.0020	196±21	47±8
		140	0.0807±0.0034		
		150	0.1410±0.0033		
	Ce-Ag/МС	140	0.0274±0.0002	200±2	49±1
		150	0.0381±0.0006		
		160	0.0533±0.0018		
Гидрирование гексена-1	Tb-Ag/МС	130	0.0333±0.0003	266±7	21±3
		140	0.0375±0.0013		
		150	0.0449±0.0011		
	Ce-Ag/МС	140	0.0133±0.0004	231±30	39±12
		150	0.0204±0.0060		
		160	0.0224±0.0029		
Гидрирование гептина-1	Tb-Ag/МС	130	0.0416±0.0007	129±18	76±9
		140	0.0573±0.0009		
		150	0.1216±0.0034		
	Ce-Ag/МС	140	0.0619±0.0007	133±9	74±4
		150	0.1080±0.0040		
		160	0.1679±0.0198		
Гидрирование гептена-1	Tb-Ag/МС	130	0.0381±0.0022	286±3	12±1
		140	0.0424±0.0016		
		150	0.0454±0.0020		
	Ce-Ag/МС	140	0.0149±0.0004	125±12	83±6
		150	0.0246±0.0009		
		160	0.0455±0.0009		

Селективность в реакции гидрирования образцов Tb-Ag/МС, Се-Ag/МС изучалась в интервале температур 130-160°C через 5, 10 и 20 минут. На рис.8 видно, что с увеличением температуры конверсия гексина-1, гептина-1 и селективность по гексену-1, гептену-1 возрастают. Оптимальным временем для проведения процесса гидрирования 30%-ной смеси выбрали 20 мин.

Аналогичные исследования проводились на образце Се-Ag/МС. Установлено, что увеличение температуры реакции оказывает большее влияние на эффективность и селективность на катализаторе Се-Ag/МС, чем на Tb-Ag/МС. Кроме того, эффективность гидрирования смесей ниже на катализаторе Се-Ag/МС: конверсии гексина-1 и гептина-1 за тоже время ниже при больших температурах.

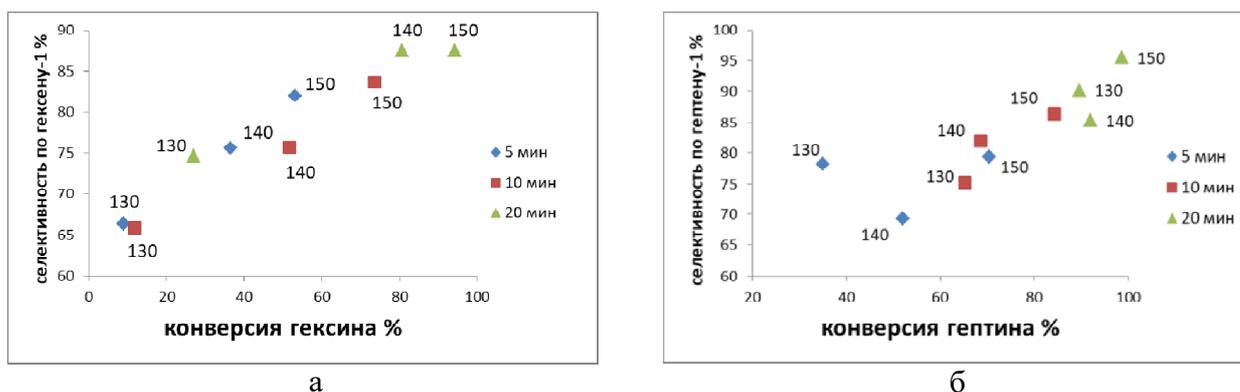


Рис.8. Значение а) селективности по гексену-1 и конверсии гексина-1 б) селективности по гептену-1 и конверсии гептина-1 при различных температурах на Tb-Ag/МС (3 атм, 5, 10, и 20 минут от начала реакции).

Анализ продуктов реакции гидрирования смеси через 20 мин от начала реакции на газовом хроматографе Agilent 7890 GC с масс-селективным детектором показал, что при гидрировании смеси гексин-1/гексен-1 на полученных катализаторах образуются гексан, 1-гексен, цис-2-гексен, транс-2-гексен, цис-3-гексен и транс-3-гексен (рис.9).

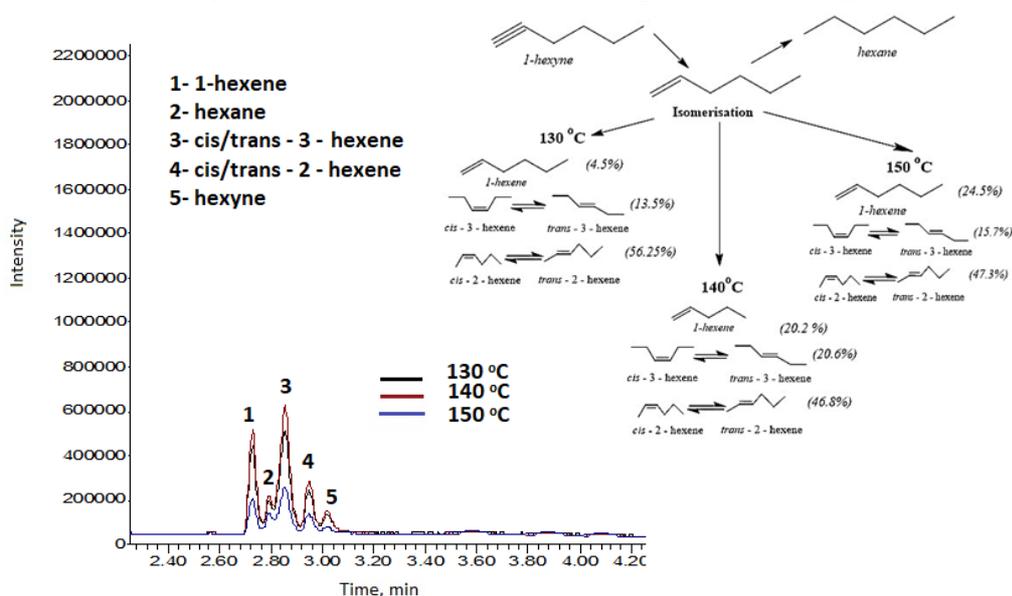


Рис. 9. Продукты реакции гидрирования смеси гексин-1/гексен-1 с 30% содержанием гексина-1 на Tb-Ag/МС через 20 минут от начала реакции.

При увеличении температуры на Tb-Ag/МС процентное содержание гексена-1 в продуктах реакции возрастает, а количество его геометрических изомеров при этом уменьшается. Для Се-Ag/МС при увеличении температуры реакции общая селективность

по алкенам возрастает, однако среди продуктов увеличивается количество геометрических изомеров.

При гидрировании смеси гептин-1/гептен-1 продуктами являются гептан, 1-гептен и его изомеры – цис-2-гептен, транс-2-гептен, цис-3-гептен и транс-3-гептен (рис.10).

Для образца Се-Ag/МС оптимальной температурой при гидрировании обеих смесей является 160 °С. Для катализатора Tb-Ag/МС при гидрировании обеих смесей наибольшие эффективность и селективность наблюдаются при 150 °С.

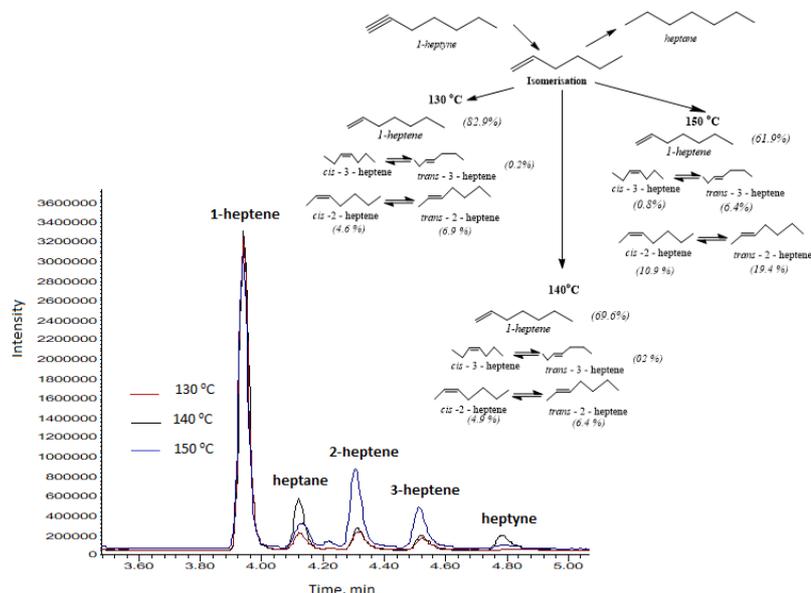


Рис.10. Анализ продуктов гидрирования смеси через 20 мин от начала реакции при различных температурах на катализаторе Tb-Ag/МС.

Гидрирование ароматических углеводов. Проведены исследования кинетики гидрирования бензола и ксилолов на мезопористых силикагелях, модифицированных никелем, серебром не содержащих и содержащих тербий, церий, в которых катализатор, допированный тербием, модифицированный никелем показал большую эффективность в реакциях гидрирования ароматических углеводов.

На рис. 11 приведены зависимости конверсии исследуемых ароматических производных на катализаторах Ni/МС и Tb-Ni/МС, Ni-Ag/Tb-МС, Ag/МС и Tb-Ag/МС для бензола при температуре реакции гидрирования 150 °С и давлении водорода 3 атм.

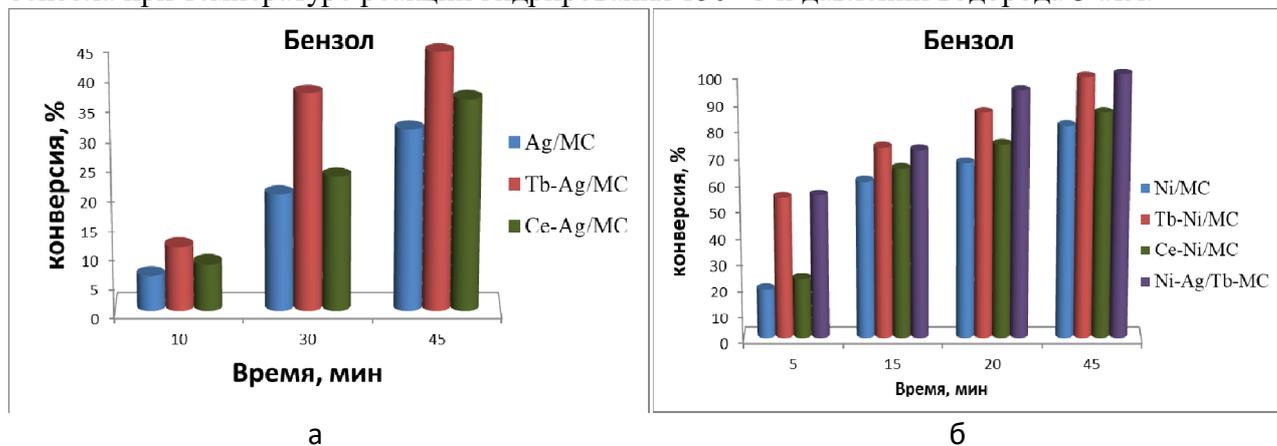


Рис. 11. Конверсия бензола при T=150°C, давлении водорода 3 атм на катализаторах а) Ag/МС и Tb-Ag/МС, Се-Ag/МС, б) Ni/МС и Tb-Ni/МС, Се-Ni/МС, Ni-Ag/Tb-МС.

Установлено, что допирование мезопористого кремнезема, содержащего никель, серебро ведет к усилению каталитической активности катализатора в реакции гидрирования бензола, по сравнению с недопированным образцом. Конверсии гидрирования бензола выше на образцах, модифицированных никелем.

На Tb-Ag/МС через 45 минут от начала реакции гидрируется меньше половины бензола (45%), при 170°C конверсия возрастает лишь до 67%. На Ce-Ag /МС чрез 45 минут от начала реакции конверсия достигает 36%.

При 150°C конверсия бензола на Tb-Ni/МС через 20 минут от начала гидрирования составляет 90%, при повышении температуры до 170 °С максимальная конверсия достигается через 5 минут от начала реакции. Конверсии бензола на Ce-Ni/МС близки по значениям к Ni/МС. Эффективность биметаллического катализатора Ni-Ag/Tb-МС выше, чем у Tb-Ni/МС – через 20 минут от начала реакции конверсия достигает 94%. Полная конверсия бензола на Ni-Ag/Tb-МС достигается уже через 30 минут.

Повышение эффективности катализатора при модифицировании поверхности допированного образца двумя металлами – никелем и серебром можно связать с уменьшением размеров кристаллитов при одновременном осаждении двух металлов на поверхности силикагеля, что увеличивает их дисперсность и число активных центров. Конверсия бензола на катализаторе Ni-Ag/Tb-МС значительно превосходит конверсию на Tb-Ni/МС через 5 минут от начала реакции (рис. 11б), однако через 20 и 30 минут конверсии на этих катализаторах близки. Экономически более выгодно использование Tb-Ni/МС в качестве эффективного катализатора гидрирование бензола.

Для изучения возможности применения Tb-Ni/МС в качестве эффективного катализатора гидрирования ксилолов, проводили исследование кинетики гидрирования в интервале температур 100 - 150 °С и давлении водорода 3 атм.

Константы скорости реакций гидрирования бензола и ксилолов на Tb-Ni/МС закономерно возрастают с увеличением температуры (табл.4). Сравнивая константы скорости, можно сделать вывод, что наибольшую каталитическую активность Tb-Ni/МС проявляет по отношению к бензолу, при этом энергия активации реакции гидрирования бензола самая высокая, а значит, определяющую роль играет энтропийный фактор. Константы скорости гидрирования для ксилолов близки по значениям. Для ксилолов каталитическая активность снижается следующим образом: от п-ксилол, в м-ксилол и о-ксилол. Определяющим фактором при гидрировании этих соединений является энергия активации.

Таблица 4

Константы скорости, энергии активации и энтропии образования активированного комплекса реакции гидрирования бензола и ксилолов на катализаторе Tb-Ni/МС

	$T^{\circ}C$	k, min^{-1}	$-\Delta S^{\ddagger},$ $\text{Дж}^*(\text{моль}^*K)^{-1}$	$E^{\ddagger},$ $\text{кДж}^*\text{моль}^{-1}$
м-ксилол	100	0.0141±0.0004	245±7	30±2
	130	0.0309±0.0012		
	150	0.0428±0.0017		
о-ксилол	100	0.0102±0.0012	224±6	38±2
	130	0.0291±0.3535		
	150	0.0430±0.0015		
п-ксилол	100	0.0138±0.0005	265±8	22±1
	130	0.0258±0.0009		
	150	0.0315±0.0005		
бензол	100	0.0142±0.0003	192±5	50±3
	130	0.0572±0.0011		
	150	0.1069±0.0035		

Линейные зависимости между энергией активации и энтропией встречаются достаточно часто, особенно в тех случаях, когда изменения в структуре соединений не оказывают существенного влияния на реакционный центр или структурные изменения происходят достаточно далеко от реакционного центра (рис. 12). Таким образом, при линейной зависимости предполагается, что механизмы реакций аналогичны и не зависят от изменений в структуре исходных веществ, от природы среды и других факторов.

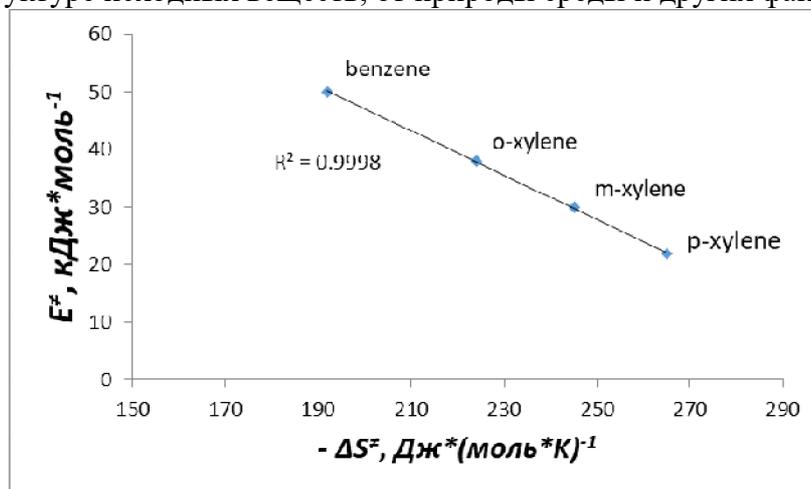


Рис.12. Компенсационная зависимость между энергией активации и энтропией реакции гидрирования бензола и ксилолов на катализаторе Tb-Ni/МС.

Наличие линейной корреляции между энергией активации и энтропией ($R^2=0,9998$), полученной из экспериментальных данных, позволяет предположить, что механизм газофазного гидрирования бензола и ксилолов на Tb-Ni/МС имеет аналогичный характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Подобрана методика синтеза мезопористого силикагеля при атмосферном давлении, характеризующегося высокими значениями удельной поверхности, мономодальным распределением пор со средним диаметром 4 нм; частицы силикагеля имеют сферическую форму, средний размер 380 нм.

2) Допирование и модифицирование металлами мезопористого силикагеля приводят к снижению удельной площади поверхности: для образцов силикагеля, допированных церием, модифицированных никелем и серебром, в поверхность большой вклад вносит наличие микропор; при допировании тербием поверхность силикагеля состоит преимущественно из мезопор. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что никель и серебро находятся на поверхности материалов в виде наночастиц.

3) Показано, что для линейных углеводородов теплоты адсорбции на модифицированных силикагелях закономерно увеличиваются от гексана к октану. Установлено, что на адсорбцию различных классов соединений существенное влияние оказывают как природа металла-допанта, так и металла-модификатора; для большинства соединений теплоты адсорбции на мезопористых силикагелях, допированных церием несколько выше, чем на допированных тербием - в основном природа допанта влияет на теплоты адсорбции соединений, склонных к различным типам специфических взаимодействий.

4) Более селективно реакция гидрирования протекает на материалах, на которых теплоты адсорбции алкинов выше, чем алкенов. Исходя из полученных значений теплот адсорбции, установлено, что большую селективность в реакциях гидрирования непредельных углеводородов имеют материалы, модифицированные серебром - Tb-Ag/МС и Ce-Ag/МС.

5) Показано, что Tb-Ni/МС и Ce-Ni/МС являются эффективными катализаторами гидрирования бензола и его гомологов при низких температуре и давлении (150 °С, 3 атм). Полная конверсия бензола достигается через 25 минут от начала реакции.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций в ведущих рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК Минобрнауки России и базы Scopus и Web of Science:

1. **Tokranov A.A.**, Tokranova E.O., Shafigulin R.V. etc. (2024) Mesoporous Silica Gel Doped with Dysprosium, Lanthanum and Modified with Silver as a Catalyst for Selective Hydrogenation of a 1-Heptyne/1-Heptene Mixture. *Catalysis Letters* 154. (4). 1684-1693. (*Scopus, IF 0.52, Q2*)
2. **Tokranov, A. A.**, Tokranova, E. O., Shagifulin, R. V., Pavlova, L. V., Mukhanova, I. M., Platonov, I. A., Bulanova, A. V. (2023). Mesoporous silica gel doped with terbium, cerium and modified with silver as an efficient and selective catalyst for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 10.1007/s11144-024-02761-4 (*Scopus, IF 1.843, Q3*)
3. **Tokranov A.A.**, Tokranova E.O., Ovchinnikova D.V., Shafigulin R.V., Bulanova A.V., Kuznetsov M.V., Safonov A.V., Belousova O.V. (2024). Study of the adsorption properties of mesoporous silica modified with silver and doped with cerium or terbium using inverse gas chromatography. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 33(2), 138-148. (*Scopus, IF 0.18, Q4*)
4. **Tokranov A.A.**, Tokranova E.O., Shafigulin R.V. etc. (2024) Catalyst Based on Mesoporous Silica Gel Doped with Terbium and Modified with Nickel Obtained by High-Temperature Template Method for Aromatic Hydrocarbons Hydrogenation. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 33 (1). 49-57(*Scopus, IF 0.18, Q4*)
5. **Токранов А. А.**, Требунских К. А., Токранова Е. О., Шафигулин Р. В., Буланова А. В. (2024) Адсорбционные свойства мезопористого силикагеля, допированного тербием, модифицированного никелем и серебром. *Бутлеровские сообщения*. Т.80. №10. С.26-31. (ВАК)
6. **Tokranov A. A.**, Tokranova E. O., Shafigulin R. V., Bulanova A. V. (2023) Studying the Adsorption Properties of Mesoporous Silica Gels Doped with Terbium, Dysprosium, Lanthanum and Modified with Nickel using the Reverse Gas Chromatography Method. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 59 (1), S41–S49 (*Scopus, IF 0.26, Q2*)
7. **Tokranov, A. A.**, Tokranova, E. O., Shagifulin, R. V., Pavlova, L. V., Mukhanova, I. M., Platonov, I. A., Bulanova, A. V. (2023). Selective hydrogenation of 1-hexyne/1-hexene mixture on mesoporous silica gel doped with dysprosium, lanthanum, and modified with silver. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 136, 217-231. (*Scopus, IF 1.843, Q3*)
8. **Tokranov, A. A.**, Tokranova, E. O., Shafigulin, R. V., Bulanova, A. V. (2022). Study of the Adsorption Properties of Lanthanum-Doped Mesoporous Silica Gels, Modified with Nickel and Silver, by the Method of Gas Chromatography. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 58(6), 1164-1170. (*Scopus, IF 0.943, Q3*)
9. Tokranova, E. O., **Tokranov, A. A.**, Yu Vinogradov, K., Shafigulin, R. V., Bulanova, A. V. (2022). Mesoporous silica gel doped with dysprosium and modified with copper: A

selective catalyst for the hydrogenation of 1-hexyne/1-hexene mixture. International Journal of Chemical Kinetics, 54(11), 647-658. (*Scopus, IF 1.502, Q3*)

Список основных научных работ, опубликованных в трудах конференций, симпозиумов и других научных мероприятий:

1. **Токранов А.А.**, Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Изучение методом обращенной газовой хроматографии адсорбционных свойств мезопористого силикагеля, допированного тербием, модифицированного никелем и серебром (Ag-Ni/Tb-МС) // XXII Mendeleev Congress. – 2024. Т. 4. – С. 50.

2. Tokranova E.O., **Tokranov A.A.**, Shafigulin R.V. etc. Influence of the Dopant Nature on the Selectivity of Silver-Modified Mesoporous Silica Gel in the Hydrogenation Reaction of Hexyne-1/Hexene-1 and Heptyne-1/Heptene-1 Mixtures // XII International Conference M45 Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-XII). — 2024. — P. 288-289.

3. **Токранов А.А.**, Овчинникова Д.В., Токранова Е.О. и др. Изучение адсорбционных свойств мезопористого силикагеля, допированного тербием и модифицированного серебром // IV Всероссийская научно-практическая конференция Инновации и «зелёные» технологии. — 2024. — С. 178-181.

4. Овчинникова Д.В., **Токранов А.А.**, Токранова Е.О. и др. Адсорбционные свойства мезопористого силикагеля, допированного тербием и модифицированного переходными металлами // VI Всероссийская с международным участием школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». — 2023. — С. 248.

5. **Токранов А.А.**, Токранова Е.О., Шафигулин Р.В. и др. Влияние природы редкоземельного металла на эффективность модифицированного никелем мезопористого силикагеля в реакциях гидрирования бензола и ксилолов // Всероссийская конференция и школа-конференция молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». — 2023. — С. 41-43

6. **Токранов А.А.**, Токранова Е.О., Шафигулин Р.В. и др. Мезопористый силикагель, допированный тербием и модифицированный серебром, как селективный катализатор гидрирования смесей гексин-1/гексен-1 и гептин-1/гептен-1 // VII Всероссийская научная конференция "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов". — 2023. — С. 494-496

7. **Tokranov A.A.**, Tokranova E.O., Shafigulin R.V. etc. Selective Hydrogenation of 1-Heptene/1-Heptyne Mixture on Mesoporous Silica, Doped with Dy and Modified with Ag // The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8). — 2023. — P. 224-225

8. **Токранов, А. А.**, Токранова, Е. О., Шафигулин, Р. В., Буланова, А. В. Каталитические свойства мезопористого силикагеля, допированного лантаном и модифицированного серебром в реакции гидрирования бензола и ксилолов // Сборник VII Всероссийской конференции с международным участием, посвященная 50-летию академической науки на Урале Техническая химия. От теории к практике. 2022. С.116.

9. **Токранов А.А.**, Токранова Е.О., Шафигулин Р.В. и др. Селективное гидрирование смеси гексин-1/гексен-1 на мезопористом силикагеле, допированном диспрозием и модифицированном серебром // Девятый всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых "Кинетика и динамика сорбционных процессов", приуроченные к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета. — 2022. — С. 146-147 РИНЦ

За поддержку, сотрудничество и помощь в работе над диссертацией, автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Булановой Анджеле Владимировне, а также, к.х.н., доценту Шафигулину Роману Владимировичу и к.х.н., Токрановой Елене Олеговне за помощь в проведении эксперимента и анализе полученных результатов.